HAL
open science

Structure et propriétés de pigments hybrides archéomimétiques

Catherine Dejoie

To cite this version:

Catherine Dejoie. Structure et propriétés de pigments hybrides archéomimétiques. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT : . tel-00443569

HAL Id: tel-00443569

https://theses.hal.science/tel-00443569v1

Submitted on 30 Dec 2009

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

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

THESE

Présentée par

Catherine DEJOIE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE 1
Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement

Structure et propriétés de pigments hybrides archéomimétiques

Soutenue le 21 octobre 2009

Directeurs de thèse : E. Dooryhée, P. Martinetto

Composition du jury

Ph. GOUDEAU	Rapporteur
Ph. COLOMBAN	Rapporteur
R. BROWN	Examinateur
F. PORCHER	Examinateur
Ph. WALTER	Examinateur
A. FITCH	Examinateur
M. SANCHEZ DEL RIO	Examinateur
P. MARTINETTO	Examinateur
E. DOORYHEE	Examinateur

Thèse préparée à l'Institut Néel – Département MCMF
Centre National de la Recherche Scientifique - CNRS
BP166 – 38042 Grenoble

Avant-propos

Cette thèse a été financée par la région Rhônes-Alpes, suite à l'acceptation du projet d'offre CIBLE 2006.

Le projet a également été reconnu par le Cluster MACODEV « Systèmes hétérogènes et effet d'interface – Nano-structuration » (http://www.macodev.fr/). Le laboratoire est également partenaire du projet NOSSI "Nouveaux Outils pour la Simulation des Solides et Interfaces" (appel d'offres ANR 2007 Calcul Intensif et Simulation) piloté par l'IPREM Pau. NOSSI propose de développer un outil de simulation numérique, couplant les approches quantique/classique, et capable de simuler les spectres électroniques d'états excités localisés dans les solides et aux interfaces. L'indigo inséré dans une zéolithe y apparait à titre de cas expérimental auquel les calculs seront confrontés au cours de la dernière année du projet en 2010.

Cette thèse s'est déroulée en partenariat avec différents laboratoires dont les expertises dans leurs domaines respectifs sont reconnues et complémentaires :

- Le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP Grenoble, J. Kreisel, partenaire Macodev)
- L'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF Grenoble, M. Sanchez del Rio, JF. Bérar, N. Boudet)
- Le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF Paris, Ph. Walter, E. Van Elslande, P. Richardin)
- L'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM Pau, R. Brown, S. Blanc, P. Bordat)
- Le Laboratoire de Cristallographie, Résonnance Magnétique et Modélisation (CRM2 Nancy, F. Porcher)
- Le Laboratoire Léon Brillouin (LLB Saclay, F. Porcher, N. Malikova)
- Le Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR Thiais, L. Bello-Gurlet, C. Paris)

****

Je remercie Monsieur Michel Anne, ancien Directeur du Laboratoire de Cristallographie de Grenoble, de m'avoir accueillie dans son laboratoire au printemps 2006, et pour la confiance qu'il m'a accordée durant toute la durée de cette thèse. Son enthousiasme, sa qualité d'écoute et ses conseils à certains moments déterminants m'ont permis de mener à bien ce travail.

Merci à mes directeurs de thèse, Monsieur Eric Dooryhée et Madame Pauline Martinetto, pour avoir supervisé mon travail, pour leurs conseils et pour leur soutien au cours de ces trois années. Je remercie Monsieur Eric Dooryhée de m'avoir donné l'occasion de réaliser mon travail de thèse sur un sujet de recherche original, me permettant d'allier sciences physiques et matériaux anciens. L'accomplissement de ce projet a souvent été l'occasion de discussions passionnées qui resteront dans nos mémoires. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame Pauline Martinetto pour son investissement, sa patience, et ses précieux conseils. Sa gentillesse et son amitié n'ont cessé de m'accompagner tout au long du déroulement de cette thèse, et ont souvent été d'une aide inestimable.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Philippe Goudeau et à Monsieur Philippe Colomban pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Monsieur Ross Brown, Monsieur Philippe Walter, Madame Florence Porcher, Monsieur Andy Fitch et Monsieur Sanchez del Rio pour avoir honoré de leur présence mon jury de thèse.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées grâce à la coopération et le soutien de l'ensemble de l'équipe de la ligne de lumière BM02-D2AM à l'ESRF. Que soient remerciés Monsieur Jean-François Bérar, Madame Nathalie Boudet, Monsieur Stéphan Arnaud et Monsieur Bernard Caillot pour tous les photons qu'ils ont eu la gentillesse de me réserver, ainsi que pour leur aide et leur disponibilité en toute circonstance.

Mes pensées vont également vers les membres du projet Colhybri qui s'est articulé autour de cette thèse. J'ai eu la chance de pouvoir me déplacer dans différents laboratoires, et ainsi profiter de l'expérience et des conseils de nombreuses personnes. Je remercie tout particulièrement Monsieur Ross Brown, Madame Sylvie Blanc, et Monsieur Patrice Bordat de l'IPREM à Pau pour leur accueil, leur gentillesse, et le temps qu'ils ont consacré à chacune de mes venues. Leur apport, tant scientifique que moral, a été de première importance, et a paré Colhybri de ses riches couleurs bleutées. Madame Florence Porcher et Monsieur Mohamed Souhassou du CRM2 à Nancy ont très efficacement assuré pour leur part le soutien logistique en termes de zéolithes. Je remercie également Madame Florence Porcher pour son implication dans le projet et pour ses conseils, ainsi que pour les moments partagés en sa compagnie sur une ligne de lumière à l'ESRF ou à Soleil, à traquer la transition de phase d'une zéolithe capricieuse. La traversée de la cour du musée du Louvre et le passage près du Vieux Louvre dans le Carrousel lors de mes venues au C2RMF à Paris ont toujours été pour moi des moments privilégiés. Mes remerciements vont vers Monsieur Philippe Walter, Madame Elsa Van Elslande et Madame Pascale Richardin pour l'accueil qu'ils m'ont toujours réservé, et leur aide en matière d'analyse d'échantillons archéologiques et de broyage… de monocristaux.

J'ai eu l'immense honneur de partager, pendant presque 4 ans, le bureau de Monsieur Jean-Louis Hodeau. J'ai ainsi effectué en sa compagnie un formidable voyage entre Cristallographie et Histoire, au rythme des journées Bertaut, de la diff-tomo, ou des diamants de Friedel. Je le remercie de m'avoir permis de prendre part à ces aventures certains soirs sur BM02, et pour son soutien en maintes occasions.

Je me tourne maintenant vers le CEMES à Toulouse, et vers Monsieur Philippe Sciau. J'ai découvert avec lui le monde de la recherche, et cette possible association des sciences et des matériaux anciens. Je n'ai pas oublié mes premiers pas au milieu des céramiques sigillées et de la diffraction des rayons X effectués en sa compagnie. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée, ainsi que pour son soutien et son amitié depuis plusieurs années.

Je remercie Monsieur Manuel Sanchez del Rio, de l'ESRF, pour avoir apporté la thématique Bleu Maya au laboratoire, et pour m'avoir fourni le matériel archéologique. Sa connaissance du pigment Bleu Maya et ses conseils ont, à de nombreuses reprises, été extrêmement utiles. Je le remercie également de m'avoir permis de rencontrer Monsieur Constantino Reyes-Valerio en mai 2006 à l'ESRF. Je n'ai pas oublié les minutes précieuses passées en sa compagnie, son enthousiasme et son intérêt pour les nouvelles études que nous envisagions alors.

Je remercie Monsieur Jens Kreisel et Madame Odette Chaix du LMGP à Grenoble pour le temps de mesure Raman qu'ils m'ont accordé pendant ces trois années. Je voudrais également remercier Monsieur Ludovic Bellot-Gurlet et Madame Céline Paris du LADIR à Thiais pour m'avoir permis de réaliser des mesures Raman complémentaires sur divers spectromètres, et pour l'intérêt qu'ils ont montré pour les projets « Kinder » et Bleu Maya.

De nombreuses personnes de l'Institut Néel à Grenoble ont apporté leur contribution à ce travail. Je souhaite remercier tout particulièrement Monsieur Pierre Strobel pour son aide en de multiples occasions lors de la mise en place des synthèses des complexes hybrides, mon apprentissage du travail du verre, ainsi que pour ses précieux conseils de chimiste du solide. Un grand merci également à Monsieur Philippe Odier pour les mesures ATG/ATD, Madame Maria Bacia et Monsieur Holger Klein pour les mesures par microscopie électronique en transmission, Monsieur Sébastien Pairis pour la microscopie électronique à balayage, ainsi que Monsieur Pierre Bordet pour les mesures de diffraction des rayons X sur monocristaux et son aide en matière de macle et d'affinement de structure.

Merci à Monsieur Lambert Van Eijck et Madame Nathalie Malikova pour leur aide lors des mesures de diffusion quasi-élastique des neutrons sur les lignes IN16 à l'ILL (Grenoble) et MUSES au LLB (Saclay), Monsieur Philippe de Parseval du LMTG à Toulouse pour les mesures de microsonde électronique, Monsieur Jean-Jacques Ezrati du C2RMF à Paris pour les mesures de colorimétrie, Messieurs Michel Bardet et Guillaume Gerbaud pour les mesures de RMN effectuées au CEA de Grenoble, Monsieur Giuseppe Spoto de l'Université de Catagne, pour les mesures de MALDI-MS, et les membres de la ligne de lumière BM25a à l'ESRF pour les mesures de diffraction en température réalisées au début de ma thèse. Je remercie également l'équipe microdiffraction de la ligne de lumière BM32 à l'ESRF pour le temps de mesure accordé et leur aide lors des tests effectués en faisceau blanc sur des échantillons archéologiques.

Je remercie les différents stagiaires avec lesquels j'ai eu le plaisir de travailler sur le sujet des composés hybrides au cours de ces trois années : Alexandre, Johann, Aline, Stéphanie, Alisée et Thierry. L'équipe a été renforcée pendant ma dernière année de thèse par deux post-doctorants, Deu Bhange et Christophe Lepoittevin. J'ai beaucoup apprécié de travailler en leur compagnie, et je les remercie pour leur investissement sur les parties QNS et TEM de Colhybri.

Merci à l'équipe SPM-CE du département MCMF de l'Institut Néel, et à toutes les personnes du laboratoire que j'ai côtoyées pendant ces trois années. Je pense en particulier à Messieurs Jean-Marc Tonnerre, Stéphane Grenier, Yves Joly, Pierre Toulemonde, Olivier Isnard et à Madame Claire Colin, avec lesquels j'ai partagé de nombreux repas et d'intéressantes discussions sur des thèmes divers et variés. Je n'oublie pas les informaticiens du laboratoire, en particulier Stéphanie et Laurent, pour leurs interventions efficaces en plusieurs occasions, ainsi que Cécile du service reprographie.

Je tiens également à remercier Stéphanie Leroy (Pierre Sue, Gif-sur-Yvette), Emilien Burger (C2RMF, Paris) et Stéphanie Hollner (LRMH, Paris), avec lesquels j'ai eu le plaisir d'organiser les journées de rencontres doctorants/post-doctorants Patrimoine et Synchrotron. Je salue tous les doctorants du Laboratoire de Cristallographie et de l'Institut Néel, en particulier Hervé, Emilie, Cécile et Gildas, ainsi qu'Eléonore et Laurence du C2RMF.

Je n'oublie pas les personnes qui m'ont accompagnée tout au long de mon parcours, en particulier Monsieur Alain Lagors du collège Pasteur à Plaisance, Madame Marie-Claude Mollon et Monsieur Frédéric Lahitète du lycée Barthou à Pau, Madame Yolande Pérès-Lucchese, Monsieur Jean-François Blanco et Monsieur Robert Grobb de l'ENSIACET à Toulouse.

Je citerai également mes amis, toujours présents depuis de nombreuses années : les Plaisantins, Céline, Aline, Carole et Gilles, Sandrine et Sébastien ; les Toulousains Cathy, Guillaume T, Cindy, Jean, Jérôme et Guillaume D ; et les Barthousiens Nathalie, Céline, Damien, Julien, Jérôme et Vincent.

Je pense enfin à ma famille, à mes parents et à mes grand-parents.

****

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE **11**

CHAPITRE 1 : DU BLEU MAYA AUX ZEOLITHES **13**

A. COMPOSES HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES **15**

I. Développement des composés hybrides organiques-inorganiques **15**

II. Pigments hybrides anciens **18**

III. Vers un complexe hybride archéomimétique **18**

B. DETERMINATION DE PIGMENTS ANALOGUES AU BLEU MAYA **20**

I. Introduction **20**

II. Composants organiques et inorganiques **20**
1. L'indigo 20
2. Sélection des matrices inorganiques 21

III. Procédés de synthèse **25**
1. Choix du procédé 25
2. Synthèse sous air 26
3. Synthèse sous argon 26
4. Synthèse sous vide 26

IV. Validation des composés analogues au BM **26**
1. Obtention 26
2. Test en milieu oxydant 27
3. Caractérisation de la couleur 28
4. Conclusion 29

V. Méthodologie de caractérisation **30**
1. Introduction 30
2. Caractérisations surfacique et morphologique – Analyse élémentaire 31
3. Couleur – Spectroscopies optiques 31
4. Interactions molécule/matrice - Spectroscopies vibrationnelles 36
5. Analyses structurales - Techniques de diffraction 38
6. Caractérisation dynamique : diffusion quasi-élastique des neutrons 48

CHAPITRE 2 : INSERTION DE LA MOLECULE D'INDIGO DANS UNE ZEOLITHE MFI 63

A. LISTE DES COMPLEXES INDIGO@MFI **65**

B. INSERTION DE L'INDIGO DANS UNE SILICALITE **66**

I. Introduction **66**

II. Caractérisation et évolution de la matrice inorganique **66**
1. Silicalites seules 66
2. Evolution de la matrice par insertion d'indigo 76
3. Conclusion 82

III. Caractérisation et évolution de la molécule organique **82**
1. L'indigo 82
2. Evolution de l'indigo lors de son insertion dans une silicalite 90
3. Conclusion 99

IV. Insertion de l'indigo dans une silicalite : bilan **99**

C. INSERTION DE L'INDIGO DANS UNE ZEOLITHE ZSM-5 ..... **101**

I. Introduction **101**

II. Zéolithes MFI-Al seules **101**
1. Diffraction des rayons X 101
2. Analyse thermogravimétrique 102

III. Influence de l'eau sur l'insertion d'indigo **102**
1. Objectifs 102
2. Evolution du signal de l'eau zéolithique 103
3. Evolution de la molécule d'indigo lors de la formation du complexe 104

IV. Conclusion **105**

D. CONCLUSION DU CHAPITRE **107**

CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES COMPLEXES INDIGO@SILICALITE **111**

A. STABILITE DU COMPLEXE INDIGO@SILICALITE **113**

I. Introduction **113**

II. Stabilité à l'irradiation X **113**

III. Stabilité à l'irradiation UV-Visible **114**
1. Echantillon poudre 114
2. Peinture 115

IV. Stabilité chimique : couleur et transformations **116**
1. Evolution de la couleur - Colorimétrie 116
2. Suivi par spectrométrie Raman 117
3. Analyse statistique 117
4. Discussion/conclusion 119

B. QUANTIFICATION DU TAUX D'INDIGO INSERE **121**

I. Objectifs **121**

II. ATG/ATD **121**

III. Diffusion incohérente des neutrons **122**
1. Principe et mise en œuvre 122
2. Diffraction des neutrons 124
3. Conclusion 128

C. CARACTERISATION STRUCTURALE DU COMPLEXE INDIGO@SILICALITE 129

I. Introduction **129**

II. Simulation des diagrammes de DRX poudre et contraste attendu **132**

III. Silicalites vides **134**
1. Silicalite SILI-1 (poudre) 134
2. Silicalite SILI-3 (poudre) 136
3. Silicalite SILI-2 (monocristal) 136
4. Bilan 137

IV. Résolution de structure : recherche d'un modèle structural pour le complexe indigo@silicalite **138**
1. Introduction 138
2. Cartes de densité de Fourier 138
3. Recuit simulé 140

V. Affinement final des données de DRX poudre **143**

VI. Simulation moléculaire **146**

VII. Conclusion **147**

D. DESCRIPTION DYNAMIQUE PAR DIFFUSION QUASI-ELASTIQUE DES NEUTRONS (QNS) ... 148

I. Introduction ... 148

II. Résultats obtenus à partir d'un spectromètre en retour (IN16) ... 149
1. Scans élastiques ... 149
2. Diffusion quasi-élastique des neutrons - système DmpNa@silicalite ... 149
3. Conclusion ... 153

III. Spectromètre à écho de spin (MUSES, LLB) ... 154
1. Intensités cohérente et incohérente ... 154
2. Fonction intermédiaire I(Q,t) ... 155
3. Conclusion ... 157

IV. Bilan ... 158

E. CONCLUSION DU CHAPITRE ... 160

CHAPITRE 4 : UN NOUVEAU REGARD SUR LE PIGMENT BLEU MAYA ... 163

A. LE PIGMENT BLEU MAYA ... 165

I. Re-découverte du Bleu Maya ... 165

II. Modèles structuraux proposés ... 166

III. Interactions et couleur ... 167

IV. Analyse d'échantillons archéologiques ... 170
1. Provenance et description des échantillons ... 170
2. Spectroscopie IR ... 171
3. Spectroscopies optiques UV-Visible ... 171
4. Conclusion ... 173

B. ETUDES DE REPRODUCTIONS A PARTIR DE PALYGORSKITE ET DE SEPIOLITE ... 173

I. Mise en œuvre ... 173
1. Argiles ... 173
2. Molécules organiques ... 174
3. Complexes ... 176

II. Formation du pigment à base d'indigo ... 176
1. Evolution du signal de la molécule organique ... 176
2. Evolution structurale de l'argile ... 178
3. Conclusion ... 187

III. Indigo vs. déhydroindigo ... 188
1. Recherche du déhydroindigo par MALDI/MS ... 188
2. Caractérisation spectroscopique de complexes formés à partir d'indigo et de déhydroindigo ... 190
3. Conclusion ... 191

IV. Stabilité du pigment indigo@palygorskite ... 192
1. Stabilité chimique et sous irradiation ... 192
2. Stabilité thermique ... 193

C. CONCLUSION DU CHAPITRE ... 195

DISCUSSION GENERALE : COMPLEXE ARCHEOMIMETIQUE ET PIGMENT BLEU MAYA ... 199

CONCLUSION GENERALE ... 205

Introduction générale

Les composés hybrides ont la capacité de présenter certaines propriétés physico-chimiques originales, qui ne sont ni celles du matériau support minéral, ni celles du composant organique seul. Cette idée est à l'origine de nombreuses recherches sur la synthèse et les propriétés de matériaux composites nouveaux. L'un des plus anciens composés hybrides conçu par l'homme (vers 800 ap. JC) est le pigment « Bleu Maya », présent sur de nombreuses fresques et objets décorés de Méso-Amérique. L'état de conservation exceptionnel de ce pigment, malgré des conditions climatiques défavorables, retient l'attention des scientifiques depuis les années 1960. Le colorant organique (molécules d'indigo) se trouve confiné dans une matrice argileuse particulière, la palygorskite, permettant ainsi d'associer couleur de l'un et caractéristiques minérales de l'autre (résistance chimique, stabilités thermique et mécanique).

L'une des propriétés importantes des composés hybrides organiques-inorganiques est la protection de la molécule colorante contre les attaques chimiques, le photo-blanchiment ou la thermo-décomposition. La persistance de la couleur bleue des fresques ou autres objets des civilisations précolombiennes jusqu'à aujourd'hui témoigne de la résistance du Bleu Maya sur des échelles de temps et dans des conditions difficilement accessibles en laboratoire. La connaissance des pratiques anciennes constitue un point important dans la quête actuelle de nouveaux matériaux non toxiques, alliant couleur et résistance. L'étude de colorants d'origine naturelle synthétisés par les sociétés anciennes est donc fondamentale. L'idée « fondatrice » de ce travail de thèse est de s'appuyer sur le pigment Bleu Maya pour concevoir un pigment hybride archéomimétique. Le Bleu Maya ainsi devient une source d'inspiration dans le développement de composés hybrides modernes.

La structure du composite organique-inorganique historique et la nature des interactions molécule/matrice dont dépendent les propriétés physiques de couleur et de chromostabilité restent à ce jour très controversées. La complexité de la matrice argileuse est un facteur limitant lorsque l'on cherche à établir de façon exacte le type de liaison ainsi que le positionnement de la molécule organique dans le complexe organo-minéral. C'est la raison pour laquelle cette thèse s'oriente vers l'élaboration d'un matériau analogue moderne, à partir d'une matrice inorganique plus simple d'un point de vue de la composition chimique et plus ordonnée d'un point de vue cristallographique. Grâce à cet analogue, nous pourrons mieux décrire le processus physique de fixation de la couleur, et comprendre comment elle se préserve ou s'altère. Cet enjeu est particulièrement important pour la préservation et la restauration du patrimoine culturel.

L'étude des colorants hybrides sous l'angle à la fois des matériaux anciens et des matériaux modernes constitue l'originalité de ce travail de thèse. Nous allons étudier la diffusion et la fixation de la molécule organique colorée dans une matrice inorganique microporeuse en regard des propriétés mises en jeu dans certaines applications modernes (couleur, stabilité, non-toxicité) et décrypter l'organisation, à la fois locale et à longue distance, du composé hybride ancien et de son analogue moderne. Un composé organique-inorganique analogue au Bleu Maya va être élaboré par insertion de la molécule organique d'indigo dans des alumino-silicates ordonnés de structure proche de l'argile, tels que les zéolites. L'objectif est de reproduire la stabilité de la couleur du Bleu Maya, et de mettre en évidence la physisorption de la molécule organique au sein de la matrice microporeuse modèle. Cela implique la mise en place d'une méthodologie dédiée, en combinant méthodes

de caractérisation structurale (diffraction/diffusion des rayons X et des neutrons) et spectroscopiques (vibrationnelles et optiques).

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à la présentation du sujet, ainsi qu'à la recherche et à l'obtention d'un composé hybride analogue au Bleu Maya. La molécule organique d'indigo est associée à différentes matrices inorganiques, puis soumise à un test de stabilité en milieu oxydant. Le complexe présentant une stabilité de la couleur analogue au pigment Bleu Maya est ainsi sélectionné : le système indigo@zéolithe MFI (silicalite et ZSM-5). Cela permet de conclure sur les critères gouvernant la stabilité chimique d'un pigment hybride. La méthodologie associée à l'élaboration du pigment archéomimétique moderne et les différentes techniques d'analyse nécessaires à l'étude des propriétés photo-physiques de ce composé sont également présentées dans ce chapitre.

Le deuxième et le troisième chapitres sont dédiés à l'étude du complexe organique-inorganique sélectionné : le système archéomimétique indigo@zéolithe MFI. Diverses molécules organiques (benzène, alcanes, p-nitroaniline…) ont précédemment été insérées dans la zéolithe MFI. A notre connaissance, le complexe indigo@zéolithe MFI n'a fait l'objet d'aucune étude antérieure. Dans le second chapitre, on s'intéresse plus particulièrement à la diffusion et la stabilisation de la molécule (neutre, rigide, de taille importante) dans le réseau de canaux de la zéolithe. La formation de ce composé, les évolutions conjointes de la matrice et de la molécule colorante font l'objet d'un suivi par diffraction des rayons X, spectroscopies optiques (réflectance diffuse et fluorescence UV-Visible) et spectroscopies vibrationnelles (IR et Raman). Le chapitre 3 est consacré, quant à lui, à l'étude des propriétés physico-chimiques (stabilité, structure) du complexe indigo@zéolithe MFI. Les stabilités photo-physique, chimique et thermique de ce composé hybride vont être déterminées, de même que la structure cristallographique (par diffraction des rayons X et des neutrons) et le comportement dynamique (par diffusion quasi-élastique des neutrons).

Le dernier chapitre (chapitre 4) revient sur le pigment archéologique Bleu Maya, via la caractérisation spectroscopique de fragments archéologiques de peintures murales, et l'étude structurale (DRX, ATG/DSC) de reproductions modernes obtenues à partir des argiles concernées. L'obtention de ces nouvelles données permet de conclure sur le positionnement de la molécule d'indigo dans les argiles palygorskite et sépiolite. La confrontation des résultats obtenus sur le composé modèle archéomimétique indigo@zéolithe MFI avec ceux obtenus sur le pigment ancien permet, dans la discussion finale, de proposer un nouveau schéma quant à l'origine de la stabilité exceptionnelle du Bleu Maya.

Chapitre 1 : du Bleu Maya aux zéolithes

A. Composés hybrides organiques-inorganiques

I. Développement des composés hybrides organiques-inorganiques

Un composé hybride est constitué d'une matrice hôte dans laquelle s'insèrent des molécules ou des atomes. Ces composés peuvent être vus comme le résultat de la combinaison entre deux phases, organique et inorganique, donnant ainsi naissance à une nouvelle entité. Les propriétés intrinsèques de ces nouveaux matériaux, tout en découlant de celles des deux constituants de base, se trouvent souvent modifiées et élargies du fait de l'apparition d'une interface organique/inorganique[1]. Les interactions permettant la cohésion et la stabilité du complexe hybride peuvent être de diverse nature : liaisons faibles (liaisons hydrogènes, de Van der Waals, ioniques) ou liaisons covalentes[2]. La compréhension et le contrôle de ces interactions sont donc primordiaux si l'on souhaite développer de nouvelles structures hybrides aux propriétés contrôlées[3]. Le champ d'application des composés hybrides est relativement large (optique, électronique, catalyse, alimentaire, environnement, peinture…)[4,5,6].

Les composés inorganiques microporeux sont des candidats idéaux pour servir de matrices hôtes, du fait de la typologie et de la taille du réseau interne, et de leur stabilité chimique, mécanique et thermique. Cela permet en effet d'offrir une protection toute particulière (contre les phénomènes de photo-blanchiment, les attaques chimiques…) aux molécules organiques insérées à l'intérieur des cavités de la structure[7] (Figure 1). On peut également citer l'exemple de la molécule 1,6-diphenylhexatriène très sensible à la lumière et stabilisée après insertion dans la zéolithe L[8]. L'inclusion de certains cations dans la zéolithe ZSM-5 a également pour effet d'éviter leur réaction et transformation en présence de molécules d'eau[9].

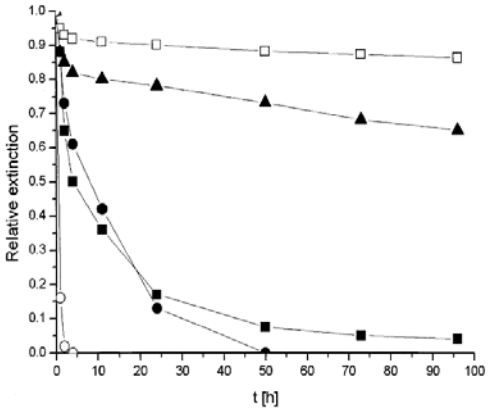


Figure 1 - Stabilité à la photo-oxydation de ZnTpyP déterminée par suivi de la décroissance de l'absorption à 665 ou 673 nm sous air et irradiation avec une lampe halogène (P=20mW/cm²) - (○) dissous dans le DMF ; (●) dissous dans l'eau ; (■) adsorbé à la surface de la zéolithe $AlPO_4$-5 ; (▲) à l'intérieur de la zéolithe $AlPO_4$-5 sous air ; (□) à l'intérieur de la zéolithe $AlPO_4$-5 (sous vide)[7]

Outre leur stabilité, les composés microporeux inorganiques sont également caractérisés par la géométrie définie de leur structure. Cet ordre peut être transféré au niveau de l'arrangement spatial des éléments organiques incorporés en induisant une organisation contrôlée. Une antenne a été réalisée par insertion de deux molécules dans la zéolithe L, un donneur permettant une migration d'énergie, et un accepteur autorisant ensuite un transfert de cette même énergie[10] (Figure 2). Outre l'arrangement spatial, l'utilisation de la structure à

canaux de cette zéolithe permet de diminuer la formation d'agrégats de molécules, pouvant affecter l'efficacité du transfert électronique le long de la chaîne de molécules[11,12].

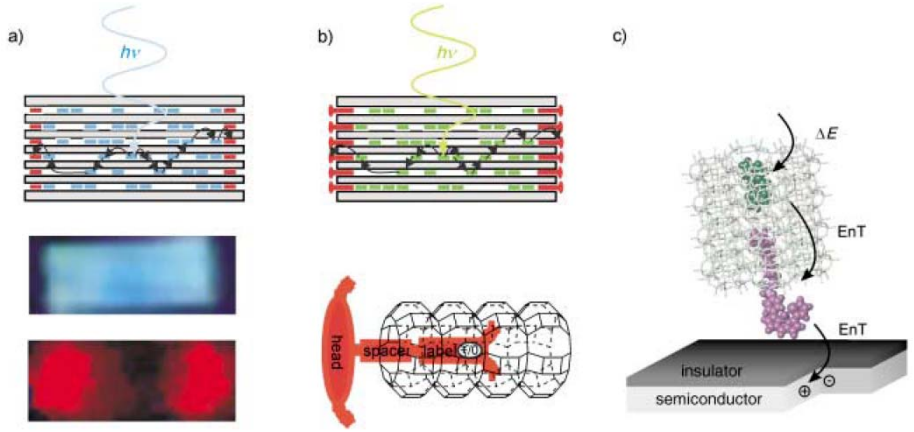


Figure 2 - a) Antenne (zéolithe L + chromophores) ; les donneurs internes (fluorescence bleue) transfèrent l'énergie d'excitation électronique à un accepteur situé à l'entré des canaux (fluorescence rouge) – b) Même principe, l'accepteur à l'entrée des canaux est fonctionnalisé pour permettre une transmission de l'énergie vers l'extérieur – c) Transfert de l'énergie (EnT) de l'antenne photonique vers un semi-conducteur[10]

La structuration induite par le substrat inorganique, en imposant une conformation stricte à la molécule hôte, peut également exacerber une propriété particulière. Citons l'exemple de la β-phénylpropiophénone qui, contrairement à ce qui est observé en solution, présente une forte phosphorescence après insertion dans la silicalite[13]. De nombreuses autres applications dans le domaine de l'optique découlent également de cette possibilité de structuration des molécules insérées[14]. Un intérêt de plus en plus grand se porte vers l'élaboration de cristaux doubleurs de fréquences, pour lesquels l'alignement des molécules et donc des moments dipolaires dans une matrice hôte entraîne une hyperpolarisation macroscopique[15,16,17] (Figure 3).

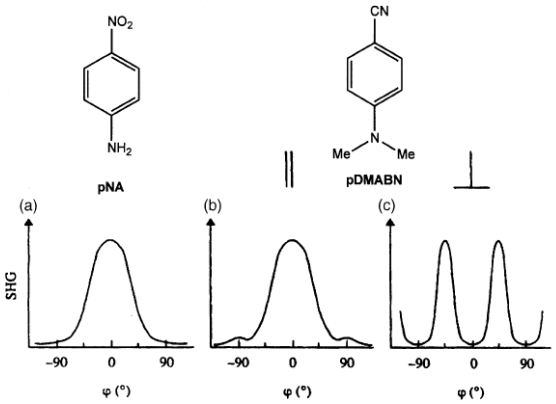


Figure 3 - Intensité SHG entre la polarisation de la lumière incidente et le cristal - a)SHG en fonction de φ pour la molécule de pNa dans la zéolithe AlPO-5 - b) et c) SHG en fonction de φ pour deux polarisations de la molécule de pDMABN dans la zéolithe $AlPO_4$-5[15]

On trouve également d'autres applications en optique non-linéaire[18,19], ainsi qu'en optoélectronique avec l'emploi de molécules présentant une transition photo-induite entre deux géométries (bistabilité de conformation)[20], ou encore avec la mise au point de détecteurs[21,22], de sondes[23] et de diodes électroluminescentes[24,25]. Nous pouvons enfin citer une application en imagerie moléculaire dans le domaine médical, avec la possibilité de visualiser un évènement moléculaire survenant à l'échelle d'une cellule. Tsotsalas et al.[26] ont ainsi fonctionnalisé une zéolithe L biocompatible afin de combiner imagerie optique

(molécules de pyronines fluorescentes internes) et imagerie magnétique (greffage en surface de complexes Ln-DOTA) (Figure 4).

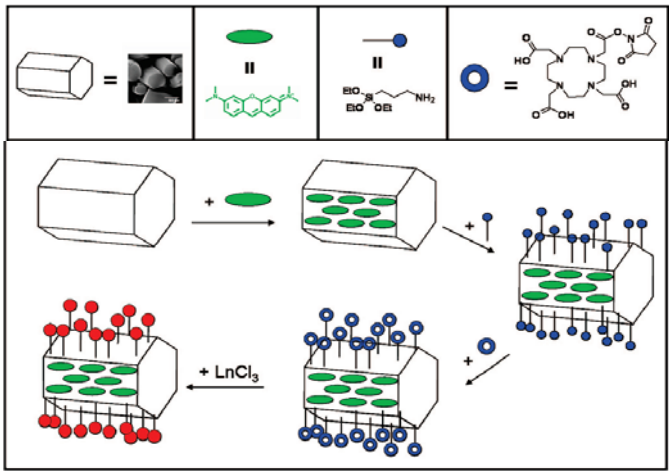


Figure 4 - Synthèse de cristaux de zéolithe L fonctionalisés (pyronine/Ln-DOTA). Première étape : introduction de molécules de pyronine dans les canaux par échange ionique. Seconde étape : greffage des molécules d'APES en surface. Troisième étape : liaison covalente entre le ligand DOTA et l'APES. Quatrième étape : complexation avec les ions lanthanides (Ln)[26]

L'alliance d'une matrice inorganique microporeuse incolore avec une molécule organique colorée permet enfin d'envisager une application des composés organiques en tant que pigments. Aux propriétés de stabilité et de structuration se rajoute ainsi la propriété de couleur. Les caractéristiques recherchées pour l'obtention de colorants organiques/inorganiques sont, entre autres, associées à la transparence, l'adhésion, la résistance à la corrosion, et la persistance de la coloration quel que soit l'environnement[3]. Différents colorants organiques absorbant dans les domaines de l'UV, du visible, et jusque dans le proche IR peuvent être incorporés dans une matrice inorganique microporeuse, avec pour résultat des pigments présentant une large gamme de couleurs[27]. Il existe différents exemples de colorants azo et de phthalocyanines présentant des coefficients d'extinction élevés et des propriétés d'absorption dans le visible intéressantes après incorporation dans une matrice microporeuse[28,29,30,31,32,33,34]. La dispersion dans un substrat microporeux de molécules fluorescentes comme la coumarine, la rhodamine ou le stilbène, est à l'origine de nouveaux pigments fluorescents[28,,35,36]. La possibilité de maîtriser la teinte et les propriétés de luminescence du pigment, associée au gain de stabilité occasionné par l'encapsulation du chromophore au sein de la structure inorganique, font des composés hybrides des matériaux de choix dans le développement futur de colorants durables[37].

Cette thèse s'inscrit dans la recherche d'un nouveau pigment hybride présentant une stabilité de la couleur en milieu oxydant et sous irradiation (UV-visible), en incorporant une molécule colorée dans une matrice inorganique ordonnée. Cette idée d'associer les mondes organique et inorganique n'est cependant pas nouvelle, et l'on va s'intéresser aux composés hybrides élaborés par les sociétés anciennes, en particulier dans le domaine de la couleur. L'idée « fondatrice » de ce travail de thèse est de s'appuyer sur ces matériaux anciens pour concevoir un nouveau pigment hybride moderne.

II. *Pigments hybrides anciens*

La recherche de colorants capables de résister au temps et aux conditions du milieu environnant est depuis de nombreux siècles à la base de diverses expérimentations. Que ce soit pour la réalisation de peintures murales ou d'enluminures, la décoration d'objets d'art, d'objets rituels ou la teinture de vêtements, la fixation définitive de la couleur reste l'un des critères principaux. Les hommes du passé se sont inspirés de la nature en exploitant ses ressources de façon directe (argiles, charbon de bois…) mais également indirecte (extraction de colorants de diverses plantes, mélange d'oxydes…).

La présence de composés hybrides dans lesquels une partie minérale est en interaction à l'échelle nanométrique avec un élément organique, pour une utilisation liée à la couleur, la décoration et l'esthétisme, est attestée dans divers contextes de l'ancien temps. On trouve des exemples parmi les patines employées sur des statuettes africaines[38], lors de procédés de momifications[39], des tatouages, ou encore la préparation d'encres[40] et l'emploi de peintures à l'huile[41]. Dans la plupart de ces exemples, la résistance de la couleur contre toute détérioration physique ou chimique était un critère important.

L'extraction des principes colorés de plantes donne accès à une palette de couleurs extrêmement intéressante. Cependant, le principal défaut de ces composés organiques est leur faible résistance vis-à-vis des attaques extérieures (humidité, chaleur, attaque acide…). Afin de remédier à cela, durant les époques hellénistique et Gallo-Romaine mais également une grande partie du Moyen Age, se sont développés sur le continent européen des pigments laqués, constitués de molécules organiques colorantes extraites de plantes fixées sur une base minérale inerte (typiquement l'alun)[42]. Les textes de Pline l'Ancien, Dioscorides et Vitrivius ainsi que le papyrus de Leyde[43] pointent l'usage de teintures végétales de ce type, en particulier à base d'extraits d'orseille, de gaude et de garance, que l'on retrouve fréquemment dans les poudres cosmétiques et les peintures. Dans le même temps, les peuples de Méso-Amérique mirent en place la synthèse d'un pigment bleu, connu sous le nom de Bleu Maya, obtenu après chauffage d'un mélange d'argile et d'indigo[44]. C'est ainsi qu'apparurent les premiers composés hybrides de l'Histoire, associant couleur du composé organique et résistance de la matrice.

III. *Vers un complexe hybride archéomimétique*

Le Bleu Maya, l'un des plus anciens hybrides conçus par l'homme (vers 800 ap. JC), présent sur de nombreuses fresques et objets décorés de Méso-Amérique, a très vite retenu l'attention des archéologues et des scientifiques de par son état de conservation exceptionnel, même dans des sites où les conditions climatiques sont défavorables. La couleur du pigment provient de la molécule organique d'indigo, associée à une matrice argileuse microporeuse, la palygorskite.

Nouveaux pigments archéomimétiques

L'objectif premier de cette thèse est de synthétiser un **composé organique/inorganique archéomimétique**, présentant une stabilité de la couleur et une durabilité inspirées de celles du Bleu Maya. La fixation de l'indigo dans le pigment archéologique est déterminée par certaines caractéristiques de l'argile (structure à canaux, atomes d'aluminium dans la charpente, eau de structure). Lima et al. ont récemment essayé de

copier le principe de la fixation de la couleur inhérent au Bleu Maya en incorporant des molécules d'acide carminique et de betalaine dans des hydroxydes doubles lamellaires, de l'alumine et des zéolithes[45,46.] Marangoni et al.[47], ainsi que Zhang et al.[48] utilisent également la longévité du pigment ancien comme référence dans l'obtention de nouveaux composés organiques-inorganiques. Le Bleu Maya ainsi devient une source d'inspiration dans le développement de composés hybrides modernes.

Nous proposons ici d'élaborer un nouveau pigment archéo-inspiré, par insertion de colorants organiques, en particulier l'indigo, dans des alumino-silicates ordonnés de structure proche de celle de l'argile du Bleu Maya. Le deuxième objectif consiste à mettre en évidence et à comprendre la **physisorption** de la molécule au sein de la matrice microporeuse. Cela va nécessiter la mise en place d'une méthodologie spécifique, afin de suivre les évolutions conjointes de la molécule organique et de la matrice minérale lors de leur mise en contact, mais également pour décrypter les différents aspects du matériau hybride final (structure, liaisons impliquées, dynamique et évolution du système). L'objectif consiste enfin à définir les principaux critères à l'origine de la stabilité de la coloration, afin d'ouvrir et d'appliquer la méthodologie à d'autres systèmes hybrides.

Un nouveau regard sur le Bleu Maya

Les diverses études menées sur le pigment archéologique ou sur des analogues obtenus à partir de palygorskite et d'indigo n'ont pas permis à ce jour de déterminer la structure exacte du pigment Bleu Maya et l'origine de sa stabilité exceptionnelle[44]. Le troisième objectif de ce travail de thèse est d'essayer d'apporter des éléments nouveaux à ce sujet, en choisissant une approche différente de celles développées jusque là. La complexité de la matrice argileuse est un facteur limitant lorsque l'on cherche à établir de façon exacte le type de liaison ainsi que le positionnement de la molécule organique dans le complexe organo-minéral. L'obtention de composés archéomimétiques à partir de matrices inorganiques ordonnées et plus simples d'un point de vue chimique que la palygorskite, devrait permettre de s'affranchir de ce problème. Nous proposons d'utiliser les composés archéo-inspirés en tant que **modèles simplifiés**, et de comparer leurs caractéristiques spectroscopiques et structurales à celles du pigment archéologique. Les analogies ainsi que les différences relevées seront autant d'indices permettant d'avoir une vision nouvelle sur le Bleu Maya.

B. Détermination de pigments analogues au Bleu Maya

I. Introduction

Cette partie est consacrée à la recherche d'analogues pertinents au Bleu Maya, en terme de stabilité de la coloration en milieu oxydant. L'indigo, colorant organique du pigment archéologique, sera la molécule organique retenue. Nous allons, dans un premier temps, sélectionner un certain nombre de matrices dont les paramètres structuraux et chimiques semblent compatibles avec l'obtention de complexes indigo@zéolithe stables. Cela permettra dans un deuxième temps de définir les critères physico-chimiques à l'origine de cette stabilité.

L'obtention d'un pigment stable à partir d'indigo et d'argiles à structures lamellaires a fait l'objet de plusieurs études[44,49]. Aucun des analogues synthétisés à partir de kaolinite, nontronite ou montmorillonite n'ont présenté après chauffage une stabilité se rapprochant de celle du Bleu Maya. Une structure à canaux semble donc être une condition indispensable. C'est la raison pour laquelle les matrices inorganiques vont être choisies parmi les zéolithes, qui ont l'avantage de présenter une large gamme de structures microporeuses.

Les procédés d'insertion de la molécule d'indigo dans les matrices inorganiques mis en œuvre au cours de cette étude vont être présentés. Le mode de diffusion en phase vapeur ayant été retenu, les diverses matrices zéolithiques choisies vont ainsi être mises en contact avec de l'indigo puis chauffées à des températures de l'ordre de grandeur de celles utilisées pour l'obtention du Bleu Maya.

La vérification de la stabilité de la couleur se fait au moyen d'un test en milieu acide nitrique concentré. Les composés obtenus seront soumis à ce test chimique qui permettra de définir leur stabilité, et par là même de valider ou d'invalider l'analogie des différents complexes indigo@zéolithe par rapport au Bleu Maya. Les résultats du test en milieu oxydant permettront également de définir les conditions de stabilité de la coloration.

La fin de cette partie sera consacrée à la présentation de la méthodologie de caractérisation des complexes indigo@zéolithe analogues, qui sera mise en œuvre dans les chapitres suivants.

II. Composants organiques et inorganiques

1. L'indigo

L'indigo est parmi les plus anciens colorants organiques à avoir été utilisé dans la teinture de vêtements mais également comme pigment dans un domaine plus artistique. Il était obtenu après extraction de feuilles de certaines plantes, les plus connues étant l'*Indigofera tinctoria* (Inde), l'*Indigofera suffruticosa (*Amérique) et l'*Isatis tinctoria* (Europe). En 1880, Adolf Von Baeyer, chimiste allemand, propose une structure de la molécule (Figure 5) et réalise la première synthèse de ce colorant. Le procédé industriel sera développé par la firme BASF à la fin du XIXe siècle. Actuellement, la production mondiale annuelle dépasse les 15000 tonnes, du fait notamment de son utilisation dans la teinture des « Blue Jean's ». Quelques caractéristiques propres à l'indigo sont disponibles dans le Tableau 1.

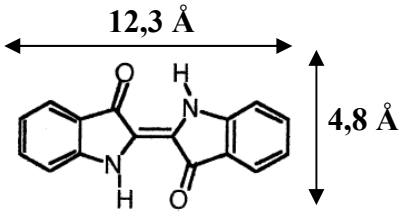


Figure 5 - Molécule d'indigo

Tableau 1 - Quelques caractéristiques physico-chimiques de l'indigo

Aspect	Poudre bleu-sombre
Formule brute	$C_{16}H_{10}N_2O_2$
Masse molaire	262,27 g/mol
Température de décomposition	390 – 392°C
Dimensions	4,8 * 12,3 Å
Solubilité	Insoluble dans l'eau Faiblement soluble dans l'éthanol et l'acétone Soluble dans l'acide sulfurique concentré

2. Sélection des matrices inorganiques

a. Critères

L'objectif consiste à synthétiser des composés analogues au Bleu Maya à partir de matrices alumino-silicates de type zéolithes, relativement proches de l'argile du pigment archéologique (structure à canaux), mais plus simples du point de vue de la composition chimique et plus ordonnées du point de vue cristallographique.

Il existe une large gamme de structures zéolithiques parmi lesquelles il est possible de sélectionner une matrice précise en fonction de la géométrie et de la dimension de ses canaux ou de ses cavités, de sa composition chimique (présence par exemple d'aluminium en quantité adaptable dans le réseau), de son hydrophobicité, ou de sa cristallinité.

La vérification du rôle joué par la structure microporeuse dans le piégeage de la molécule d'indigo nécessite la sélection de zéolithes possédant des tailles de canaux ou cavités en adéquation avec la taille du chromophore (Figure 5), mais également de dimensions supérieures et inférieures. L'influence d'atomes d'aluminium sur le positionnement et la fixation de la molécule organique (hypothèse avancée pour expliquer la stabilité du Bleu Maya[50]) suppose également un choix de matrices possédant un taux d'Al ajustable dans leurs structures. L'étude structurale des complexes suppose enfin que la matrice possède une structure de base suffisamment ordonnée.

b. Les zéolithes

Une zéolithe (du grec *zéo* : « bouillir » et *litos* : « pierre ») est un solide poreux cristallin possédant un squelette formé de tétraèdres TO_4 (T = Si, Al, P, Ga, Ge, ...) capable de sorber et désorber réversiblement de petites molécules. Les tétraèdres s'arrangent en une structure géométrique (unité D6R, cage β ou groupement pentasil). L'arrangement de ces unités permet la construction de super-cages (cas de la faujasite) ou de chaînes (cas de la

zéolithe ZSM-5), engendrant ainsi une structure microporeuse régulière. Il existe des zéolithes naturelles et synthétiques.

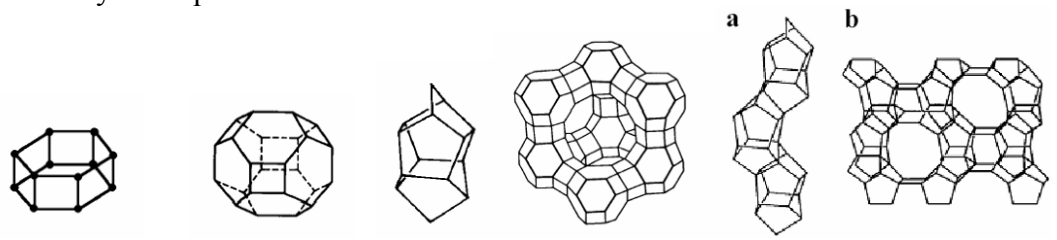


Figure 6 – De gauche à droite : unité D6R, cage β, unité pentasil, super-cage, groupement pentasil (a et b)

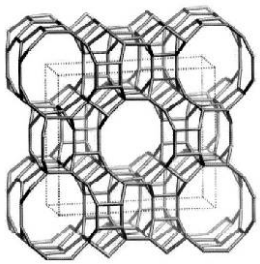
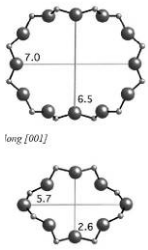
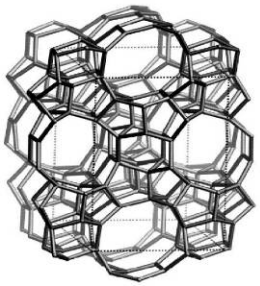
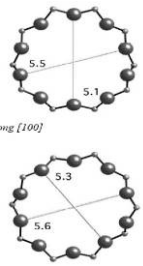
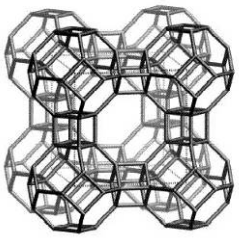
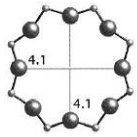
Les zéolithes naturelles sont le produit de dévitrification de verres volcaniques, après réaction de roches et cendres volcaniques en milieu alcalin. Naturellement, les zéolithes pures sont rares et le plus souvent contaminées par divers minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolithes. La première zéolithe minérale (la stilbite) fut découverte en 1756 par le suédois Cronstedt. En 1948, Barrer propose la première synthèse d'une zéolithe analogue à la zéolithe naturelle mordenite. Les années 1950 marquent le début de l'ère industrielle de production des zéolithes. A ce jour, une quarantaine de zéolithes naturelles sont répertoriées et plus de 150 types différents ont été synthétisés.

Les zéolithes sont classées en fonction de leurs caractéristiques structurales. Un code à trois lettres répondant à des critères précis est ainsi attribué, en rapport avec le nom de la zéolithe naturelle si elle existe, ou de la société l'ayant synthétisé en premier[51]. La structure des zéolithes leur confère des propriétés d'adsorption et de catalyse. Elles peuvent être en particulier utilisées comme tamis moléculaires, échangeurs d'ions ou substituts des phosphates dans les lessives.

c. Sélection

Trois types de zéolithes ont été sélectionnés, une zéolithe d'origine naturelle (mordenite), et deux zéolithes synthétiques (zéolithes MFI et LTA). Leurs principales caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 2.

Tableau 2 - Principales caractéristiques des zéolithes sélectionnées

Zéolithe	Représentation	Formule théorique	Dimension des canaux	Groupe d'espace	Paramètres de maille
Mordenite (MOR)	 Direction (001)	$[Na_8(H_2O)_{24}][Si_{40}Al_8O_{96}]$		Cmcm ou $Cmc2_1$	a=18,26 Å b=20,53 Å c=7,54 Å α=90° β=90° χ=90°
Zéolithe MFI (voir note)	 Direction (100)	Silicalite : $(SiO_2)_{96}$		$P2_1/n$ ou Pnma	a=20,09 Å b=19,90 Å c=13,36 Å α=90° β=90° (ou 90,6°) χ=90°
		ZSM-5 : $[Na_n(H_2O)_{16}][Al_nSi_{96-n}O_{192}]$			
Zéolithe LTA		$Na_{96}[(AlO_2)_{48}(SiO_2)_{48}].215H_2O$		Pm-3m	a=24,60 Å α=90° β=90° χ=90°

Note : concernant les zéolithes MFI, il existe deux dénominations possibles en fonction de la composition chimique. La silicalite est une zéolithe de type MFI ne contenant que du silicium et de l'oxygène, ce qui lui confère un caractère hydrophobe[52,53]. Les zéolithes ZSM-5 contiennent pour leur part des taux d'aluminium variables dans leur structure, ce qui les rend hydrophiles.

d. Provenance

Deux types de mordenite ont été utilisés. La première est une mordenite naturelle provenant du Mexique et fournie par Enrique Jaime Lima Muñoz et Manuel Sanchez del Rio. La deuxième est une mordenite synthétique obtenue au CRM2 de Nancy, d'après le protocole proposé par Sano et al[54], avec ajout de butanol pour augmenter la cristallinité. La concentration molaire du gel est la suivante : $3{,}33H_2O + 0{,}06NaOH + 0{,}0024\ Al(NO_3)_2 + 0{,}083SiO_2, + 0{,}124\ C_4H_{10}O$. Les cristaux (~40x30x20 μm^3) sont obtenus après trois semaines à 423K. Une calcination à 450°C est nécessaire pour s'affranchir de toute molécule organique résiduelle provenant de la synthèse.

La zéolithe LTA d'origine commerciale a été fournie par Manuel Sanchez del Rio et Enrique Jaime Lima Muñoz.

Les zéolithes MFI utilisées au cours de ce travail ont été fournies par Zeolyst International (www.zeolyst.com) et par le CRM2 à Nancy. Les caractéristiques données par

Zeolyst International sont présentées dans le Tableau 3. Le détail des protocoles de synthèse n'est pas connu.

Tableau 3 - Zéolithes MFI provenant de Zeolyst International

Nom thèse	Nom Zeolyst	SiO_2/Al_2O_3	Na_2O (%massique)	Surface spécifique (m^2/g)
SILI-3	CBV 28014	280	0.05	400
MFI-Al-2	CBV 55246	50	0.05	425

Les zéolithes fournies par le CRM2 ont été synthétisées suivant le protocole Guth-Kessler[55]. Le protocole exact utilisé pour l'obtention de la silicalite SILI-1 (voir Tableau 11) est décrit ci-après.

Mode opératoire : dans un bécher en nalgène afin d'éviter toute attaque du verre par les fluorures, on dissout 0,31g de fluorure d'ammonium (NH_4F) dans 75,01g d'eau, auquel on rajoute 4,43g de tetrapropylammonium bromide (TPABr). 14,70g de SiO_2 sont alors ajoutés au mélange précédent sous agitation afin d'obtenir un gel homogène. Le gel obtenu est alors versé dans une bombe placée dans une étuve à 200°C pendant 6 semaines. La phase cristalline est alors récupérée par filtration. La zéolithe obtenue est calcinée à 600°C pendant 6 heures afin de libérer les canaux de la présence de toute molécule organique étrangère (molécule « template ») ayant été utilisée lors de la synthèse.

e. Composition chimique

La composition chimique de la mordenite naturelle a été vérifiée par analyse MEB-EDX à l'Institut Néel (Tableau 4). La composition chimique ayant été déterminée sans étalonnage préalable avec un standard, les valeurs données ne sont qu'indicatives.

Tableau 4 - Composition chimique (à titre indicatif) de la mordenite naturelle (MEB-EDX)

Elément	Mordenite % Atomique
Al	9,9
Si	82,5
K	1,8
Ca	4,5
Ti	0,2
Fe	1,1

Les compositions chimiques des zéolithes MFI obtenues au CRM2 ont été vérifiées par microsonde électronique au LMTG[56] (Toulouse). Les résultats sont présentés dans le Tableau 5. Les silicalites SILI-1 et SILI-2 ne possèdent pratiquement pas d'aluminium dans leur structure (silicalites), au contraire de la zéolithe ZSM-5 (MFI-Al-1).

Tableau 5 - Analyse par microsonde électronique des zéolithes du CRM2. Les résultats sont donnés en pourcentages atomiques. Les écarts-type sont donnés entre parenthèses.

Nom	**% Atomique** (Al)	**% Atomique** (Si)	Si/Al
SILI-1 monocristaux (12 points de mesure)	0,0028 (0,005)	33,30 (0,02)	11535
SILI-2 monocristaux (28 points de mesure)	0,0068 (0,005)	33,30 (0,01)	5901
MFI-Al-1 monocristaux (17 points de mesure)	0,8248 (0,04)	32,57 (0,04)	39

Des analyses thermogravimétriques et par microsonde électronique ont permis de vérifier la composition chimique de la mordenite synthétique : $Na_{0.15\ (3)}Al_{0.14\ (4)}Si_{1.00\ (1)}O_{2.28\ (1)},0.455H_2O$.

III. Procédés de synthèse

1. Choix du procédé

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour le piégeage ou l'incorporation de molécules organiques dans des matrices microporeuses. L'indigo n'étant pas chargé (Figure 5), les procédés par échanges ioniques ne sont pas envisageables. Des procédés d'imprégnation en phase liquide ont également été testés. L'indigo n'est soluble que dans un nombre restreint de solvants organiques (benzène, DMF, dichloroéthane, chloroforme…), la probabilité pour que certaines molécules de solvants se trouvent également piégées dans les canaux de la zéolithe lors de l'imprégnation n'est donc pas négligeable. Des essais ont cependant été réalisés après mise en solution dans le chloroforme, à température ambiante ainsi qu'à 100°C en utilisant un montage à reflux, sans obtenir de résultat satisfaisant. L'indigo peut également être rendu soluble en milieu aqueux par passage sous sa forme réduite (leuco-indigo). Cette opération nécessite certaines précautions, la forme réduite étant très peu stable au contact de l'oxygène de l'air (ré-oxydation immédiate en indigo). La réduction de l'indigo a donc été effectuée sous azote (coll. N. Brefuel, LNCMI Grenoble), avant mise en contact avec la zéolithe pendant plusieurs heures. Il est apparu que seule une infime quantité de molécules diffusait effectivement dans la zéolithe. Une tentative d'encapsulation directe lors de la synthèse hydrothermale de la zéolithe a également été tentée (D. Bhange, Inst. Néel), sans obtenir de résultat concluant.

Nous avons donc opté pour une méthode de synthèse par diffusion thermique. On trouve, sur la Figure 7, l'évolution de la pression de vapeur saturante (P_{vap}) de l'indigo de 290K à 620K[57]. En dessous de 470K, la pression de vapeur saturante reste très faible. Les analyses thermogravimétriques et calorimétriques (Figure 7) révèlent une température de décomposition (qui s'accompagne d'un pic exothermique) de l'indigo aux alentours de 663K, avec une perte de masse devenant significative dès 603K, ce qui correspond aux valeurs reportées dans la littérature[58]. Afin d'obtenir une diffusion suffisante tout en évitant de dégrader la molécule d'indigo, les températures de synthèses seront pour la plupart comprises entre 473 et 573K (soit 190 et 300°C).

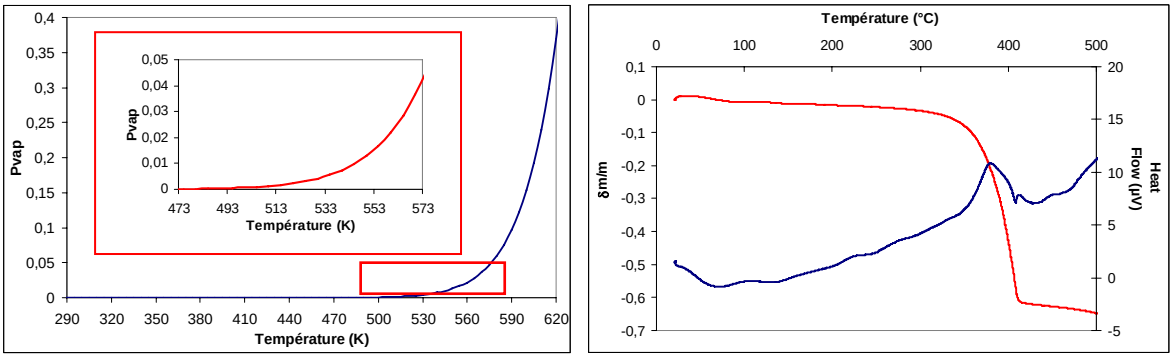


Figure 7 – Gauche : pression de vapeur saturante de l'indigo de 290K à 620K – Droite : ATG (rouge) et ATD (bleu) réalisées sur l'indigo poudre

2. Synthèse sous air

La plus grande partie des complexes a été obtenue par co-broyage de poudres. Malgré sa simplicité, cette technique autorise un bon contrôle des quantités de matières introduites initialement. Afin de favoriser le contact et la diffusion entre les grains, les mélanges indigo/matrice sont ensuite compactés sous forme de pastilles d'un centimètre de diamètre (épaisseur de l'ordre de 0,2 mm, dépendant de la quantité de matière initiale). Les échantillons sont enfin placés dans un four tubulaire et chauffés sous air.

Les synthèses impliquant des monocristaux de zéolithe ont été effectuées par simple mélange avec l'indigo en quantité choisie, puis chauffage dans le même four.

3. Synthèse sous argon

Les synthèses sous argon ont été mises en place afin de travailler en milieu anhydre. Les zéolithes sont, dans un premier temps déshydratées à 300°C sous vide, avant d'être introduites dans une boîte à gant sous atmosphère d'Ar. Le mélange zéolithe/indigo peut ensuite être effectué, et l'échantillon obtenu (non pastillé) est ensuite replacé dans le four. L'ensemble du processus se déroule ainsi sous atmosphère contrôlée.

4. Synthèse sous vide

Les poudres de zéolithe et d'indigo sont introduites de façon séparée dans un tube de verre. La zéolithe est légèrement chauffée sous pompage primaire (T~100°C), afin de favoriser la déshydratation. Le tube est alors scellé puis placé dans un four tubulaire (Figure 8). On va exploiter, dans ce type de protocole, le gradient de température existant dans le four afin de favoriser la diffusion de l'indigo (placé dans la zone chaude) vers la zéolithe (placée dans une zone plus froide).

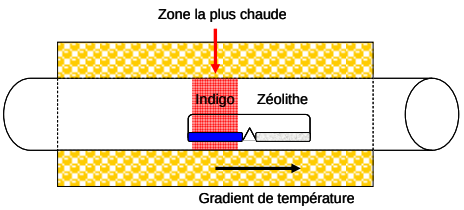


Figure 8 - Gauche : représentation schématique de l'ampoule scellée dans le four tubulaire - Droite : photo d'un tube scellé

IV. Validation des composés analogues au BM

1. Obtention

Les matrices sélectionnées au paragraphe B-II-2-c ont été co-broyées avec 2% mass. d'indigo, puis chauffées suivant le protocole en température présenté Figure 9. Les montées en températures se font à une vitesse de 100°C/heure.

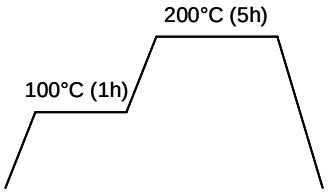


Figure 9 - Protocole en température

2. Test en milieu oxydant

La molécule d'indigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) n'est pas stable en milieu oxydant. En présence d'acide nitrique concentré (oxydant fort, couple redox NO_3^-/NO), la molécule est oxydée en isatine ($C_8H_5NO_2$).

Les demi-équations ainsi que l'équation bilan de la réaction d'oxydation de l'indigo en isatine sont les suivantes (équilibrées en milieu acide) :

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2\ C_8H_5NO_2 + 4H^+ + 4e^-$$
$$NO_3- + 4H^+ + e^- \rightarrow NO + 2H_2O$$

Eq bilan : $C_{16}H_{10}N_2O_2 + 4NO_3- + 12H^+ \rightarrow 2\ C_8H_4NO_2 + 4NO + 2H_2O$

Cette transformation se manifeste par une décoloration immédiate et un passage du bleu foncé au jaune/orange (Figure 10). Cette réaction de l'indigo en milieu oxydant est utilisée depuis les années 60 afin de tester la résistance des analogues au Bleu Maya obtenus par divers procédés (test de Gettens[59]).

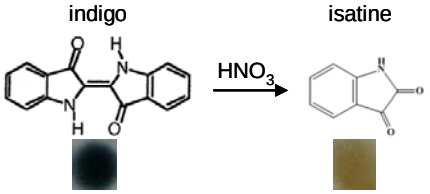


Figure 10 - Transformation de l'indigo en isatine en milieu oxydant

Ce test est appliqué à nos différents composés, avant et après la phase de chauffage sous air ou sous Ar. Pour ce faire, quelques milligrammes de poudre sont placés à température ambiante dans 20ml d'acide nitrique concentré, sous agitation pendant 10 minutes. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 - Test HNO_3 sur les composés indigo@zéolithe

Nom	Type de zéolithe	Test avant chauffage	Test après chauffage sous air	Test après chauffage sous Ar
MOR-1	Mordenite naturelle	decol.	decol.	decol.
MOR-2	Mordenite synthétique	decol.	decol.	decol.
MFI-1	MFI silicalite	decol.	col.	col.
MFI-2	MFI ZSM-5 (Al)	decol.	col.	col.
LTA-1	LTA	decol.	decol.	decol.

col. : persistance d'une coloration après test (test positif)
decol. : décoloration du matériau après test (test négatif, pas de stabilité)

Un simple co-broyage n'est pas suffisant pour acquérir la stabilité recherchée, comme en témoigne la décoloration systématique avant chauffage. Après chauffage, les résultats sont identiques pour les deux modes de synthèse appliqués. Les composés formés à partir de la mordenite, de la clinoptilolite et de la zéolithe LTA subissent une décoloration après contact avec l'acide nitrique (MOR-1, MOR-2, LTA-1). La modification de certaines conditions expérimentales telles que la phase de chauffage (variation de la température du palier et de la durée) ou un co-broyage plus poussé des composants de base n'a pas donné de meilleurs résultats. Parmi les matériaux zéolithiques employés, seuls les composés obtenus à partir de la zéolithe MFI (silicalite et ZSM-5) présentent une stabilité se traduisant par la persistance d'une coloration après attaque en milieu acide nitrique concentré.

3. Caractérisation de la couleur

a. Colorimétrie

Après la phase de chauffage, l'évolution de la couleur des composés indigo@zéolithe avant et après attaque en milieu acide nitrique a été suivie par colorimétrie (voir partie B-V). Les principaux résultats sont reportés dans le Tableau 7. Les points de mesures ont été projetés dans le plan a*b* (Figure 11). Avant passage en milieu HNO_3, tous les composés sont situés dans le cadran caractéristique de la couleur bleue.

Tableau 7 - Coordonnées colorimétriques dans le système La*b*

	La*b* Avant test	La*b* Après test	Stabilité
MOR-2	27,63 ;-2,49 ;-15,89	30,43 ;2,36 ;12,07	decol.
MFI-1	43,11 ;-2,64 ;-30,22	31,79 ;4,67;-13,25	col.
LTA-1	44,91;-0,11;-14,26	90,2 ;1,01 ;1,2	decol.

Après test en milieu oxydant, les coordonnées colorimétriques mesurées sur les composés formés à partir de la mordenite et de la zéolithe LTA révèlent un déplacement vers une zone jaune/rouge. La valeur élevée de la coordonnée L pour la zéolithe LTA est significative de l'apparition d'une composante blanche, et donc de la disparition de toute couleur. Le complexe indigo@MFI réagit différemment. On note un déplacement du bleu (La*b*=43,11 ;-2,64 ;-30,22) vers le violet par ajout d'une composante rouge (La*b*=31,79 ;4,67 ;-13.25), mais sans augmentation de la proportion en couleur blanche.

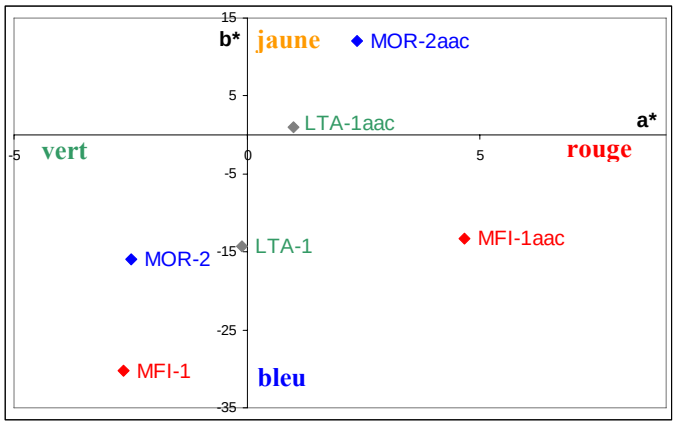


Figure 11 - Projection dans le plan a*b* des différents composés avant et après (aac) test HNO_3

b. Réflectance diffuse

Nous avons mesuré la réflectance pour chaque mélange zéolithe/indigo avant chauffage, après chauffage (sous air), puis après test en milieu oxydant (Figure 12). Les zéolithes seules n'absorbant pas dans la région UV-Vis, les spectres de réflectance enregistrés sont donc totalement liées à la molécule organique. Les courbes avant et après chauffage sont normalisées à 650nm.

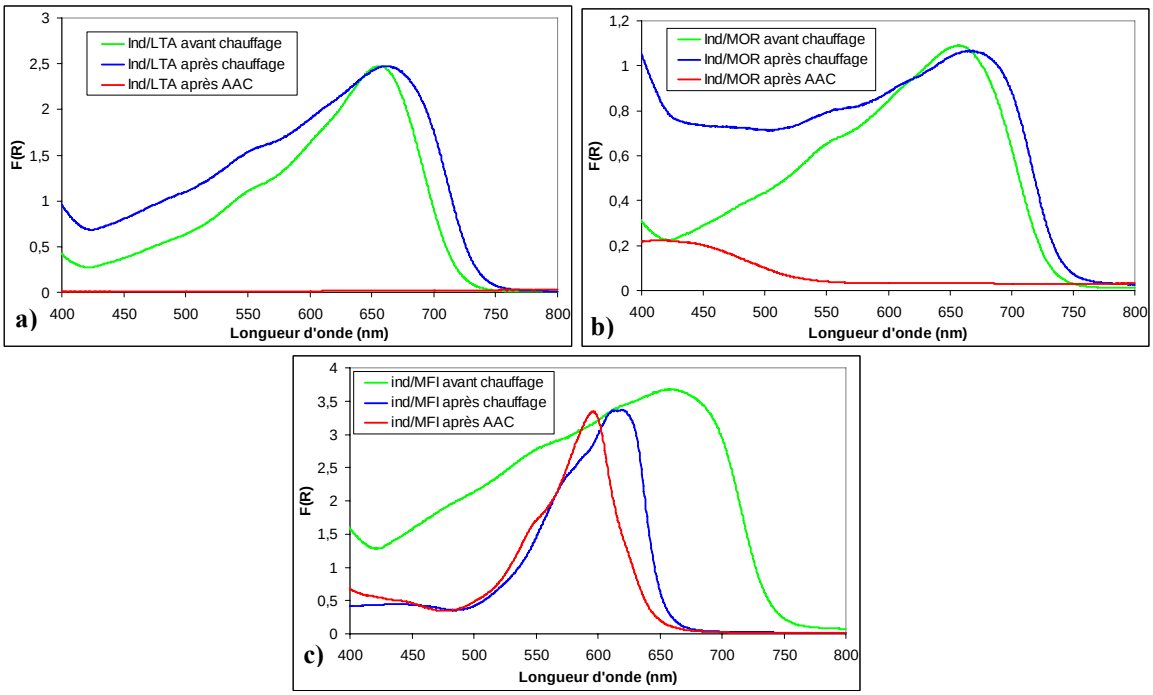


Figure 12 - Courbes de réflectance avant chauffage (vert), après chauffage (bleu), et après test HNO_3 (rouge) - a) Mélange indigo/LTA - b) Mélange indigo/MOR - c) Mélange indigo/MFI

Les mélanges indigo/LTA et indigo/mordenite ont des comportements similaires. On note un élargissement de la bande de réflectance après chauffage, ce qui traduit une absorption supplémentaire dans la zone 400-550nm. Après passage en milieu HNO_3, aucune bande ne perdure dans le cas de LTA-1, ce qui est en accord avec la destruction de la molécule colorante. On remarque en revanche une bande d'absorption centrée à 420nm pour MOR-2. Cette bande correspond au maximum d'absorbance théorique de l'isatine en solution.

Le mélange indigo/MFI se distingue notablement des autres. On observe après chauffage un déplacement du maximum d'absorption de 680nm vers 610nm, ainsi que la disparition des bandes présentes dans la zone 450-550nm. Le passage en milieu HNO_3 se traduit par un déplacement de la bande de réflectance de 610nm vers 590nm et non par une disparition de cette dernière.

4. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que la présence d'atomes d'aluminium dans la structure des zéolithes ne constitue pas un facteur clef dans l'obtention d'un complexe stable. Les analyses par MEB-EDX ont confirmé les taux non négligeables d'Al contenus dans la mordenite et la zéolithe LTA. Un greffage des molécules organiques induit par la présence d'aluminium n'est pas à exclure, mais l'absence de stabilité après attaque à l'acide nitrique semble indiquer que la présence d'aluminium et le possible

établissement de liaisons Al-indigo ne sont pas suffisants pour obtenir un complexe résistant. Ce résultat est renforcé par l'obtention d'un complexe stable à partir de la zéolithe MFI purement siliceuse (MFI-1).

Les dimensions des canaux ou des cavités des zéolithes comparées à la taille de la molécule organique semblent donc jouer un rôle important dans l'obtention d'une stabilité chimique après chauffage. La zéolithe LTA, de structure cubique, a été choisie pour les dimensions restreintes d'entrée de ses cavités (4,1*4,1 Å²) comparées à la taille de l'indigo (4,8 Å de largeur). L'échec constaté lors des synthèses avec une zéolithe de ce type est donc un résultat attendu. La mordenite possède quant-à elle une largeur de canaux supérieure (7*6,5 Å²) par rapport aux dimensions de l'indigo. Les dimensions des canaux de la zéolithe MFI (5,1*5,5 Å²), en revanche, sont en bon accord avec la largeur de la molécule d'indigo (4,8 Å). Cependant, seuls les complexes indigo@MFI présentent une stabilité en milieu oxydant, malgré un déplacement de la couleur vers le rouge (cet aspect sera étudié dans le chapitre 3).

L'association des résultats précédents laisse supposer qu'il existe une dimension de canaux optimale permettant à la molécule organique de se fixer plus durablement et/ou d'être moins exposée. L'indigo ne diffuse pas à l'intérieur des canaux/cavités de la zéolithe LTA, comme l'atteste la décoloration complète. Ce n'est pas le cas pour les deux autres matrices choisies (mordenite et MFI), où la persistance d'une bande de réflectance après attaque en milieu oxydant révèle la présence de molécules piégées. La destruction de l'indigo et sa transformation en isatine semble survenir à l'intérieur des canaux de la mordenite, mais est empêchée dans le cas de la zéolithe MFI.

La concordance entre les dimensions du chromophore et la taille des canaux de la matrice inorganique semble donc être un critère de stabilité majeur.

V. *Méthodologie de caractérisation*

1. Introduction

Un complexe présentant une stabilité analogue à celle du pigment archéologique Bleu Maya peut être obtenu à partir d'une zéolithe de type MFI. La description du complexe indigo@MFI ne peut être mise en place qu'en combinant de façon appropriée différentes méthodes de caractérisation, à la fois structurales (diffraction des rayons X et des neutrons) et spectroscopiques (réflectance et fluorescence UV-Visible, IR, Raman), afin de sonder la matière aux échelles macroscopiques mais également microscopiques.

L'aspect « hybride » va être appréhendé par le suivi des changements survenant soit sur la matrice inorganique (méthodes structurales), soit sur la molécule organique (spectroscopies optiques). Les spectroscopies vibrationnelles (IR et Raman), sans découpler les signaux spécifiques des deux composants, apporteront des réponses complémentaires, en particulier au niveau des interactions organiques/inorganiques.

Une meilleure compréhension du complexe indigo@MFI va être recherchée en combinant caractérisation ex situ et in situ en fonction de la température, afin d'obtenir une information directe sur les phénomènes se déroulant lors du processus de formation. Une

description des structures moyenne et locale, associée à une description dynamique (par diffusion quasi-élastique des neutrons) du complexe hybride va être développée.

Les différentes techniques de caractérisation employées au cours de ce travail sont décrites dans cette partie. Un complément théorique n'est donné que pour les principales techniques utilisées (réflectance, diffraction sur poudre, et diffusion quasi-élastique des neutrons).

2. Caractérisations surfacique et morphologique – Analyse élémentaire

Les échantillons (archéologiques, matrices zéolithiques, complexes hybrides) ont été observés au microscope optiqe et au microscope électronique à balayage (MEB). Les différents appareils sont référencés ci-dessous, et les observations ont été réalisées avec l'aide des personnes citées.

- Microscope optique : LADIR Thiais, coll. L. Bellot-Gurlet
- Microscope optique : IPREM Pau, coll. R. Brown
- MEB : JEOL JSM-840A, Inst. Néel Grenoble, coll. S. Pairis
- MEB : ULTRA Plus ZEISS, Inst. Néel Grenoble, coll. S. Pairis

Les analyses de composition chimique ont été effectuées en dispersion d'énergie de rayons X (EDX) et par microsonde électronique.

- MEB-EDX : JEOL JSM-840A, Inst. Néel Grenoble, coll. S. Pairis
- Microsonde : Cameca SX50, LMTG Toulouse[56], coll. Ph de Parceval, Ph. Sciau

Aucune préparation préalable n'est nécessaire pour les observations au microscope optique. Les échantillons analysés par MEB sont simplement déposés sur un plot en cuivre à l'aide de scotch au carbone, puis métallisés (carbone ou or). Concernant les analyses par microsonde électronique, les échantillons (poudre ou monocristaux) sont inclus dans une résine epoxy, puis carbonés.

3. Couleur – Spectroscopies optiques

a. Colorimétrie

Le vocabulaire utilisé pour décrire une couleur peut être regroupé en 3 grandes catégories :

- La tonalité chromatique, qui caractérise la couleur en elle-même (rouge, vert, bleu…)
- La clarté, qui caractérise la capacité de l'échantillon coloré à renvoyer plus ou moins de lumière
- La saturation, qui caractérise la teneur en couleur de l'échantillon coloré

Le système CIE 1931, définit par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), permet de calculer 3 grandeurs X,Y et Z, caractérisant un objet coloré perçu par un observateur standard sous un éclairage normalisé. L'espace CIE 1976 ou système Cielab résulte d'une transformation mathématique du système CIE 1931. L'objectif de cet espace est

d'obtenir un espace uniforme en écarts de couleurs, plus simple à interpréter et où les repérages sont faciles à effectuer (Figure 13).

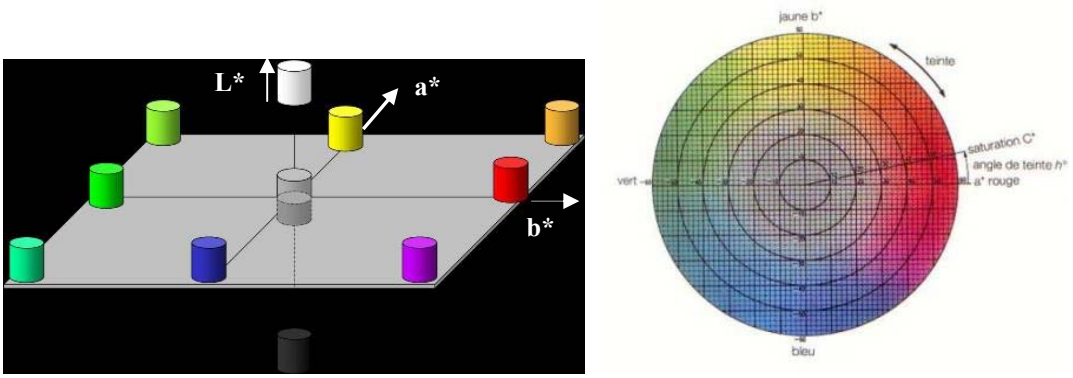


Figure 13 - Système CIELAB 1976 - L* représente l'axe de clarté - a* représente l'axe Rouge/Vert - b* représente l'axe Jaune/Bleu (Source : http://www.newtone.fr/colorimetrie.htm)

Le système CIELAB 1976 possède deux modes de représentation :

- Représentation en coordonnées rectangulaires L* a* b*
- Représentation en coordonnées cylindriques L* C* h*

Les analyses colorimétriques ont été effectuées au C2RMF à Paris sur un spectrocolorimètre RUBY de STIL, avec l'aide de J.J. Ezrati et E. Van Elslande. Aucune préparation préalable de l'échantillon n'est nécessaire.

b. Spectroscopie de réflectance UV-Visible

Principe de la réflectance UV-Vis

Le principe de la spectrophotométrie est de mesurer la quantité de lumière incidente absorbée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Le montage expérimental comporte une source de lumière rendue monochromatique, soit par un système dispersant (prisme), soit par un système diffractant (réseau). Le faisceau est dédoublé, une composante traverse l'échantillon tandis que l'autre sert de référence. Un photomultiplicateur enregistre l'intensité de lumière et il suffit de faire varier la longueur d'onde sur une plage adéquate de manière à obtenir un spectre électronique.

La spectroscopie par réflectance diffuse est utilisée pour l'analyse de solides, leur analyse par transmission étant impossible. La réflectance diffuse R peut être considérée comme la résultante de multiples réflexions, réfractions et diffractions sur des particules orientées de façon aléatoire. Elle est définie par l'équation : $R = I/I_0$ avec I l'intensité du faisceau réfléchi et I_0 l'intensité du faisceau incident. Plusieurs modèles décrivent l'absorption et la diffusion de la lumière dans les milieux inhomogènes. Le plus répandu est celui de Kubelka et Munk[60] qui considère deux flux de lumière se propageant en sens opposés. Le raisonnement pouvant s'appliquer à chaque longueur d'onde séparément, le résultat s'étend aisément au spectre visible.

Soit un revêtement d'épaisseur X sur une surface infinie de manière à pouvoir négliger l'influence des bords. Soient i_T le flux lumineux descendant (incident) et i_R le flux lumineux ascendant (réfléchi) à l'altitude x :

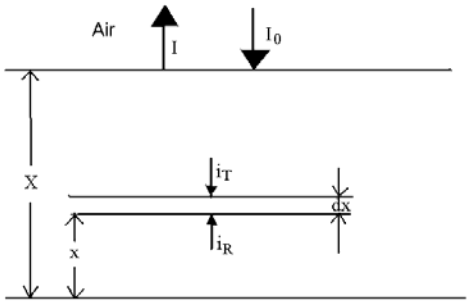


Figure 14 - Illustration du phénomène de réflectance

On appelle K la fraction du flux lumineux qui est absorbée par unité d'épaisseur (coefficient d'absorption, en cm^{-1}, qui dépend de la longueur d'onde par le biais du coefficient d'absorption molaire). S correspond à la fraction du flux qui est diffusée par unité d'épaisseur (coefficient de diffusion, en cm^{-1}, qui dépend de l'aspect de la surface du matériau considéré et de la granulométrie dans le cas des poudres). Ces deux grandeurs dépendent de la longueur d'onde λ. Le modèle suppose une couche homogène en profondeur, et donc que les coefficients d'absorption et de diffusion ne varient pas dans la couche étudiée. Le bilan des flux traversant une couche infinitésimale d'épaisseur dx se trouvant à l'altitude x, conduit à un système d'équations différentielles linéaires à coefficients constants pour les variations des flux en chaque sens. Lorsque l'épaisseur du revêtement tend vers l'infini, la résolution de l'équation différentielle, aboutit à la relation de Kubelka-Munk qui montre que R_∞ (réflectance limite) ne dépend que du rapport de K sur S :

$$F(R) = (1-R_\infty)^2 / 2R_\infty = K / S$$

F(R) est appelée fonction de rémission de Kubelka-Munk. Si la dépendance de $S(\lambda)$ en fonction de λ est lente, F(R) peut alors se comparer au spectre d'absorbance. En effet, S peut être alors considéré constant et en l'absence d'interactions moléculaires, K s'exprime par $K = \varepsilon \times C$ (ε et C étant respectivement le coefficient d'extinction molaire et la concentration de l'adsorbat), ce qui fait que F(R) devient une fonction linéaire de la concentration C.

$$F(R) = (1-R_\infty)^2 / 2R_\infty = \varepsilon \times C / S$$

Le modèle utilisé pour établir la relation de Kubelka-Munk est limité. En effet cette dernière est basée sur le fait que l'échantillon possède une épaisseur infinie (en pratique une épaisseur de 4 mm pour les poudres est suffisante) et que le chromophore adsorbé est non luminescent.

Nos mesures sont réalisées sur un spectrophotomètre UV-visible (Varian-Cary 5000 doté d'un double faisceau, IPREM Pau, coll. S. Blanc) entre 200 et 800 nm avec un pas de 0,5 nm et un défilement de 100 nm/min. Les mesures sont faites en utilisant une sphère d'intégration dont le schéma est donné sur la Figure 15.

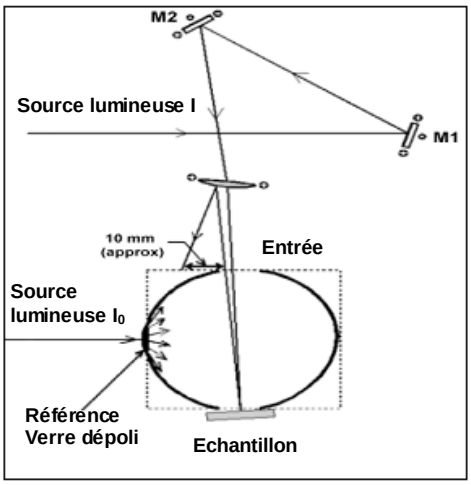


Figure 15 : schéma de la sphère d'intégration utilisée pour la mesure de réflectance

L'appareil mesure successivement, pour une longueur d'onde donnée, l'intensité réfléchie par la sphère (11 cm de diamètre recouverte d'une couche de 4mm de téflon de densité 1g/cm^3) et l'intensité réfléchie par l'échantillon, puis délivre le rapport I/I_0. Pour obtenir des valeurs quantitatives, il faut également tenir compte du rendement du montage expérimental; c'est pourquoi tous les spectres doivent être corrigés avant d'être interprétés. Il faut connaître les valeurs R_0, $R_{standard}$ et R_{ref} correspondant respectivement au spectre du porte échantillon vide et ouvert, au spectre sur notre appareil du téflon (Aldrich, 55 microns) comprimé environ trois fois son volume initial et le spectre réel du téflon mesuré par NIST[61]. Les valeurs de réflectance utilisées dans la formule de Kubelka Munk $R_{échan,corrigé}$ sont calculées à partir des mesures $R_{échan,mesuré}$ selon la formule suivante :

$$R_{échan,corrigé} = [(R_{échan,mesuré} - R_0)/(R_{standard} - R_0)] \times R_{ref}$$

Echantillons

Un porte-échantillon spécial a été conçu afin de pouvoir mesurer la réflectance d'échantillons sous forme de poudre de façon non destructive. Le schéma de principe se trouve Figure 16.

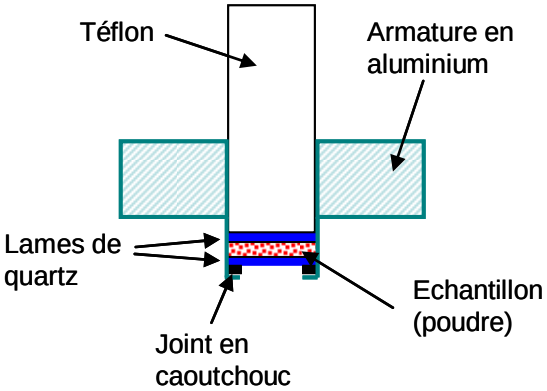


Figure 16 - Porte-échantillon pour réaliser les mesures de réflectance sur les échantillons indigo@zéolithe

Modélisation cinétique

Une modélisation cinétique a été tentée dans certains cas à partir des données de réflectance (traitement réalisé par S. Blanc, IPREM Pau). Le logiciel Specfit (Spectrum

Software Associates, Chapel Hill, NC, USA), issu des travaux de l'équipe de Zuberbühler[62,63], permet de déterminer le nombre d'espèces contribuant à la variation des données spectrales, de calculer leur spectre électronique ainsi que leur profil de concentration et d'optimiser les constantes de vitesse.

La prédiction est basée sur la tolérance définie par l'opérateur. Il est ainsi possible de trouver un nombre de vecteurs de base plus important que le nombre d'espèces réellement présentes dans la solution, l'importance relative de chaque espèce étant déterminée par la grandeur de la valeur propre et la différence entre cette dernière et la valeur absolue de l'erreur associée. L'étape suivante consiste à proposer un modèle comprenant les espèces, décrites par leur stœchiométrie, supposées présentes en solution. Enfin, pour vérifier la validité des résultats obtenus, il est possible de simuler la variation d'absorption à l'aide des paramètres calculés. La simulation obtenue doit être en accord avec l'expérience pour pouvoir valider le modèle proposé.

c. Spectroscopie de fluorescence UV-Vis

La fluorescence est en relation avec la capacité d'une molécule à absorber l'énergie lumineuse et à la restituer rapidement sous forme de lumière. Une fois l'énergie d'un photon absorbée, la molécule se trouve dans un état électroniquement excité. Le retour à l'état fondamental peut se faire de différentes manières. L'une d'elles est l'émission d'un photon de longueur d'onde plus grande, c'est le phénomène de fluorescence.

Les spectres de fluorescence des échantillons sous forme de poudre ont été enregistrés à température ambiante sur un spectrofluorimètre Edhinburg FSL900 à l'IPREM à Pau (coll. R. Brown, S. Blanc, P. Bordat, Figure 17), ainsi que sur un spectromètre Raman JY LabRam au LMGP à Grenoble (coll. J. Kreisel, voir partie suivante). Ce spectromètre permet de réaliser des analyses in-situ en fonction de la température (80 à 1000 K), grâce à un four LINKAM monté sur la platine du microscope.

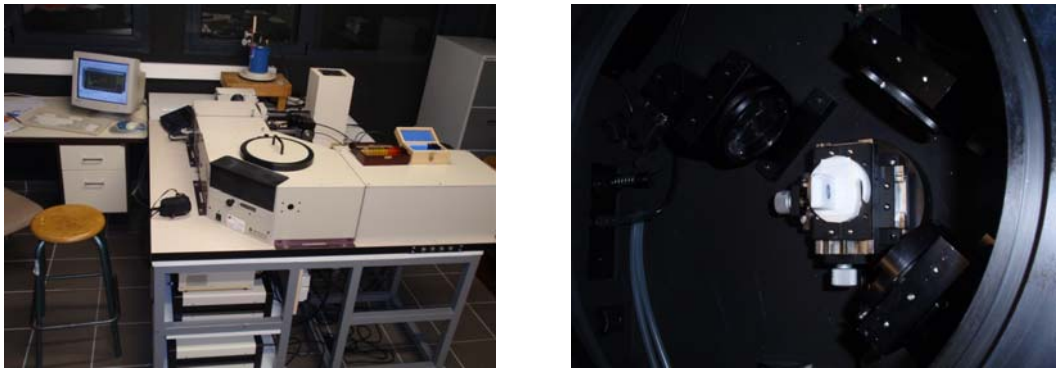


Figure 17 – Spectrofluorimètre Edhinburg FSL900 (IPREM Pau)

Des analyses par microscopie confocale de fluorescence ont également été réalisées par R. Brown sur plusieurs microscopes :

- Zeiss Axiovert, apotome, INSERM Pessac
- Leica confocal SP5
- PicoQuant confocal MicroTIme200, EHUUPV Bilbao
- Nikon A1 microscope, Institut Curie Paris

4. Interactions molécule/matrice - Spectroscopies vibrationnelles

a. Spectroscopie Infra-rouge (IR)

Quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer. Ceci a pour effet de modifier les distances interatomiques (vibrations de valence ou d'élongation) ainsi que les angles de valence (vibrations de déformation). Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm-1 et 400 cm-1 (2,5 – 25 µm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Afin de réaliser des mesures en transmission, une pastille est réalisée à partir d'une petite quantité d'échantillon mélangé à KBr (transparent à l'IR).

Les spectres IR ont été enregistrés au C2RMF à Paris (coll. E van Elslande) sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Spectrum 2000 de marque Perkin Elmer muni d'un détecteur DTGS, d'une séparatrice et d'une fenêtre en iodure de césium. Avant chaque analyse, un blanc est réalisé afin de soustraire la contribution environnementale (CO_2, vapeur d'eau) et le bruit instrumental au spectre final. Le signal est mesuré sur une gamme spectrale allant de 4000 à 400 cm^{-1} (accumulations de 32 scans et résolution spectrale de 4 cm^{-1}).

b. Spectroscopie proche-Infra-rouge (NIR)

Les spectres NIR ont été collectés à l'aide d'un spectromètre StellarNet Near Infrared - InGaAs -EPP2000C équipé d'un détecteur CCD et fonctionnant en mode rétrodiffusé. Les spectres sont enregistrés entre 900 et 1700nm, en utilisant une fibre optique, ce qui autorise des mesures sur des échantillons massifs. La sonde est placée à 4mm de l'échantillon, inclinée avec un angle de 45° par rapport à celui-ci pour éviter le faisceau direct. Une calibration est au préalable effectuée avec un illuminant blanc. La mesure s'effectue directement sur l'échantillon (~1cm²), sans préparation particulière.

c. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman est issue de l'interaction lumière-matière et résulte des vibrations moléculaires et cristallines. Elle est non destructive, rapide, et surtout très sensible à l'ordre à courte distance, ce qui permet d'obtenir des informations différentes et complémentaires des techniques de diffraction. Quand on soumet un échantillon transparent (solide, liquide ou gazeux) à une onde électromagnétique monochromatique, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est diffusée. L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident, la diffusion élastique, et une composante de longueur d'onde différente, la diffusion inélastique ou diffusion Raman. La mesure s'effectue directement sur l'échantillon déposé sur une lame de verre.

Différents spectromètres Raman ont été utilisés :

- Spectromètre Raman JY LabRam, LMGP Grenoble (coll. J. Kreisel). Trois longueurs d'onde d'excitation sont disponibles sur ce spectromètre (488nm, 514nm et 633nm). Des filtres "Edge" sont utilisés pour rejeter la diffusion Rayleigh du laser du signal mesuré. Le spectromètre est associé à un microscope équipé d'objectifs x10, x50 et x100. L'acquisition est réalisée grâce au logiciel Labspec (Jobin-Yvon Horiba). Ce spectromètre permet de réaliser des analyses in-situ en fonction de la température (80 à 1000 K), de la pression (jusqu'à 60 GPa) et sous atmosphère contrôlée.

- Spectromètre Jobin Yvon Horiba LabRam HR 800, LADIR Thiais (coll. L. Bellot-Gurlet, C. Paris). Ce spectromètre est équipé de deux lasers (HeNe qui émet dans le rouge, et Ar ionisé, émettant à 457,9nm, 488nm et 514 nm. La diffusion Rayleigh est coupée à l'aide de filtres « Edge ». Le signal est analysé avec une focale de 800 mm par un réseau de 600 traits/mm donnant une résolution spectrale de l'ordre de 2 cm^{-1}. La détection est réalisée à l'aide d'un détecteur CCD (Charge Coupled Device) refroidi par effet Peltier. Le spectromètre est associé à un microscope Olympus équipé d'objectifs Olympus x10, x50 et x100. L'acquisition est réalisée grâce au logiciel Labspec (Jobin-Yvon Horiba).

- Spectromètre Bruker RFS 100/S RamanScopeIII (pour excitation dans le proche IR), LADIR Thiais (coll. L. Bellot-Gurlet, C. Paris). Le spectromètre est basé sur un interféromètre à transformée de Fourier pour analyser le spectre dans l'Infra-rouge. Les spectres sont obtenus sur une fenêtre 70-3500 cm^{-1} avec une résolution fixée à 4 cm^{-1}. L'excitation à 1064 nm est produite par une diode Laser Nd:YAG. La détection est réalisée par un détecteur Germanium refroidi à l'azote liquide. . Une interface "macro" est utilisée par l'intermédiaire d'une lentille de 16 mm de focale qui recueille le signal Raman rétrodiffusé par l'échantillon, ou d'un miroir pour une analyse à 90°. L'acquisition est réalisée grâce au logiciel Opus (Bruker).

- Spectromètre Dilor XY, LADIR Thiais (coll. L. Bellot-Gurlet, C. Paris). Ce spectromètre est équippé d'un triple monochromateur, avec notamment un monochromateur double soustractif pour la réjection de la diffusion Rayleigh. L'analyse se fait à l'aide du troisième, le détecteur CCD (Jobin-Yvon) utilisé est refroidi à l'azote liquide (77K). Un Laser cohérent Ar^+/Kr^+ permet de disposer des longueurs d'onde d'excitation à 458, 488, 514 et 647 nm.

Les complexes indigo@MFI présentent un maximum de fluorescence à 650nm et 750nm (suivant les conditions de synthèse, voir chapitre 2). La longueur d'onde d'excitation la plus adaptée se trouve dans le bleu (488nm ou 452 nm). Les spectromètres JY LabRam du LMGP et du LADIR, équipés des lasers adéquats ont donc été utilisé pour la caractérisation de la plupart des échantillons. Ces deux spectromètres sont équipés de filtres « Edge » pour couper la diffusion Rayleigh, ce qui empêche toute mesure en dessous de 100 cm^{-1}. Afin de pouvoir mesurer de possibles bandes à basse fréquence, le spectromètre Dilor XY (LADIR) a été utilisé. Certains échantillons présentant enfin une forte fluorescence sur tout le domaine du visible ont été analysés sur le spectromètre Bruker (LADIR), travaillant dans l'IR.

d. Analyse statistique

Afin de suivre l'évolution de l'indigo en fonction de l'intensité et de la durée de l'attaque en milieu oxydant, une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée à partir des spectres Raman (voir chapitre 3, partie B). Cette méthode permet de représenter les

données originelles (objets et variables) dans un espace de dimension inférieure, et de mettre en évidence les corrélations ou les divergences pouvant exister. L'ACP consiste à exprimer l'ensemble des variables en un nouvel ensemble de facteurs non corrélés entre eux et combinaisons linéaires des variables de départ, ces facteurs rendant compte d'une fraction de plus en plus faible de la variabilité des données. On cherche donc à remplacer les p variables par q nouvelles variables (F1, F2, … Fq) résumant au mieux le protocole, avec $q \leq p$. La matrice X renfermant les données de base se décompose de la façon suivante : $X=TP^T+E$, où T contient les informations concernant les objets, P les informations sur les variables (matrice de corrélation), et E des informations résiduelles. Un nouvel espace est ainsi généré, dans lequel les variables et les objets peuvent être projetés. Dans le cas présent, chaque échantillon représente un objet, et le domaine en nombre d'onde (sur lequel les spectres Raman ont été mesurés) l'ensemble des variables. L'analyse a été réalisée à l'aide du logiciel Statistica 7.1 (www.statsoft.com).

5. Analyses structurales - Techniques de diffraction

La détermination de la structure du complexe indigo@zéolithe MFI est réalisée principalement à partir de données de diffractions de diffraction des rayons X sur poudres. Le principe général de la diffraction de poudre va être dans un premier temps détaillé. Nous verrons ensuite les méthodes d'ajustement de profil de raies (affinement de type Rietveld), puis le principe général utilisé dans cette thèse afin de déterminer la structure du complexe indigo@MFI. Le principe d'une résolution de structure dans l'espace direct (recuit simulé) sera enfin présenté, de même que les diffractomètres (de laboratoire et sur Grands Instruments) sur lesqels ont été collectées les données de diffraction.

a. Diffraction de poudre

Les données brutes collectées dans une expérience de diffraction des rayons X ou des neutrons par une poudre consistent en un ensemble d'intensités enregistrées à intervalles réguliers dans un domaine angulaire donné. Elles constituent le diagramme, qui sera ensuite analysé suivant la théorie de la diffraction. Trois types d'informations peuvent être obtenus à partir d'un diagramme de diffraction :

1) la position des pics. Dans une poudre polycristalline, les grains sont constitués de domaines monocristallins, appelés aussi cristallites, qui diffusent de manière cohérente les rayons X. D'un point de vue géométrique, la diffraction d'un faisceau incident par une famille de plans réticulaires *hkl* ne se produit que si la loi de Bragg est satisfaite :

$$2d_{hkl}\sin\theta_B = n\lambda$$

θ_B, angle d'incidence du faisceau
λ, longueur d'onde du rayonnnement
n, ordre de la réflexion
d_{hkl}, distance interréticulaire

Un diagramme de diffraction est donc une succession de pics de Dirac localisés aux angles $2\theta_B$.

2) la forme du profil, qui décrit la distribution d'intensité autour de la position de Bragg $2\theta_B$. En effet, dans la pratique, une raie de diffraction n'est jamais un pic de Dirac et un

élargissement du profil des raies de diffraction est observé. Deux composantes responsables de cet élargissement peuvent être distinguées :

- l'une représente la contribution instrumentale au profil des raies. Elle est liée aux caractéristiques intrinsèques du diffractomètre et à la dispersion en longueur d'onde du rayonnement primaire (optique du faisceau, monochromateur, détecteur...)
- l'autre correspond à la contribution de l'échantillon au profil de diffraction, que l'on sépare généralement en deux effets : l'effet de taille, qui apparaît lorsque les dimensions des cristallites sont très faibles, et l'effet de microdéformations. Ce dernier correspond à des variations locales des déplacements locaux des atomes par rapport aux positions idéales, pouvant provenir de contraintes résiduelles ou appliquées, d'un gradient de composition chimique, ou de tout autre défaut cristallin tel que les dislocations, les lacunes, les interstitiels,...

La fonction de profil informe à la fois sur la forme et la largeur de la raie. Cette largeur peut être la largeur à mi-hauteur, notée *FWHM* pour "*Full Width at Half Maximum*" (utilisée pour la première fois par P. Scherrer, en 1918) ou la largeur intégrale β (introduite par M. von Laue en 1926). β est définie par $\frac{\int I(2\theta)d(2\theta)}{I_{\max}}$ et représente la largeur d'un rectangle de mêmes aire et hauteur que la raie. Par définition, la largeur intégrale tient compte du profil de raie dans son ensemble (et notamment des pieds de raies), et par conséquent, son utilisation est largement préférée à celle de la largeur à mi-hauteur.

3) l'intensité des pics de diffraction, obtenue en intégrant le profil de diffraction pour chaque réflexion *(hkl)*. Lorsque le recouvrement des raies devient important, il faut avoir recours aux techniques de modélisation de profil pour les séparer. On peut noter que l'intensité du fond continu peut aussi se révéler riche d'informations. Il est constitué de contributions dues à la fois à des processus d'interaction du faisceau incident avec l'échantillon (fluorescence et diffusion Compton pour les rayons X, diffusion incohérente pour la diffraction des neutrons, diffusion diffuse thermique, diffusion d'une phase amorphe ou désordonnée au sein de la poudre...) et à des effets instrumentaux (diffusion du rayonnement dans l'air, diffusion du porte-échantillon, bruit électronique,...). Si la plupart de ces processus génèrent un fond continu monotone, que l'on modélise souvent par un polynôme lors de l'analyse des diagrammes de diffraction, la diffusion d'une phase amorphe ou désordonnée au sein de la poudre peut être à l'origine d'un signal plus ou moins structuré (Guinier, 1964 ; Warren,1969).

b. Méthodes d'ajustement de profil

Les techniques de modélisation, appelées aussi ajustement ou *fitting*, consistent à ajuster un modèle calculé à un diagramme de diffraction observé et à extraire d'un groupe de raies ayant un degré de recouvrement raisonnable les paramètres définissant chaque composante individuelle (position, fonction de profil, intensité). La modélisation d'un diagramme de diffraction peut se faire suivant deux approches :

- soit une raie ou un groupe de raies est modélisé directement par affinement des paramètres d'une fonction (technique de décomposition du diagramme)
- soit le diagramme dans son ensemble est ajusté à l'aide d'un modèle structural (affinement par la méthode de Rietveld) ou avec une contrainte de maille seule.

Ajustement de profil total par contrainte de maille (« Full pattern matching »)

Dans cette approche, le profil total est analysé sans référence à un modèle structural. L'intensité observée y_{iobs} à chaque pas i est modélisée par une intensité calculée, dont l'expression est donnée par :

$$y_{calc_i} = y_{b_i} + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k . \Omega_{ki}$$

Où y_{b_i} représente le bruit de fond au pas i

$\Omega_{ki} = \Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ décrit la forme du pic k à l'angle de Bragg $2\theta_k$

I_k est l'intensité du k^ième^ pic du diagramme contribuant au pas de mesure i

Dans cette méthode, la position des raies est contrainte par les paramètres de maille et leur intensité est déduite du profil expérimental.

Affinement de structure par ajustement de profil total (Affinement de Rietveld)

L'affinement de Rietvled est une technique d'affinement de profil proposée par H. Rietveld[64]. Elle constitue la procédure la plus courante d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres lorsque les structures cristallines des phases présentes dans l'échantillon sont connues. Plutôt que de considérer les intensités intégrées individuelles des pics de Bragg pour l'affinement structural, l'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variable les paramètres de profil (caractéristiques instrumentales, fonction de profil, paramètres de maille) et structuraux (positions atomiques, occupation des sites, paramètres de déplacement atomiques).

Dans le cas d'un échantillon correspondant à un mélange de N phases cristallisées, l'intensité calculée au point i prend l'expression générale suivante :

$$y_{icalc} = y_{b_i} + \sum_{\phi=1}^{N} S_\phi \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{\phi,k} L_k P_{\phi,k} O_{\phi,k} M_k \left|F_{\phi,k}\right|^2 \Omega_{i,\phi,k}$$

La sommation sur ϕ porte sur toues les phases cristallines présentes dans l'échantillon et celle sur k sur toutes les réflexions voisines, de k_1 à k_2, qui contribuent au i^ième^ pas.

$S\phi$: facteur d'échelle de la phase ϕ
$J_{\phi,k}$: facteur de multiplicité de la k^ième^ réflexion
L_k : facteur de Lorentz et de polarisation
$O_{\phi,k}$: facteur décrivant les effets d'orientation préférentielle
M_k : fonction de correction d'absorption
$F_{\phi,k}$: facteur de structure de la phase ϕ pour la réflexion k
$\Omega_{i,\phi,k}$: fonction de profil du pic k

La procédure d'affinement minimise, par la méthode des moindres carrés la fonction M :

$$M = \sum_i w_i \left\{ y_{obs_i} - y_{calc_i} \right\}^2$$

Avec w_i : pondération affectée à l'observable y_{obsi}

Facteurs d'accord

La validation de la qualité d'un affinement de profil est réalisée par plusieurs mesures de résidu, exprimées en termes de facteurs d'accord R, qui permettent de quantifier la convergence d'un affinement. Les expressions des différents facteurs renseignant sur l'accord global entre les intensités calculées et observées sont données dans le Tableau 8.

Tableau 8 - Principaux facteurs renseignant sur l'accord global entre les intensités calculées et observées après ajustement des données. w_i est le facteur de pondération, y_{iobs} et y_{icalc} sont les intensités mesurée et calculée au point $2\theta_i$

Facteurs d'accord de profil	Facteur de profil non pondéré	$R_p = 100 \frac{\sum_i \left\| y_{iobs} - y_{icalc} \right\|}{\sum_i y_{iobs}}$
	Facteur de profil pondéré	$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i \left(y_{iobs} - y_{icalc} \right)^2}{\sum_i w_i \left(y_{iobs} \right)^2}}$
Facteurs du modèle structural	Facteur de Bragg	$R_B = 100 \frac{\sum_k \left\| I_{k'obs'} - I_{kcalc} \right\|}{\sum_k I_{k'obs'}}$
	Facteur conventionnel d'affinement structural à partir des données de monocristaux	$R_F = 100 \frac{\sum_k \left\| \sqrt{I_{k'obs'}} - \sqrt{I_{kcalc}} \right\|}{\sum_k \sqrt{I_{k'obs'}}}$

On peut également mentionner le « goodness-of-fit » :

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i \left(y_{iobs} - y_{icalc} \right)^2}{(N - P + C)} = \frac{R_{wp}^2}{R_{\exp}^2}$$

N, P et C sont respectivement le nombre d'observations indépendantes, le nombre de paramètres ajustés et le nombre de contraintes entre ces paramètres. $R_{\exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{iobs})^2}}$ traduit les fluctuations statistiques de comptage. La valeur de χ^2 doit en principe tendre vers 1 pour un affinement réussi, mais dans la pratique, les valeurs sont souvent plus élevées.

Tous les affinements qui seront présentés dans cette thèse ont été effectués à l'aide du programme Fullprof[66] élaboré en particulier par J. Rodriguez-Carvajal.

c. Détermination structurale du complexe indigo@MFI

i. Principe

Le principe général utilisé pour déterminer la structure du complexe indigo@MFI est présenté Figure 18. Dans notre cas, la structure de la zéolithe vide est déjà connue, et l'on recherche le positionnement de la molécule d'indigo dans cette matrice. Lors de la première étape, le groupe d'espace de la zéolithe est directement imposé au complexe hybride.

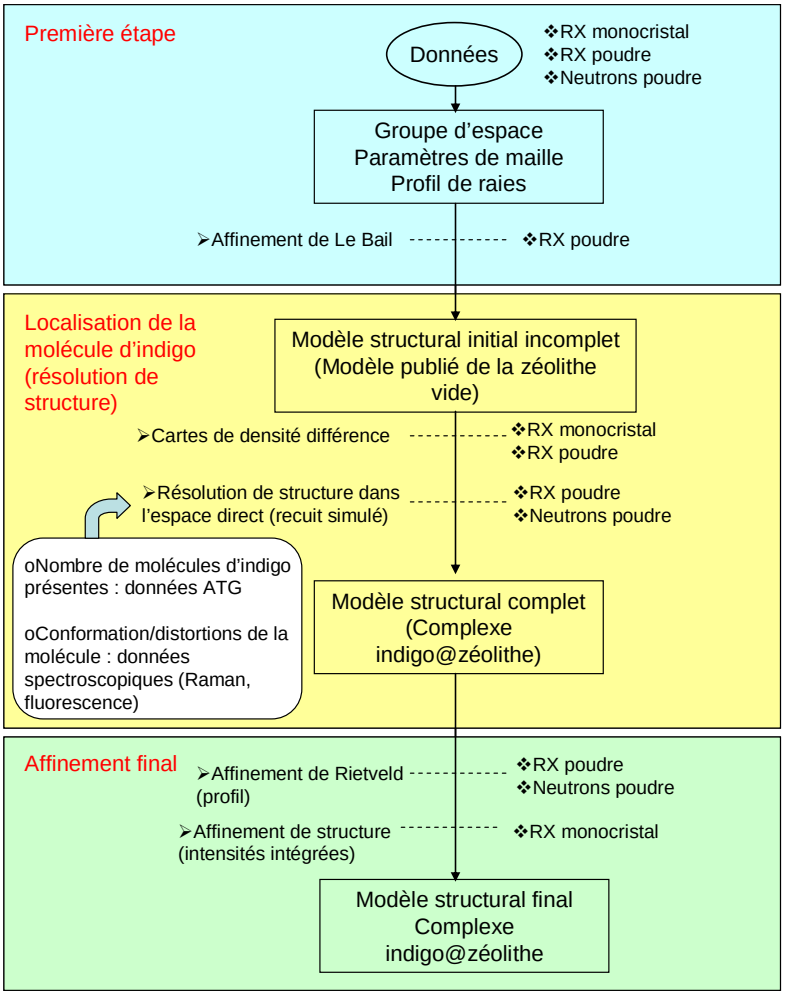


Figure 18 - Résolution de la structure du complexe indigo@zéolithe MFI : schéma général

ii. Méthode de résolution de structure dans l'espace direct (Recuit simulé)

La technique du recuit simulé est une méthode de Monte-Carlo (généralement basée sur l'algorithme classique de Metropolis[65]) en considérant dans le processus de Markov, qui assure l'échantillonnage de l'espace à explorer, un facteur d'accord entre le profil calculé et le profil observé, le plus souvent le facteur de profil pondéré : $R_{wp} = 100\sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2}}$, où w_i désigne le poids associé à l'intensité y_i mesurée au i^ième^ pas du diagramme.

Une série de configurations $\{x_i : i = 1,...N\}$, considérées comme des modèles structuraux possibles, est générée aléatoirement. La première configuration x_1 est choisie au hasard et doit comprendre des atomes ou groupes d'atomes aléatoirement positionnés dans la maille élémentaire. Chaque nouvelle configuration x_{i+1} dérive ensuite de la précédente x_i suivant le processus décrit ci-dessous :

1. partant de la configuration x_i, une structure x_{essai} est générée par le déplacement aléatoire des atomes ou groupes d'atomes dans la maille. Ce déplacement se fait par translation, rotation et selon les degrés de liberté internes du système s'il y a lieu (angle de torsion de la molécule). Le diagramme de diffraction de poudre correspondant à x_{essai} est alors calculé puis comparé au diagramme expérimental à l'aide du facteur $R_{wp(essai)}$.

2. le modèle structural x_{essai} est systématiquement accepté comme nouvelle configuration (c'est-à-dire $x_{i+1} = x_{essai}$) si $Z = R_{wp(essai)} - R_{wp(xi)} < 0$.

Si $Z > 0$, x_{essai} est retenue avec la probabilité $e^{\left(\frac{-Z}{T}\right)}$ et rejetée (dans ce cas, $x_{i+1} = x_i$) avec la probabilité $1 - e^{\left(\frac{-Z}{T}\right)}$ où T est appelé température par analogie avec la thermodynamique statistique. Dans la technique du recuit simulé, T décroît tout au long de l'algorithme. Initialement la valeur de la température est élevée et la nouvelle configuration est acceptée près de la moitié du temps. Puis, au fur et à mesure que la température baisse, il devient de plus en plus improbable d'accepter une configuration dont le R_{wp} est plus grand que le R_{wp} de la solution précédente. Le fait qu'un point puisse être accepté même s'il donne une valeur de R_{wp} plus grande que la valeur précédente permet à l'algorithme de "sauter" les minima locaux et de trouver le minimum global dans l'hyperespace des paramètres. Après localisation de ce minimum global, la solution correspondante est adoptée comme modèle structural, qui reste souvent à compléter et à affiner.

Les différentes étapes correspondant à un cycle dans une méthode d'optimisation globale sont résumées dans la Figure 19.

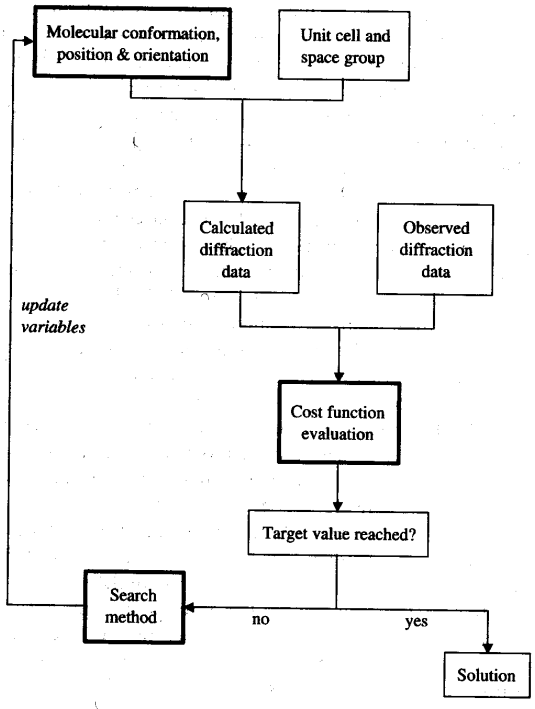


Figure 19 - Résumé des étapes correspondant à un cycle dans une méthode d'optimisation globale (d'après Shankland et David, 2002)

La recherche d'une solution structurale par recuit simulé a été effectuée à partir des logiciels Fullprof[66] et FOX[67].

d. Mise en œuvre expérimentale

i. Analyses thermogravimétriques (Coll. Ph. Odier)

Les données ATG permettant de quantifier le nombre de molécules d'indigo (ou de molécules d'eau) présentes dans la zéolithe ont été enregistrées au CRETA à Grenoble (Coll. Ph. Odier). L'appareil utilisé est un thermoanalyseur SETARAM TAG 24. L'échantillon (~10-20mg) est introduit dans une coupelle en alumine. L'analyse se déroule généralement sous flux d'argon.

ii. Diffraction des rayons X sur monocristal (Coll. P. Bordet)

La collecte sur monocristal a été effectuée à l'Institut Néel sur un diffractomètre de type KappaCCD (Bruker-Nonius) équipé d'une caméra ApexII, à la longueur d'onde de l'argent (0,5608 Å) sélectionnée par un monochromateur de graphite. Il se compose d'une source de rayons X, d'un goniomètre à quatre cercles et d'un détecteur bidimensionnel (caméra CCD) (Figure 20). Le goniomètre permet d'orienter le cristal autour d'un point fixe placé sur le trajet du faisceau direct à l'aide de trois rotations autour de trois axes concourants et non co-planaires, notés ω (axe vertical), ϕ (axe de la tête goniométrique supportant l'échantillon) et κ (à 45° de ce dernier). Un quatrième mouvement (θ, vertical coaxial à ω) assure le déplacement du détecteur, qui peut également se mouvoir sur un rail de façon à modifier sa distance au centre du goniomètre où est positionné l'échantillon. Le monocristal à étudier est collé sur une tige de verre, placée sur une tête goniométrique.

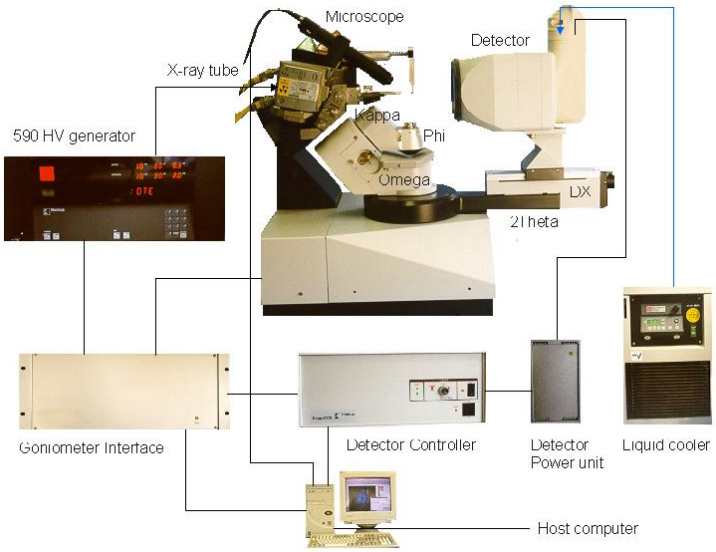


Figure 20 - Diffractomètre 4-cercles (Institut Néel)

iii. Diffraction des rayons X sur poudre (diffractomètres de laboratoire)

Deux diffractomètres Bruker D5000 ont été utilisés à l'Institut Néel. Le premier fonctionne avec un montage en transmission. Il est muni d'un monochromateur avant au Germanium Ge(111) qui permet de sélectionner la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($K_{\alpha 1}$=1,5406Å). Le détecteur utilisé est un détecteur linéaire à gaz Inel avec un angle d'ouverture de 12°. L'échantillon est déposé sur un morceau de scotch durant l'enregistrement du diagramme. Le second diffractomètre fonctionne en mode réflexion, suivant la géométrie Bragg-Brentano, à la longueur d'onde du cobalt ($K_{\alpha 1}$=1,7889Å). Il est équipé d'un monochromateur arrière en graphite. L'échantillon est déposé dans ce cas sur un porte-échantillon plan en plastique.

iv. Diffraction des rayons X sur poudre (Grands Instruments)

<u>Synchrotron vs. laboratoire</u>

Les zéolithes et les complexes indigo@zéolithe ont, dans un premier temps, été systématiquement étudiés par DRX sur les diffractomètres du laboratoire. Les échantillons sélectionnés pour réaliser une étude structurale plus fine ont ensuite été mesurés sur la ligne de lumière BM02-D2AM à l'ESRF, afin de travailler sur des diagrammes de meilleure résolution. Les échantillons sont introduits dans des capillaires, ce qui permet de travailler en transmission, selon une géométrie de Debye-Scherrer. On obtient ainsi des données quantitatives. Un autre avantage de l'utilisation du rayonnement synchrotron est en rapport avec la possibilité de suivre in situ un phénomène physique. Dans notre cas, les études in situ en fonction de la température ont été réalisés sur les lignes de lumière BM25a-SPLINE et BM02-D2AM, afin de pouvoir suivre les évolutions des phases en présence sur des temps relativement courts, lors de la formation du complexe indigo@MFI.

La ligne de lumière BM02-D2AM[68] à l'ESRF (Coll. JF Bérar, N. Boudet)

Cette ligne de lumière est placée à la sortie d'un aimant de courbure. Un monochromateur constitué de deux cristaux de Si (111) est situé entre deux miroirs courbes (cristaux de silicium recouverts d'une fine couche de platine). La Figure 21a illustre l'influence des composants optiques sur la géométrie du faisceau incident. Dans le monochromateur, le premier monocristal est utilisé pour sélectionner l'énergie en modifiant l'angle d'incidence du faisceau blanc à sa surface, tandis que le second permet de renvoyer le faisceau diffracté vers le centre du goniomètre. La focalisation du faisceau au niveau de l'échantillon, dans le plan horizontal, est obtenue en modifiant la courbure de ce deuxième cristal. Les deux miroirs courbes sont utilisés comme filtres passe-bas en énergie pour supprimer les harmoniques du monochromateur, mais permettent également de collimater le faisceau. Le premier miroir permet de réduire la taille du faisceau incident sur le monochromateur (et donc de réduire sa divergence) sans diminuer son flux. Le deuxième miroir permet de focaliser le faisceau au niveau de l'échantillon dans le plan vertical. A l'extrémité de la ligne se trouve un goniomètre 7 cercles (Figure 21b) et une caméra petits angles pour la diffusion centrale. Un système de fentes horizontales et verticales, situé à l'entrée du goniomètre 7-cercles, permet à la fois de réduire la taille du faisceau sur l'échantillon et de supprimer la diffusion des rayons X. L'optique de la ligne donne accès à une énergie comprise entre 5 et 25keV.

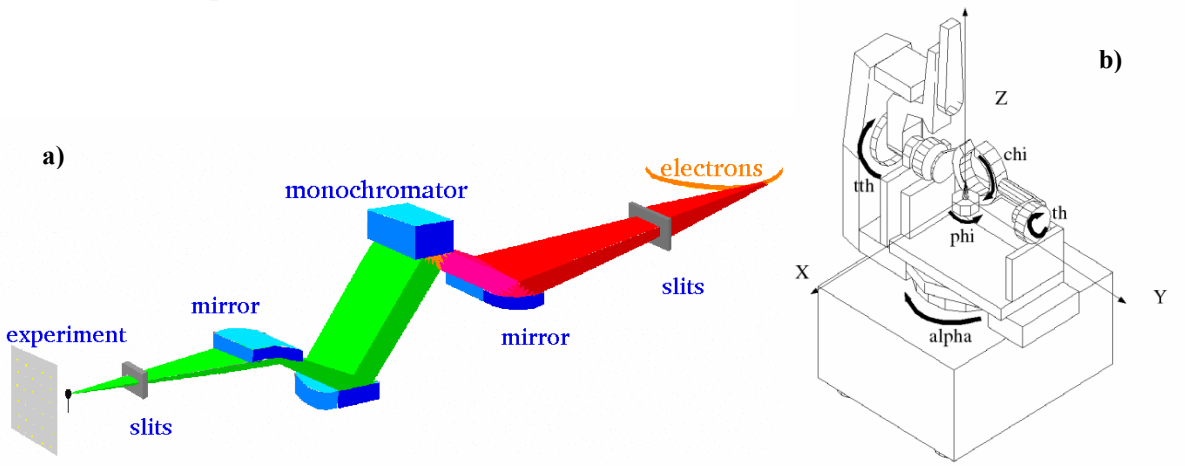


Figure 21 - a) Effets des composants optiques sur la géométrie du faisceau - b) Goniomètre 7 cercles

Diagrammes de diffraction linéaires (BM02)

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés à l'aide d'un détecteur (photomultiplicateur avec un cristal scintillateur en iodure de sodium (NaI)) placé sur le bras 2θ (géométrie de Debye-Scherrer en transmission). Les échantillons sont placés dans des capillaires de 1 mm de diamètre, montés sur une tête goniométrique. L'énergie choisie pour l'enregistrement des diagrammes est généralement de 16 KeV.

Suivi in situ en température sur la ligne BM02 et traitement des images 2D

Nous avons utilisé une cellule spécialement conçue pour l'étude in situ par diffraction des rayons X d'un échantillon sous forme de poudre introduit dans un capillaire (à travers lequel il est possible de faire passer un fluide). Ce montage a été développé par Palancher et al.[69] sur la ligne BM02, afin de suivre l'évolution de la zéolithe X lors de l'absorption de molécules d'eau ou de para-xylène. La cellule est constitué d'un support métallique sur lequel est inséré le capillaire, et que l'on peut monter sur une tête goniométrique (Figure 22b). Cette

tête goniométrique est elle-même placée sur un support adapté à l'ensemble du montage, et qui permet une oscillation à une vitesse ajustable du capillaire.

L'élément chauffant est un four cylindrique creux en nickel développé sous la direction technologique de l'IFP par Palancher et al. Ce four est constitué de deux parties complémentaires : un cylindre isolant en PolyBenzImidazole (PBI), et le four en tant que tel. Une lumière dans la partie métallique du four, parallèle au capillaire, permet l'insertion et le retrait de ce dernier lorsque l'une des parties isolante est relevée. La montée en température est assurée par le bobinage du fil métallique sur la paroi extérieure du four (de 25°C à 270°C). Un thermocouple soudé à sa surface permet de contrôler la température. Des fenêtres de 10mm de largeur permettent le passage des faisceaux incident (dans la partie isolante) et diffracté (dans la partie métallique). Le faisceau transmis peut être analysé sur une plage angulaire de 131° (2θ). Ce montage permet d'obtenir une température homogène et contrôlée sur la majeure partie du capillaire.

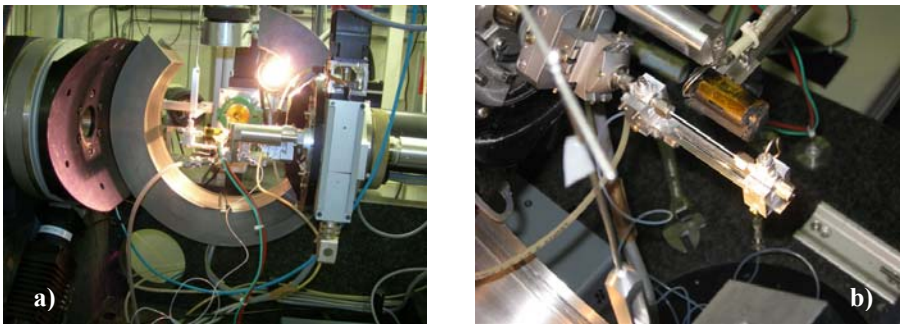


Figure 22 – a) Diffractomètre 7 cercles (BM02) - b) Vue du capillaire et du four

Afin de suivre l'évolution des phases en fonction de la température, les données ont été collectées au moyen d'une caméra CCD située à 630mm de l'échantillon avec un angle de 12° (2θ). L'utilisation d'un détecteur 2D nous a permis de collecter de façon rapide les données de diffraction pendant le processus de formation du complexe à haute température. Il est également possible d'obtenir des informations sur la microstructure, la texture et la taille de grain du matériau par analyse de la distribution de l'intensité le long des anneaux de diffraction.

Les images 2D ont été traitées et linéarisées à l'aide du logiciel Xplot2D développé par Manuel Sanchez Del Rio (ESRF)[70].

La ligne de lumière BM25a-SPLINE[71] à l'ESRF (Coll. G. Castro)

Une série d'analyse en fonction de la température a également été réalisée sur la ligne de lumière BM25a (Figure 23). Les données ont été collectées à l'aide d'un détecteur ponctuel. Le chauffage de l'échantillon (introduit dans un capillaire) a été effectué à partir d'une soufflette conçue à l'Inst. Néel.

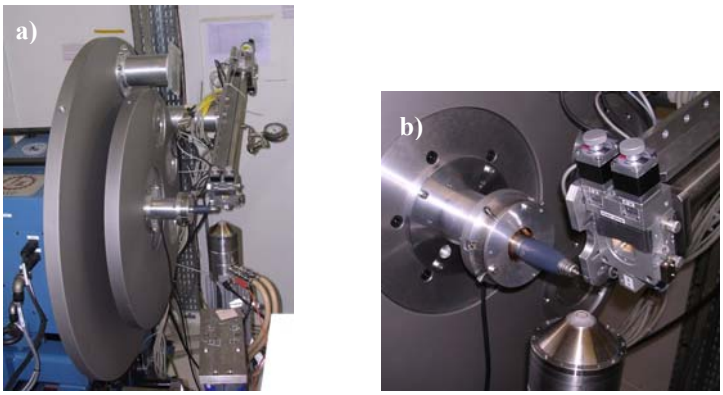


Figure 23 - a) Diffractomètre BM25a - b) Vue sur le capillaire et la souflette

v. Diffraction des neutrons sur poudre (Coll. JL. Soubeyroux)

Les analyses par diffraction des neutrons ont été réalisées sur le diffractomètre D1B[72] de l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble, configuré pour des mesures en transmission (géométrie Debye-Scherrer) (Figure 24). L'installation est équipée d'un multidétecteur PSD (Position Sensitive Detector) qui convient aux expériences de diffraction nécessitant un haut flux de neutrons (de l'ordre de $6{,}5*10^6$ neutrons.$cm^{-2}.s^{-1}$). Deux longueurs d'onde peuvent être utilisées : λ=2,52Å et λ=1,28Å. Le multidétecteur à localisation spatiale courbe est composé de 400 cellules et permet l'enregistrement du diagramme de diffraction sur un domaine angulaire de 80° en 2θ (avec un pas de 0,2° en 2θ).

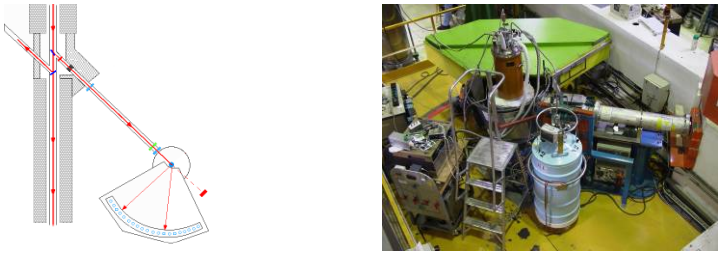


Figure 24 - Ligne D1B à l'ILL

6. Caractérisation dynamique : diffusion quasi-élastique des neutrons

La « structure dynamique » du complexe indigo@silicalite a été appréhendée par diffusion quasi-élastique des neutrons. Les aspects théoriques de l'étude sont présentés dans cette partie.

a. Diffusion des neutrons

Les neutrons interagissent avec la matière via les noyaux atomiques et les moments magnétiques présents. L'intensité d'un flux de neutrons diffusés par N noyaux est proportionnelle à la section efficace double différentielle $\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}$. Cette section efficace représente la probabilité pour qu'un neutron incident d'énergie ħω soit diffusé dans un angle solide dΩ avec une énergie comprise entre ħω et ħω+d(ħω) (Figure 25).

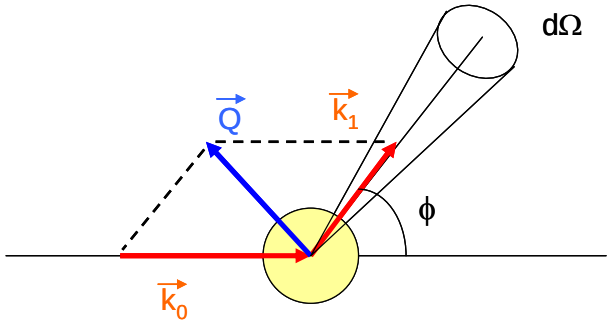


Figure 25 - diffusion d'un flux de neutrons par un noyau

Les neutrons diffusés sont caractérisés par :

- un transfert de moment : $\vec{Q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$
- un transfert d'énergie : $\hbar\omega = E_1 - E_0 = \frac{\hbar^2}{2m_n}(k_1^2 - k_0^2)$

Dans le cas de la diffusion élastique, le transfert d'énergie ħω est nul, et le transfert de moment s'écrit : $Q = 4\pi \frac{\sin\phi/2}{\lambda}$, avec $\lambda = \frac{2\pi}{k_0}$.

La section efficace double différentielle est exprimée à partir de la loi de diffusion générale $S(\vec{Q},\omega)$, et peut se décomposer en une partie cohérente et une partie incohérente :

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = N\frac{k_1}{k_0}S(\vec{Q},\omega) = N\frac{k_1}{k_0}\left[b_{coh}^2 S_{coh}(\vec{Q},\omega) + b_{inc}^2 S_{inc}(\vec{Q},\omega)\right]$$

iii. Sections efficaces et longueurs de diffusion

b_{coh} et b_{inc} sont les longueurs de diffusion cohérente et incohérente et dépendent de l'état de spin du noyau et de l'incohérence de ses isotopes. Les sections efficaces de diffusion cohérente et incohérente sont définies par :

$$\sigma_{coh} = 4\pi b_{coh}^2 = 4\pi < b >^2$$

$$\sigma_{inc} = 4\pi b_{inc}^2 = 4\pi(< b^2 > - < b >^2)$$

avec $< b >$ et $< b^2 >$ les moyennes des longueurs de diffusion et de leurs carrés

Une représentation relative des sections efficaces incohérente et cohérente pour quelques éléments chimiques est donnée Figure 26. L'hydrogène a une section efficace incohérente très élevée. Les protons individuels ou molécules hydrogénées se prêteront donc bien aux études réalisées par diffusion incohérente des neutrons.

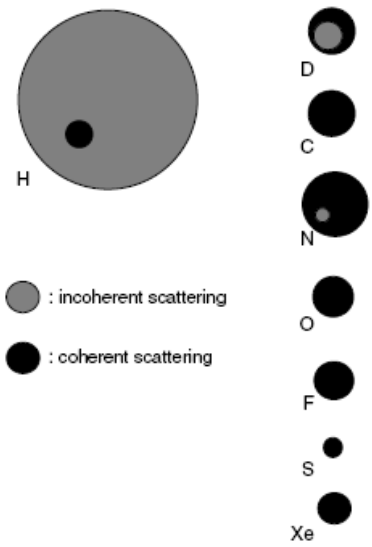


Figure 26 - Sections efficaces de diffusion pour quelques éléments et isotopes (d'après Jobic[73])

iv. Loi de diffusion générale et fonction intermédiaire

La loi de diffusion S($\vec{Q}$,ω) est obtenue à partir de la transformée de Fourier spatiale et temporelle de la fonction de corrélation de Van Hove G($\vec{r}$,t), et peut également s'écrire en fonction de la loi de diffusion intermédiaire I($\vec{Q}$,t).

$$S(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi}\int \exp(-i\omega t)\int \exp(i\vec{Q}.\vec{r})G(\vec{r},t)d\vec{r}dt = \frac{1}{2\pi}\int \exp(-i\omega t)\times I(\vec{Q},t)dt$$

$$\text{avec } I(\vec{Q},t) = \int \exp(i\vec{Q}.\vec{r})G(\vec{r},t)d\vec{r}$$

La diffusion cohérente traduit la corrélation dans l'espace et le temps de paires d'atomes (corrélation de paires). La diffusion incohérente donne des informations sur le mouvement individuel d'une particule (autocorrélation). Si l'on considère que les noyaux sont identiques, et dans l'hypothèse de la séparation des effets, on peut écrire :

Diffusion cohérente :

$$S_{coh}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi}\int \exp(-i\omega t)\int \exp(i\vec{Q}.\vec{r})G(\vec{r},t)d\vec{r}dt$$

$$\text{et } I_{paires}(\vec{Q},t) = \int \exp(i\vec{Q}.\vec{r})G(\vec{r},t)d\vec{r} = \frac{1}{N}\sum_{m,n}\left\langle e^{i\vec{Q}.(\vec{r}_m(t)-\vec{r}_n(0))}\right\rangle$$

Diffusion incohérente :

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi}\int \exp(-i\omega t)\int \exp(i\vec{Q}.\vec{r})G_s(\vec{r},t)d\vec{r}dt$$

$$\text{et } I_{auto}(\vec{Q},t) = \int \exp(i\vec{Q}.\vec{r})G_s(\vec{r},t)d\vec{r} = \frac{1}{N}\sum_{m}\left\langle e^{i\vec{Q}.(\vec{r}_m(t)-\vec{r}_m(0))}\right\rangle$$

Dans l'expression de la fonction intermédiaire d'autocorrélation, on retrouve bien la corrélation temporelle entre les instants t=0 et t de la particule m avec elle-même. La fonction intermédiaire de corrélation de paire donne en revanche la corrélation dans l'espace et le temps d'une paire de noyaux m et n.

Dans le cas de la diffusion incohérente, la fonction d'autocorrélation $G_s(\vec{r},t)$ représente la probabilité de trouver un atome à la position $\vec{r}$ au temps t si le même atome était à l'origine au temps t=0.

v. Diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons

La diffusion des neutrons est sensible aux différents types de mouvements des noyaux. Ces mouvements sont classés en fonction de l'échelle de temps sur laquelle ils ont lieu (Figure 27, Tableau 9). La diffusion inélastique correspond aux transferts d'énergie élevés liés à l'interaction des neutrons avec les vibrations périodiques du réseau (phonons). Les mouvements associés sont rapides. La diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons correspond à la diffusion liée à des mouvements stochastiques (apériodiques), dans les régions de plus faible transfert en énergie. On sépare les mouvements localisés rapides (rotations de molécules ou d'une partie des molécules) des mouvements plus lents de diffusion translationnelle à longue distance.

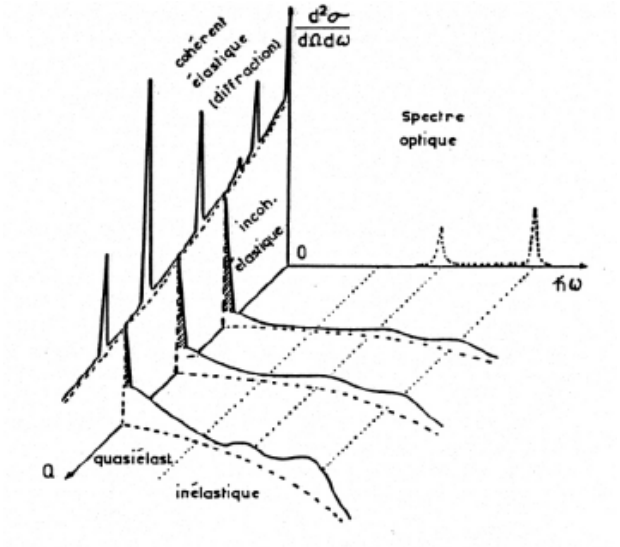


Figure 27 - Schéma de quelques sections spécifiques dans la surface de diffusion. Dans le plan ħω=0, le diagramme de diffraction est représenté avec son fond continu incohérent. Pour ħω≠0, trois spectres, correspondant à trois angles de diffusion différents, montrent les domaines de transfert d'énergie (d'après Anne et al.[74])

Tableau 9 – Ordre de grandeur des transferts d'énergie correspondant aux différents types de mouvements (d'après muller et al.[75])

Région	Mouvements	Transfert d'énergie	Temps caractéristiques	Fréquences caractéristiques
Inélastique	Phonons	4meV - 400meV	$10^{-12} – 10^{-14}$ s	$10^{12} – 10^{14}$ Hz
Quasi-élastique	Mouvements localisés (rotations)	0,1meV – 1meV	$10^{-11} – 10^{-12}$ s	$10^{11} – 10^{12}$ Hz
	Diffusion translationnelle	1μeV – 10μeV	$10^{-9} – 10^{-10}$ s	$10^{9} – 10^{10}$ Hz

On va s'intéresser par la suite à la diffusion de chromophores organiques hydrogénés dans la silicalite. La section efficace incohérente des atomes d'hydrogène étant très supérieure à celle des autres atomes (Figure 26), seules les parties incohérentes de la loi de diffusion et de la fonction intermédiaire seront prises en compte lors de l'étude par diffusion quasi-élastique des neutrons.

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi}\int \exp(-i\omega t)\int \exp(i\vec{Q}.\vec{r})G_s(\vec{r},t)d\vec{r}dt$$
$$I_{inc}(\vec{Q},t) = \int \exp(i\vec{Q}.\vec{r})G_s(\vec{r},t)d\vec{r}$$

$\vec{Q}$ et ω sont les variables résultant de la transformation de Fourier en $\vec{r}$ et t. $\vec{Q}$ correspond à un transfert de moment ou vecteur de diffusion, et ω à un transfert en énergie ou une fréquence angulaire. Les processus diffusionnels lents vont correspondre à de faibles ω.

On trouve sur la Figure 28 une représentation schématique, pour une valeur de Q donnée, de la loi de diffusion S(Q,ω) et de la fonction intermédiaire de diffusion I(Q,t) correspondante, dans le cas d'une diffusion purement élastique (Figure 28 a et e), et d'une diffusion quasi-élastique (Figure 28 c et g). En pratique, chaque instrument possède une résolution limite R(Q,ω) ou R(Q,t) (Figure 28 b et f). Quand le temps caractéristique τ du processus dynamique que l'on souhaite mettre en évidence est plus court que l'inverse de la résolution instrumentale Δω, on observe un élargissement du pic élastique (Figure 28 b et f). Dans le cas inverse, le profil correspond à la résolution instrumentale et une résolution en énergie plus grande sera nécessaire pour approcher des mouvements de diffusion plus lents.

Il est important de noter que la loi de diffusion que l'on mesure S(Q,ω) (Figure 28 c et g) correspond au produit de convolution du signal quasi-élastique avec la fonction de résolution instrumentale. D'après le théorème de la transformée de Fourier d'un produit de convolution :

$$S(Q,\omega) \otimes R(Q,\omega) \overset{T.F.}{\leftrightarrow} I(Q,t).R(Q,t)$$

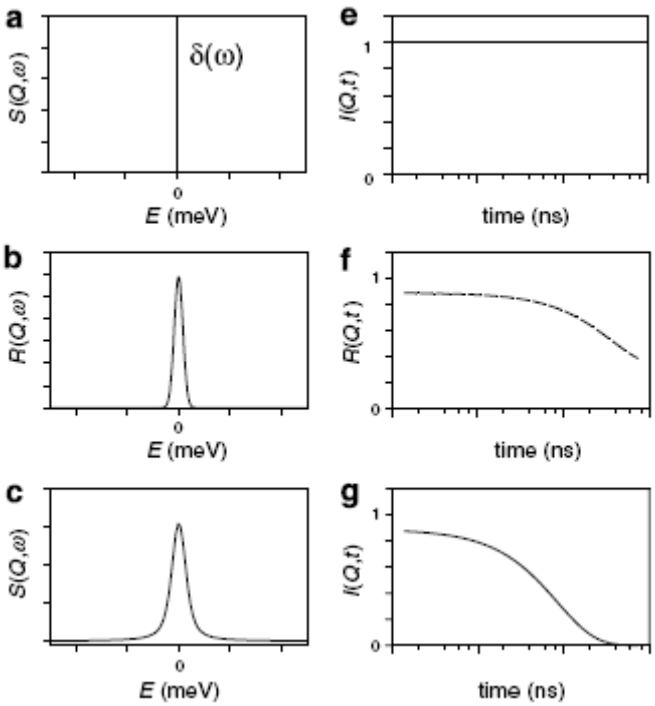


Figure 28 - Représentation, pour une valeur de Q, de la fonction de diffusion S(Q,ω) et de la fonction intermédiaire de diffusion I(Q,t) - a) et e) Diffusion purement élastique - b) et f) Résolution instrumentale - c) et g) Diffusion quasi-élastique (d'après Jobic[73])

vi. Décomposition en mouvements indépendants

Un noyau peut être animé de mouvements de translation, de rotation et de vibrations. Le vecteur décrivant sa position se décompose en trois termes correspondant aux différents types de mouvements :

$$\vec{R} = \vec{r} + \vec{\rho} + \vec{u}$$

$\vec{r}$: vecteur position de l'origine du référentiel
$\vec{\rho}$: vecteur position du noyau par rapport à l'origine du référentiel
$\vec{u}$: déplacements vibrationnels du noyau autour de sa position moyenne

Si l'on suppose qu'il n'y a pas de corrélation entre les mouvements et qu'ils sont dynamiquement indépendants, il est possible de factoriser les fonctions de diffusion intermédiaires.

$$I_{inc}(\vec{Q},t) = I_{inc}^{trans}(\vec{Q},t).I_{inc}^{rot}(\vec{Q},t).I_{inc}^{vib}(\vec{Q},t)$$

La loi de diffusion incohérente totale, obtenue par transformée de Fourier, est le produit de convolution des lois de diffusion correspondant aux mouvements élémentaires.

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = S_{inc}^{trans}(\vec{Q},\omega) \otimes S_{inc}^{rot}(\vec{Q},\omega) \otimes S_{inc}^{vib}(\vec{Q},\omega)$$

<u>Terme vibrationnel</u>

Dans la région quasi-élastique, le terme $I_{inc}^{vib}(\vec{Q},t)$ peut être représenté par un facteur de Debye-Waller.

$$I_{inc}^{vib}(\vec{Q},t) = e^{-Q^2\langle u^2\rangle}$$

avec $\langle u^2 \rangle$: moyenne quadratique de l'amplitude des différentes vibrations

<u>Diffusion translationnelle</u>

Si l'on considère le cas simple d'une diffusion translationnelle continue isotrope, les mouvements d'un atome d'hydrogène (ou d'une molécule hydrogénée) peuvent être décrits par la loi de diffusion (2e loi de Fick). La fonction d'autocorrélation $G_s(\vec{r},t)$ est solution de cette équation et représente la probabilité de trouver un atome (ou une molécule) à la position $\vec{r}$ au temps t.

$$\frac{\partial G_s(\vec{r},t)}{\partial t} = D_s \nabla^2 G_s(\vec{r},t)$$

Dans un premier temps, on obtient la fonction intermédiaire d'autocorrélation $I_{auto}(\vec{Q},t)$ par transformée de Fourier spatiale de $G_s(\vec{r},t)$. La loi de diffusion $S_{inc}(\vec{Q},\omega)$ est obtenue après transformation de Fourier temporelle de $I_{auto}(\vec{Q},t)$.

$$I_{auto}(\vec{Q},t) = e^{(-D_s Q^2 t)}$$

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{\pi}\frac{D_s Q^2}{\omega^2 + (D_s Q^2)^2}$$

La loi de diffusion est une lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est $\Gamma = 2D_s Q^2$. Cette expression est valable pour de faibles valeurs de Q. Dans ce modèle, la composante quasi-élastique s'élargit avec Q, mais son intensité reste constante (Figure 29).

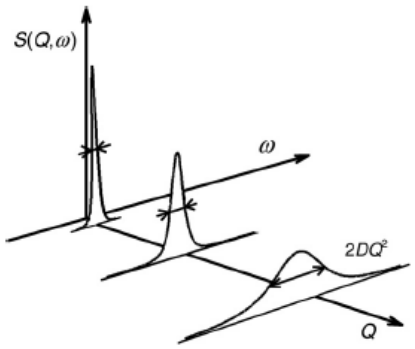


Figure 29 - Représentation schématique de la fonction de diffusion pour une diffusion translationnelle continue

Au lieu d'une diffusion continue, on peut envisager une diffusion par sauts instantanés d'un site à l'autre. La loi de diffusion s'écrit alors de la façon suivante :

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{\pi}\frac{f(\vec{Q})}{f^2(\vec{Q}) + \omega^2}$$

$f(\vec{Q})$ dépend du temps de résidence sur un site et des distances entre sites. La largeur à mi-hauteur de la lorentzienne est $\Gamma = 2f(\vec{Q})$, et l'on peut montrer que pour les faibles Q, $\Gamma \to 2D_s Q^2$.

<u>Mouvements localisés</u>

Dans le cas de mouvements de rotations entre N sites équidistants[76], la loi de diffusion peut s'écrire, d'une façon générale, comme la somme pondérée d'une fonction de Dirac et d'un certain nombre de lorentziennes.

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = A_0(\vec{Q}).\delta(\omega) + \sum_{i=1}^{N-1} A_i(\vec{Q})\frac{1}{\pi}\frac{\tau_i}{1+(\omega\tau_i)^2}, \text{ avec } \tau_i = \tau_1 \frac{\sin^2(\pi/N)}{\sin^2(i\pi/N)}$$

La présence de la fonction de Dirac est due au fait que la fonction d'autocorrélation $G_s(\vec{r},t)$ tend vers une limite finie lorsque $t \to \infty$, à partir du moment où le mouvement de chaque noyau individuel est restreint à l'intérieur d'un volume fini. C'est le cas de la rotation d'une molécule dont le centre de gravité reste fixe. La fonction d'autocorrélation peut alors être considérée comme la somme d'une partie stationnaire et d'une partie dépendante du temps. La transformée de Fourier du terme stationnaire est une fonction de Dirac.

La partie purement élastique est pondérée par le terme $A_0(\vec{Q})$, appelé facteur de structure incohérent élastique (EISF). Il donne la « géométrie » du mouvement, indépendamment de la dynamique. La partie quasi-élastique est composée d'une somme de lorentziennes pondérées par les termes $A_i(\vec{Q})$. La somme de tous les $A_i(\vec{Q})$ (i=0..n) est égale à 1. τ_1 est le temps de résidence des particules sur un site entre deux sauts, et $1/\tau_i$ représente la demi-largeur à mi-hauteur de la ième lorentzienne.

Il existe différents modèles décrivant les mouvements localisés, comme la rotation continue sur une sphère[77], la diffusion à l'intérieur d'une sphère[78], la rotation uniaxiale continue ou discrète sur un cercle[79], et la diffusion uniaxiale sur N sites équidistants[76].

b. Spectromètres utilisés

Les spectromètres communément utilisés en diffusion quasi-élastique des neutrons sont les spectromètres à temps de vol (TOF) et les spectromètres à diffusion en retour (BS). En fonction de la résolution de l'instrument, un élargissement est observé pour des temps de diffusion compris entre 10^{-8}s et 10^{-12}s. La résolution en énergie sur un spectromètre TOF est comprise entre 10 et 150µeV, contre 1µeV pour un spectromètre en retour. L'utilisation d'un spectromètre à écho de spin (NSE) permet, suivant le montage, d'étendre le domaine en énergie sondé, notamment dans le cas de phénomènes lents (Figure 30). Cela est lié au découplage entre la résolution en énergie et la monochromaticité du faisceau incident, ce qui n'est pas le cas pour les spectromètres à temps de vol ou à diffusion en retour.

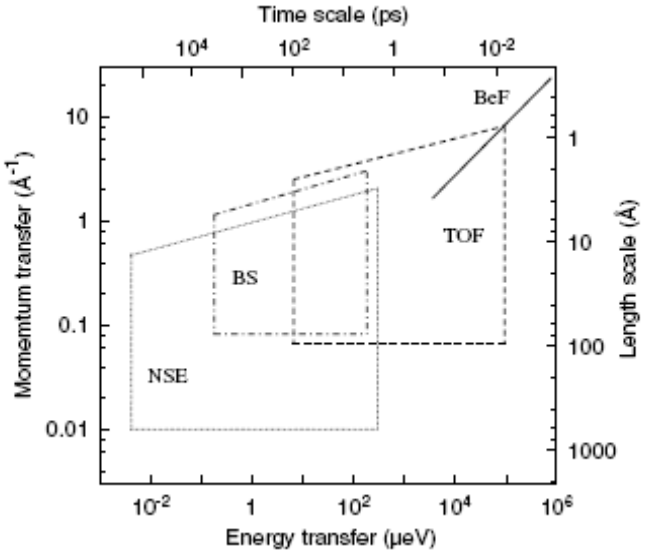


Figure 30 – Comparaison des domaines en énergie et en Q accessibles pour différents spectromètres (ILL) (d'après Jobic[73])

Les expériences de diffusion quasi-élastique des neutrons ont été effectuées à l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble et au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay. Le temps de faisceau a été obtenu dans chaque cas suite à l'acceptation d'une proposition d'expérience.

i. Spectromètre en retour IN16 (ILL)

Le spectromètre en retour IN16[80] est placé sur le guide de neutrons froids H53 de l'ILL (Correspondants : Lambert Van Eijck et Bernhard Frick). Cet instrument est adapté à la

mesure de faibles transferts d'énergie (de l'ordre du µeV). Le schéma expérimental est donné Figure 31.

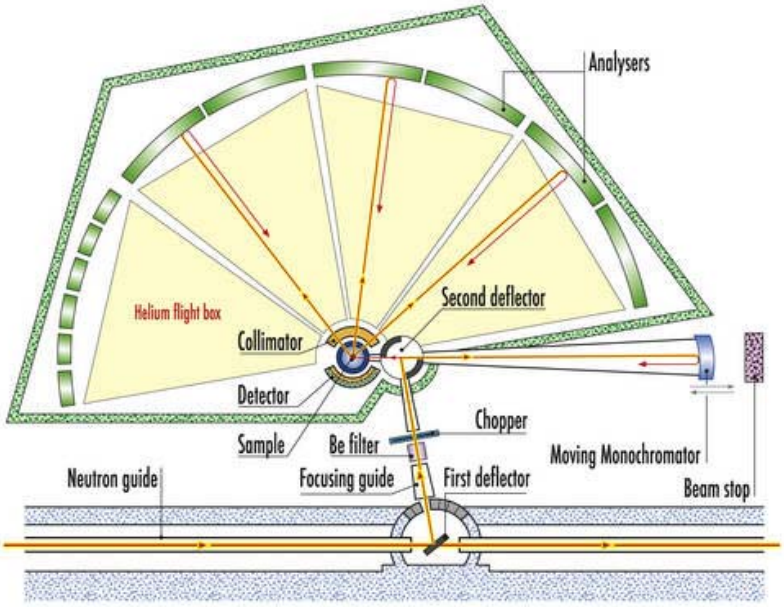


Figure 31 - Spectromètre IN16 à l'ILL

Deux monochromateurs en graphite, orientés selon la direction (002), permettent de sélectionner un faisceau de neutrons quasi-monochromatiques. Ce faisceau est ensuite dirigé vers un monochromateur courbe en silicium orienté (111), et animé d'un mouvement alternatif, permettant une sélection très précise, par effet Doppler, de l'énergie des neutrons.

Les neutrons diffusés par l'échantillon sont analysés par des monocristaux de silicium orientés dans la direction (111). Les neutrons vérifiant exactement la condition de diffraction en retour sont diffusés vers un multidétecteur formé de 20 compteurs individuels.

Lors de l'expérience, une fenêtre en énergie comprise entre -15µeV et 15µeV a été sondée, pour des valeurs de Q comprises entre 0,1 et 3,6 $Å^{-1}$ (λ=6,5 Å). Par cette technique, on mesure la loi de diffusion $S(Q,\omega)$ convoluée à la fonction de résolution expérimentale en fonction de l'énergie. L'échantillon sous forme de poudre a été placé dans un porte-échantillon rectangulaire en aluminium (Figure 32), et orienté à 135° par rapport au faisceau incident.

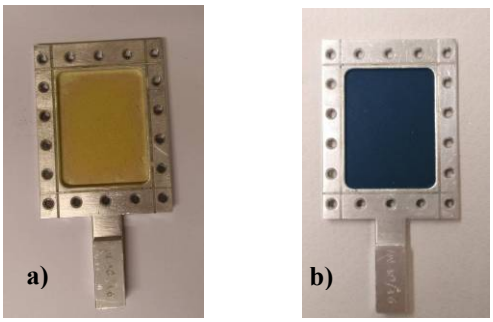


Figure 32 - Porte échantillon avant fermeture - a) Complexe DmpNa@silicalite - b) Complexe Indigo@silicalite

ii. Spectromètre à écho de spin MUSES (LLB)

La méthode par écho de spin est basée sur le changement de polarisation d'un faisceau de neutrons après interaction avec un échantillon. Dans un champ magnétique B (appliqué sur une longueur *l*), le spin d'un neutron réalise un mouvement de précession dans la direction perpendiculaire. L'angle de précession est donné par la relation : $\varphi = \frac{\gamma Bl}{v}$ où γ est le rapport gyromagnétique, et *v* la vitesse du neutron.

Un spectromètre à écho de spin est constitué de deux bras de même longueur dans lesquels règne un champ magnétique de même amplitude (Figure 33a). L'échantillon est placé entre les deux. Près de l'échantillon est placé un inverseur de champ, qui inverse le sens de rotation du spin des neutrons de 180° : φ devient – φ (Figure 33b).

Le signal mesuré (p) pour un neutron correspond à la projection de l'orientation finale du spin selon l'axe de polarisation initiale p = cos(δΩ) (Figure 33c). Dans le cas d'une diffusion élastique, on retrouve la polarisation d'origine en sortie, et l'angle de précession final est nul (p = 1). Dans le cas d'une diffusion quasi-élastique, p <1, et l'angle de précession final peut s'exprimer en fonction du transfert en énergie ω.

$$\delta\Omega = \omega t \quad \text{et} \quad t = \frac{\hbar \gamma Bl}{mv^3}$$ avec t : temps de l'écho de spin (ou temps de Fourier)

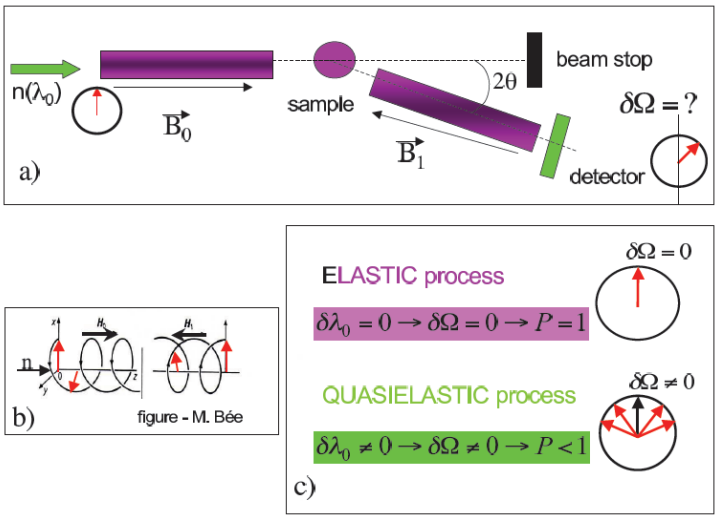


Figure 33 – a) Schéma général d'un spectromètre à écho de spin - b) Précession du spin d'un neutron dans deux champs magnétiques d'égales amplitudes mais de directions opposées – c) Différence entre une diffusion élastique et quasi-élastique (d'après Malikova et al.[81])

Pour un faisceau de neutrons polarisés et non plus simplement un seul neutron, le signal mesuré P correspond à la moyenne obtenue sur l'ensemble des neutrons.

$$P = \langle \cos(\delta\Omega) \rangle = \int S(Q,\omega)\cos(\omega t)d\omega = I(Q,t)$$

La méthode par écho de spin permet ainsi une mesure directe de la fonction intermédiaire I(Q,t). Les données ne sont pas collectées en fonction d'un transfert en énergie mais en fonction du temps.

Les expériences par écho de spin ont été effectuées au LLB sur le spectromètre MUSES[82] (Correspondant : Nathalie Malikova). Le schéma de principe du spectromètre est présenté Figure 34. Pour une longueur d'onde de 5 Å, les temps mesurés étaient compris entre 0,1 et 100ps, pour un transfert de moment variant de 0,1 à 2 $Å^{-1}$.

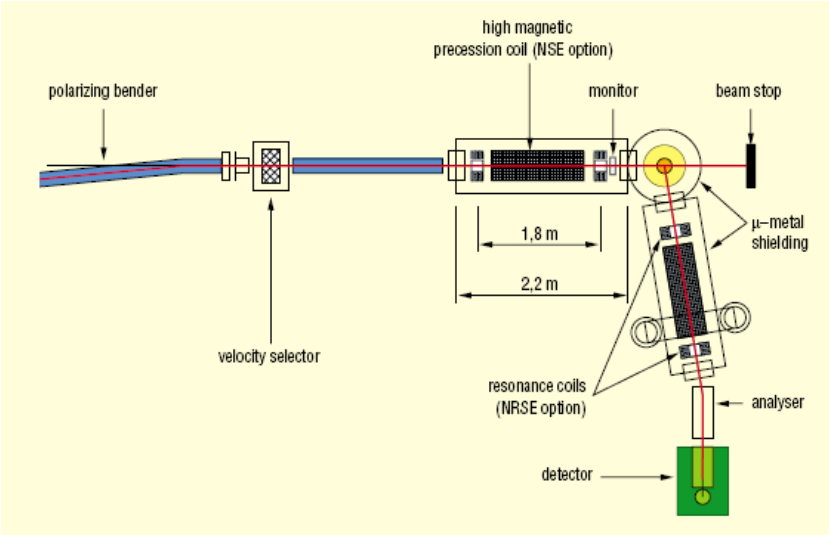


Figure 34 - Spectromètre à écho de spin MUSES (LLB)

[1] Sanchez C., Ribot F.. *New J. of Chemistry.* 18, 1007 (1994).
[2] Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M. *J. Materials Chem*. 15, 3559. (2005)
[3] Sanchez C., Lebeau B., Chaput F., Boilot JP. *Advanced Materials.* 15,1969 (2003)
[4] Sanchez C. In Novel Porous Materials for emerging applications, Singapore (2005)
[5] Gomez-Romero P., Sanchez C. Hybrid materials. Functional properties.From Maya Blue to 21st century materials. *New Journal of Chemistry*. 29, 57-58 (2005)
[6] Ibarra I. A., Loera S., Laguna H., Lima E., Lara V. Irreversible Adsorption of an Aztec Dye on Fractal Surfaces. *Chem. Mater*. 17, 5763-5769 (2005)
[7] Wöhrle D., Sobbi A., Franke O., Schulz-Ekloff G. *Zeolites* 15, 540 (1995)
[8] Pauchard M., Devaux A., Calzaferri G.. *Chem. Eur. J*. 6 3456 (2000)
[9] Garcia H., Garcia S., Perez-Prieto J., Scaiano JC. *J. Phys. Chem.* 100 18158 (1996)
[10] Calzaferri G., Huber S., Maas H., Minkowski C. Host–Guest Antenna Materials. *Angew. Chem. Int. Ed*. 42, 3732 –3758 (2003)
[11] Brühwiler D., Calzaferri G. *Micropor. Mesopor. Mater*. 72, 1–23 (2004)
[12] Brühwiler D., Calzaferri G. *C. R. Chimie*. 8, 391 (2005)
[13] Scaiano JC., Garcia H. *Acc. Chem. Res*. 32, 783 (1999)
[14] Hölderich W., Lauth G., Wagenblast G., Albert B., Lamm G., Reichelt H., Grund C., Gruettner-Merten S. German Patent DE4207745 (1992)
[15] Caro J., Marlow F., Wübbenhorst M.. *Adv. Mater*. 6, 413 (1994)
[16] Marlow F., Caro J., Werner L., Kornatowsky J., Dahne S. *J. Phys. Chem*. 97, 11286 (1993)
[17] Hoffmann K., Marlow F., Caro J, *Zeolites* 16, 281 (1996)
[18] Klap GJ., van Klooster SM., Wübbenhorst M., Jansen JC., van Bekkum H., van Turnhout J. *Journal of Physical Chemistry*. B102, 9518 (1998)
[19] Lebeau B., Sanchez C., Brasselet S. *J. Zyss. Chem. Mater*. 9, 1012 (1997)
[20] Hoffmann K., Marlow F., Caro J. *Adv. Mat*. 9(7), 567 (1998)
[21] Rottman C., Grader G., De Hazan Y., Melchior S., Avnir D. *J. Am. Chem. Soc*. 121, 8533 (1999)
[22] Del Neroa J., Galembeck A., Bezerra Costa Silva S., Pereira da Siva JA. Dye Incorporation in Polyphosphate Gels:Synthesis and Theoretical Calculations. Vol. 6, No. 3, 335
[23] Lakowicz JR. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Academic/Plenum, New York, 1999
[24] Dantas de Morais T., Chaput F., Boilot JP., Lahlil K., Darracq B., Levy Y. *Adv. Mater.* 11, 107 (1999)
[25] Calzaferri G., Pauchard M., Maas H., Huber S., Khatyr A., Schaafsma T. *J. Mater. Chem*. 12 (2002)
[26] Tsotsalas M., Busby M., Gianolio E., Aime S., De Cola L. Functionalized nanocontainers as dual magnetic and optical probes for molecular imaging applications. *Chem. Mater*. 20, 5888-5893 (2008)
[27] Schulz-Ekloff G., Wohrle D., van Duffelc B., Schoonheydt RA. Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties. *Microporous and Mesoporous Materials.* 51, 91–138 (2002)
[28] Braun I., Schulz-Ekloff G., Bockstette M., Wohrle D. *Zeolites.* 19, 128 (1997).
[29] Balkus K.J., in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), Phthalocyanines—Properties and Application, vol. 4, VCH, New York, 1996, p. 287
[30] Schomburg C., Wohrle D., Schulz-Ekloff G., *Zeolites*. 17, 232 (1996)
[31] Braun I., Schomburg C., Bockstette M., Schulz-Ekloff G., Wohrle D., in: M.M.J. Treacy, B.K. Marcus, M.E. Bisher, J.B. Higgins (Eds.), Proceedings of the 12th International Zeolite Conference, vol. III, Materials Research Society, Warrendale, PA, 1999, p. 2233
[32] Wohrle D., Sobbi A., Franke O., Schulz-Ekloff G, *Zeolites.* 15, 540 (1995)
[33] Wark M., Ortlam A., Ganschow M., Schulz-Ekloff G., Wohrle D. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*. 102, 1548 (1998)
[34] Schneider J., Fanter D., Bauer M., Schomburg C., Wohrle D., Schulz-Ekloff G., *Micropor. Mesopor. Mater*. 39, 257 (2000)
[35] Bockstette M., Wohrle D., Braun I., Schulz-Ekloff G. *Micropor. Mesopor. Mater*. 23, 83 (1998)
[36] Ihlein G., Schuth F., Krauß O., Vietze U., Laeri F. *Adv. Mater*. 10, 1117 (1998)
[37] Wojtach K., Laczka M., Cholewa-Kowalska K., Olejniczak Z., Sokolowska J. *J. of Non-Crystalline Solids*. 353, 2099 (2007)
[38] Mazel V., Richardin P., Touboul D., Brunelle A., Walter P., Laprévote O. Chemical Imaging Techniques for the Analysis of Complex Mixtures: New Application to the Characterization of Ritual Matters on African Wooden Statuettes. *Analytica Chimica Acta*. 570, 34 (2006).
[39] Cotte M. et al. Studying skin of an Egyptian mummy by infrared microscopy. *Vibrational Spectroscopy*. 38 (1-2),159-167 (2004)
[40] Richardin P., Bonnassies-Termes S., Doré JC. Characterization by gas chromatography and multivariable analysis of vegetable gums used as binding media in inks. In : MicroAnalysis of Parchments (2002), Ed : René Larsen, Glasgow : Archetype Publication Ltd. p.31-44.

[41] Cotte M. Kinetics of oil saponification by lead salts in ancient preparations of pharmaceutical lead plasters and painting lead mediums. *Talanta*. 70, 1136 (2006)
[42] Sanyova, J. Etude des pigments organiques préparés à partir des racines de rubiacées européennes. Art et Chimie : La Couleur, Paris (1998)
[43] Berthelot M. Introduction à l'étude de la chimie des Anciens et du Moyen-Age, 1889
[44] Van Olphen H. Maya blue: a clay-organic pigment ? *Science*. 154, 645-6 (1966)
[45] Lima E., Bosch P., Loera S., Ibarra IA., Laguna H., Lara V. Non toxic hybrid pigments: sequestration betanidin chhromophores on inorganic matrices. *Appl. Clay Sci*. 42, 478-482 (2009)
[46] Ibarra IA., Loera S., Laguna H., Lima E., Lara V. Irreversible Adsorption of an Aztec Dye on Fractal Surfaces. *Chemical. Materials*. 17, 5763-5769 (2005)
[47] Marangoni R., Taviot-Guého C., Illaik A., Wypych F., Leroux F. Organic inorganic dye filler for polymer: Blue-coloured layered double hydroxides into polystyrene. *Journal of Colloid and Interface Science* (2008)
[48] Zhang X., Jin Z., Li Y., Li S., Lu G. Photosensitized reduction of water to hydrogen using novel Maya blue-like organic-inorganic hybrid material. *Journal of Colloîd and Interface Science*. 333, 285-293 (2008)
[49] Sanchez Del Rio, M. et al. Synthesis and acid resistance of Maya Blue. *Archaeometry*. 48, 115–130 (2006)
[50] Manciu FS., Reza L., Polette LA, B. Torres and R. R. Chianelli. Raman and infrared studies of synthetic Maya pigments as a function of heating time and dye concentration. *J. Raman Spectrosc*. 39, 1257-1261 (2008)
[51] International Zeolite Association : www.iza-online.org
[52] Flanigen EM., Bennett JM., Grose RW., Cohen JP., Patton RL., Kirchner RM. Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. *Nature*. 271, 512-516 (1978)
[53] Marra GL., Tozzola G., Leofanti G., Padovan M., Petrini G., Genoni F., Venturelli B., Zecchina A., Bordiga S., Ricchiardi G. Orthorhombic and monoclinic silicalites: structure, morphology, vibrational propertiesand crystal defects. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 84. Zeolites and related Microporous Materials: State of the Art 1994.
[54] Sano et al. (2001)
[55] Guth JL., Kessler H., Weg R., in: Proceedings of the Seventh lnternational Zeolite Conference, Elsevier, Amsterdam, 1986, p. 137.
[56] LMTG Toulouse : www.lmtg.obs-mip.fr
[57] Yaws C. L. *Handbook of Chemical Compound Data for Process Safety, Chapter 2 : Vapor pressure* (1997)
[58] Hubbard B., Kuang W., Moser A., Facey G.A., Detellier C. Structural study of Maya Blue: textural, thermal and solid-state multinuclear magnetic resonance characterization of the palygorskite-indigo and sepiolite-indigo adducts. *Clays and Clay minerals*. 51(3), 318-326 (2003)
[59] Gettens R. J. An unsolved problem in ancient pigments. *American Antiquity*. 7 (4), 557-64 (1962)
[60] Kubelka P. *Journal of the Optical Society of America*. 5, 448-457 (1947)
[61] Weidner VR., Hsia JJ. *Journal of the Optical Society of America*. 71, 856-861 (1981)
[62] Calculation of Equilibrium Constants from Multiwavelength Spectroscopic Data - I. Mathematical Considerations. Gampp, H.; Maeder, M.; Meyer, C.J.; Zuberbühler, A.D. Talanta 1985, 32, 95-101.
[63] Calculation of Equilibrium Constants from Multiwavelength Spectroscopic Data - II.Specfit: Two User-Friendly Programs in Basic and Standard Fortran. Gampp, H.; Maeder, M.; Meyer, C.J.; Zuberbühler, A.D. Talanta 1985, 32, 257-264.
[64] Rietveld HM. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Phys*. 2, 65-71 (1969)
[65] Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H. et Teller E. J. *Chem. Phys.*, 21, 1087 (1953)
[66] FULLPROF : http://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html
[67] FOX : http://vincefn.net/Fox/
[68] http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM02
[69] Palancher H. Caractérisation in situ par diffraction anomale de la distribution cationique de zéolithes X bicationiques dans des conditions proches de leur utilisation industrielle. Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble (2004)
[70] http://www.esrf.eu/computing/scientific/xop2.1/intro.html
[71] http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM25
[72] http://www.ill.eu/d1b/
[73] Jobic. H. Investigation of diffusion in molecular sieves by neutron scattering techniques. *Mol Sieves*. 7, 207-233 (2008)
[74] Anne M. Mécanismes de transports ionique et protonique dans les composés de type alumine β et β'. Thèse, Université scientifique et médicale et Institut National Polytechnique, Grenoble (1985)
[75] Muller C. Transition ordre-désordre et conductivité anionique dans les composés $Bi_4(V_{1-x}Me_x)2O_{11-\delta}$, Me=Co, Fe. Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble (1996)
[76] Dianoux AJ., Volino F., Hervet H. Incoherent scattering law for neutron quasi-elastic scattering in liquid crystals. *Molecular Phys*. 30, 1181 (1975)

[77] Sears VF. *Can. J. Phys*. 44, 1299 (1966)
[78] Volino F., Dianoux AJ. *Molecular Phys*. 41, 271 (1980)
[79] Dianoux AJ., Volino F., Hervet H. *Molecular Phys*. 30, 1181 (1975)
[80] http://www.ill.eu/in16/
[81] Malikova N. Dynamique de l'eau et des ions dans des argiles de type montmorillonite par simulation microscopique et diffusion quasi-élastique des neutrons. Thèse, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, Paris (2005)
[82] http://www-llb.cea.fr/spectros/pdf/muses-llb.pdf

Chapitre 2 : insertion de la molécule d'indigo dans une zéolithe MFI

Ce chapitre est dédié à l'insertion de molécules d'indigo dans une zéolithe MFI. Les zéolithes MFI peuvent différer en fonction du taux d'aluminium qu'elles contiennent (voir chapitre 1). Nous allons étudier la formation de complexe indigo@silicalite (zéolithe MFI purement siliceuse) et indigo@ZSM-5 (zéolithe MFI contenant de l'aluminium) de façon séparée.

A. *Liste des complexes indigo@MFI*

Les procédés de synthèse ont été décrits dans le chapitre 1. Les principaux échantillons accompagnés de leurs caractéristiques sont référencés dans le Tableau 10. La signification des sigles SILI-1, SILI-2, SILI-3, MFI-Al-1, MFI-Al-2 et MFI-Al-3 sera donnée dans les paragraphes concernés.

Tableau 10 - Caractéristiques de synthèse des complexes indigo@MFI

Dénomination		Synthèse				Processus thermique	
Nom	Nom labo	Zéolithe	Mise en forme	Conc. indigo	Préparation	Atm.	T (°C)
CO-Si-1	MFI-31	SILI-1	Poudre	0,5	Co-broyage	air	5h190
CO-Si-2	MFI-26	SILI-1	Poudre	1	Co-broyage	air	5h190
CO-Si-3	MFI-32	SILI-1	Poudre	2	Co-broyage	air	5h190
CO-Si-4	MFI-33	SILI-1	Poudre	5	Co-broyage	air	5h190
CO-Si-5	MFI-65	SILI-1	Poudre	10	Co-broyage	air	5h190
CO-Si-6		SILI-1	Poudre	1	Co-broyage	air	5h230
CO-Si-20	MFI-137	SILI-1	Poudre	3	Co-broyage	air	5h230
CO-Si-7		SILI-1	Poudre	5	Co-broyage	air	5h230
CO-Si-8		SILI-1	Poudre	10	Co-broyage	air	5h230
CO-Si-9	MFI-36	SILI-1	Poudre	1	Co-broyage	air	5h300
CO-Si-10	MFI-37	SILI-1	Poudre	5	Co-broyage	air	5h300
CO-Si-11	MFI-38	SILI-1	Poudre	10	Co-broyage	air	5h300
CO-Si-12		SILI-1	Monocristaux	-	Juxtaposition	air	3j250
CO-Si-13	MFI-42	SILI-2	Monocristaux	1	Mélange	air	3j250
CO-Si-14	MFI-43	SILI-2	Monocristaux	5	Mélange	air	3j250
CO-Si-15	MFI-44	SILI-2	Monocristaux	10	Mélange	air	3j250
CO-Si-16		SILI-3	Poudre	1	Co-broyage	air	5h230
CO-Si-21	MFI-139	SILI-3	Poudre	3	Co-broyage	air	5h230
CO-Si-17		SILI-3	Poudre	5	Co-broyage	air	5h230
CO-Si-22	MFI-140	SILI-3	Poudre	9	Co-broyage	air	5h230
CO-Si-18		SILI-3	Poudre	10	Co-broyage	air	5h230
CO-Si-19	MFI-103	SILI-3	Poudre	-	Juxtaposition	vide	18j250
CO-Al-1	MFI-57	MFI-Al-1	Poudre	1	Co-broyage	air	5h230
CO-Al-2		MFI-Al-1	Poudre	3	Co-broyage	air	5h230
CO-Al-3		MFI-Al-1	Poudre	3	Co-broyage	Ar	5h230
CO-Al-4	MFI-120	MFI-Al-2	Poudre	1	Co-broyage	air	5h230
CO-Al-5		MFI-Al-2	Poudre	3	Co-broyage	air	5h230
CO-Al-6		MFI-Al-2	Poudre	3	Co-broyage	Ar	5h230

B. Insertion de l'indigo dans une silicalite

I. Introduction

Cette partie est dédiée à l'insertion de molécules d'indigo dans une zéolithe MFI purement siliceuse : la silicalite. Avant de se pencher de façon approfondie sur le complexe indigo@silicalite, il semble nécessaire de bien connaître les principales caractéristiques des deux composants de base, à savoir la zéolithe MFI (forme silicalite) et l'indigo. Les propriétés propres aux silicalites utilisées dans cette étude vont ainsi être présentées. Les différents états de l'indigo (du cristal à la molécule isolée dans un solvant) seront également caractérisés. Le complexe hybride se formant par diffusion thermique (voir chapitre 1), un suivi en température des deux composés de façon séparée s'avère important pour différencier par la suite les transformations réellement associées à la formation du complexe hybride.

La formation du nouvel hybride indigo@silicalite va être suivie de par l'évolution de la zéolithe et/ou de la molécule colorante. Nous allons nous intéresser à la localisation et la conformation de la molécule d'indigo dans la zéolithe, en combinant caractérisations spectroscopique et structurale.

II. Caractérisation et évolution de la matrice inorganique

1. Silicalites seules

a. Principales caractéristiques et morphologie

iii. Tableau récapitulatif

Les principales caractéristiques des silicalites utilisées sont rassemblées dans le Tableau 11.

Tableau 11 - Principales caractéristiques des zéolithes MFI utilisées

Nom	Nom Synthèse	Provenance	Type synthèse	Al/Si	Etat	Dimensions* (μm^2)	Système cristallin à 25°C
SILI-1	MO38	CRM2	Guth-Kessler	0	poudre	>30	monoclinique
					monocristal	80*30	
SILI-2	GK9	CRM2	Guth-Kessler	0	monocristal	200*60	monoclinique
SILI-3	28014	Zeolyst	-	< 0,004	poudre	>5	monoclinique

* Déterminées après observations MEB

iv. Microscopie optique

Les zéolithes sous forme de monocristaux ont été étudiées par microscopie optique au LADIR et à l'IPREM (Figure 35). Les monocristaux se présentent sous une forme allongée. On peut observer dans chacun des cas sur la Figure 35 une vue de face associée à une vue de côté. Les dimensions varient en fonction des monocristaux considérés (SILI-1 : ~80*30μm^2 ; SILI-2 : ~200*60μm^2, en vue de face). Hormis leur taille, les monocristaux SILI-2 se singularisent par la présence bien visible d'une croix (vue de côté) caractéristique d'un

maclage, ainsi que par la présence de « taches » en plus ou moins grande quantité suivant le monocristal considéré. Cet aspect est repris dans le paragraphe suivant, après étude par microscopie électronique à balayage.

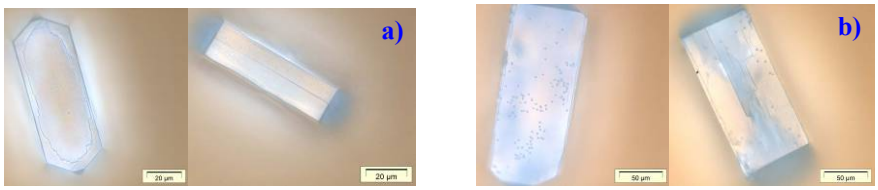


Figure 35 - Microscopie optique sur les monocristaux, vues de face et de côté – a) SILI-1 – b) SILI-2

v. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les monocristaux SILI-1 et SILI-2 ont été observés au MEB, en mode électrons secondaires (Figure 36), après la phase de calcination. Leur taille respective moyenne a ainsi pu être confirmée. On observe en outre sur SILI-1 la présence d'une sur-épaisseur sur la surface (en vue plane), ainsi que de nombreuses failles courant sur les côtés du monocristal. Un dépôt de fines particules (<1µm) semble également présent sur l'ensemble de la surface. Concernant les monocristaux SILI-2, les défauts aperçus au microscope optique se présentent sous la forme d'excroissances sphériques, de taille très homogène (~2µm de diamètre). Une analyse EDX a mis en évidence un rapport Si/O différent de celui obtenu à la surface du monocristal. Ces « billes », présentes également avant le processus de calcination, proviennent très probablement d'une agglomération de matière organique lors du processus de croissance.

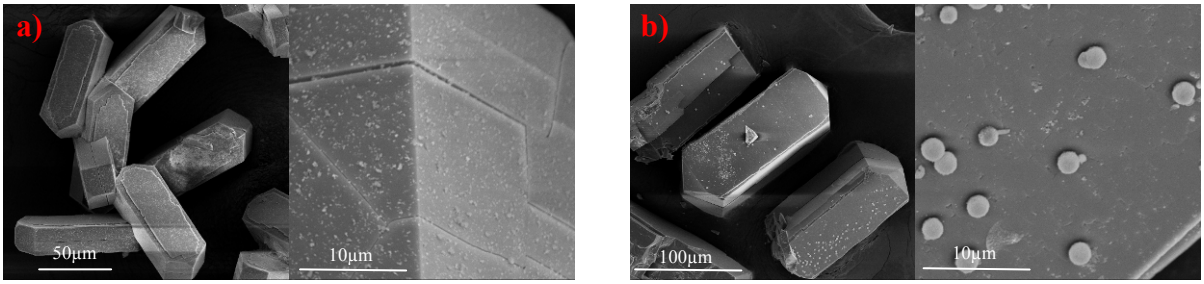


Figure 36 - Microscopie électronique à balayage sur les monocristaux, après calcination - De gauche à droite : SILI-1 et SILI-2

La silicalite SILI-1 a également été obtenue sous forme de poudre après broyage des monocristaux à l'aide d'un micro-broyeur SPECAMIL, afin de pouvoir considérer le même matériau avec une mise en forme différente. Cette zéolithe broyée 60 minutes (Figure 37) présente une certaine hétérogénéité de taille (de quelques centaines de nm à 30µm). Une durée de broyage de 150 minutes permet d'homogénéiser la granularité des poudres.

La silicalite SILI-3 fournie par Zeolyst International, obtenue directement sous forme de poudre par synthèse, se présente sous la forme de particules inférieures à 2µm. On note cependant une certaine hétérogénéité de forme et de dimension, mais de façon moindre que dans le cas des poudres du CRM2 après broyage (Figure 37).

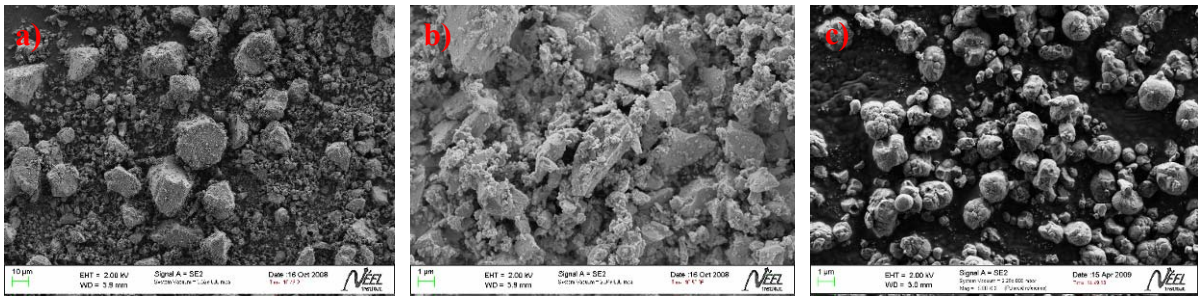


Figure 37 - Microscopie électronique à balayage sur les poudres – a) SILI-1 broyée 60min – b) SILI-1 broyée 150min - c) zéolithe SILI-3

L'échantillon SILI-2 ayant des propriétés similaires à SILI-1, seules les silicalites SILI-1 et SILI-3 sous forme de poudre seront, dans la plupart des cas, caractérisées dans les paragraphes suivants.

b. Vérification de la quantité d'eau

La vérification de la quantité d'eau a été effectuée par analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse calorimétrique différentielle (DSC). Les résultats sont présentés sur la Figure 38.

La silicalite SILI-1 subit une perte de masse totale relativement faible, de l'ordre de 1%. La principale perte de masse survenant pour une température inférieure à 150°C et s'accompagnant de deux phénomènes endothermiques, est attribuée au départ d'eau adsorbée en surface et de molécules d'eau zéolithique[83]. La perte de masse entre 150°C et 200°C, qui correspondrait à un départ d'eau de structure plus fortement liée à la charpente, est très faible (inférieure à 0,2%), et n'est associée à aucun évènement thermodynamique marqué. Une zéolithe hydrophobe est caractérisée par une quasi absence d'éléments chimiques autres que le silicium dans sa structure, associée à une faible teneur en défauts structurels[84]. Au vu des résultats d'ATG et de DSC, ces deux caractéristiques semblent bien être vérifiées dans le cas de la silicalite SILI-1.

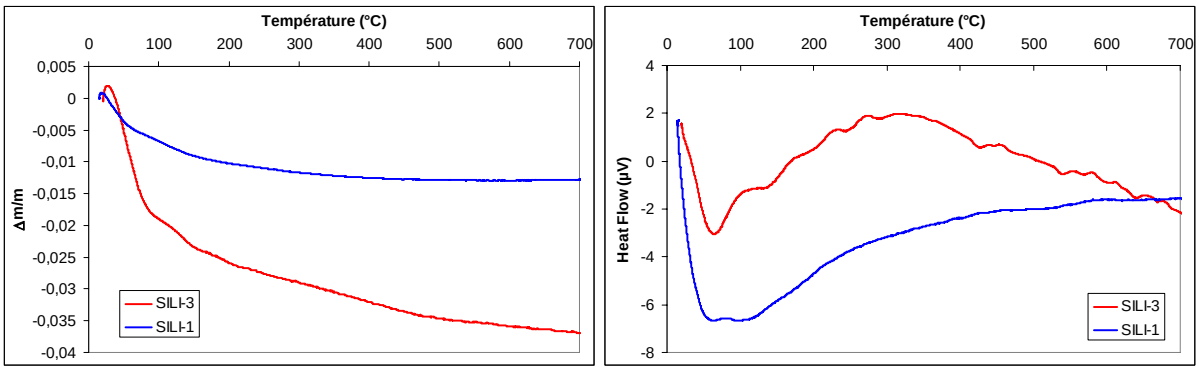


Figure 38 - Analyse thermogravimétrique et calorimétrique différentielle des silicalites SILI-1 et SILI-3

Regardons maintenant la silicalite SILI-3 provenant de Zeolyst. La perte de masse totale de cette zéolithe représente environ 3,75%, ce qui est supérieur à celle relevée pour la zéolithe SILI-1 (1%). De même que précédemment, on observe une première perte de l'ordre de 2,5% entre 25°C et 150°C associée à deux évènements endothermiques correspondant au départ d'eau physisorbée en surface (<100°C) et contenue dans les canaux (entre 100°C et 150°C). Ces observations vont dans le sens d'une quantité d'eau zéolithique supérieure à celle de la zéolithe SILI-1. La silicalite SILI-3 possède également une perte de masse non

négligeable entre 150°C et 500°C (1,25%), attribuée à des molécules d'eau structurales ou des groupements silanols[83]. Ces pertes de masses successives soulignent la probable présence de défauts, responsables d'un processus de déshydratation progressif au-delà de 150°C[98].

c. Caractérisation structurale

i. Mesure des paramètres cristallographiques par DRX sur poudre

Les diagrammes de diffraction des différentes zéolithes ont été enregistrés sur la ligne BM02-D2AM à l'ESRF à température ambiante (voir chapitre 1). Bien que la quantité d'eau soit faible (voir ATG), une déshydratation a été effectuée par chauffage du capillaire ouvert à 230°C pendant 1 heure. Ce dernier a été scellé à chaud, afin d'éviter toute réhydratation de la zéolithe lors du refroidissement.

Afin de connaître la symétrie et les paramètres de maille des différentes silicalites, les diagrammes de diffraction collectés ont été affinés à l'aide du logiciel Fullprof par la méthode de Le Bail (ou Full Pattern Matching) (voir chapitre 1), en s'aidant des valeurs de la littérature[85,86,87]. Les résultats sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 - Principaux résultats d'affinement des silicalites

	SILI-1 deh.	SILI-1 non deh.	SILI-2 deh.	SILI-3 deh.		Van Koningsveld et al.	Artioli et al.
Origine	CRM2	CRM2	CRM2	Zeolyst			
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$		$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	19,9056(1)	19,9127(1)	19,8992(2)	19,9185(3)		19,879(2)	19,8352(2)
b (Å)	20,1313(1)	20,1373(1)	20,1294(2)	20,1406(2)		20,107(2)	20,0903(2)
c (Å)	13,3855(1)	13,3901(1)	13,3820(1)	13,3989(2)		13,369(1)	13,3588(1)
α (°)	90	90	90	90		90	90
β (°)	90,6167(6)	90,6214(5)	90,6472(8)	90,53(1)		90,67(1)	90,892(1)
γ (°)	90	90	90	90		90	90
Volume ($Å^3$)	5363,62(5)	5368,94(5)	5359,94(8)	5375,0(1)		5343	5322,78(6)
Rp (%)	9,92	8,68	6,35	9,96			
Rwp (%)	12,7	11,5	9,31	13,9			
Chi2	10,2	8,0	13,5	10,8			

Les valeurs obtenues dans le cas présent après affinement ont été comparées avec celles de la littérature (Tableau 12). Les structures publiées par Van Koningsveld et al.[85] ont été réalisées à partir de données obtenues par diffraction des rayons X sur des monocristaux. Artioli et al.[87] ont travaillé à partir de données de diffraction des rayons X sur poudre.

Les zéolithes MFI peuvent présenter une symétrie monoclinique ou orthorhombique, en fonction de leur composition chimique, de la température, de la présence de défauts structurels ou de molécules organiques internes[88,89]. Les trois silicalites SILI-1, SILI-2 et SILI-3 présentent une symétrie monoclinique à température ambiante, ce qui signifie qu'aucune des trois ne possède une grande quantité de défauts ou des molécules étrangères piégées dans leur structure. L'affinement avec contrainte de maille ne révèle pas de changement important entre les zéolithes SILI-1 déshydratée (deh) et non déshydratée (non deh).

ii. Evolution des silicalites avec la température

Transition de phase

Les zéolithes MFI présentent une transition de phase monoclinique/orthorhombique à une température dépendant de la teneur et de la nature des atomes en substitution du silicium, ainsi que des défauts de la structure[53,90]. Cette transition est réversible avec la température. Les zéolithes SILI-1, SILI-2 et SILI-3 possédant une symétrie monoclinique à température ambiante (Tableau 11), la transition de phase a lieu à une température supérieure. Cette transition a fait l'objet d'un suivi in situ par diffraction des rayons X sur la ligne BM02-D2AM à l'ESRF.

La transition haute température a été étudiée à partir de la silicalite SILI-3, en utilisant le dispositif de chauffage décrit dans le chapitre 1. Les données ont été collectées à l'aide d'une caméra CCD placée à 630mm de l'échantillon pour un angle de 12° (2θ, λ=0,77Å). Une rampe en température de 2°/min a été appliquée entre 50°C et 95°C pour une durée d'acquisition de 10 secondes par image. Les données ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel Xplot2D (voir chapitre 1) afin d'extraire les diagrammes linéaires correspondants (Figure 39a et b).

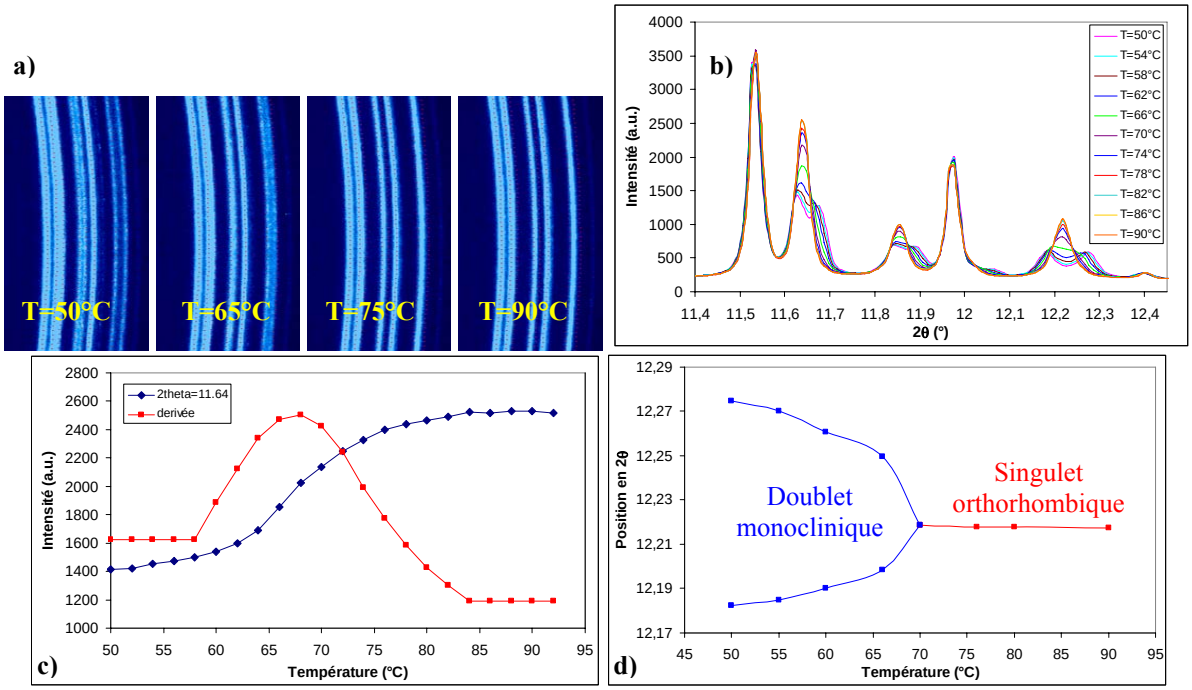


Figure 39 - Suivi par DRX de la transition de phase en température de la zéolithe SILI-3 – a) Images de diffraction 2D – b) Diagrammes linéarisés - c) Suivi de l'intensité du pic à 2θ=11,64° (λ=0,77Å) - d) Evolution de la position des raies dans la zone 12,15-12,35° (2θ)

L'évolution de l'intensité des raies à 2θ=11,64°, 2θ=11,98° et 2θ=12,22° (λ=0,77Å) en fonction de la température a permis de déterminer le domaine sur lequel survenait la transition. Ces trois raies de diffraction se composent de différentes réflexions appartenant aux deux phases, et présentent une évolution pendant la transformation. Elles ont été choisies afin de refléter l'ensemble des changements survenant lors de la montée en température. La Figure 39c représente l'évolution en intensité de la raie à 2θ=11,64°, avec la courbe dérivée correspondante. La transition de phase associée à la zéolithe SILI-3 débute vers 60°C et se termine vers 85°C. Le suivi des intensités à 2θ=11,98° et 2θ=12,22° (non représenté) donne

un résultat identique. Ceci est en accord avec les domaines de température de transition de phase des silicalites trouvés dans la littérature[91].

Cette transition de phase s'apparente à une transition ferroélastique[92,91] : la phase monoclinique (basse température) de la zéolithe est un sous groupe de la phase orthorhombique (haute température) de plus haute symétrie. On passe d'un état à un autre sous l'effet d'une contrainte extérieure, à savoir la température dans notre cas.

Evolution des paramètres de maille et du volume en fonction de la température

L'évolution des paramètres de maille de la silicalite SILI-1 en fonction de la température a été suivie par diffraction des rayons X sur la ligne de lumière BM25a à l'ESRF (voir chapitre 1). Les diagrammes ont été collectés entre 25°C et 500°C et un affinement de type Le Bail a été réalisé sur chacun d'eux en utilisant le mode cyclique de Fullprof. Excepté pour la première valeur de température (25°C, symétrie monoclinique), les affinements ont été réalisés à partir d'un modèle orthorhombique. Les résultats sont présentés Figure 40, associés à ceux obtenus par Bhange et al[93] sur une silicalite (notés « référence » sur la Figure 40).

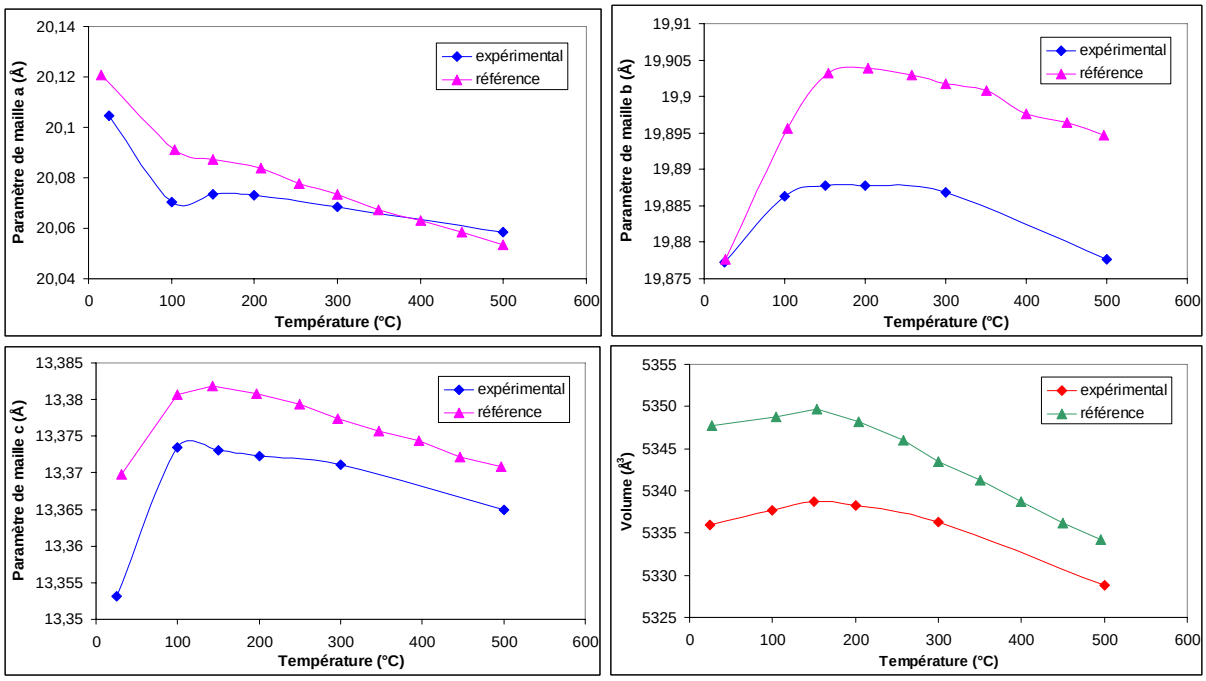


Figure 40 - Evolution des paramètres de maille et du volume de la zéolithe SILI-1 en fonction de la température

Contrairement au paramètre a, les paramètres b et c augmentent jusqu'à 150°C. A partir de cette température, les trois paramètres diminuent sur le domaine en température étudié, de même que le volume de la maille. Les évolutions générales des paramètres de maille et de volume de la silicalite SILI-1 sont en accord avec les résultats de Bhange et al.[93].

Les coefficients de dilatation thermique suivant les trois directions cristallographiques sont reportés dans le Tableau 13, et comparés aux valeurs établies par Bhange et al[93] et Marinkovic et al[83]. Le premier domaine en température (25-100°C) est associé à une dilatation positive de la maille (α_v =4,324*10^{-6} K^{-1}), avec des coefficients de dilatation linéaires positifs suivant b et c. Entre 150°C et 500°C, les coefficients linéaires deviennent négatifs selon les trois directions cristallographiques, ce qui génère une dilatation négative de

la maille (α_v =-5,330*10^{-6} K^{-1}). On note également une contraction supérieure suivant les axes a et c. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Bhange et al. Marinkovic et al. ont établi leurs valeurs de coefficients de dilatation à partir d'une zéolithe ZSM-5 (Si/Al=30) hydrophile de symétrie orthorhombique à température ambiante. Cela peut expliquer les écarts relevés avec les valeurs calculées pour la silicalite SILI-1.

Ce phénomène de dilatation négative peut être associé à une vibration transverse des atomes d'oxygène de la structure, occasionnant ainsi une contraction des liaisons Si-O[93].

Tableau 13 - Coefficients de dilatation thermique sur deux domaines en température

	ΔT (°C)	α_a (*10^{-6} K^{-1})	α_b (*10^{-6} K^{-1})	α_c (*10^{-6} K^{-1})	α_v (*10^{-6} K^{-1})
Ce travail	**25-100**	**-22,880**	**6,037**	**20,270**	**4,324**
Bhange et al.	25-150	-13,518	8,853	7,180	2,647
Marinkovic et al.	40-80	-	23,7	-	18,57
Ce travail	**150-500**	**-2,135**	**-1,465**	**-1,731**	**-5,330**
Bhange et al.	150-550	-4,204	-1,339	-2,159	-7,602
Marinkovic et al.	80-440	-8,42	-4,93	-8,682	-22,14

Structure de la phase haute température

Les structures de symétrie orthorhombique de zéolithes MFI publiées dans la littérature ont été déterminées dans la plupart des cas à partir de zéolithes présentant des défauts[87] ou possédant une molécule organique à l'intérieur des canaux[85]. A notre connaissance, il n'existe pas de référence concernant la phase haute température d'une silicalite monoclinique à température ambiante. Nous avons enregistré sur la ligne BM02-D2AM à l'ESRF le diagramme de diffraction haute résolution de la silicalite SILI-3 à 260°C. Un affinement de type Rietveld a alors été effectué à partir de la structure publiée par Artioli et al[87], déterminée à partir d'une silicalite défectueuse et donc de symétrie orthorhombique à température ambiante.

La zéolithe SILI-3 présente une anisotropie de profil de raie (Figure 41). Ce problème a été résolu en séparant les réflexions h0l, h+l=2n et 1kl, k+l=2n (cet aspect sera repris dans le chapitre 3, partie D).

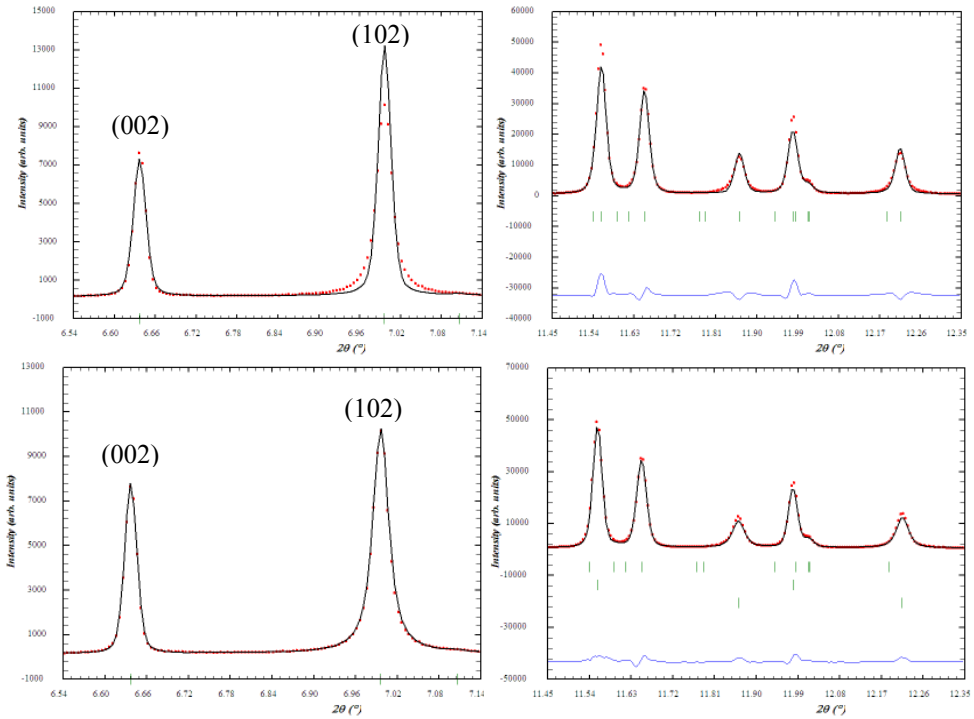


Figure 41 - Exemple d'anisotropie de profil de raie de la zéolithe SILI-3 à haute température – Haut : sans correction - Bas : Après correction

Les résultats de l'affinement de la phase orthorhombique haute température sont présentés dans le Tableau 14. Bien que déterminé à température ambiante sur une silicalite présentant des défauts, le modèle publié par Artioli et al. s'applique correctement à nos données. Les résultats de l'affinement de cette même silicalite à 25°C (symétrie monoclinique) ont également été reportés.

Tableau 14 - Affinement de Rietveld de la phase haute température de la silicalite SILI-3

	SILI-3 (T=260°C)	SILI-3 (T=25°C)
Groupe d'espace	Pnma	$P2_1/n$
a (Å)	20,1292 (2)	19,9172 (2)
b (Å)	19,9514 (2)	20,1400 (2)
c (Å)	13,4144 (1)	13,3984 (2)
α (°)	90	90
β (°)	90	90,532 (1)
γ (°)	90	90
Volume ($Å^3$)	5387,32 (9)	5374,30 (10)
Rp (%)	9,65	8,99
Rwp (%)	11,2	11,1
Re (%)	4,14	3,79
Chi2	7,3	8,6

d. Caractérisation spectroscopique

i. Spectroscopies optiques

Les silicalites employées ne présentent aucune bande d'absorption ou de fluorescence entre 250 et 800nm.

ii. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des silicalites SILI-1 et SILI-3 ont été enregistrés au LADIR en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 458nm, avec une puissance de 7,8mW. Nous n'avons pu enregistrer les spectres haute température correspondants. Afin de visualiser les possibles effets liés au changement de phase monoclinique/orthorhombique, le spectre de la silicalite SILI-1 a été comparé à celui d'une zéolithe MFI possédant de l'aluminium dans sa structure, et présentant donc une symétrie orthorhombique à température ambiante (MFI-Al-1, voir chapitre 2 partie C). La forte fluorescence de cette zéolithe dans le domaine du visible n'a pas permis d'enregistrer le spectre Raman en utilisant la même longueur d'onde d'excitation. Un spectromètre infra-rouge a donc été utilisé (λex=1064nm). On trouve, sur la Figure 42a, une comparaison entre les silicalites provenant du CRM2 et de Zeolyst, ainsi qu'entre la silicalite SILI-1 de symétrie monoclinique et la zéolithe MFI-Al-1 de symétrie orthorhombique (Figure 42b). Les spectres ont été enregistrés à partir de 100cm^{-1} et aucune correction de ligne de base n'a été appliquée.

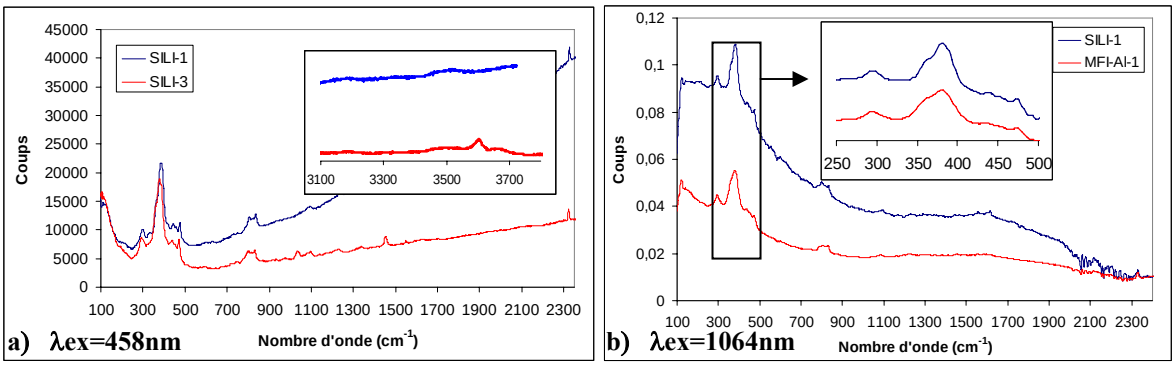


Figure 42 - Spectres Raman des silicalites - a) Comparaison entre les silicalites SILI-1 et SILI-3 – b) Comparaison entre les zéolithes SILI-1 (monoclinique) et MFI-AL-1 (orthorhombique)

Les principales bandes de vibration pour la zéolithe SILI-1 apparaissent à 293, 382, 472, 803, 834, 1547 et 2323 cm^{-1}. L'interprétation des spectres de différents matériaux à base de silice est souvent basée sur la prise en compte d'unités Si_2O ou T-O-T[94]. La bande de vibration à 382 cm^{-1} est attribuée aux modes de déformation symétrique des groupements T-O-T, dans lesquelles les atomes d'oxygène se déplacent le long de la bissectrice de l'angle T-O-T[95]. Le massif situé entre 800 et 834 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation symétriques de la charpente[96]. La position de ces modes de vibration, que l'on retrouve décalée par exemple dans la silice amorphe, renseigne sur la structure du composé et est caractéristique, dans notre cas, de la présence d'unités pentasils à l'origine de la structure de la silicalite[97]. On note également la présence de bandes de vibration d'assez faible intensité dans les régions 500-800 cm^{-1} et 1000-1300 cm^{-1}, caractéristiques de la structure MFI et des groupements pentasils[97]. La possible présence de bandes de vibration à basse fréquence (de 18 à 100 cm^{-1}) a également été vérifiée. Aucune bande caractéristique de la structure de la zéolithe n'a été trouvée dans cette zone.

La comparaison entre les spectres enregistrés pour les deux types de silicalites (Figure 42a) montre que la position et l'intensité des bandes de vibration ne sont pas véritablement affectées par la différence de taille des particules (voir caractérisation MEB des deux zéolithes). La seule différence notable entre les deux silicalites consiste en la présence d'une bande supplémentaire dans le cas de la zéolithe SILI-3 au dessus de 3500cm^{-1}, attribuée à la présence de groupements silanols, révélateurs d'une structure comportant quelques défauts[97]. Ce résultat est en accord avec les pertes de masse révélées en ATG (Figure 38).

Les spectres des zéolithes SILI-1 (symétrie monoclinique) et MFI-Al-1 (symétrie orthorhombique) sont très similaires entre eux (Figure 42b). On note simplement une différence au niveau de l'épaulement à 365cm^{-1}, pouvant être caractéristique du changement de symétrie.

iii. Spectroscopie IR

Les spectres IR obtenus à partir des silicalites du CRM2 (SILI-1) et de Zeolyst (SILI-3) sont présentés Figure 43a. Les zéolithes MFI présentent un certain nombre de bandes caractéristiques des vibrations des tétraèdres TO_4 (T = Si ou Al) et du réseau dans la région située entre 400 et 4000 cm^{-1}, conformément aux spectres de la littérature[98,95,97,99]. Les bandes situées vers 1100 et 800 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des groupements T-O-T. La bande à 450 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation hors du plan. Les groupements pentasils, caractéristiques de la structure MFI, vibrent à 550, 590 et 1230 cm^{-1}.

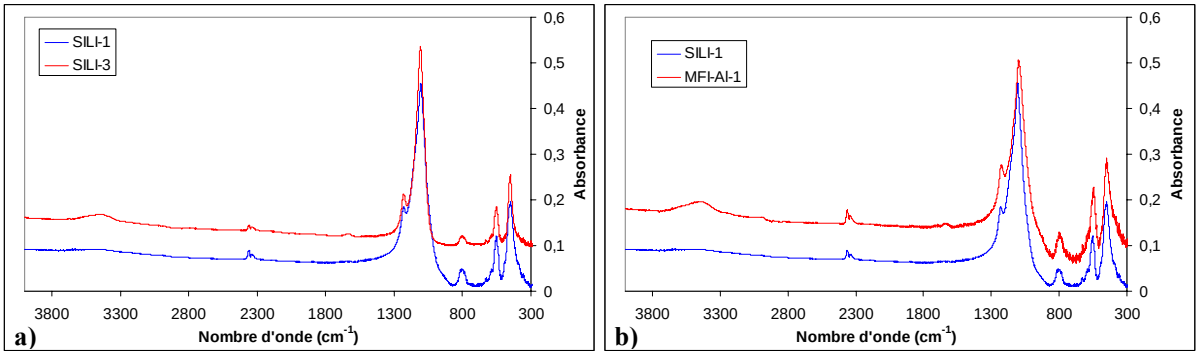


Figure 43 - Spectres IR – a) Comparaison entre les silicalites SILI-1 et SILI-3 – b) Comparaison entre les zéolithes SILI-1 (monoclinique) et MFI-Al-1 (orthorhombique) – Les spectres ont été translatés en ordonnée pour une meilleure visualisation

La région située au-delà de 3300 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons OH. La silicalite SILI-1 ne présente pas de bande d'absorption au-delà de 3000 cm^{-1}, ce qui confirme son caractère hydrophobe. La zéolithe SILI-3 possède quant à elle deux bandes d'absorption supplémentaires, l'une relativement large centrée à 3450 cm^{-1}, et la seconde à 1630 cm^{-1}. Les bandes aux alentours de 3500 cm^{-1} peuvent être attribuées à la présence de sites de Bronsted, de groupement silanols internes, ou de groupements hydroxyles liés à la présence de défauts[99,53]. La bande à 1630 cm^{-1} est associée à la vibration de molécules d'eau structurale. Ce résultat est conforme à ce qui a été observé précédemment pour cette zéolithe, par ATG (Figure 38) et spectroscopie Raman (Figure 42).

On trouve, sur la Figure 43b, une comparaison entre une silicalite monoclinique et une zéolithe orthorhombique. Les bandes caractéristiques de la structure MFI sont globalement inchangées d'une phase à l'autre. Les seules différences sont liées à la présence de molécules d'eau supplémentaires pour la zéolithe orthorhombique (bandes à 3500 cm^{-1} et 1630 cm^{-1}).

2. Evolution de la matrice par insertion d'indigo

a. Stabilisation de la phase haute température de la zéolithe

i. Spectroscopies vibrationnelles

Les spectroscopies IR et Raman sont sensibles à la fois à la molécule organique et à la matrice zéolithique. Les spectres obtenus correspondent donc à une combinaison des signaux provenant des deux composants des complexes. On ne s'intéresse dans cette partie qu'aux changements pouvant affecter les bandes de vibrations des silicalites.

Les spectres IR obtenus à partir des complexes indigo@silicalite ne révèlent pas de différence notable par rapport à ceux obtenus sur les silicalites seules (Figure 44a). Aucun déplacement significatif des principales bandes de vibration n'apparaît.

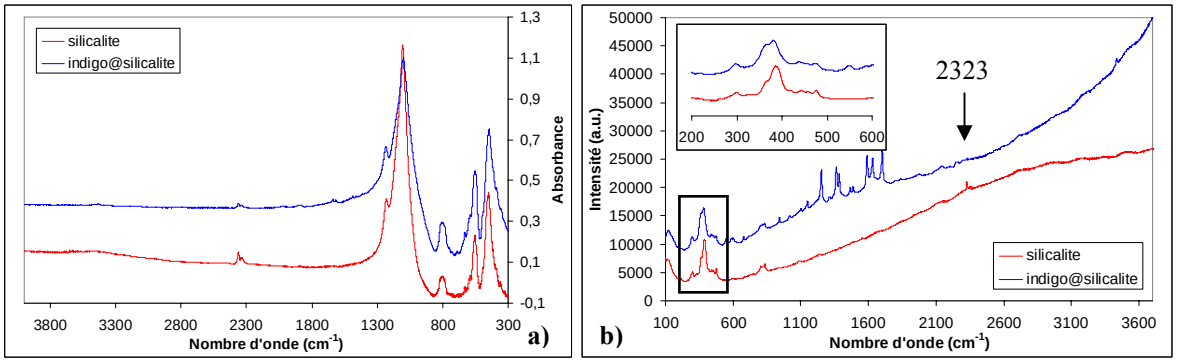


Figure 44 – a) Spectre IR du complexe indigo@silicalite CO-Si-10 (5% mass.) - b) Spectre Raman du complexe indigo@silicalite CO-Si-10 (5% mass.), P=10,6mW

Le signal Raman des complexes indigo@silicalite a été enregistré au LADIR. La contribution de la matrice n'est obtenue qu'en utilisant une puissance de laser élevée (10,6mW), contrairement à la molécule organique dont le spectre apparaît à partir d'une puissance de l'ordre de 50µW. Cette propriété a été utilisée pour différencier les contributions de la zéolithe et de l'indigo.

On note fort peu de différence entre le spectre de la zéolithe seule et celui du complexe indigo@silicalite (Figure 44b). La bande de vibration à 2323 cm^{-1} semble avoir disparu, et l'intensité de l'épaulement à 365 cm^{-1} correspond plutôt à celui observé dans le cas d'une zéolithe de symétrie orthorhombique (voir paragraphe C.II.1.d).

ii. Diffraction des rayons X

Les résultats de l'affinement avec contrainte de maille réalisé sur un mélange indigo/silicalite avant et après chauffage 5 heures à 300°C (CO-Si-10) sont présentés dans le Tableau 15 et sur la Figure 45. La phase de chauffage permet de passer d'un système bi-phasé (indigo et silicalite) à un système monophasé (zéolithe seule). On constate que la phase haute température de la zéolithe (symétrie orthorhombique) est maintenue après retour à température ambiante.

Tableau 15 - Affinement avec contrainte de maille - Mélange indigo/silicalite chauffé et non chauffé

	Avant chauffage		Après chauffage
	Silicalite	Indigo	Silicalite
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P2_1/c$	Pnma
a (Å)	19,8620(2)	10,8762 (6)	20,0301(6)
b (Å)	20,0924(3)	5,8376(2)	19,8878(6)
c (Å)	13,3446(2)	12,2424(7)	13,3636(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	90,680(1)	130,280(4)	90
γ (°)	90	90	90
Volume ($Å^3$)	5325,1(1)	592,98(5)	5323,5(3)
Rp (%)	7,52		7,22
Rwp (%)	9,47		9,98
Re (%)	1,40		3,36
Chi2	45,43		8,809

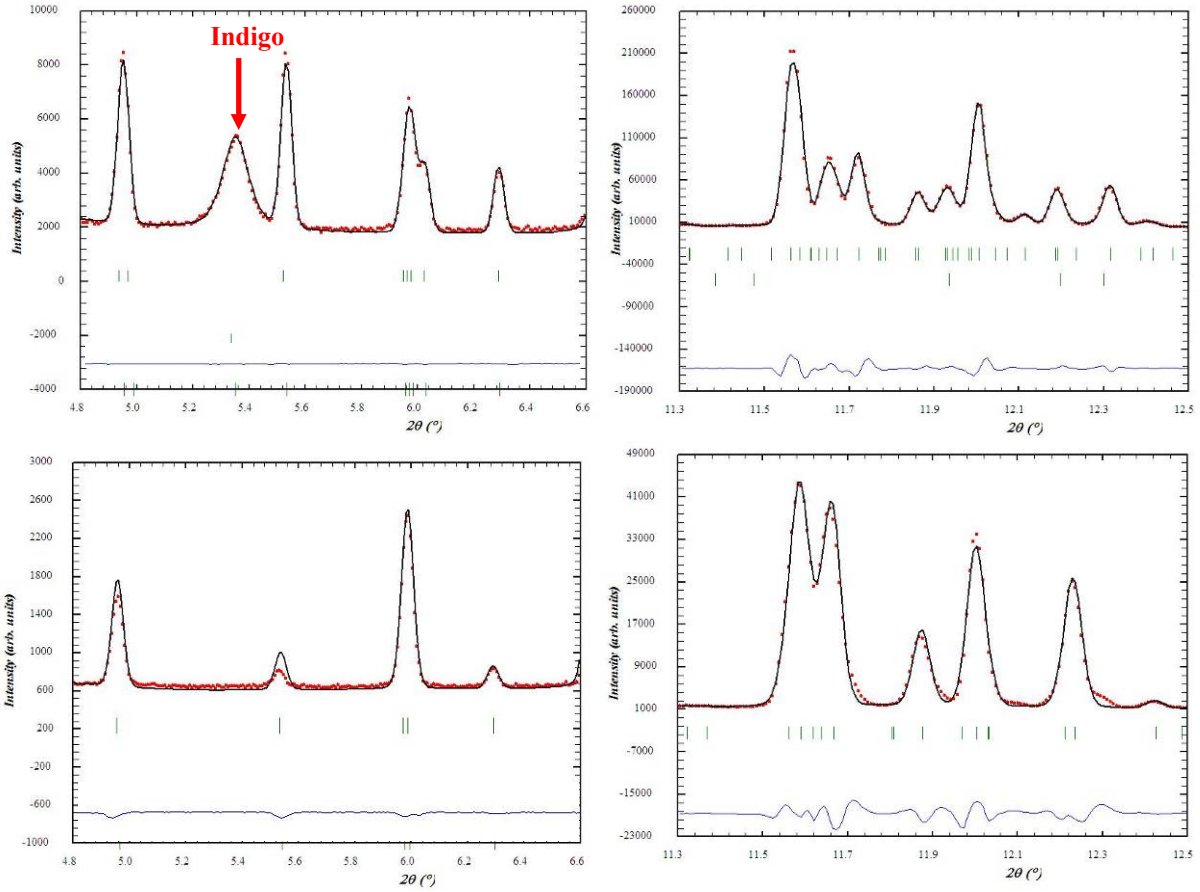


Figure 45 - Affinement avec contraintes de maille - a) et b) Mélange indigo/silicalite non chauffé - c) et d) Complexe chauffé CO-Si-10 (rouge : Yobs ; noir : Ycalc ; bleu : Yobs-Ycalc ; vert : position des pics de Bragg)

b. Evolution de la phase orthorhombique à 260°C durant la formation du complexe

Lors de la montée en température, la silicalite subit une transition de phase vers 70°C (voir C.II.1.c). L'évolution de la phase haute température en présence d'indigo a fait l'objet d'un suivi in situ sur la ligne BM02-D2AM à l'ESRF.

Pour ce faire, l'indigo et la zéolithe sont placés de façon juxtaposée dans un capillaire (diamètre 1mm) (Figure 46a). Le protocole en température est détaillé Figure 46b, les vitesses de montée sont de 8°C/min. Un pompage primaire est appliqué sur le capillaire durant toute la phase de chauffage, la laine de verre servant à maintenir la poudre en place. La zone irradiée par le faisceau de rayons X est située près de l'interface zéolithe/indigo, sans toutefois toucher la molécule organique. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés sur une zone réduite (0,128 à 0,140 $Å^{-1}$ en $\sin(\theta)/\lambda$). Le diffractogramme de départ à 25°C (point A) correspond donc uniquement à celui de la zéolithe SILI-3 de symétrie monoclinique (Figure 47a).

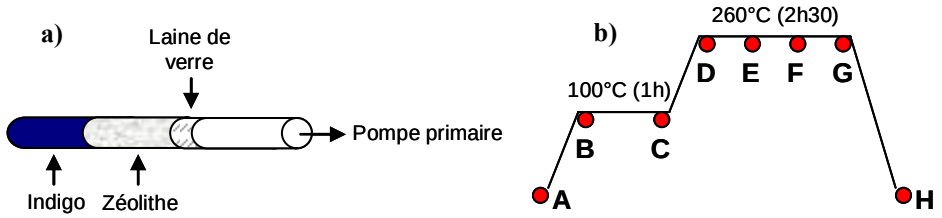


Figure 46 - a) Schéma du capillaire chargé – b) Cycle en température

La diffusion de l'indigo au travers de la zéolithe sous l'action de la température se traduit par l'apparition d'un front de coloration bleu avançant progressivement dans la partie du capillaire contenant la zéolithe.

Nous avons suivi l'évolution de la phase haute température (orthorhombique) de la zéolithe à 100°C (1er palier, points B et C) et 260°C (2e palier, points D E F et G). Une méthode d'affinement pic à pic, indépendante de tout modèle ou de toute hypothèse sur la structure ou microstructure du composé, a été appliquée sur les données collectées. On détermine ainsi la position, la largeur à mi-hauteur et l'intensité de chaque raie de diffraction individuellement par la méthode des moindres carrés.

La somme des carrés des écarts entre les distances inter-réticulaires observées (d_{obs}) et les distances interatomiques calculées (d_{calc}) a été ensuite minimisée par affinement des paramètres de maille a, b et c (utilitaire solveur d'Excel).

$$d_{obs}=\frac{\lambda}{2\times\sin(\theta)}$$ d'après la loi de Bragg

$$d_{calc}=\frac{1}{\left(\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}\right)^{1/2}}$$ (symétrie orthorhombique)

L'évolution du volume de la maille en fonction de la durée de la phase de chauffage est représentée Figure 47b. Aucun changement significatif n'est observé. La décroissance entre les valeurs obtenues aux températures de 100°C (points B et C) et de 260°C (points D E F G) est attribué à la dilatation négative de la zéolithe (C.II.1.c).

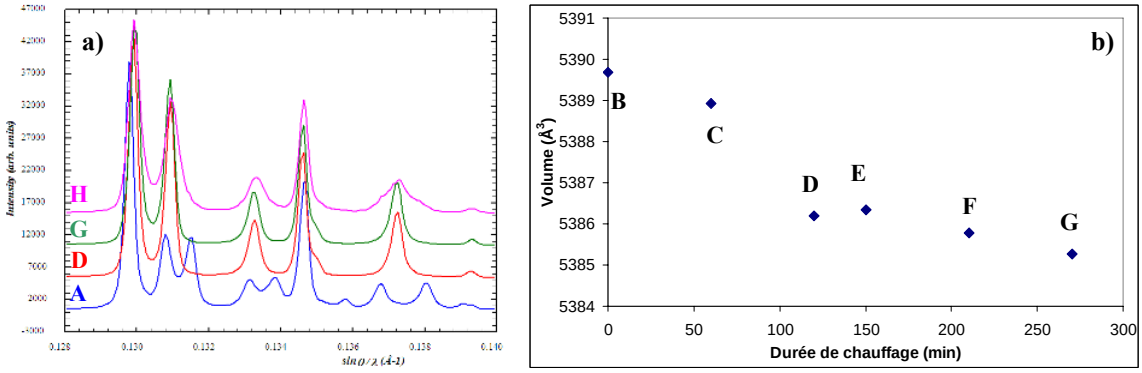


Figure 47 – a) de bas en haut : point A (25°C), point D (260°C début du palier), point G (260°C fin du palier), point H (25°C fin) – b) Evolution du volume de la maille de la phase haute température (orthorhombique) en fonction de la durée de chauffage

Après retour à température ambiante (Figure 47a, point H), on remarque que la phase haute température est en partie stabilisée.

c. <u>Evolution de la phase orthorhombique à 25°C en fonction du taux d'indigo inséré</u>

i. Pour différentes températures d'obtention

La Figure 48 montre l'évolution du diagramme de diffraction d'un complexe indigo@silicalite (5% mass.) avec la température de formation. On constate, de façon qualitative, une faible diminution en intensité des pics de diffraction liés à l'indigo poudre entre 25°C et 190°C (CO-Si-4), et une totale disparition pour un complexe formé à 300°C (CO-Si-10). On ne remarque pas de profonds changements concernant la structure du complexe synthétisé à 190°C par rapport à la silicalite seule. En revanche, celui obtenu à plus haute température (300°C) présente une phase orthorhombique.

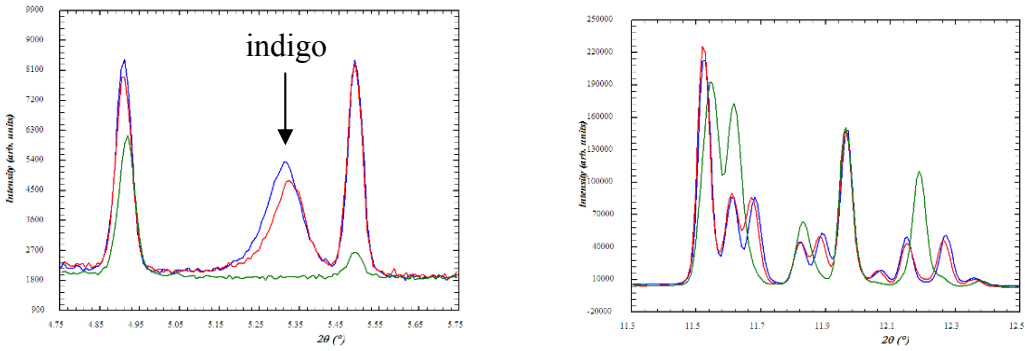


Figure 48 - Diagramme de diffraction à 25°C d'un complexe indigo@silicalite (5% mass.) - bleu : mélange non chauffé - rouge : après chauffage 5h190°C (CO-Si-4) - vert : après chauffage 5h300°C (CO-Si-10)

ii. Pour différentes concentrations initiales

L'évolution des phases en présence en fonction de la concentration de complexes indigo@silicalite chauffés 5 heures à 300°C est présentée Figure 49 et les différentes informations sont résumées dans le Tableau 16.

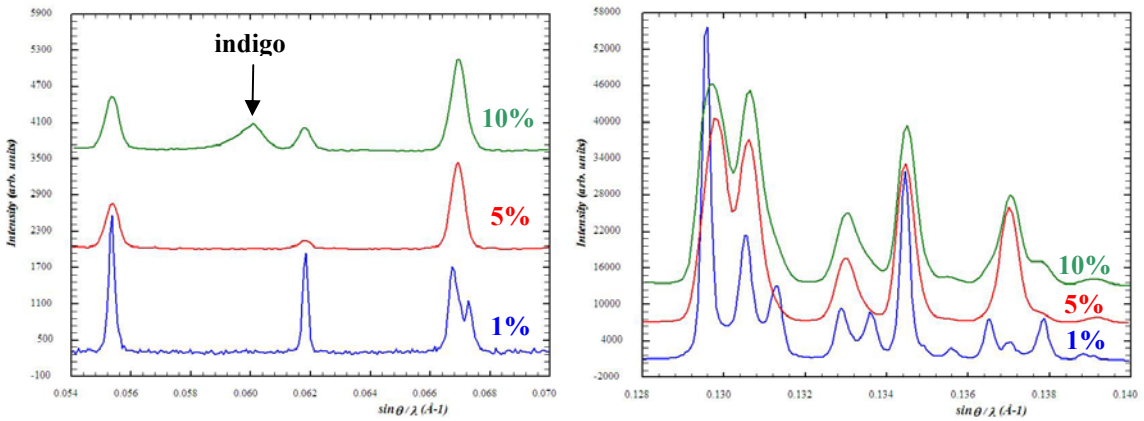


Figure 49 - Diagramme de diffraction des complexes indigo@silicalite chauffés 5h300°C – bleu : 1%mass. - rouge : 5%mass. - vert : 10%mass.

Tableau 16 - Evolution des phases en présence pour différentes concentration initiales en indigo (complexes chauffés 5h300°C)

Complexe	Concentration (%mass.)	Indigo poudre	Silicalite	
			Symétrie monoclinique	Symétrie orthorhombique
CO-Si-9	1	-	**	**
CO-Si-10	5	-	-	**
CO-Si-11	10	**	-	**

D'après la Figure 49 et le Tableau 16, le taux maximum d'indigo pouvant être inséré dans la zéolithe est compris entre 5 et 10% mass.

iii. Pour différents cycles de chauffage

Sachant que la phase haute température de la zéolithe ne semble pas montrer d'évolution significative lors de l'insertion d'indigo (voir C.II.2.b), nous avons choisi de redescendre à température ambiante à intervalles réguliers afin d'examiner la corrélation entre la proportion en phase orthorhombique stabilisée et le taux d'indigo inséré (Figure 50). Du fait d'un effet d'irradiation constaté (voir chapitre 3, partie A.II), une nouvelle zone de l'échantillon est placée dans le faisceau à chaque descente en température. Cela a nécessité l'introduction dans le capillaire d'un mélange zéolithe/indigo préalablement co-broyé (10% en masse d'indigo), afin de pouvoir par la suite se déplacer sur des zones homogènes ayant subi le même cycle thermique hors irradiation.

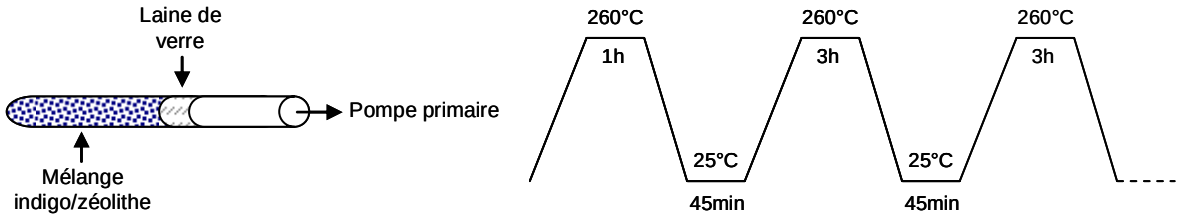


Figure 50 - Schéma du capillaire et cycles en température

La quantification des proportions relatives en phases monoclinique et orthorhombique n'a pu être effectuée directement par affinement de Rietveld du fait de l'enregistrement des diagrammes de diffraction sur un intervalle angulaire trop réduit. Les structures théoriques des phases haute et basse températures de la zéolithe étant connues, nous avons simulé les diagrammes de diffraction en faisant varier la proportion relative en phases orthorhombique et

monoclinique de 0 à 1 (exemple de simulation pour w_{ortho}=0,3 : Figure 51a). Nous avons choisi d'extraire l'intensité simulée de trois raies de diffraction correspondant exclusivement à la phase monoclinique ((501) à 2θ=11,7027°, (511) à 2θ=11,9108°, et (313) à 2θ=12,2826°, λ=0,77Å), et une raie (la seule sans recouvrement) appartenant à la phase orthorhombique ((133) à 2θ=12,2215°). Le tracé du rapport entre les intensités du pic attribué à la phase orthorhombique et les trois pics de la phase monoclinique en fonction de w_{ortho} simulée a permis d'obtenir trois courbes d'étalonnage (Figure 51b).

Les proportions relatives en phases monocliniques et orthorhombiques des diagrammes expérimentaux ont ainsi pu être déterminées après extraction de l'intensité des raies de diffraction (Tableau 17). La valeur w_{ortho} donnée correspond à la moyenne des trois points obtenus à partir de chacune des trois courbes d'étalonnage.

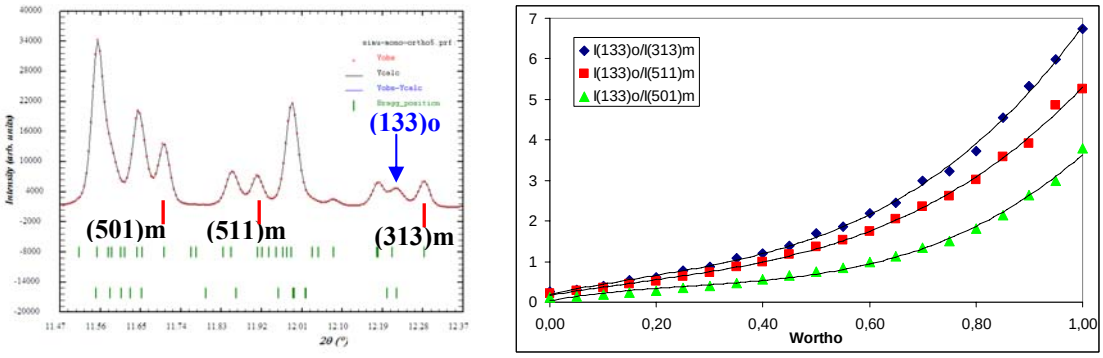


Figure 51 – a) Simulation d'un mélange monoclinique/orthorhombique (w_{ortho}=0,3) – b) Courbes d'étalonnage

Il faut tenir compte, dans les valeurs obtenues, d'une possible hétérogénéité du mélange zéolithe/indigo de départ dans le capillaire. Bien que le chauffage soit homogène, une légère fluctuation de la quantité d'indigo peut entraîner une certaine disparité dans les valeurs trouvées. On constate que la proportion en phase orthorhombique augmente principalement après 60 minutes de chauffage, ce qui correspond au premier cycle. Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, la quantité en phase orthorhombique formée par diffusion de l'indigo n'évolue pratiquement pas lors des cycles en température suivants.

Tableau 17 - Estimation de la quantité en phase orthorhombique stabilisée à température ambiante en fonction de la durée de chauffage (l'écart-type est donné entre parenthèses)

Temps chauffage (min)	w_{ortho} estimé (moyenne établie sur trois points)
0	0,00 (0)
60	0,35 (0,01)
240	0,34 (0,02)
420	0,40 (0,02)
600	0,31 (0,02)

Il semble que lors du premier retour à température ambiante, l'indigo se positionne dans la silicalite de façon à empêcher toute diffusion ultérieure. L'obtention d'une phase

purement orthorhombique implique l'application d'un unique cycle de chauffage. La zéolithe n'aime pas qu'on la prenne pour un yoyo thermique !

3. Conclusion

Les silicalites étudiées dans ce travail présentent des propriétés en accord avec la littérature. Les caractéristiques chimiques (quasi-absence d'éléments autre que le silicium et l'oxygène, voir chapitre 1), structurales (symétrie, paramètres de maille), la faible quantité d'eau (ATG), ainsi que la température de la transition de phase monoclinique/orthorhombique témoignent de la pureté de ces composés et de l'absence de défauts majeurs. On note cependant une différence entre les silicalites du CRM2 et la silicalite commerciale (Zeolyst), qui présente très certainement un taux de défauts supérieur.

L'évolution de la matrice inorganique du fait de la diffusion de l'indigo, met en évidence un blocage de la phase haute température (orthorhombique) après retour à température ambiante. Il a été montré dans divers travaux que la présence de molécules organiques telles que le TPA[100,85] , le benzène[101,102,103], le dichlorobenzène[104] ou le xylène[105] dans les canaux de la zéolithe MFI pouvait être à l'origine d'un phénomène analogue. Le maintien de la phase orthorhombique après diffusion de molécules d'indigo suggère donc l'insertion de ces dernières à l'intérieur de la structure microporeuse de la zéolithe.

III. Caractérisation et évolution de la molécule organique

1. L'indigo

a. Indigo utilisé

L'indigo utilisé au cours de cette thèse provient de Sigma-Aldrich. Le pigment se présente sous la forme d'une poudre bleu foncée. La molécule d'indigo est représentée Figure 52.

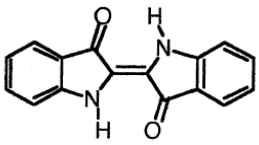


Figure 52 - Molécule d'indigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$)

b. Caractérisation structurale de l'indigo poudre

i. Structure à température ambiante

La molécule d'indigo est plane et centrosymétrique. A l'intérieur du cristal, une molécule se trouve entourée par quatre autres (Figure 53), la cohésion de l'ensemble étant assurée par liaisons hydrogènes intra- et inter-moléculaires et interactions π–π. L'indigo cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/c$). Il existe deux polymorphes possibles[106,107], différant principalement par la valeur de l'angle β. Les distances entre atomes impliqués dans les deux types de liaisons faibles ainsi que les énergies d'interaction associées[108] sont indiqués dans le Tableau 18. Dans chacun des cas, les distances intramoléculaires (N-H---O) sont supérieures à leurs homologues intermoléculaires.

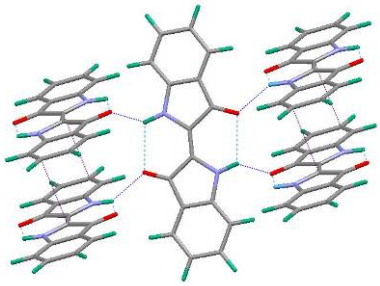


Figure 53 - Arrangement des molécules dans le cristal d'indigo – Les liaisons faibles entre molécules sont représentées en pointillé

Tableau 18 - Interactions dans le cristal d'indigo

	Distances (Å)		Energie d'interaction (kcal/mol)
Type d'interaction	Polymorphe B[107]	Polymorphe A[106]	Polymorphe A[108]
Liaison H (intra)	2,362	2,258	-2,4
Liaison H (inter)	2,042	2,112	-2,4
π–π	3,378	3,400	-5,9

Les données de diffraction des rayons X concernant l'indigo utilisé dans ce travail ont été enregistrées à l'ESRF sur la ligne de lumière BM25a (CRG-Spline, voir chapitre 1). Un affinement avec contrainte de maille (type Le Bail) a été réalisé afin de mesurer les paramètres de maille de l'indigo à température ambiante. Les résultats de l'affinement sont disponibles dans le Tableau 19.

Tableau 19 - Résultats d'affinement de l'indigo à 20°C

	Indigo exp.	Indigo polym. B[107]	Indigo polym. A[106]
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	10,838(6)	10,84(1)	9,24
b (Å)	5,821(2)	5,887(6)	5,77
c (Å)	12,189(6)	12,28(1)	12,22
α (°)	90	90	90
β (°)	130,29(2)	130,02(5)	117,0
γ (°)	90	90	90
Volume ($Å^3$)	586,6(5)	600,134	580,497
Rp	13,0	-	-
Rwp	12,4	-	-
Re	7,23	-	-
Chi2	2,95	-	-

Seul le polymorphe B est présent dans l'échantillon analysé. Les paramètres de maille a et b sont légèrement inférieurs à ceux de la littérature, ce qui occasionne une valeur de volume également inférieure.

ii. Evolution en température

Les diagrammes de diffraction de l'indigo à différentes températures ont été enregistrés sur la ligne de lumière BM25a à l'ESRF, puis affinés par la méthode de Le Bail. L'évolution des paramètres de maille et du volume de 25°C à 300°C est représentée sur la

Figure 54. On constate que les paramètres a et c augmentent, alors que b et β diminuent, reflet d'une anisotropie de dilatation de la maille (Tableau 20). **Nous n'avons pas trouvé de référence faisant état de ce comportement avec la température.**

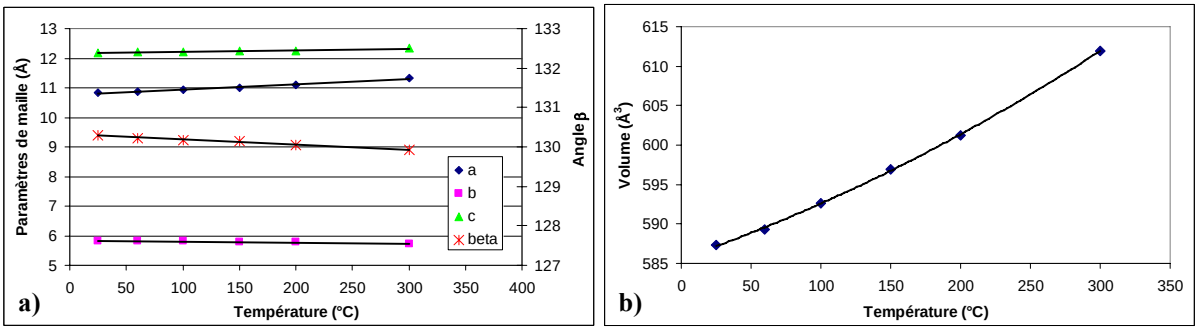


Figure 54 – a) Evolution des paramètres de maille de l'indigo en fonction de la température – b) Evolution du volume en fonction de la température

Tableau 20 - Coefficients de dilatation thermique de l'indigo entre 25°C et 300°C

ΔT (°C)	α_a (*10^{-5} K^{-1})	α_b (*10^{-5} K^{-1})	α_c (*10^{-5} K^{-1})	α_β (*10^{-5} K^{-1})	α_v (*10^{-5} K^{-1})
25-300	16,08	-6,74	3,96	-1,07	15,22

La cohésion du cristal suivant la direction a (Figure 55) est assurée principalement par interaction π–π (faible). La distance entre molécules est relativement grande, ce qui peut expliquer la forte dilatation constatée (α_a=16,083*10^{-5} K^{-1}). Les liaisons hydrogènes intermoléculaires se propagent majoritairement suivant l'axe c, autorisant une certaine souplesse entre molécules dans cette direction, ce qui est cohérent avec le coefficient de dilatation positif calculé (et inférieur à α_a du fait de la force de liaison supérieure d'une liaison H par rapport à une interaction π–π, voir Tableau 18). Dans la direction b, la présence des liaisons H intra-moléculaires n'autorise aucune expansion possible de la maille, expliquant de par là-même le coefficient de dilatation négatif (α_b=-6,743*10^{-5} K^{-1}).

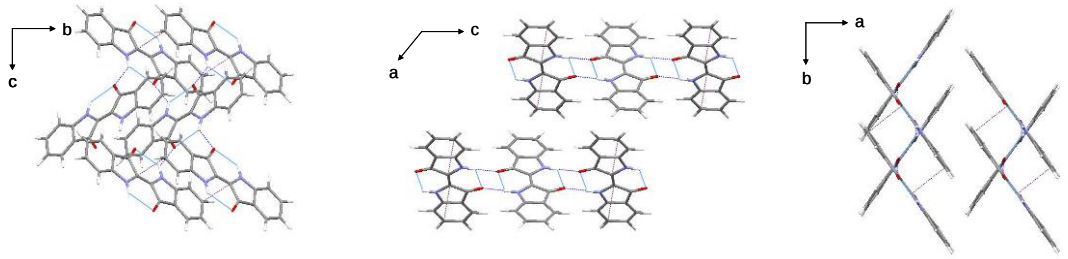


Figure 55 - Projection de la maille d'indigo suivant les trois directions cristallographiques

c. Caractérisation spectroscopique

i. Indigo poudre

Réflectance diffuse et spectroscopie de fluorescence UV-Vis

Le principal groupement chromophore (Figure 56) responsable de l'absorption de l'indigo dans le domaine du visible est porté par la partie centrale de la molécule, avec les fonctions N-H (donneurs d'électrons) et C=O (accepteurs d'électrons) qui établissent un système totalement conjugué autour de la double liaison[109,110,111,112].

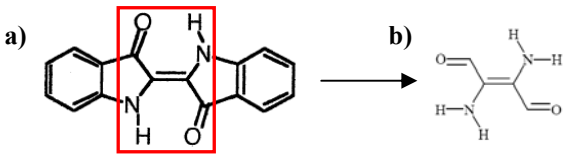


Figure 56 - a) Molécule d'indigo - b) Groupement chromophore

La cohésion du cristal d'indigo est assurée par un réseau de liaisons hydrogènes intermoléculaires (voir paragraphe précédent). Ce réseau est à l'origine du déplacement bathochrome du spectre UV-Vis de l'indigo poudre[113,114], par comparaison avec l'indigo en solution et sous forme vapeur ou seules les liaisons H intramoléculaires persistent (voir paragraphe suivant).

Les spectres de réflectance diffuse et de fluorescence (λex=488nm) de l'indigo poudre sont présentés Figure 57. L'indigo présente une large bande d'absorption dans le domaine du visible, avec un maximum à 680nm. La bande de fluorescence associée pointe à 750nm. **Nous n'avons pas trouvé de référence montrant la fluorescence de l'indigo sous sa forme cristallisée.** Ces bandes de réflectance et de fluorescence correspondent à une transition électronique de type π-π*.

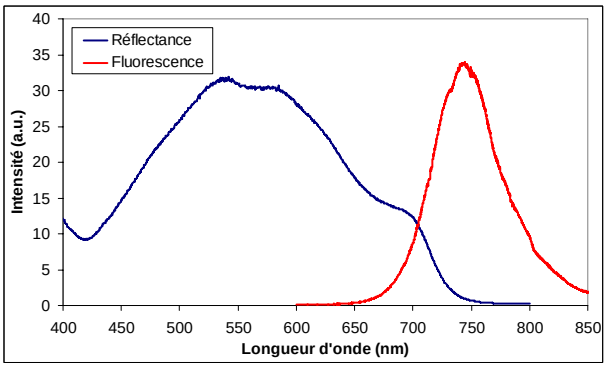


Figure 57 - Spectres de réflectance et de fluorescence de l'indigo poudre

La courbe de réflectance enregistrée pour l'indigo cristallisé est cohérente avec celles trouvées dans la littérature. Sadler[115], Monahan et al[116] et Johnson-Buck et al[117] ont relevé des maxima, respectivement à 678, 670 et 680nm. On relève également des valeurs de réflectance pour l'indigo sous forme solide déplacées vers les plus faibles longueurs d'onde. Après dilution dans KBr, Klessinger et al.[114] trouvent un maximum à 660nm. Cette valeur est également publiée par Monahan et al. concernant de l'indigo « amorphe » déposé sur des lames de KBr et de quartz par sublimation[116]. Plus récemment, Johnson-Buck et al.[117] ont synthétisé des nano-cristaux d'indigo par re-précipitation et reportent un maximum d'absorption à 660nm. Enfin, Fassler et al.[118] ont enregistré un maximum de réflectance à 630nm sur un échantillon d'indigo adsorbé sur des gels de silice. Ce déplacement progressif vers le bleu de l'absorption de l'indigo en phase solide peut être interprété en terme de diminution de taille des cristallites d'indigo, et donc d'une diminution du nombre de liaisons H intermoléculaires impliquées.

Spectroscopies vibrationnelles

Les spectres IR et Raman présentés Figure 58 ont été enregistrés respectivement au C2RMF à Paris et au LMGP à Grenoble.

Les valeurs des bandes de vibration IR trouvées dans le cas présent sont en accord avec de précédentes études réalisées sur la molécule d'indigo[119,120]. Cette dernière possède trois principaux groupements dont les bandes caractéristiques des différents modes de vibration sont facilement identifiables. Les vibrations d'élongation et de déformation (dans le plan) des liaisons N-H sont situées respectivement à 3274cm^{-1} et 1392cm^{-1}. La bande la plus intense située à 1627 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O. L'aromaticité de la molécule se traduit par la présence des vibrations d'élongation des liaisons C-C des cycles benzéniques à 1612, 1585, 1484, 1461, 1315 et 879cm^{-1} ainsi que les vibrations de déformation dans le plan des liaisons C-H à 1299, 1172 et 1126cm^{-1}. Les valeurs correspondant aux vibrations des liaisons N-H et C=O, très déplacées vers les faibles nombres d'onde par rapport à la théorie, indiquent la présence de fortes liaisons hydrogènes inter- et intra-moléculaires.

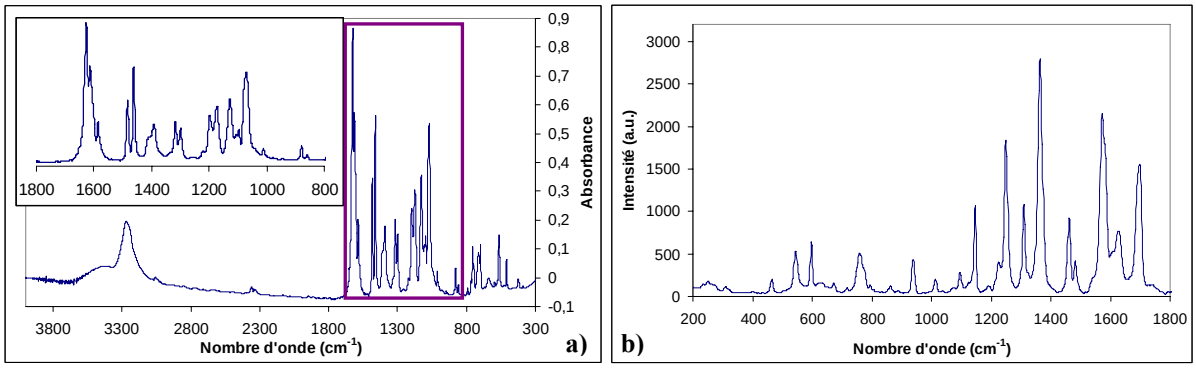


Figure 58 – a) Spectre IR – b) Spectre Raman de l'indigo poudre (λex=488nm, P=40µW)

Le spectre Raman de l'indigo représenté sur la Figure 58 est également en accord avec la littérature[119,120]. On retrouve bien les raies correspondant aux trois groupements caractéristiques de la molécule. La vibration de déformation dans le plan de la liaison N-H est située à 1365cm^{-1}, les vibrations correspondant au système C=O/C=C se trouvant à 1701 et 1582cm^{-1}. La présence des noyaux aromatiques se manifeste par les vibrations d'élongation des liaisons C-C à 1626, 1573, 1485, 1464 et 1311cm^{-1}, ainsi que par les vibrations de déformation dans le plan (1311, 1225 et 1148cm^{-1}) et hors du plan (941, 796 et 761cm^{-1}) des liaisons C-H.

ii. Indigo dilué en solution

Spectroscopie d'absorption UV-Vis

Les spectres d'absorption de l'indigo dilué dans le chloroforme, le DMF (diméthyformamide), l'éthanol et l'eau ont été enregistrés à l'IPREM, à deux concentrations différentes (Figure 59). Excepté dans le cas de l'eau, un maximum d'absorption autour de 600nm est observé pour des concentrations de l'ordre de 10^{-6} mol/L. On constate un déplacement bathochrome de ce maximum (~695nm) après dilution dans l'eau et pour des concentrations à 10^{-3} mol/L. Les valeurs exactes des concentrations et des longueurs d'onde d'absorption sont compilées dans le Tableau 21.

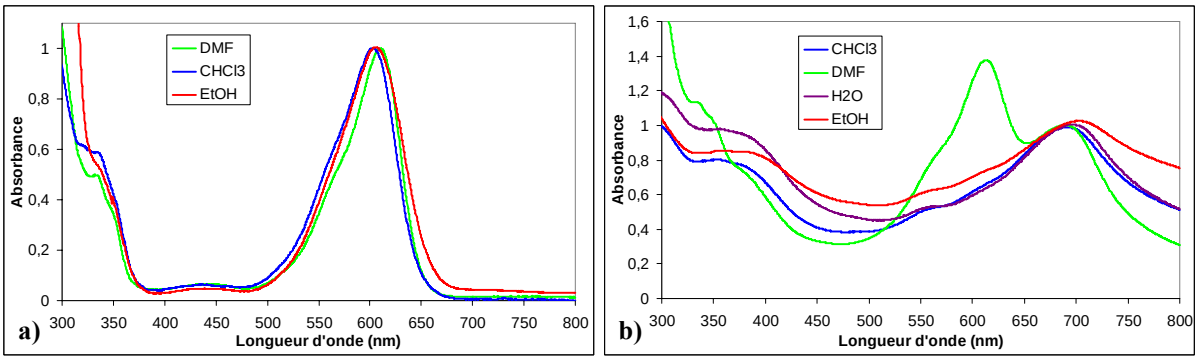


Figure 59 - Spectres d'absorption de l'indigo en solution - a) Dilution à 10^{-6} M : espèce monomère - b) Dilution à 10^{-4} M : espèce dimère

Tableau 21 - Dilution de l'indigo dans différents solvants

Solvant	Concentration (mol/L)	λ1 (nm)	λ2 (nm)
Chloroforme	2,05E-6	603	-
	3,44E-3	603	690
DMF	3,00E-6	610	-
	2,14E-3	610	687
Ethanol	1,38E-6	606	-
	2,76E-4	606	703
Eau	1,00E-6	-	696

Les résultats trouvés ont été confrontés à ceux de la littérature. On trouve, dans le Tableau 22, une compilation des principales valeurs des longueurs d'onde d'absorption mesurées dans divers solvants. La bande à 600nm, présente en milieu fortement dilué, est attribuée à l'indigo monomère, et celle à 695nm, qui apparaît pour des concentrations supérieures, à des dimères[121]. Ce déplacement vers les longueurs d'ondes plus élevées est lié à l'établissement de liaisons hydrogènes entre molécules lorsque l'on passe de la forme monomère à la forme dimère[106,114].

On remarque que le degré de dilution varie en fonction du solvant. Malgré une dilution poussée, l'espèce monomère n'est jamais observée dans l'eau, ce qui est en accord avec la très faible solubilité de l'indigo dans ce solvant. Dans le DMF en revanche, l'indigo monomère semble se former rapidement (bande à 610nm présente pour des concentrations de l'ordre de 10^{-3} mol/L). On constate également un déplacement bathochrome des maxima d'absorption (de l'espèce monomère en particulier) lorsque la polarité du solvant augmente[122].

Tableau 22 - Indigo dilué - Références

Publication	Solvant	λmax (nm) monomère	λmax (nm) dimère
Klessinger et al.[114]	CCl4	588	-
	Ethanol	610	-
	Tetrachloroéthane	620	-
	Xylène	591	-
	DMF	620	-
Fassler et al.[122]	CCl4	582	-
Travasso et al.	Ethanol	606	-
	DMSO	642	-
Yasarawan et al.[123]	Toluène	600	710
Miliani et al.[121]	Dichloroéthane	600	700
Seixas de Melo et al.[124]	DMF	610	-

Il n'existe que peu de travaux faisant référence à l'indigo sous forme dimère (Tableau 22). Nous avons cherché à déterminer le coefficient d'extinction molaire de cette espèce dans le chloroforme. Pour ce faire, une série de spectres d'absorption ont été mesurés pour des concentrations comprises entre $0{,}4*10^{-6}$ mol/L et $1{,}3*10^{-4}$ mol/L (Figure 60a). Une méthode de calcul itérative a été appliquée afin de déterminer le coefficient d'extinction molaire au maximum d'absorption de l'espèce dimère (690nm). La méthode est basée sur l'application de la loi de Beer-Lambert à deux longueurs d'ondes particulières (690nm, où seule l'espèce dimère absorbe et 606nm, où les deux espèces absorbent), pour différentes concentrations totales en indigo (C_{tot}).

$$A_{tot}(\lambda) = \varepsilon_{monomère}(\lambda) \times C_{monomère} + \varepsilon_{dimère}(\lambda) \times C_{dimère}$$

Avec $A_{tot}(\lambda)$: Absorbance totale à une longueur d'onde donnée
$C_{monomère}$: concentration en monomère
$C_{dimère}$: concentration en dimère
$\varepsilon_{monomère}(\lambda)$: coefficient d'extinction molaire du monomère
$\varepsilon_{dimère}(\lambda)$: coefficient d'extinction molaire du dimère

Les concentrations en monomères et en dimères sont reliées par la constante d'équilibre K associée à la réaction :

$$2 \text{ monomères} \rightarrow \text{dimère} \quad K = \frac{[\text{dimère}]}{[\text{monomère}]^2}$$

L'absorbance totale peut ainsi s'écrire de la façon suivante :

$$A_{tot}(\lambda) = \varepsilon_{monomère}(\lambda) \times f(K\ ,\ C_{tot}) + \varepsilon_{dimère}(\lambda) \times f(K\ ,\ C_{tot})$$

Avec $f(K\ ,\ C_{tot})$: fonction dépendant de la constante d'équilibre et de la concentration totale en indigo

La différence $[A_{tot}(\lambda)_{mesurée} - A_{tot}(\lambda)_{calculée}]$ est minimisée par affinement de K, $\varepsilon_{dimère}(\lambda)$ et $\varepsilon_{monomère}(\lambda)$. Les résultats sont présentés dans le Tableau 23 et les spectres d'absorption calculés correspondant aux deux espèces ont été tracés Figure 60b. Les valeurs obtenues pour la constante d'équilibre et le coefficient d'extinction molaire du dimère sont en accord avec celles déterminées par Miliani et al.[121].

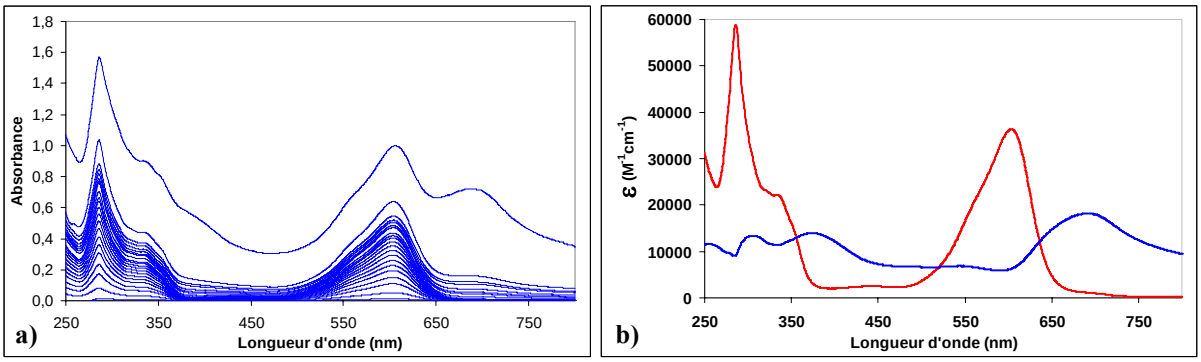


Figure 60 - a) Spectres d'absorption à différentes concentrations en indigo - b) Simulation des spectres attribués aux formes monomères et dimères de l'indigo en solution

Tableau 23 - Constante d'équilibre monomère/dimère et coefficient d'extinction molaire

	Solvant	log(K) (T=298K)	$\varepsilon_{dimère}$ ($dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$)
Ce travail	Chloroforme	4,3+/-0,2	18000+/-1000
Miliani et al.[121]	Dichloroéthane	4,1	22000+/-1000

Spectroscopie de fluorescence UV-Vis

L'émission de fluorescence de l'indigo dilué dans le chloroforme a été enregistrée pour trois concentrations différentes (dil1= $1*10^{-2}$mol/L ; dil2= $1*10^{-4}$mol/L ; dil3=$1*10^{-6}$mol/L). Pour une concentration de $1*10^{-6}$ mol/L (dil3), on observe Figure 61 une bande de fluorescence centrée à 640nm, attribuée à l'émission de l'espèce monomère[121,124]. Une nouvelle bande à 720nm apparaît lorsque la concentration augmente, signature de la formation de l'espèce dimère[121].

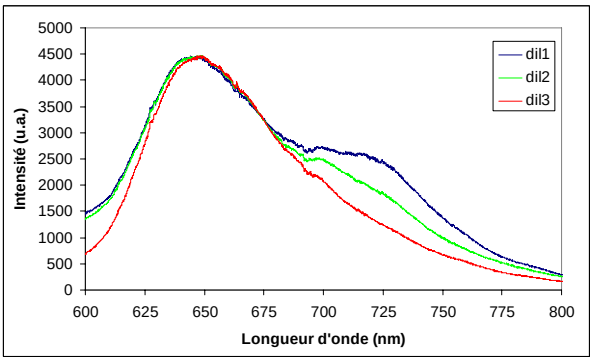


Figure 61 - Spectres d'émission de fluorescence de l'indigo dilué dans le chloroforme (LMGP, λex=488nm)

Le rendement de fluorescence de l'indigo monomère mesuré dans différents solvants est relativement faible (ϕ_F~10^{-3}) [121,124], et le temps de vie associé à cette même espèce est court (entre 0,110 et 0,323ns) [124]. Cela indique que la fluorescence ne constitue pas un moyen de désexcitation très efficace pour la forme excitée de l'indigo.

Spectroscopie Raman

Le spectre Raman de l'indigo dilué ($1*10^{-6}$ mol/L) dans le chloroforme est présenté Figure 62. Du fait de la présence de nombreuses bandes de vibration liées au solvant avant 1300cm^{-1}, le spectre de l'indigo n'a pu être enregistré et optimisé que sur un domaine en nombre d'onde réduit. Le spectre présenté a été tracé après soustraction de la contribution du solvant sur le domaine considéré.

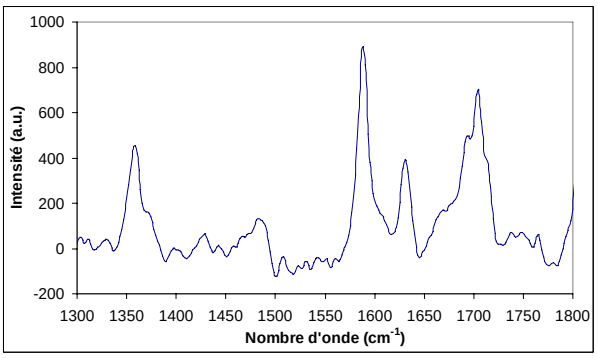


Figure 62 - Spectre Raman de l'indigo monomère en solution dans le chloroforme (LMGP, λex=488nm, P=10mW)

A notre connaissance, il n'existe qu'une seule publication présentant un spectre Raman de l'indigo dilué dans du méthanol[125], enregistré en utilisant la technique du SERRS. Cependant, seules certaines valeurs de positions de bandes sont données. La comparaison entre les positions obtenues dans le cas présent et celles publiées par Shadi et al.[125] peut être trouvée Tableau 24. Ont également été reportées les valeurs pour l'indigo poudre dans le domaine considéré.

Tableau 24 - Bandes Raman de l'indigo monomère dans le chloroforme

Indigo dans chloroforme Ce travail (cm^{-1})	Indigo dans méthanol Shadi et al. (cm^{-1})		Indigo poudre (cm^{-1})	Attribution indigo poudre[119]
1358	1366		1364	δN-H, δC-H
1374ep	-		-	-
1486	-		1482	νC-C, δC-H
-	-		1571	νC-C
1588	-		1581	νC=C, νC=O
1632	1624		1627	νC-C, δC-H
1704	1717		1698	νC=O, νC=C

Le passage de l'indigo « état condensé » → indigo monomère implique la disparition des liaisons hydrogènes intermoléculaires, qui s'établissaient via les fonctions carbonyles et amines. Les vibrations des liaisons C=O et N-H devraient donc être affectées par ce changement, ce qui est effectivement le cas.

2. Evolution de l'indigo lors de son insertion dans une silicalite

a. Suivi in situ par spectroscopie de fluorescence

Nous avons suivi l'évolution in situ du signal de fluorescence UV-Vis de la molécule organique en fonction de la température et de la durée de chauffage lors de la formation du complexe indigo@silicalite. Les spectres de fluorescence ont été enregistrés au LMGP, en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 488nm. L'échantillon sous forme de pastille, obtenu après co-broyage de la zéolithe SILI-1 avec 1% en masse d'indigo, est placé dans un four Linkam monté directement sur la platine du microscope.

Les échantillons sont chauffés progressivement de 20°C à 200°C (3°C/min). Durant la montée en température, on observe simplement un déplacement de la bande de fluorescence liée à l'indigo poudre de 750nm vers 730nm pouvant être relié à une diminution de taille des particules d'indigo[117]. A 200°C, une nouvelle bande apparaît à 650nm (Figure 63). L'intensité de cette seconde bande croît au détriment de l'intensité de celle à 730nm en fonction de la durée du palier à 200°C. Par comparaison avec les résultats obtenus lors de l'étude de la molécule d'indigo diluée en solution, cette bande à 650nm peut être attribuée à de l'indigo monomère. La formation du complexe et la diffusion de l'indigo dans la matrice inorganique s'accompagne donc d'un passage de l'état d'agrégat vers l'état de molécule individuelle.

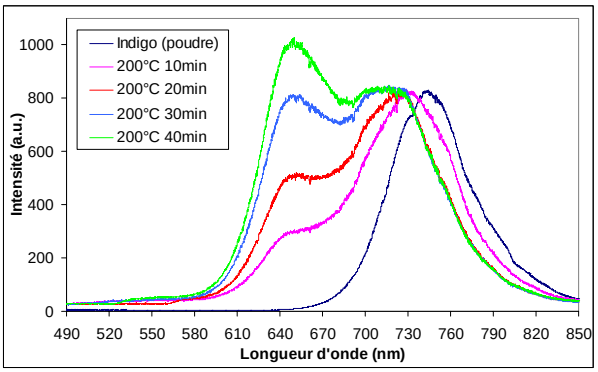


Figure 63 - Suivi in situ par fluorescence UV-Vis de la formation du complexe – Les spectres ont été normalisés à 730nm (λex=488nm, P=50mW)

b. Caractérisation spectroscopique des deux formes d'indigo

Le complexe indigo@silicalite CO-Si-10 (5%mass.) obtenus ex situ à partir de la silicalite SILI-1 par co-broyage sous air (Tableau 10) a été caractérisé par réflectance et fluorescence UV-Visible, spectroscopies Raman et IR, à trois stades de sa formation : mélange indigo/silicalite avant chauffage, état intermédiaire (présence d'indigo poudre et d'indigo monomère), et état final (indigo monomère exclusivement) (Figure 64).

L'émission de fluorescence et le signal Raman on été enregistrés simultanément au LMGP (voir chapitre 1), ce qui permet d'obtenir des données complémentaires de spectroscopies optique et vibrationnelle sur un point unique de l'échantillon, avec un environnement identique. Les signaux enregistrés en réflectance, fluorescence et spectroscopie Raman correspondent exclusivement à la partie organique du complexe hybride, à savoir l'indigo. Ce n'est pas le cas en spectroscopie IR, où la contribution de la zéolithe est prédominante. L'évolution de la matrice du fait de l'insertion d'indigo a été discutée dans la partie B.II.2.a. Pour cette raison, seule la zone 1250-2000cm^{-1}, dans laquelle le signal IR lié à l'indigo est visible, a été représentée sur la Figure 64d.

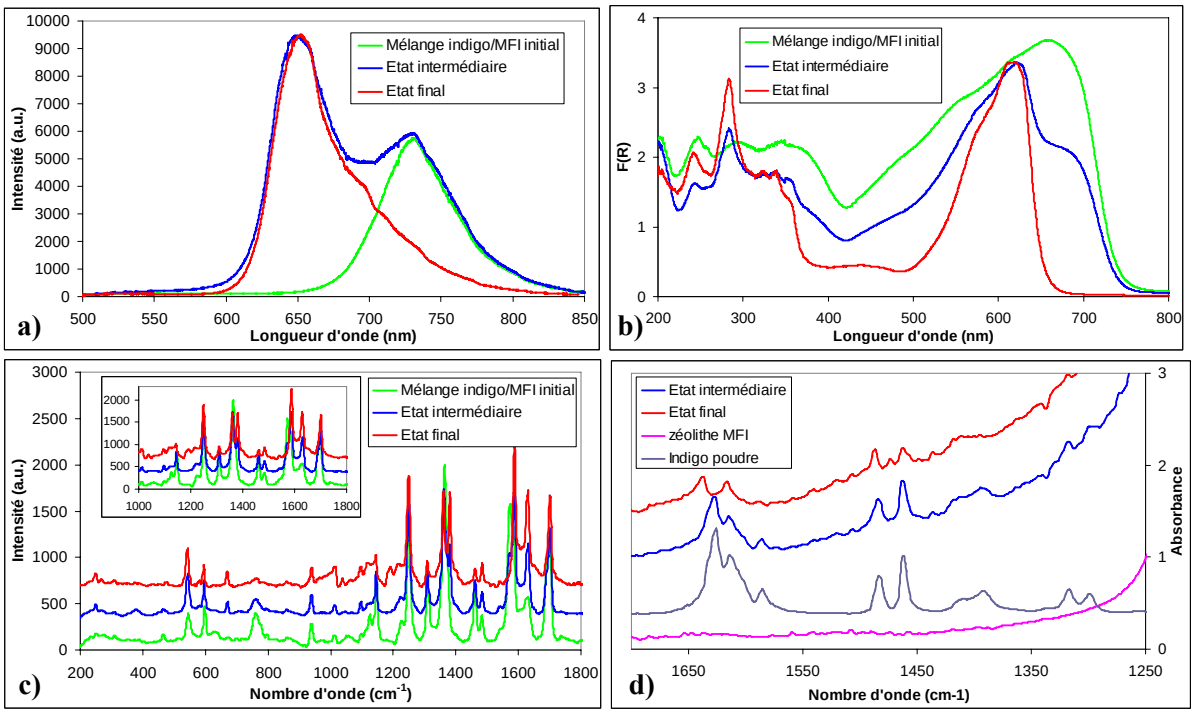


Figure 64 - Caractérisation spectroscopique du complexe indigo@silicalite CO-Si-10 - a) Fluorescence UV-Vis (normalisation à 650 et 730nm) - b) Réflectance UV-Vis (normalisation à 610nm) - c) Spectroscopie Raman (normalisation à 1254 cm^{-1}, P=100µW) - d) Spectroscopie IR (l'indigo poudre peut être considéré comme l'état initial)

Les spectres de fluorescence (Figure 64a) sont conformes à ceux obtenus in situ (paragraphe B.III.2.a). Avant chauffage, on note un maximum de fluorescence à 730nm, correspondant à l'indigo poudre. La diffusion de molécules d'indigo à l'intérieur des canaux de la silicalite se traduit par l'apparition d'une nouvelle bande, centrée à 650nm. L'état final est attesté par la totale disparition de la bande à 730nm. Les spectres d'excitation de fluorescence réalisés sur les deux maxima en émission (730 et 650nm) sont présentés Figure 65. On observe des différences notables entre les deux, en particulier dans le domaine 450-550nm, ce qui confirme la présence de deux espèces d'indigo différentes.

Ces spectres d'excitation sont à comparer avec les spectres de réflectance tracés sur la Figure 64b. Le mélange non chauffé est effectivement caractérisé par une plus forte absorption entre 450 et 550 nm, par opposition à l'état final qui présente un maximum à 615nm. Le spectre de réflectance de l'état intermédiaire révèle également que la diffusion de l'indigo à l'intérieur de la silicalite entraîne une disparition de la bande à 680nm (signature de l'indigo poudre, voir Figure 57). La bande de réflectance à 615nm est ainsi caractéristique des molécules individuelles d'indigo, ce qui est en accord avec les maxima en absorption entre 590 et 620nm relevés pour l'indigo en solution dilué dans différents solvants (partie B.III.1.c).

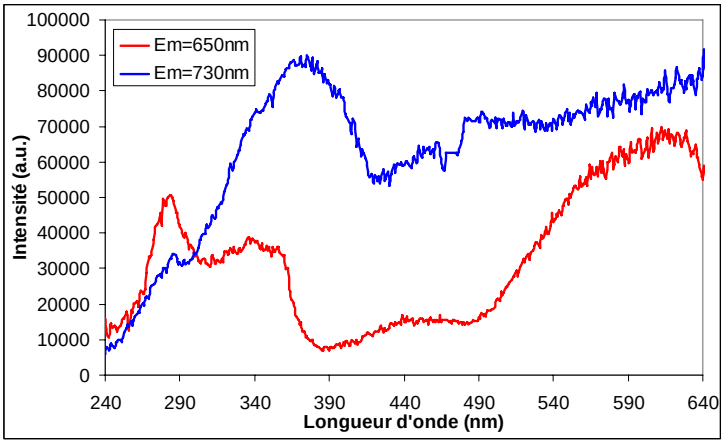


Figure 65 - Spectres d'excitation de fluorescence réalisés pour une émission à 730nm et 650nm

Le spectre Raman (Figure 64c) enregistré à partir du mélange indigo/silicalite avant chauffage correspond à celui de l'indigo poudre (voir B.III.1.c). On constate qu'à l'état final, plusieurs bandes ont été modifiées, et correspondent avec celles du spectre Raman obtenu pour l'indigo dilué dans le chloroforme entre 1200 et 1800cm^{-1} (paragraphe B.III.1.c). L'état intermédiaire est une combinaison entre les états poudre et monomères. On obtient ainsi une signature Raman de « l'indigo dilué » de 200 à 4000 cm^{-1}, sans contribution parasite.

Les spectres IR (Figure 64d) sont également affectés par le passage d'un état agrégé à un état de molécule individuelle. Le signal de la molécule colorante, principalement visible dans le domaine 1200-1700 cm^{-1} est fortement écrantée par celui de la zéolithe. On constate que le contraste entre l'indigo poudre et le complexe intermédiaire n'est pas très marqué, du fait notamment d'un faible rapport signal sur bruit. Les bandes de vibrations caractéristiques de l'indigo monomère se trouvent à 1434, 1461, 1472, 1485, 1615 et 1637 cm^{-1}.

c. <u>Etat agrégé vs. état monomère : influence des divers paramètres de synthèse</u>

i. Evolution en fonction de la concentration initiale en indigo

L'évolution en fonction de la concentration initiale en indigo a été suivie par l'intermédiaire des courbes de fluorescence (Figure 66a), enregistrées à partir des échantillons CO-Si-1 (0,5%mass.), CO-Si-2 (1%mass.), CO-Si-3 (2%mass.), CO-Si-4 (5%mass.) et CO-Si-5 (10%mass.) obtenus par co-broyage sous air (voir Tableau 10). Avant chauffage, on observe un déplacement du maximum de fluorescence de 750nm (indigo poudre) vers 730nm lorsque la concentration en indigo diminue. On associe cet effet à la diminution de la taille des agrégats en contact avec la zéolithe. On constate également l'apparition d'un épaulement à 650nm pour les faibles concentrations (0,5 et 1%), ce qui signifie qu'une très faible quantité d'indigo monomère diffuse dans la zéolithe à température ambiante.

Les échantillons étudiés ont ensuite été chauffés 5 heures à 190°C (Tableau 10). Le calcul du rapport des intensités de fluorescence I(650nm)/I(730nm) permet de suivre l'évolution des deux formes d'indigo présentes (Figure 66b). Pour une faible concentration initiale (0,5 et 1% mass.), ce rapport est particulièrement élevé, ce qui traduit une quasi-totale transformation de l'indigo sous forme monomère. Pour les concentrations élevées en revanche (5% et 10% mass.), on constate que la proportion en indigo poudre est encore très élevée, écrantant totalement, s'il existe, le signal de l'indigo monomère.

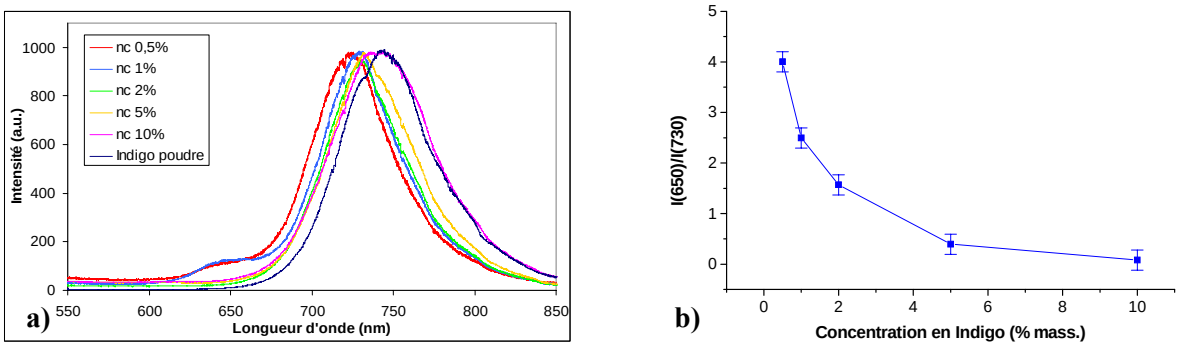


Figure 66 - Evolution des deux formes d'indigo en fonction de la concentration initiale – a) Courbes de fluorescence avant chauffage (normalisation 750-730nm) – b) Suivi du rapport d'intensité de fluorescence I_{650}/I_{730} après 5h à 190°C

ii. Evolution en fonction de la température de chauffage

De même que pour l'évolution en fonction de la concentration initiale en indigo, le suivi des courbes de fluorescence va permettre de mettre en évidence l'effet de la température sur les deux formes d'indigo. Les échantillons choisis (CO-Si-4, CO-Si-17 et CO-Si-10, 5% mass. Tableau 10) ont été chauffés 5 heures à des températures allant de 25°C à 300°C.

La proportion en forme monomère dans le complexe augmente notablement avec la température du palier de chauffage (Figure 67). Il faut noter que la mesure de l'intensité de la bande de fluorescence à 730nm est approximative à partir d'un certain stade, car masquée en partie par celle à 650nm. A partir de ~270°C, seule la bande à 650nm est présente. Cela ne signifie pas pour autant que la totalité de l'indigo a été insérée dans la silicalite, la sublimation de l'indigo dans l'air à partir de 250°C n'étant plus négligeable (voir Figure 7 chapitre 1).

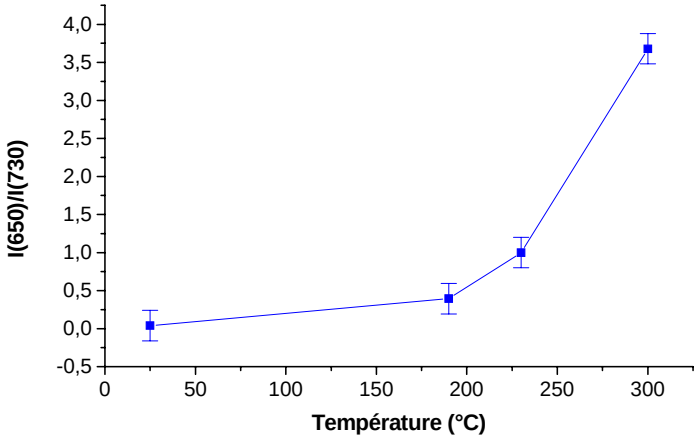


Figure 67 - Suivi du rapport d'intensité de fluorescence I_{650}/I_{730} en fonction de la température d'obtention d'un complexe indigo@silicalite 5%mass.

iii. Evolution en fonction de la durée de chauffage

Un échantillon indigo/silicalite (SILI-1) co-broyé sous air (3% mass.) a été porté à 100°C pendant 15 minutes, puis à 230°C pendant 24 heures sous air. Des prélèvements réguliers à 250°C ont permis de mesurer la réflectance en fonction de la durée de chauffage (Figure 68).

Avant chauffage (0 min), le spectre de réflectance correspond à celui de l'indigo poudre en contact avec la silicalite, avec une bande relativement large dans le domaine du

visible. Après 5 minutes à 230°C, on observe une brusque diminution en intensité de cette bande. Au-delà de cette durée, la diffusion de l'indigo à l'intérieur de la zéolithe sous forme de monomères s'accompagne d'une progressive disparition de la bande à 680nm, ainsi que dans la zone 450-550nm. La forme du spectre dans l'UV est également modifiée. Après 24 heures de palier à 230°C, la bande à 680nm, témoin de l'indigo poudre, n'a pas en totalité disparu (l'insertion n'est donc pas totale).

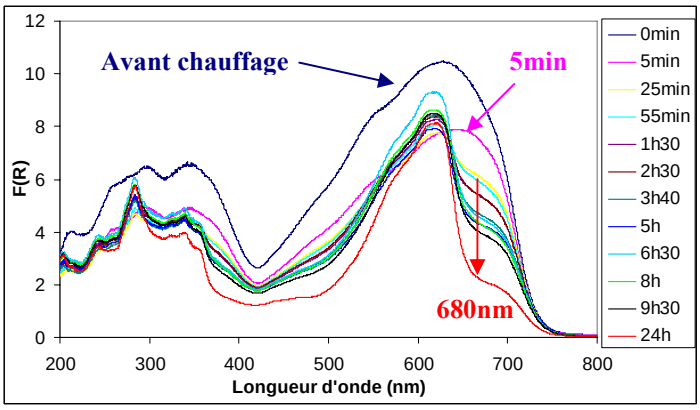


Figure 68 – Evolution des spectres de réflectance en fonction de la durée de chauffage

Nous avons réalisé une analyse cinétique (Coll. Sylvie Blanc, IPREM) à partir des données spectrophotométriques collectées afin de déterminer le nombre d'espèces contribuant à la variation des données spectrales et de calculer leur spectre électronique théorique respectifs ainsi que leur profil de concentration (logiciel Specfit, voir chapitre 1). Le meilleur ajustement (critère de convergence égal à 10^{-4}) a été obtenu pour un modèle cinétique comportant trois espèces :

$$\text{Espèce A} \xrightarrow{k1} \text{Espèce B} \xrightarrow{k2} \text{Espèce C}$$

Concentrations initiales : $[B]_0=0$ et $[C]_0=0$

k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse associées aux deux étapes. Les valeurs des constantes de vitesses calculées (Tableau 25) témoignent d'une première étape (A→B) rapide suivie d'une seconde (B→C) beaucoup plus lente. L'évolution de la concentration des trois espèces au cours du temps, ainsi que les spectres de réflectance simulés correspondants peuvent être visualisés Figure 69.

Tableau 25 - Constantes de vitesse

k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})
0,36±0,09	$(1,1\pm0,4)\times10^{-3}$

L'espèce A représente le mélange indigo/silicalite initial, dont la concentration a été arbitrairement fixée à 1 au départ de la simulation. L'espèce A se transforme rapidement en espèce B (5 minutes), ce qui peut être interprété comme une homogénéisation de la taille et de la répartition des cristallites d'indigo en contact avec la silicalite. L'espèce B est attribuée principalement à l'indigo poudre en surface. L'espèce C est pour sa part en relation avec l'indigo monomère (bien que la bande à 680nm soit toujours visible), la courbe calculée étant en accord avec les courbes expérimentales enregistrées (Figure 64b, Figure 68).

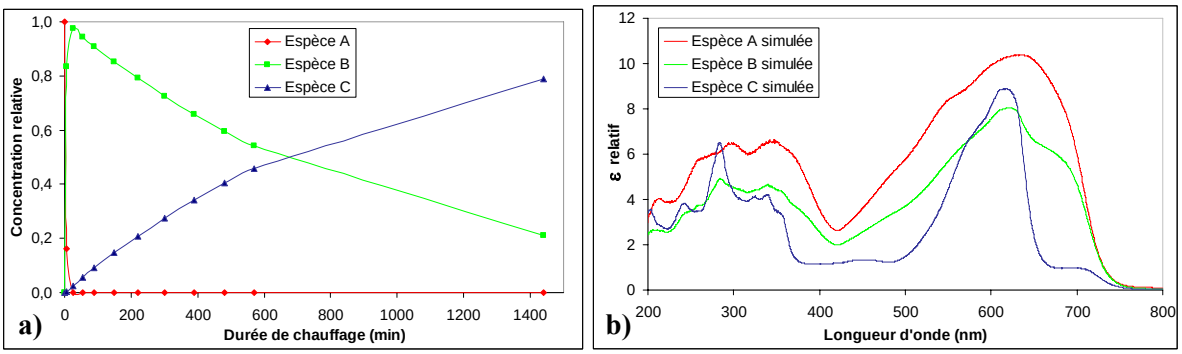


Figure 69 - Modèle cinétique - a) Evolution des trois espèces en fonction de la durée du chauffage - b) Simulation finale des spectres de réflectance associés aux trois espèces

d. Monocristaux

i. Passage d'un état de surface à un état interne

La provenance du signal de fluorescence attribué, soit à l'indigo poudre, soit à l'indigo monomère a été vérifiée au moyen de monocristaux dopés à l'indigo (CO-Si-15). En changeant la focalisation du laser, il est possible de suivre le signal de fluorescence de la surface de l'échantillon jusqu'à une profondeur de plusieurs dizaines de microns. La contribution à 650nm est relativement faible en surface du monocristal, et augmente au fur et à mesure que l'on pénètre à l'intérieur, jusqu'à devenir prédominante (Figure 70). La fluorescence mesurée à 730nm provient donc de l'indigo poudre en surface. Les résultats sont identiques quelle que soit l'orientation du monocristal.

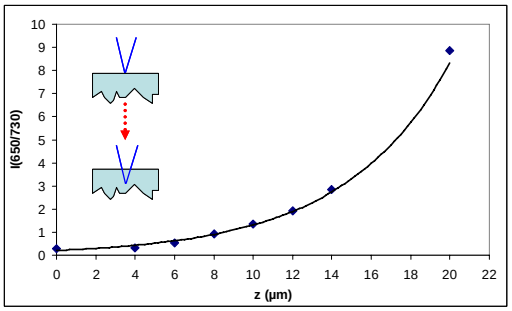


Figure 70 - Evolution du rapport d'intensité des bandes de fluorescence I_{650}/I_{730} en fonction de l'épaisseur du monocristal (LMGP, λex=488nm)

ii. *Homogénéité de la diffusion*

L'homogénéité de la diffusion de l'indigo dans la silicalite a été visualisée par microscopie de fluorescence (voir chapitre 1). Il est possible d'enregistrer la fluorescence émise par le monocristal en surface ou en volume avec une résolution en profondeur de l'ordre de 0,3µm. On peut alors reconstruire l'image 3D de fluorescence de l'échantillon (coll. IPREM).

Silicalite SILI-2

Les monocristaux SILI-2 ont la particularité d'être maclés, ce qui se traduit sous microscope optique par la présence d'une croix sur l'une des faces (voir B.II.1.a). On retrouve cette croix sur l'image en transmission d'un monocristal dopé à l'indigo (CO-Si-15) présentée

Figure 71a. L'enregistrement du signal de fluorescence (λex=540nm et λem=625-800nm) révèle une forte concentration en indigo le long des fissures sillonnant la croix. La possible présence d'un signal plus ténu entre les cassures et révélateur d'un indigo réparti de façon homogène n'a pu être mis en évidence du fait de la trop forte intensité provenant des cassures et diffusant alentour. La plage en émission disponible n'a pas permis de discriminer entre les formes d'indigo monomères et poudre.

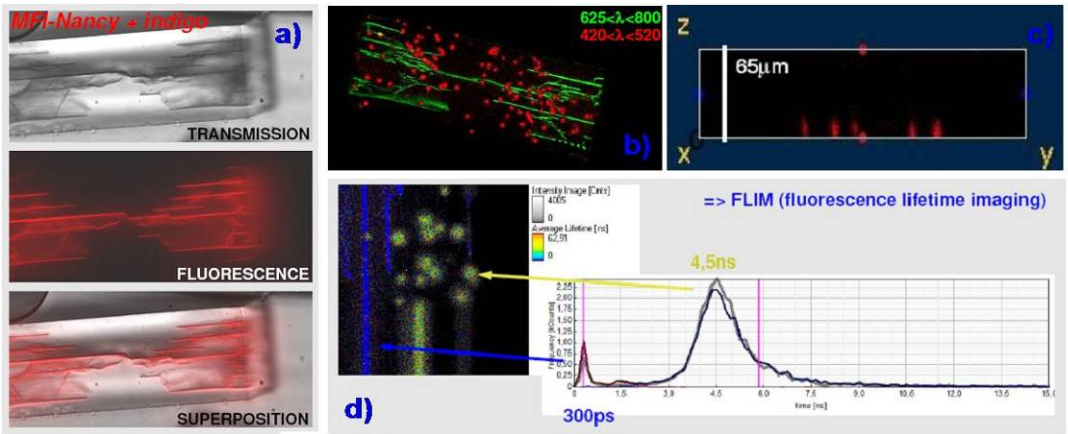


Figure 71 - Microscopie de fluorescence sur les monocristaux SILI-2 dopés - a) sections optiques et de fluorescence d'un monocristal SILI-2 dopé (plan xy) - b) émission de deux signaux de fluorescence distincts – c) coupe transverse dans le plan zy – d) mesure de durée de vie des deux émissions de fluorescence

La sélection d'une seconde plage en émission (λem=420-520nm, λex=405nm) a mis en évidence une fluorescence provenant de points précis à la surface des monocristaux (Figure 71b). Le tracé d'un profil en profondeur (Figure 71c) montre que la fluorescence associée s'étend sur une quinzaine de microns en profondeur. Une mesure de durée de vie (Figure 71d) donne un temps caractéristique de 4,5ns, contre 300ps pour la fluorescence liée à l'indigo (ce qui est conforme avec la littérature[124]). Il s'agit donc d'une espèce différente, qui doit être mise en relation avec les protubérances observées au MEB (voir paragraphe voir B.II.1.a) et provenant vraisemblablement de la synthèse des monocristaux.

Silicalite SILI-1

Les monocristaux SILI-1 ne présentent pas de maclage particulier, mais des fissures sont également visibles sur les différentes faces, occasionnant une accumulation d'indigo et une intensité de fluorescence relativement forte à ces endroits précis (Figure 72a). Nous avons voulu vérifier la présence d'une fluorescence à l'intérieur du monocristal, hors cassure. Après avoir sélectionné une région d'intérêt à une profondeur de 10µm sous la surface (Figure 72b et c), nous avons tracé le profil en intensité le long d'une ligne traversant et sortant du monocristal (Figure 72d). L'intensité est représentée en échelle normale et en échelle logarithmique. On observe une intensité de fluorescence constante, voire légèrement croissante, à partir de la fissure (maximum d'intensité) jusqu'au bord du monocristal. Cette intensité est environ 10 fois au-dessus du niveau du bruit de fond mesuré à l'extérieur du monocristal. Cette fluorescence ne peut provenir que des molécules d'indigo insérées dans les canaux de la zéolithe, et non de la lumière diffusée à partir de la cassure, qui devrait décroître en intensité à partir de celle-ci.

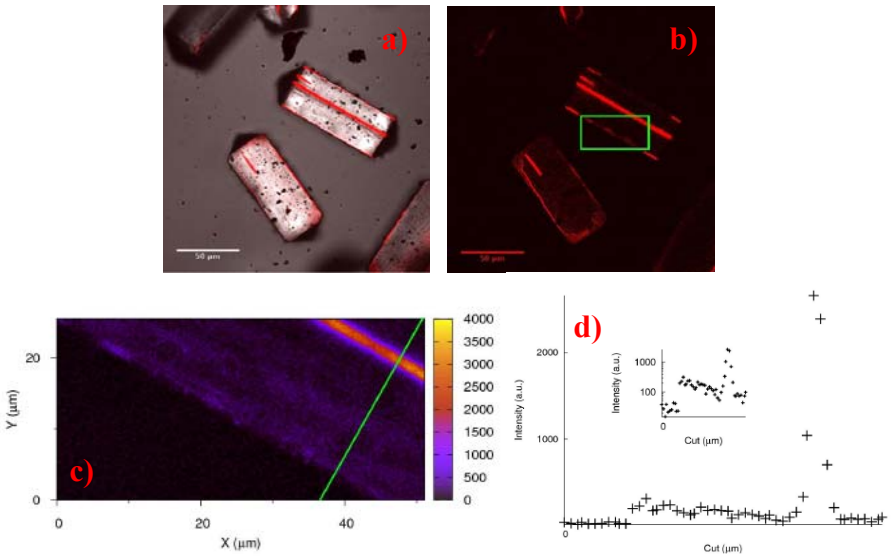


Figure 72 - Microscopie de fluorescence sur les monocristaux SILI-1 dopés - a) superposition d'une image en transmission (gris) et en fluorescence (rouge, fausse couleur) - b) image en fluorescence à l'intérieur du monocristal (~10µm de la surface, λex=405nm, λem=600-700nm) - c) Carte en intensité dans la zone sélectionnée en b) – d) coupe d'intensité le long du trait visible en c)

La présence de molécules d'indigo à l'intérieur du monocristal peut être confirmée d'une deuxième façon. Après sélection d'une zone réduite en profondeur, l'intensité de fluorescence a été tracée en fonction du temps d'irradiation (utilisation d'une puissance élevée du laser). On constate une décroissance de l'intensité, attribuée à la destruction progressive des molécules fluorescentes situées dans la zone d'intérêt (Figure 73). Cette même procédure a été appliquée à une zone hors échantillon afin de mesurer le courant d'obscurité. Aucune fluctuation d'intensité n'est dans ce cas présente.

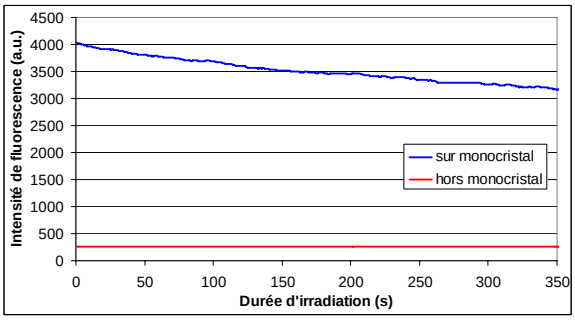


Figure 73 - Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la durée d'irradiation

<u>Conclusion sur l'homogénéité de la diffusion de l'indigo</u>

La diffusion de la molécule d'indigo dans le cristal est relativement inhomogène, avec une agrégation des molécules dans les cassures ou les défauts. L'hétérogénéité de dopage d'une matrice zéolithique par un composé aromatique a précédemment été illustrée dans la littérature par microscopie de fluorescence. Hashimoto et al.[126,127] (chrysène@NaX) ont montré que la concentration en chromophore peut fortement varier d'un point à l'autre, à cause de la faible diffusivité du composé aromatique. Seebacher et al.[128] ont également montré qu'il était possible de visualiser les cassures et défauts formés durant la calcination de monocristaux de silicalite ou de zéolithe AlPO-5, après dopage à l'aide de chromophores en principe trop larges pour pénétrer dans les système poreux.

3. Conclusion

L'étude de l'indigo à l'état poudre et dilué en solution a permis de confirmer certaines des caractéristiques structurales et spectroscopique publiées. Des éléments nouveaux ont été établis, comme la dilatation anisotrope de la maille d'indigo avec la température. La comparaison entre les signatures spectroscopiques de l'indigo en solution et celles du complexe indigo@silicalite au cours de sa formation permet de confirmer le passage d'un état agrégé en surface des grains de zéolithe vers un état monomère interne. Une caractérisation optique et vibrationnelle précise de l'indigo monomère est ainsi possible.

IV. Insertion de l'indigo dans une silicalite : bilan

L'insertion de l'indigo dans une silicalite a été étudiée en suivant les évolutions respectives de la matrice inorganique et de la molécule organique. Les observations structurales et spectroscopiques nous permettent de proposer un diagramme schématique récapitulant les conditions nécessaires à l'obtention d'un complexe stable (Figure 74). Ce diagramme a été réalisé pour des complexes obtenus pour une durée de chauffage fixe de 5 heures sous air.

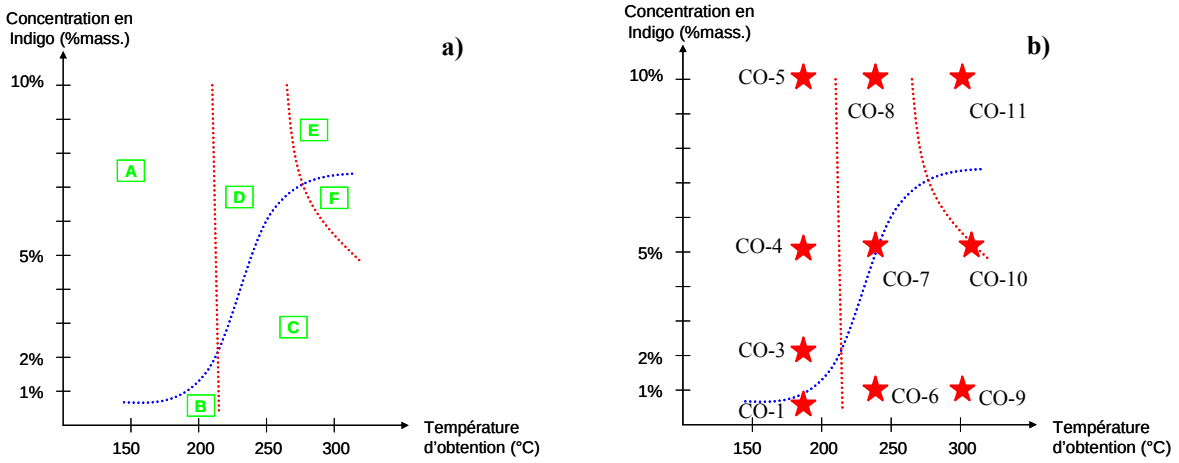


Figure 74 - Diagramme schématique des complexes indigo@silicalite – a) Découpage en 6 zones (voir attribution dans le texte) – b) Positionnement des échantillons en fonction de leur concentration et température de formation (pour des raisons de place, les noms des complexes CO-Si-XX ont été réduits à CO-XX, voir Tableau 10)

La courbe bleue se rapporte à la molécule organique et sépare les zones où l'indigo en excès demeure, de celles où l'on a une insertion totale (monomères internes). Les courbes rouges sont liées à la symétrie de la matrice inorganique, avec possibilité d'une phase monoclinique, d'une phase orthorhombique, ou d'un mélange des deux. Le diagramme se décompose ainsi en 6 zones, déterminées à partir des caractéristiques des échantillons expérimentaux :

- Zone A : indigo poudre + « complexe monoclinique »
- Zone B : « complexe monoclinique »
- Zone C : « complexe monoclinique » + complexe orthorhombique
- Zone D : indigo poudre + « complexe monoclinique » + complexe orthorhombique
- Zone E : indigo poudre + complexe orthorhombique
- Zone F : complexe orthorhombique

Tous les complexes à partir desquels a été tracé ce diagramme sont stables en milieu acide nitrique. Le passage en milieu oxydant (concentration diluée) permet de faire disparaitre l'indigo poudre de surface en excès (zones A, D et E). L'objectif consistant à stabiliser la molécule organique d'indigo par insertion dans une matrice inorganique (présence de monomères internes exclusivement), les conditions d'obtention les plus favorables correspondent à celles des zones B, C et F. Il est possible d'obtenir différentes teintes (du bleu clair au bleu plus foncé) en jouant sur le taux de monomères d'indigo insérés.

Seules les zones B et F permettent d'obtenir un complexe monophasé, dans le premier cas avec une concentration très faible en indigo, et dans le second pour une concentration intermédiaire. Il n'a pas été possible de déterminer avec certitude si un « complexe monoclinique » pouvait réellement exister pour une faible quantité d'indigo inséré, ou bien si la quantité en phase orthorhombique induite était trop faible pour être visible. Nous ferons l'hypothèse par la suite que la quantité d'indigo dans la phase monoclinique est très inférieure à celle de la phase orthorhombique, et peut donc être négligée dans un travail de résolution structurale.

C. Insertion de l'indigo dans une zéolithe ZSM-5

I. Introduction

Les silicalites et les zéolithes ZSM-5 (MFI-Al) se différencient par la composition chimique, avec la présence d'un certain taux d'aluminium dans ces dernières. Cette présence d'aluminium peut avoir des conséquences importantes au niveau structurel avec un abaissement de la température de transition monoclinique/orthorhombique[53], ainsi que sur l'hydrophilicité de la zéolithe.

Nous avons voulu vérifier le possible rôle des molécules d'eau sur l'insertion d'indigo dans une zéolithe ZSM-5. Pour ce faire, deux zéolithes ont été utilisées : la première (MFI-Al-1) provenant du CRM2, et la seconde (MFI-Al-2) fournie par Zeolyst (voir chapitre n°1). Nous allons dans un premier temps définir et quantifier le taux de molécules d'eau dans les deux zéolithes, avant de suivre l'évolution de ces mêmes molécules et leur effet lors de la formation de complexe indigo@ZSM-5.

II. Zéolithes MFI-Al seules

1. Diffraction des rayons X

a. Zéolithe MFI-Al-1

Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés sur la ligne de lumière BM02-D2AM à l'ESRF. Les résultats de l'affinement avec contrainte de maille réalisé sur les données concernant la zéolithe MFI-Al-1 avant et après déshydratation sont présentés dans le Tableau 26. La zéolithe déshydratée présente une symétrie orthorhombique. Concernant la zéolithe MFI-Al-1 non déshydratée, une deuxième phase de symétrie monoclinique a dû être prise en compte dans l'affinement (Figure 75). Il semble donc que la présence d'eau dans les canaux induise une légère distorsion monoclinique. Les paramètres de maille affinés sont cohérents avec ceux publiés avec ceux trouvés dans la littérature (phase orthorhombique).

Tableau 26 - Affinement avec contrainte de maille de la zéolithe MFI-Al-1

	MFI-Al-1 deh	MFI-Al-1 non deh			Van Koningsveld et al. [86]	Artioli et al. [87]
Forme	Poudre	Poudre			Monocristal	Poudre
Groupe d'espace	Pnma	Pnma	$P2_1/n$		Pnma	Pnma
a (Å)	20,1258 (1)	20,1048 (1)	19,9224 (2)		20,022 (2)	20,0511 (1)
b (Å)	19,9353 (1)	19,9222 (1)	20,1259 (2)		19,899 (2)	19,8757 (1)
c (Å)	13,4170 (1)	13,4036 (1)	13,4010 (1)		13,383 (1)	13,3682 (9)
α (°)	90	90	90		90	90
β (°)	90	90	90,44 (1)		90	90
γ (°)	90	90	90		90	90
Volume ($Å^3$)	5383,25 (5)	5368,62 (6)	5373,09 (10)		5332 (4)	5327,62 (5)
Rp (%)	11,1	9,13				
Rwp (%)	14,0	11,5				
Re (%)	4,03	4,41				
Chi2	11,98	6,79				

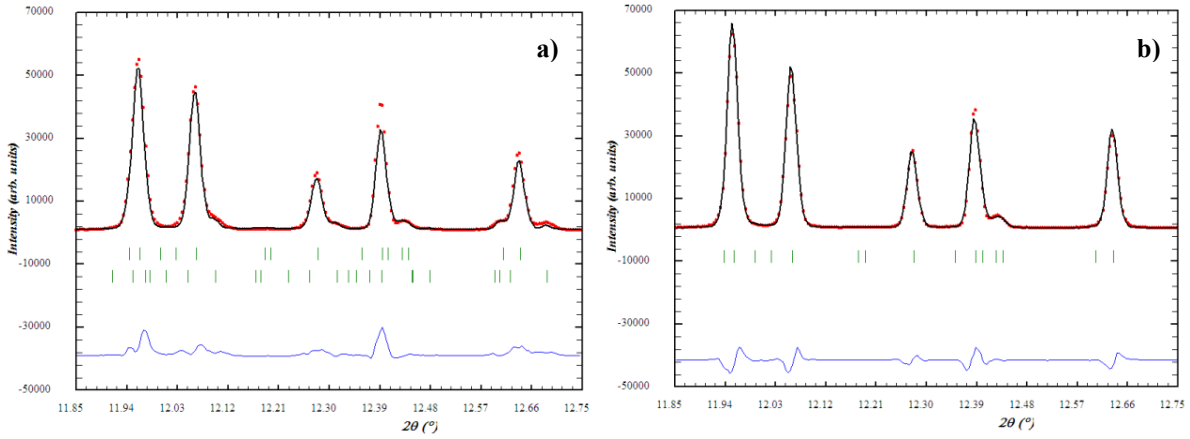


Figure 75 - Affinement de la zéolithe MFI-AL-1 – a) Avant déshydratation – b) Après déshydratation

La zéolithe MFI-Al-2 présente également une symétrie orthorhombique à température ambiante.

2. Analyse thermogravimétrique

Les deux zéolithes subissent une perte de masse totale comparable (6,8% pour la zéolithe MFI-Al-1 contre 7,5% pour la zéolithe MFI-Al-2) (Figure 76). La zéolithe MFI-Al-1 présente une première perte de masse entre 25°C et 200°C attribuée, comme dans le cas des silicalites, aux départs d'eau adsorbée en surface et d'eau zéolithique (évènements endothermiques). Un phénomène identique est observé pour la zéolithe MFI-Al-2. Celle-ci possède cependant une perte de masse supplémentaire entre 250 et 500°C (~1%), attribuée à un départ d'eau de structure et/ou de groupements silanols[83,98]. Ces pertes de masses successives soulignent la présence d'eau résiduelle en surface et à l'intérieur des canaux, mais également, dans le cas de la zéolithe MFI-Al-2, la présence de défauts responsables d'un processus de déshydratation progressif au-delà de 200°C.

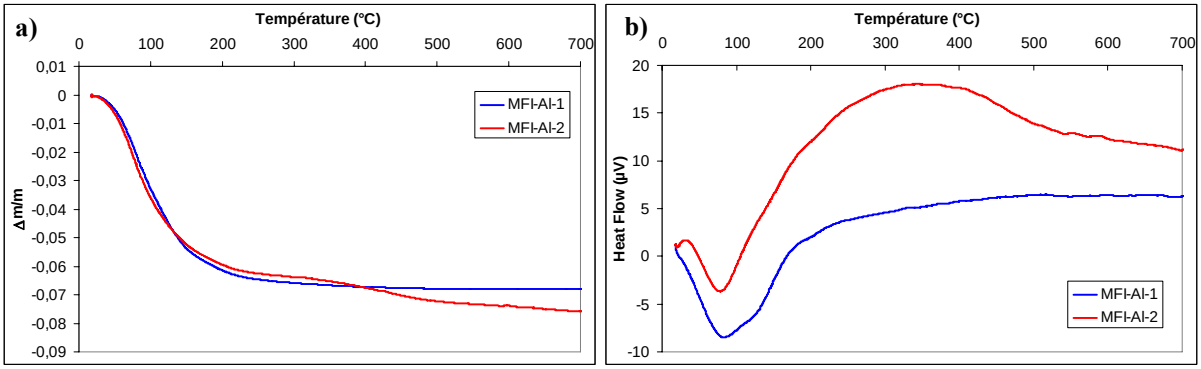


Figure 76 - Analyse thermogravimétrique (a) et calorimétrique différentielle (b) réalisée pour les zéolithes MFI-Al-1 et MFI-Al-2

III. Influence de l'eau sur l'insertion d'indigo

1. Objectifs

Après avoir montré la présence d'eau dans les deux zéolithes ZSM-5, nous allons étudier l'influence de ces molécules lors de l'insertion de molécules d'indigo. Les spectroscopies optiques (réflectance diffuse) et vibrationnelles (NIR et Raman) vont permettre

de suivre les évolutions conjointes de l'eau et de l'indigo lors de la formation du complexe. Nous pourrons ainsi déterminer les différences liées à l'utilisation d'une zéolithe ZSM-5 par rapport à celle d'une silicalite.

La synthèse des échantillons a été réalisée par co-broyage de poudres, puis chauffage sous air (zéolithes hydratées), mais également sous Ar (zéolithes préalablement déshydratées). Les principaux échantillons sont référencés dans le Tableau 10, en début de chapitre.

2. Evolution du signal de l'eau zéolithique

L'évolution du signal de l'eau dans les mélanges indigo/MFI-Al non chauffés et chauffés (CO-Al-2 et CO-Al-5, 3% mass.) a été suivie par spectroscopie Proche-IR (NIR). Les spectres ont été enregistrés entre 1000 et 1800nm, région dans laquelle la vibration des liaisons OH est à l'origine d'une superposition de bandes autour de 1400nm[129]. La position et l'intensité de ces bandes varient en fonction de l'environnement des groupements OH ou des molécules d'eau en interaction avec un minéral[130,131]. Une attribution des modes de vibration d'élongation (ν) et de déformation (δ) des groupements OH et de l'eau de structure (w) dans une montmorillonite a été proposée par Cariati et al[130] :

- 1410 nm : $2\nu_{OH}$
- 1410 nm : $\nu'_w + 2\delta_w$ (ν'_w correspond aux vibrations d'élongation de molécules d'eau résiduelles entre les différentes couches de l'argile)
- 1450 nm : $\nu_w + 2\delta_w$

L'indigo ne présente aucune bande d'absorption dans l'intervalle considéré (Figure 77). Les mélanges non chauffés sont caractérisés par une bande à 1410 nm, ainsi qu'un épaulement à 1450 nm, ce qui correspond bien aux valeurs théoriques définies précédemment. La faible intensité de la bande à 1450 nm laisse supposer que très peu de molécules sont fortement liées à la charpente de la zéolithe, ce qui est en accord avec les précédents résultats d'ATG (principale perte de masse avant 200°C, attribuée à l'eau de surface et l'eau zéolithique).

Après chauffage des deux complexes à 230°C, on constate une disparition des bandes de vibration attribuées aux molécules d'eau. Cela peut signifier un remplacement des molécules d'eau par les molécules d'indigo lors de la formation du complexe, ou la formation d'un complexe eau-indigo entraînant une modification/disparition des modes de vibration OH dans ce domaine spectral.

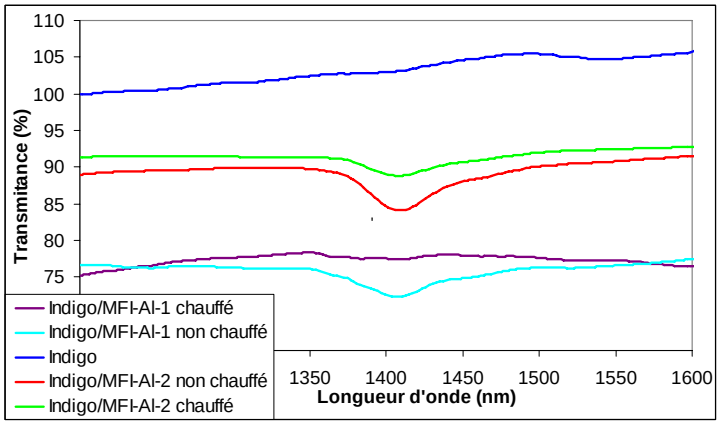


Figure 77 - Vibration des liaisons OH dans le proche IR – Comparaison entre les mélanges MFI-Al/indigo non chauffés et chauffés

3. Evolution de la molécule d'indigo lors de la formation du complexe

Nous avons suivi l'évolution du signal de réflectance au fur et à mesure de la formation du complexe indigo@MFI-Al-2 (3% mass., 230°C), le processus de chauffage se déroulant sous air (Figure 79). Au-delà des 5 premières minutes, on observe une bande de réflectance assez large s'étendant de 580 à 650 nm. L'augmentation de la durée de chauffage s'accompagne d'une diminution en intensité de cette bande, associée à l'apparition d'une contribution à 800nm. On remarque également la présence de points isobestiques (700, 540 et 360 nm), révélateurs de deux espèces absorbantes proches chimiquement.

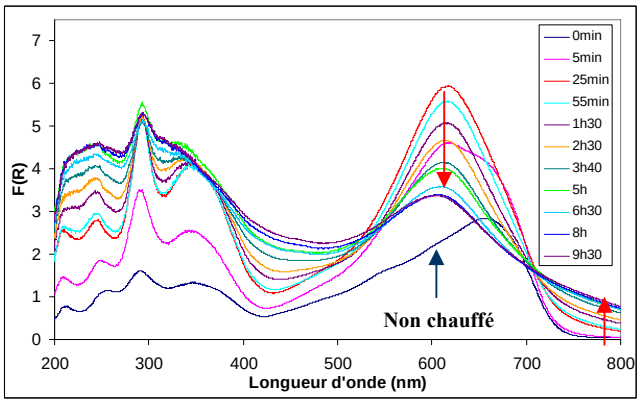


Figure 78 - Evolution du signal de réflectance durant la formation du complexe indigo@MFI-Al-2

Une modélisation cinétique similaire à celle des complexes indigo@silicalite a été réalisée (voir B.III.2.c et chapitre 1). Pour un modèle A→B→C, les constantes de vitesse calculées sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans le cas de l'insertion de l'indigo dans une silicalite (Tableau 27). La première étape (A→B), rapide, peut être également attribuée à une homogénéisation de la taille et de la répartition des cristallites d'indigo. La seconde étape (B→C), ne peut refléter, dans le cas présent, la transformation agrégats → monomères, comme pour les silicalites. L'observation des courbes de réflectance montre que l'on est en présence d'un phénomène différent (absorption progressive à 800nm, points isobestiques, largeur de la bande expliquée par la présence de deux contributions différentes (Figure 79a)).

Tableau 27 - Constantes de vitesse associées à l'insertion de l'indigo dans les zéolithes MFI

Matrice MFI	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})
MFI-Al-2	**0,32±0,09**	**(2,5±0,9)×10^{-3}**
SILI-1	0,36±0,09	(1,1±0,4)×10^{-3}

Afin d'apprécier le rôle de l'eau dans la formation de deux espèces absorbantes, nous avons comparé les courbes de réflectance de complexes indigo@MFI-Al-2 obtenus sous air et sous Ar (Figure 79). Les complexes obtenus sous air (CO-Al-2 et CO-Al-5) à partir des zéolithes MFI-Al-1 et MFI-Al-2 possèdent une courbe de réflectance similaire (Figure 79a). On observe un maximum entre 615 et 620nm, associé à un épaulement à 670nm, bien visible pour le complexe indigo@MFI-Al-1. Les deux spectres présentent également une bande d'absorption à 800 nm. Après synthèse sous Ar (matrices préalablement déshydratées, Figure 79b), les deux maxima à 615 et 670nm sont toujours présents, mais on constate une nette diminution de la bande d'absorption à 800nm.

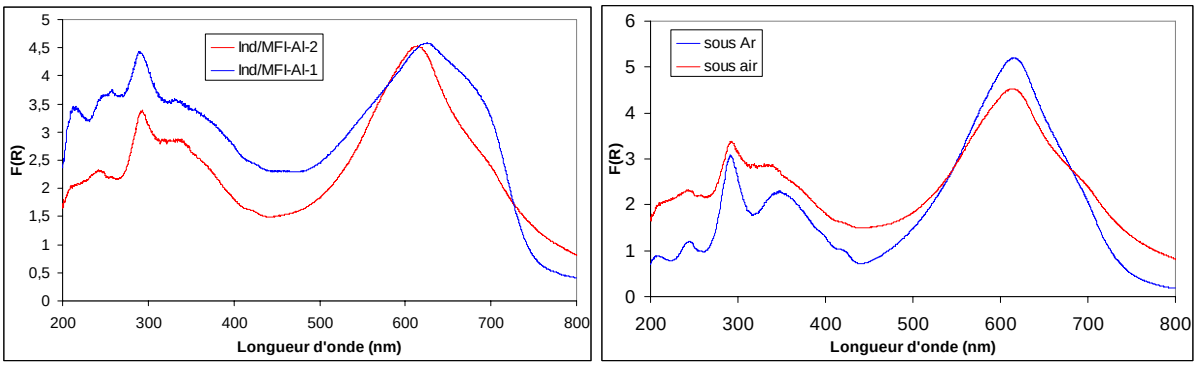


Figure 79 – a) Courbes de réflectance des complexes Indigo@MFI-Al-1 et indigo@MFI-Al-2 (CO-Al-2 et CO-Al-5, 3% mass., synthèse sous air) - b) Comparaison entre une synthèse sous air et sous Ar pour un complexe indigo@MFI-Al-2 (CO-Al-5 et CO-Al-6)

Le spectre Raman du complexe CO-Al-2 (3% mass.) a été enregistré au LADIR, en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 1064nm, du fait de la forte fluorescence du composé dans le domaine du visible. Sont également tracés les spectres obtenus pour l'indigo poudre et l'indigo inséré dans une silicalite (voir parties C.III.1.c et C.III.2.b) dans des conditions identiques. Malgré des similitudes avec les deux références, le spectre enregistré pour le complexe indigo@MFI-Al-1 est sensiblement différent, en particulier entre 1100 cm^{-1} et 1500 cm^{-1}.

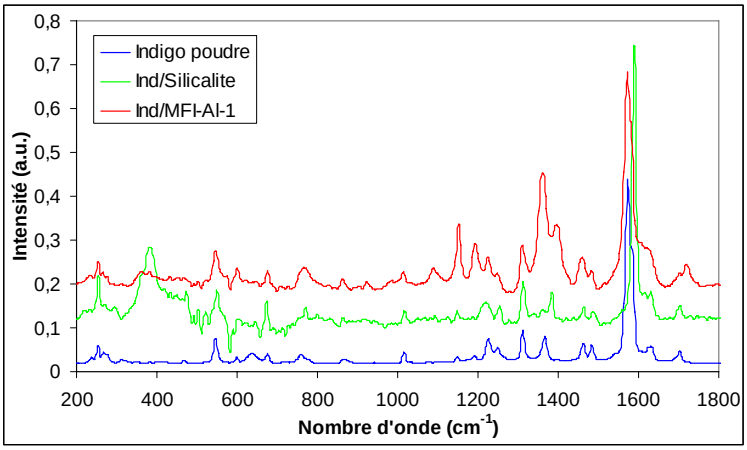


Figure 80 – Spectres Raman d'un complexe indigo@MFI-Al-1 – Comparaison avec le signal de l'indigo poudre et de l'indigo dans une silicalite (LADIR, λex=1064nm)

IV. Conclusion

Les études réalisées par spectroscopies optiques et vibrationnelles montrent que l'insertion d'indigo dans une zéolithe MFI-Al (ZSM-5) n'amène pas à un résultat identique par rapport à l'utilisation d'une silicalite. Les molécules d'eau présentes dans les canaux et quantifiées par ATG, jouent un rôle non négligeable et sont à l'origine d'un comportement particulier pour de longues durées de chauffage (absorption d'une nouvelle espèce, en particulier à 800nm). L'eau n'explique cependant pas la bande d'absorption à 670nm (présente également après obtention des complexes sous Ar), différente de celle de l'indigo poudre de départ. Le déplacement du maximum d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées pour l'indigo en solution est en relation avec la polarité du solvant (voir partie B), et donc la capacité à établir des liaisons/interactions indigo-solvant. Si l'on transpose cela au niveau de la « dilution » de molécules d'indigo dans une matrice solide, la bande à 670nm laisse supposer la présence d'interactions fortes indigo-matrice. La présence d'atomes

d'aluminium dans les zéolithes MFI-Al pourrait être l'élément favorisant ce phénomène. Enfin, de façon analogue aux complexes indigo@silicalite, on note que la bande de réflectance attribuée à des monomères d'indigo (615nm) est également visible.

Pour résumer, trois formes différentes pourraient être présentes dans la zéolithe MFI-Al (ZSM-5) :

- Des molécules d'indigo n'interagissant pas avec la zéolithe (forme monomère simple)
- Des molécules d'indigo en forte interaction avec la matrice (forme indigo-zéolithe)
- Des molécules d'indigo en interaction avec des molécules d'eau (forme indigo-eau)

Le spectre Raman, enregistré sur un complexe obtenu sous air, pourrait être la combinaison des bandes de vibration de ces trois espèces.

D. Conclusion du chapitre

Complexes indigo@silicalite

La combinaison des techniques de spectroscopie optique (réflectance, fluorescence) et d'analyse structurale (DRX) nous a permis de suivre à la fois les évolutions des parties organiques et inorganiques, lors de la formation du complexe. L'insertion de la molécule d'indigo à l'intérieur des canaux de la silicalite est à l'origine d'un blocage de la phase haute température de cette dernière après retour à l'ambiante. Concernant l'indigo, on assiste au passage d'un état moléculaire cristallisé en surface de la zéolithe vers un état monomère interne lors du processus de diffusion.

La comparaison entre les signatures spectroscopiques (optiques et vibrationnelles) de l'indigo dilué en solution et celles de l'indigo inséré dans la silicalite semble indiquer une absence d'interaction (liaison H en particulier) entre molécules d'indigo dans les canaux (espèce monomère « totale ») ou avec la matrice inorganique. Les signatures Raman et de réflectance enregistrées et comparées avec celles de l'indigo en solution diluée sont également cohérentes avec une absence de distortion de la molécule organique.

On note enfin que le processus de dopage ne peut avoir lieu que lors d'un unique cycle de chauffage, toute diffusion semblant bloquée après un premier retour à température ambiante. Cet aspect sera repris dans le chapitre 3.

Complexes indigo@MFI-Al

Nous avons montré que la présence de molécules d'eau dans les canaux avait une importance particulière lors de l'insertion de molécules d'indigo. Plusieurs espèces paraissent susceptibles de se former, et les signatures spectroscopiques de l'indigo dans la zéolithe MFI-Al sont très différentes de celles de l'indigo dans la silicalite. Du fait de la complexité de ces composés indigo@MFI-Al, les études de caractérisation structurale et dynamique (chapitre 3) seront menées sur les complexes indigo@silicalite.

[83] Marinkovic BA., Jardim PM., Saavedra A., Lau LY., Baehtz C., de Avillez RR., Rizzo F. Negative thermal expansion in hydrated HZSM-5 orthorhombic zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 71, 117–124 (2004)
[84] Marra GL., Tozzola G., Leofanti G., Padovan M., Petrini G., Genoni F., Venturelli B., Zecchina A., Bordiga S., Ricchiardi G. Orthorhombic and monoclinic silicalites: structure, morphology, vibrational propertiesand crystal defects. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 84. Zeolites and related Microporous Materials: State of the Art 1994.
[85] Van Koningsveld H., Van Bekkum H., Jansen JC. On the location and disorder of the tetrapropylammonium (TPA) ion in zeolite ZSM-5 with improved framework accuracy. *Acta Cryst*. B43, 127-132 (1987)
[86] Van Koningsveld H., Jansen JC., Van Bekkum H. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5. Zeolites. 10, 235-242 (1990)
[87] Artioli G., Lamberti C., Marra GJ. Neutron powder diffraction study of orthorhombic and monoclinic defective silicalite. *Acta Crist*. B56, 2-10 (2000)
[88] Wu EL., Lawton SL., Olson DH. Rohrman AC., Kokotailo GT. *J. Phys. Chem*. 83, 2777 (1979).
[89] Mentzen BF., et al. *Mat. Res. Bull*. (1992)
[90] Van Koninksveld H., Jansen JC., Van Bekkum H. The orthorombic/monoclinic transition in single crystals of zeolite ZSM-5. *Zeolites*. 7, 564 (1987)
[91] B.F. Mentzen and M. Sacerdote-Peronnet. *Mater. Res. Bull.* 28, 1017 (1993)
[92] Van Koningsveld H., Tuinstra F., Jansen JC., Van Bekkum H. *Zeolites*. 9, 253 (1989).
[93] Bhange DS., Ramaswamy V. Negative thermal expansion in silicalite-1 and zirconium silicalite-1 having MFI structure. *Materials Research Bulletin*. 41, 1392-1402 (2006)
[94] Galeener F.L. *Phys. Rev. B* 19, 4292 (1979)
[95] Bauer F., Geidel E., Peuker Ch., Pilz W. Vibrational spectra of 18O-exchanged NaZSM-5 and HZSM-5. *Zeolites*. 17, 278-282 (1996)
[96] Yan G., Long J., Wang X., Li Z., Fu X. Photoactive sites in commercial HZSM-5 zeolite with iron impurities: an UV Raman study. *C.R. Chimie* 11, 114-119 (2008)
[97] Astorino E., Peri JB., Willey RJ., Busca G. Spectroscopic characterization of slicalite-1 and titanium silicalite-1. *Journal of Catalysis*. 157, 482-500 (1995)
[98] Seoane XL., Arcoya A., Gonzalez JA., Travieso N. Study of the crystalline transformation of a ZSM-5 type zeolite by thermal treatments. *Journal of Materials Science*. 26, 172-176 (1991)
[99] Armaroli T., Simon LJ., Digne M., Montanari T., Bevilacqua M., Valtchev V., Patarin J., Busca G. Effects of crystal size and Si/Al ratio on the surface properties of H-ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A*. 306, 78-84 (2006)
[100] Baerlocher Ch. Proceedings of the VIth International Conference on Zeolites, 1984
[101] Mentzen BF, Lefebvre F. *Materials Research Bulletin*. 32(7), 813 (1997)
[102] Goyal, R. Fitch, A.N. Jobic, H. Powder neutron and X-ray diffraction studies of benzene adsorbed in zeolite ZSM-5. *J. Phys. Chem* B (2000)
[103] Klemm E., Wang J., Emig G. A comparative study of the sorption of benzene and phenol in silicalite, HAlZSM-5 and NaAlZSM-5 by computer simulation. *Microporous and Mesoporous Materials.* 26 11–21 (1998)
[104] Van Koningsveld H., Jansen JC., Van Bekkum H. The Location of p-Dichiorobenzene in a Single Crystal of Zeolite H-ZSM-5 at High Sorbate Loading. *Acta Cryst*. B52, 140-144 (1996)
[105] Van Koningsveld, H. Tuinstra, F. Van Bekkum, H. Jansen, JC. The location of p-xylene in a single crystal of zeolite H-ZSM-5 with a new, sorbate-induced, orthorhombic framework symmetry. *Acta Crystallogr.* B45, 423 (1989).
[106] Susse P., Steins M.,Kupcik V. Indigo: crystal structure refinement based on synchrotron data. *Zeitschrift fur Kristallographie*. 184, 269-273 (1988).
[107] Susse P. Wolf A. *Naturwissenschaften.* 67, 453 (1980)
[108] Thetford D., Cherryman J., Chorlton AP., Docherty R. Theoretical molecular modelling calculations on the solid state structure of some organic pigments. *Dyes and Pigments*. 63, 259-276 (2004)
[109] Klessinger M. Luttke W. Theoretische und spektroskopische untersuchungen an indigo-farbstoffe-II. *Tetrahedron.* 19 (2), 315-335 (1963)
[110] E. Wille, W. Lüttke. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*. 10, 803 (1971).
[111] G.M. Wyman. *EPA News Lett*. 50, 9 (1994).
[112] Christie RM. *Biotechnic and Histochemistry*. 82, 51-56 (2007).
[113] Weinstein J., Wyman GM. Spectrocopic stdies on dyes. I. The association of indigo dyes in the solid phase. *J Am. Chem. Soc.* 78, 2837-2390 (1956)
[114] Klessinger M., Luttke W. *Chem. Ber*. 99, 2136-2145 (1966)
[115] Sadler, PW. *J. Org. Chem*. 21, 316 (1956)
[116] Monahan AR., Kuder JE. *J. Org. Chem*. 37, 4182-4184 (1972).

[117] Johnson-Buck, A. Kim, G. Wang, S. Jin Hah, H. Kopelman, R. Fabrication, Characterization, and Spectral Properties of Indigo Blue Nanocrystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. 501, 138–144 (2009)
[118] Fassler D., Gade R., Kaden U. Quantitative evaluation of reflectance spectra of light-scattering media. *Journal of molecular structure.* 174, 389-393 (1988)
[119] Tatsch E., Schrader B. Near-Infrared Fourier Tranform Raman spectroscopy of indigoids. *Journal of Raman Spectroscopy*. 26, 467-473 (1995)
[120] Tomkinson J., Bacci M., Picollo M., Colognesi D. The vibrationnal spectroscopy of indigo: a reassessment. *Vibrational spectroscopy*. In press (2009)
[121] C. Miliani, A. Romani, G. Favaro. *Spectrochimica Acta Part A*. 54 581–588 (1998)
[122] Travasso et al. *Advances in colour science and technology*. Vol. 6 Number 4 (2003)
[123] Yasarawan N., Van Duijneveld JS. *Langmuir.* 24(14), 7184 (2009)
[124] Seixas de Melo et al. Photophysical and Spectroscopic Studies of Indigo Derivatives in Their Keto and Leuco Forms. *J. Phys. Chem*. A 108, 6975-6981 (2004)
[125] Shadi IT., Chowdhry BZ., Snowden MJ., Withnall R. Semi-quantitative analysis of indigo by surface enhanced resonance Raman spectroscopy (SERRS) using silver colloids. *Spectrochimica Acta Part A*. 59, 2213-2220 (2003)
[126] Hashimoto S., Kiuchi J. *J. Phys. Chem*. B 107, 9763 (2003)
[127] Hashimoto S., Uehara K., Sogawa K., Takada M., Fukumura H. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 8 1451 (2006)
[128] Seebacher C., Rau J., Deeg FW., Brauchle C., Altmaier S., Jager R., Behrens P. *Adv. Mater*. 13, 1374 (2001)
[129] Palmer KF., Williams D. Optical properties of water in the near infrared. *Journal of the optical society of America*. 64 (8) (1974).
[130] Cariati F., Erre L., Micera G., Piu P., Gessa C. *Clays and clay minerals*. 31, 447-449 (1983)
[131] Bishop JL., Pieters CM., Edwards JO. Spectroscopic analyses of Fe and water in clays. A Martian surface weathering study.

Chapitre 3 : caractérisation des complexes indigo@silicalite

Ce chapitre est dédié à la caractérisation des complexes indigo@silicalite. Nous avons vu au chapitre 1 que ces composés présentaient une stabilité de la couleur en milieu oxydant. La stabilité chimique des complexes indigo@silicalite va être étudiée plus en détail, de même que la résistance à l'irradiation. Nous avons ensuite défini au chapitre 2 les conditions nécessaires à l'insertion totale d'indigo dans cette zéolithe (Figure 74). Il est important de vérifier la quantité réellement présente dans les canaux, ce qui va être entrepris par analyses thermogravimétriques et par diffusion incohérente des neutrons. Ayant établis au chapitre 2 la présence de molécules d'indigo internes, et connaissant désormais la quantité insérée, une étude par diffraction des rayons X va permettre de déterminer la structure statique des complexes. La structure dynamique et l'autodiffusion de la molécule organique dans la silicalite va enfin faire l'objet d'une caractérisation par diffusion quasi-élastique des neutrons.

A. Stabilité du complexe indigo@silicalite

I. Introduction

Il a été montré au chapitre 1 que le système indigo@silicalite, de par la persistance d'une coloration en milieu oxydant, était un analogue pertinent au Bleu Maya. On a cependant constaté une légère évolution de la couleur du bleu vers le violet après attaque en milieu acide nitrique concentré (14mol/L). La stabilité chimique du complexe hybride va faire l'objet d'une étude plus approfondie dans cette partie, afin de rechercher les possibles transformations subies par la molécule d'indigo en milieu acide nitrique, et de corréler cela à une évolution de la couleur.

Avant de s'intéresser à la stabilité chimique, les résultats de tests de stabilité à l'irradiation vont être présentés. Ces tests ont été réalisés par mesure de l'intensité de fluorescence en fonction de la puissance du laser employé, et par suivi de l'évolution de la couleur du pigment dispersé dans un liant exposé à la lumière naturelle.

II. Stabilité à l'irradiation X

Au cours des analyses par diffraction des rayons X in-situ (voir chapitre 2), nous avons remarqué que le complexe indigo@silicalite était relativement sensible à l'irradiation. Cela s'accompagne d'une décoloration de la zone du capillaire exposée au faisceau de rayons X. Le diagramme de diffraction du complexe mesuré après irradiation pendant 2 heures (T=206°C) est différent de celui mesuré sans exposition préalable (Figure 81). La zéolithe, majoritairement orthorhombique du fait de la présence de molécules d'indigo dans les canaux (voir chapitre 2), bascule à nouveau après irradiation dans la phase monoclinique (Figure 81). Ce phénomène d'irradiation survient en particulier lors de l'exposition aus rayons X à haute température (T=260°C).

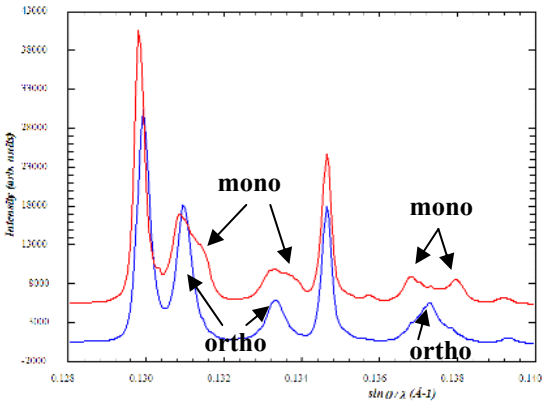


Figure 81 - Phénomène d'irradiation - Bleu : complexe indigo@MFI – Rouge : même point de mesure après irradiation pendant 2 heures

III. Stabilité à l'irradiation UV-Visible

1. Echantillon poudre

Les tests d'irradiation réalisés sur les complexes indigo@silicalite se sont déroulés au LMGP, en focalisant le laser du spectromètre Raman sur une surface d'échantillon d'environ 100µm². Un complexe indigo@silicalite 2%mass. (CO-Si-3), présentant les bandes de fluorescence caractéristiques de monomères d'indigo internes (650nm), mais également d'indigo poudre externe (730nm), a été soumis à différentes doses d'irradiation par modulation de la puissance du laser. La puissance nominale P0 incidente est de 3mW. Pour chaque valeur choisie de la puissance, l'échantillon a été exposé pendant trois minutes avant mesure de la fluorescence. L'évolution des spectres de fluorescence en fonction de la puissance reçue par l'échantillon est présentée Figure 82. Les spectres ont été normalisés par rapport à la puissance incidente.

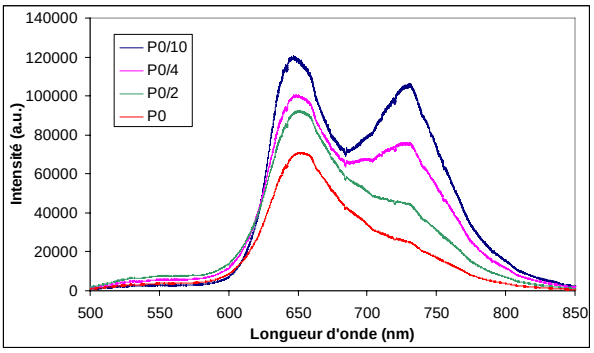


Figure 82 - Evolution du spectre de fluorescence d'un complexe indigo@silicalite en fonction de la puissance du laser (λex=488nm, P0=3mW)

On remarque une destruction de l'indigo poudre (bande à 730nm) externe au fur et à mesure que l'on augmente la puissance du laser. Ce phénomène est cohérent avec de précédentes observations reportées dans la littérature signalant la faible stabilité de l'indigo à la lumière naturelle[132]. Contrairement à la bande de fluorescence liée à l'indigo poudre (730nm), celle en rapport avec l'indigo interne (650nm) n'est que fort peu affectée par l'augmentation de la dose d'irradiation reçue. Une irradiation prolongée (~2h à une puissance de 3mW) n'a pas d'effet sur l'intensité de fluorescence mesurée. Ce résultat met en évidence le gain de stabilité à l'irradiation obtenu par insertion de l'indigo dans la silicalite.

2. Peinture

Nous avons voulu vérifier la tenue de pigments indigo@silicalite en contact avec un liant et leur possible utilisation en peinture. Les complexes indigo@silicalite Co-Si-1 (0,5%mass.), CO-Si-16 (1%mass.), CO-Si-4 (5%mass.) et CO-Si-17 (5%mass.) obtenus à partir des deux silicalites ont été mélangés à de l'huile de lin, puis apposés sur une toile (Figure 83). Les échantillons ont alors été exposés à la lumière naturelle pendant trois mois, dans trois endroits différents :

- A l'intérieur d'une pièce
- En milieu extérieur, et donc soumis aux conditions climatiques
- En présence de produits corrosifs (acides forts, oxydants forts)

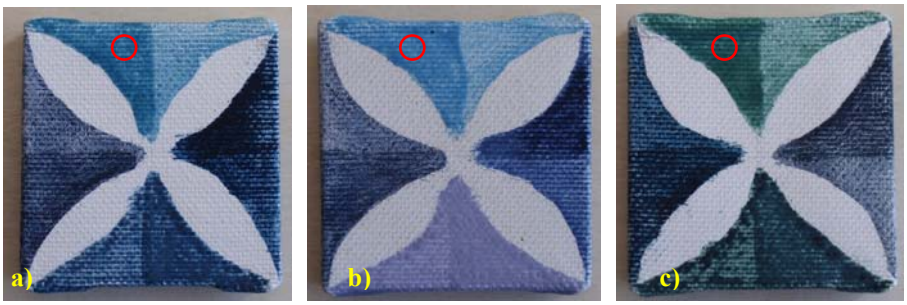


Figure 83 - Réalisation de peinture à partir des complexes indigo@silicalite - Exposition à la lumière naturelle (3 mois) - a) A l'intérieur d'une pièce - b) A l'extérieur (soumis aux conditions climatiques) - c) En milieu acide et oxydant (rond rouge : mesure de la réflectance pour le pigment CO-Si-1)

L'évolution de la coloration en fonction des conditions d'exposition a été suivie par réflectance UV-Visible. Les résultats pour le complexe CO-Si-1 sont présentés Figure 84. La bande responsable de la couleur (610nm) et attribuée à l'indigo monomère interne (voir chapitre 2) est présente dans tous les cas. On note, après exposition en milieu corrosif, l'apparition d'une nouvelle bande vers 450nm, responsable de changement de couleur du bleu vers le vert (Figure 83c).

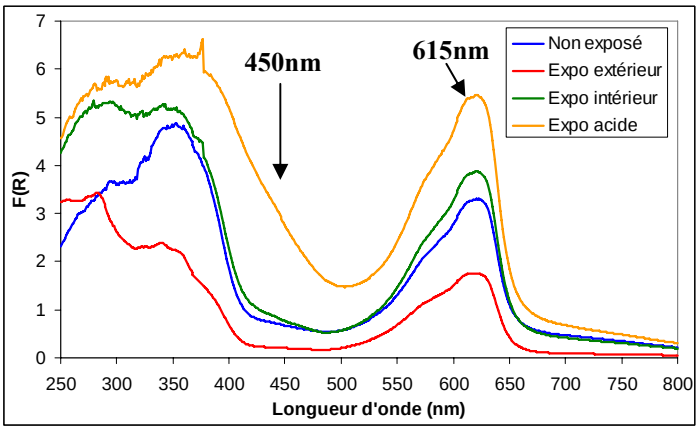


Figure 84 - Mesure de la réflectance réalisée sur le pigment CO-Si-1 – Aucune normalisation n'a été appliquée

Des tests supplémentaires de vieillissement accéléré devraient permettre de compléter ces premières caractérisations et de valider la possibilité d'utilisation les complexes indigo@silicalite dans des peintures.

IV. Stabilité chimique : couleur et transformations

1. Evolution de la couleur - Colorimétrie

Les tests de résistance chimique se déroulent sur quelques milligrammes d'échantillon placés en milieu acide nitrique (voir chapitre 1). Les tests ont été réalisés principalement sur l'échantillon CO-Si-9 (1%mass.), en faisant varier la concentration en acide nitrique ainsi que la durée du traitement. Seule l'espèce monomère interne est présente dans l'échantillon sélectionné.

On trouve, dans le Tableau 28, les coordonnées colorimétriques relevées pour un traitement de 10 minutes à différentes concentrations en acide nitrique. Le changement le plus significatif survient pour une concentration diluée par 3 (dil*3), avec l'augmentation de la valeur b* (diminution de la proportion de bleu). Les deux tests les plus concentrés (dil*2 et non dil.) entraînent une modification de la couleur avec l'ajout d'une composante rouge (augmentation de a*).

Tableau 28 - Tests en milieu oxydant - 10 minutes pour différentes concentrations

	Avant Att.	Dil*6	Dil*5	Dil*3	Dil*2	Non dil.
L a*;b*	43,11 -2,64 ;-30,22	42,19 -2,81 ;-29,12	48,04 -3,28 ;-27,85	34,47 -2,06 ;-19,55	24,20 0,55 ;-17,31	31,79 1,67;-13,25

Différentes durées de traitement pour trois concentrations différentes ont ensuite été appliquées (Tableau 29). La projection des coordonnées colorimétriques dans le plan a*b* est représentée Figure 85. En milieu acide nitrique concentré (14mol/L, Ac.), on observe un déplacement de la couleur du bleu (0 minute, La*b*=43,11 ;-2,64 ;-30,22) vers le violet (25 heures, La*b*=33,60 ;15,10 ;19,39), avec une augmentation de a*. Pour une concentration diluée par 3 (dil*3), une évolution identique se produit. Il est cependant nécessaire d'attendre 25 heures pour que le changement de couleur soit effectif, au lieu de quelques minutes dans le premier cas. Pour la concentration la plus diluée (dil*6), seule une variation de b* est observée, ce qui ne contribue pas à une modification importante de la couleur de départ.

Tableau 29 - Test en milieu oxydant - Variation de la durée de l'attaque

	0 min	10 min	2h	25h	21jours
Ac. (14mol/L)	43,11 -2,64 ;-30,22	31,79 1,67;-13,25	28,64 3,91 ;-12,72	33,60 15,10 ;-19,39	-
dil.*3		34,47 -2,06 ;-19,55	29,63 -0,66 ;-14,81	28,78 0,78 ;-9,14	43,72 3,62 ;-17,82
dil.*6		42,19 -2,81 ;-29,12	28,38 -2,45 ;-16,64	29,73 -0,70 ;-13,03	38,72 -0,90 ;-12,15

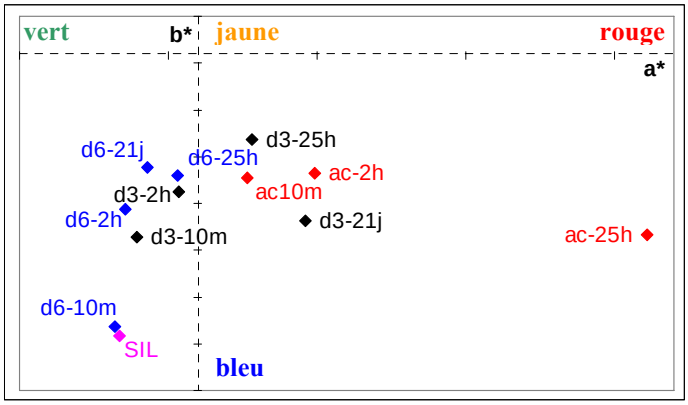


Figure 85 - Projection dans l'espace a*b* des différents tests en milieu oxydant (SIL : complexe de départ (0 min) ; ac : HNO_3 concentré 14 mol/L ; d3 : HNO_3 dilué par 3 ; d6 : HNO_3 dilué par 6)

Il semble donc que la couleur des complexes indigo@silicalite évolue en fonction de la durée et de l'intensité de l'attaque en milieu oxydant.

2. Suivi par spectrométrie Raman

Nous avons cherché à voir si les traitements en milieu HNO_3 induisaient certaines transformations sur la molécule organique d'indigo. Les spectres Raman (enregistrés au LMGP) correspondant aux attaques oxydantes de longue durées (21 jours) pour les concentrations 8 mol/L (dil*3) et 2,5 mol/L (dil*6) sont tracés Figure 86. Le spectre du complexe avant test chimique (indigo monomère) a été ajouté. Après 21 jours dans une solution d'acide nitrique à 2,5 mol/L, le signal de l'indigo monomère a presque disparu, faisant place à de nouvelles bandes à 1155, 1160, 1382, 1447 et 1541 cm^{-1}. Cette nouvelle forme de la molécule sera notée par la suite « forme A ». Un traitement plus concentré a d'autres conséquences, avec la présence des bandes de vibration à 658, 1305, 1360, 1588, 1639 et 1714 cm^{-1} correspondant à une « forme B ».

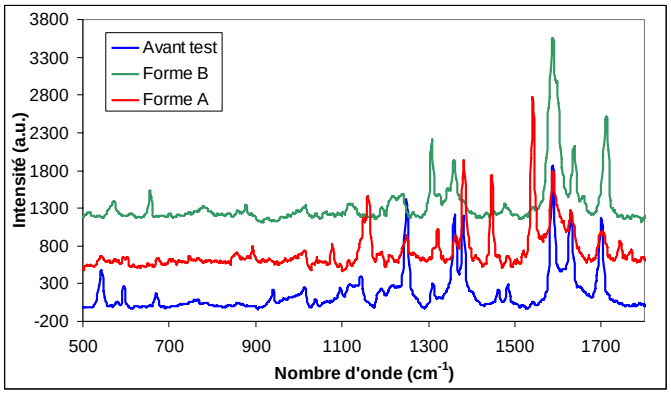


Figure 86 - Spectres Raman du complexe CO-Si-9, avant test oxydant, après test dil*6 21 jours (forme A) et après test dil*3 21 jours (forme B)

3. Analyse statistique

Afin de suivre l'évolution de la molécule d'indigo en fonction de l'intensité et de la durée de l'attaque en milieu oxydant, une analyse en composantes principales (ACP, voir chapitre 1) a été réalisée à partir des spectres Raman.

Avant de procéder à l'ACP, les spectres Raman ont subi un pré-traitement. Les dérivées premières et secondes ont été calculées sur chaque spectre afin de s'affranchir des effets de la ligne de base (la fluorescence pouvant varier assez fortement d'un échantillon à l'autre), et le domaine spectral a été réduit sur le domaine 1200-1750cm^{-1}. L'ACP a ensuite été réalisée à l'aide du logiciel Statistica 7.1. La détermination des composantes principales a été faite à partir de 18 spectres correspondant aux trois différentes formes d'indigo présentes (indigo monomère avant attaque en milieu HNO_3, forme A après attaque en milieu HNO_3 dilué, et forme B après attaque en milieu HNO_3 concentré). Tous les autres points (correspondant à des durées et des intensités d'attaque intermédiaires) ont été introduits en tant qu'objets supplémentaires, afin de visualiser leurs positions relatives dans le nouvel espace généré.

Les 10 premières composantes principales avec le pourcentage de variance représenté par chacune sont indiqués Figure 87a. On remarque que les 6 premières composantes rendent compte de plus de 90% de la variance totale. Si l'on regarde maintenant les corrélations entre les variables de départ et les deux premières composantes principales (PC1 et PC2), on constate que PC1 est corrélée positivement avec les bandes à 1250, 1381, 1631, 1701 cm^{-1} et négativement avec celles à 1598 and 1711 cm^{-1}, ce qui peut être mis en relation avec la formation de la forme B. PC2, pour sa part, est négativement corrélée avec les bandes à 1379, 1450 and 1533cm^{-1}, ce qui correspondant à l'apparition des modes de vibration de la forme A.

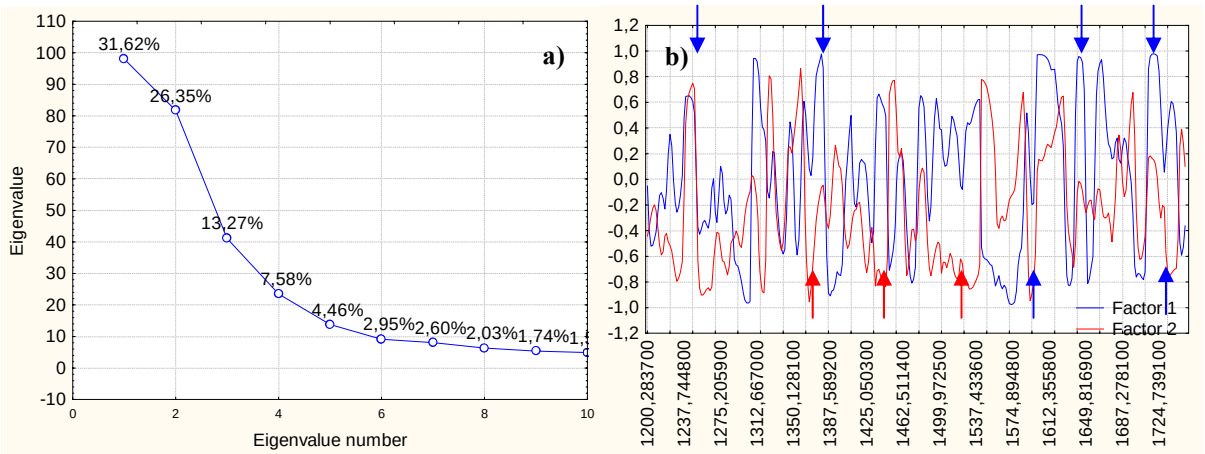


Figure 87 - a) Composantes principales et variance associée - b) Corrélation entre les variables d'origine et les deux premières composantes principales

La projection des données dans l'espace PC1-PC2 (Figure 88) illustre bien l'évolution des spectres Raman en fonction des conditions d'attaque oxydante. On observe clairement la présence de deux groupes suivant l'intensité de l'attaque en milieu HNO_3, séparés d'un troisième qui correspond au complexe initial. Les différents points pour un même échantillon donnent une idée de l'hétérogénéité de la mesure.

Après attaque en milieu HNO_3 dilué (dil6), les échantillons sont attirés négativement selon l'axe PC2. On observe un déplacement progressif dans cette direction au fur et à mesure de l'augmentation de la durée du traitement (de 0 à 21 jours). Une attaque en milieu HNO_3 plus concentré (dil3 et conc) se traduit par un déplacement dans la direction négative de l'axe PC1. On peut noter qu'un traitement de 21 jours dans une solution d'acide nitrique à dil3 a un effet similaire à une exposition de 10 minutes dans une solution à concentrée (conc).

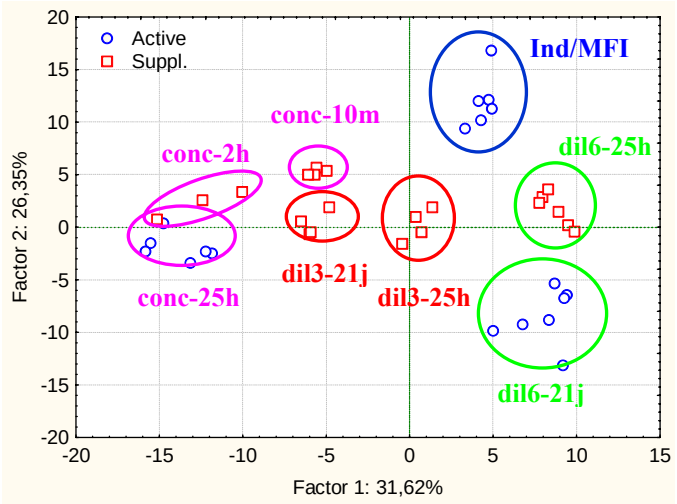


Figure 88 - Projection des différents objets dans l'espace PC1-PC2

4. Discussion/conclusion

Les tests de stabilité réalisés pour différentes durées et concentration en acide nitrique ont permis de mettre en évidence la formation de deux espèces différentes. La forme A apparaît pour une attaque oxydante relativement douce (concentration en HNO_3 inférieure à 8mol/L). Dans certaines conditions, l'indigo peut se transformer en une forme oxydée intermédiaire avant l'isatine (voir chapitre 1) : le déhydroindigo (Figure 89a). Afin de pouvoir vérifier la possible transformation de la molécule d'indigo en cette forme oxydée, nous avons synthétisé du déhydroindigo d'après le protocole établi par Kalb[133]. Le spectre Raman correspondant est présenté Figure 89b. Les principales bandes de vibration à 1158, 1165, 1386, 1452, et 1533 cm^{-1} sont en bon accord avec celles de la forme A. La référence ayant été enregistrée sur le déhydroindigo poudre, les déplacements de la position de certaines bandes de la forme A peuvent être liés à une forme de type monomère dans les canaux de la zéolithe. Bien que le déhydroindigo en solution dans le chloroforme soit de couleur jaune (voir chapitre 4), la formation de déhydroindigo dans les canaux de la zéolithe n'affecte pas de façon notable la couleur finale du complexe (Figure 85).

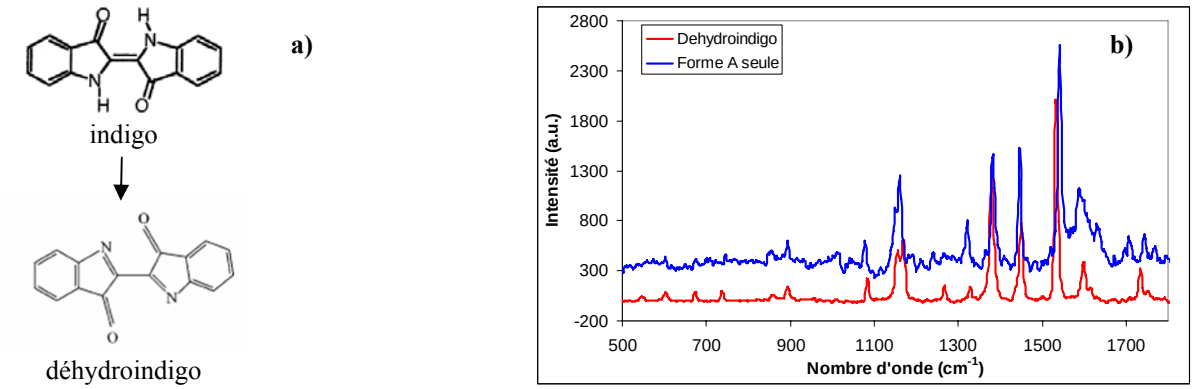


Figure 89 - a) Indigo et déhydroindigo - b) Spectre Raman du déhydroindigo et de la forme A (la contribution de l'espèce indigo monomère a été soustraite)

Dans des conditions plus concentrées en acide nitrique, l'indigo monomère se transforme en une forme B. Afin d'obtenir des informations complémentaires, le spectre IR de cette nouvelle espèce a été enregistré. Sur la majeure partie du spectre, les modes de vibration de la molécule sont occultés par ceux de la zéolithe. La signature de la composante organique

est cependant visible entre 1200 et 1700cm^{-1}, avec en particulier l'émergence de deux nouvelles bandes par rapport à l'indigo poudre et l'indigo monomère, situées à 1542 and 1346 cm^{-1} (Figure 90). La présence de groupement nitro (-NO_2) sur certains dérivés du benzène[134] est à l'origine de deux bandes de vibrations dans les domaines 1510-1580 cm^{-1} et 1325-1365 cm^{-1}. Les deux nouvelles bandes pourraient être attribuées respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des groupements –NO_2 en substitution sur les cycles benzéniques de la molécule d'indigo.

La présence d'un groupement attracteur d'électrons comme –NO_2 sur la molécule d'indigo serait également cohérent avec le déplacement du maximum d'absorption constaté (de 610nm vers 590nm, voir chapitre 1 Figure 12) et le changement de couleur associé.

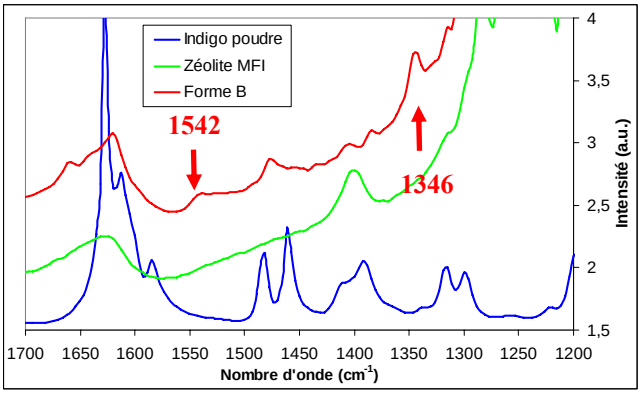


Figure 90 - Spectre IR de la forme B, comparé à celui de l'indigo poudre et de la zéolithe MFI

B. Quantification du taux d'indigo inséré

I. Objectifs

Nous avons vu au chapitre 2 les différents aspects amenant à l'insertion totale ou partielle d'indigo dans une zéolithe MFI (Figure 74). En fonction des conditions expérimentales choisies (type de synthèse, concentration, température), il s'avère que la quantité réelle de molécules présentes dans les canaux de la zéolithe ne correspond pas nécessairement à la quantité de départ. Il est donc important de quantifier le taux de molécules présentes en fin de synthèse, préalablement au travail de résolution de structure qui suivra.

II. ATG/ATD

La quantité d'indigo introduite a, dans un premier temps, été déterminée par analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle. Les résultats obtenus pour trois échantillons obtenus à partir des silicalites SILI-1 et SILI-3 sont présentés Figure 91. Pour comparaison, les courbes concernant les zéolithes seules (voir chapitre 2 Figure 38) ont également été reportées.

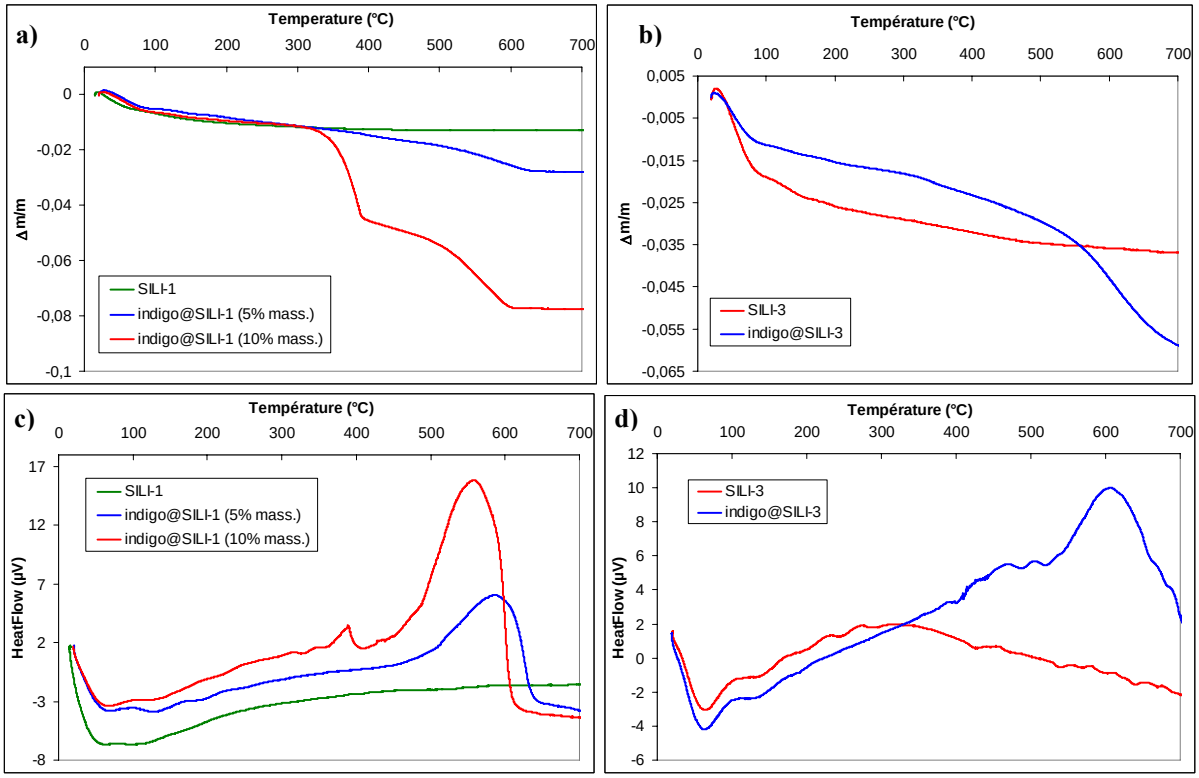


Figure 91 - ATG (a et b) et DSC (c et d) réalisées sur les complexes CO-Si-10 (5h300°C) et CO-Si-5 (10%mass. 5h190°C) obtenus à partir de la silicalite SILI-1 (a et c) et sur le complexe CO-Si-19 obtenu à partir de la silicalite SILI-3 (b et d)

Les deux évènements endothermiques associés aux pertes de masse liées à un départ d'eau de surface et/ou zéolithique en dessous de 150°C précédemment discutés pour les zéolithes seules (voir chapitre 2 Figure 38) sont également présents pour les deux catégories de complexes. On note cependant une perte de masse plus faible dans le cas du complexe indigo@SILI-3 comparé à celle de la silicalite SILI-3, ce qui indique qu'une certaine quantité de molécules d'eau a été remplacée par l'indigo lors de la synthèse.

L'indigo poudre en excès (complexe CO-Si-5) se décompose à 390°C, ce qui se manifeste par un pic exothermique associé à une perte de masse à cette même température. Ceci est conforme à ce qui a été précédemment observé pour l'indigo seul (voir chapitre 1 Figure 7).

Le large pic exothermique dans la région 550-600°C, associé à une perte de masse dans cette même gamme de températures est attribué à la décomposition de l'indigo interne. Il est important de noter que ces températures sont bien supérieures à celles de décomposition de l'indigo poudre externe. L'insertion d'indigo dans les canaux de la zéolithe permet ainsi d'obtenir un complexe coloré dont la stabilité thermique est supérieure à l'agent colorant seul.

On constate que les complexes obtenus par synthèse à l'air présentent des pertes de masses totales inférieures à celles attendues. Il semble donc qu'une certaine quantité d'indigo soit effectivement sublimée à l'intérieur du four pour des températures de synthèse de l'ordre de 280-300°C (température d'obtention du complexe CO-Si-10).

III. Diffusion incohérente des neutrons

1. Principe et mise en œuvre

Un rappel théorique concernant la diffusion des neutrons, en particulier dans le domaine quasi-élastique a été donné dans le chapitre 1. On s'intéresse ici à la partie élastique de la diffusion. L'intensité du bruit de fond observé en diffraction des neutrons peut être modélisée par la somme de trois termes[135] :

$$I_{obs} = I_{inc} + I_{TDS} + I_{EDS}$$

- I_{EDS} : intensité de diffusion diffuse élastique liée à un désordre statique local (Elastic Diffuse Scattering). Lorsque le désordre statique devient trop grand, l'ordre à longue distance contenu dans les réflexions de Bragg est remplacé par un ordre à courte distance caractérisé par des distances de corrélation de paires d'atomes désordonnés. Cette intensité participe à l'affaiblissement de l'intensité des réflexions de Bragg et peut s'exprimer de la manière suivante :

$$I_{EDS} = \sum_{maille} \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{1}{2}\langle u_i^2 \rangle^{stat} Q^2\right)} \right\} b_i^2$$

Avec - b_i : longueur de diffusion cohérente de l'atome i dans la maille
- $< u_i^2 >^{stat}$: écart quadratique moyen des déplacements atomiques de l'atome i de la maille d'origine statique
- $Q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$

- I_{TDS} : intensité de diffusion diffuse inélastique d'origine thermique (Thermal Diffuse Scattering). Cette intensité peut prendre la forme suivante :

$$I_{TDS} = \sum_{maille} \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{1}{2}\langle u_i^2 \rangle^{th} Q^2\right)} \right\} b_i^2$$

Avec - b_i : longueur de diffusion cohérente de l'atome i dans la maille
- $< u_i^2 >^{th}$: écart quadratique moyen des déplacements atomiques de l'atome i de la maille d'origine thermique
- $Q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$

- I_{inc} : intensité de diffusion incohérente. Cette contribution isotrope se traduit par une composante constante sur l'ensemble du diagramme.

Les valeurs des longueurs de diffusion cohérente, ainsi que les sections efficaces cohérente, incohérente et d'absorption pour les éléments entrant dans la composition des complexes indigo@silicalite sont répertoriées dans le Tableau 30[136]. Les sections efficaces incohérentes des atomes de silicium, d'oxygène, de carbone et d'azote sont négligeables devant celle des atomes d'hydrogène. La contribution incohérente du fond continu des diagrammes de diffraction provient donc essentiellement d'atomes d'hydrogène présents dans les échantillons. Ces atomes d'hydrogène ne pouvant provenir que des molécules d'eau ou d'indigo présentes dans les silicalites, il va donc être possible, via la quantification de l'incohérent, d'en déduire le nombre de molécules insérées.

Tableau 30 - Sections efficaces des différents éléments

Atomes	b_{coh} ($*10^{-12}$ cm)	σ_{coh} (barn)	σ_{inc} (barn)	σ_{abs} (barn)
Si (Z=14)	0,41	2,16	0,00	0,17
O (Z=8)	0,58	4,23	0,00	0,00
C (Z=6)	0,66	5,55	0,00	0,00
N (Z=7)	0,94	11,01	0,50	1,90
H (Z=1)	-0,37	1,76	80,26	0,33

Le fond continu peut être schématisé comme présenté Figure 92. Du fait de l'évolution non monotone des contributions I_{EDS} et I_{TDS} en fonction de Q, l'intensité de diffusion incohérente s'obtient par extrapolation du fond continu à $2\theta=0$.

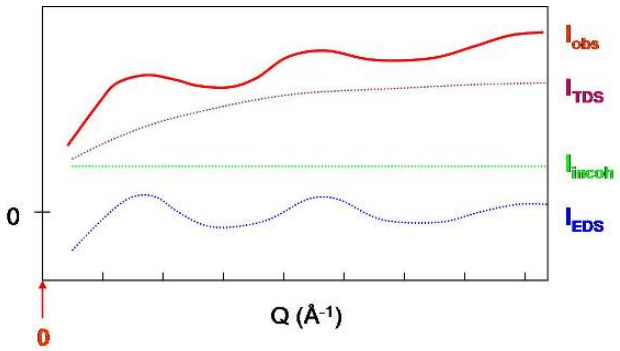


Figure 92 - Modélisation du fond continu en diffraction des neutrons

2. Diffraction des neutrons

Les diagrammes de diffraction des neutrons ont été enregistrés sur le diffractomètre D1B de l'Institut Laue-Langevin à Grenoble (voir Chapitre 1) sur un domaine en 2θ de 5° à 85° (λ=2,5212 Å). La contribution liée au porte-échantillon (vanadium) a été soustraite dans chacun des cas.

a. Silicalite SILI-1 (CRM2)

Les diagrammes de diffraction de la silicalite SILI-1 et du complexe CO-Si-20 (3% mass.) sont présentés Figure 93. La silicalite utilisée est hydrophobe (voir chapitre 2) et ne contient que très peu de molécules d'eau (voir chapitre 2 Figure 38), ce qui se traduit par un bruit de fond peu élevé. Comme attendu, ce même bruit de fond augmente nettement entre la zéolithe seule et le complexe, signant ainsi la présence des protons des molécules d'indigo.

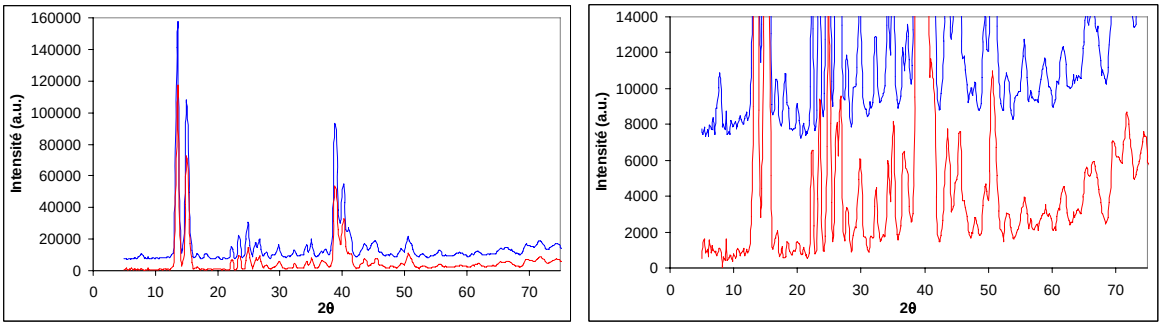


Figure 93 - Diagrammes de diffraction des neutrons de la silicalite SILI-1 (rouge) et du complexe CO-Si-20 (3% mass., bleu).

b. Silicalite SILI-3 (Zeolyst)

Les diagrammes de diffraction correspondant à la zéolithe SILI-3 et aux deux complexes CO-Si-21 et CO-Si-18 (3% mass. et 9% mass.) se trouvent sur la Figure 94. Le bruit de fond enregistré pour la zéolithe SILI-3 est supérieur à celui de la silicalite SILI-1, ce qui est en accord avec la présence de molécules d'eau en quantité supérieure (voir chapitre 2 Figure 38). L'insertion d'indigo (3% mass. puis 9% mass.) se traduit par une augmentation du bruit de fond. La présence de molécules d'eau dans la zéolithe de départ laisse supposer un mélange eau/ indigo dans le complexe 3% mass.

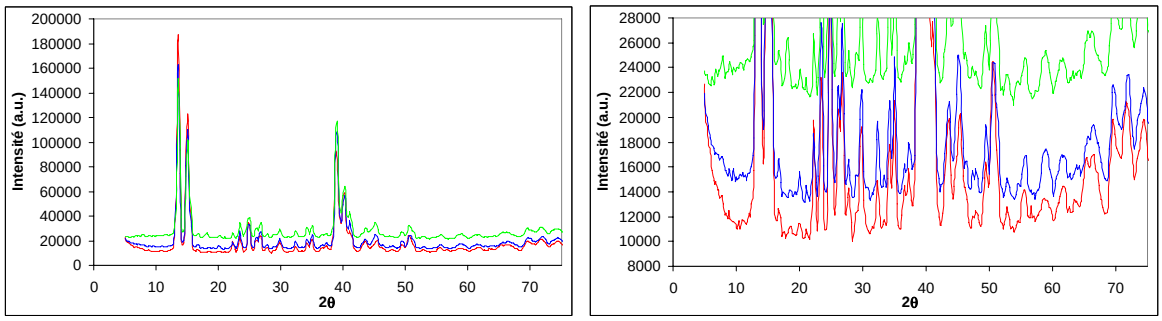


Figure 94 – Diagrammes de diffraction des neutrons de la silicalite SILI-3 (rouge), du complexe CO-Si-21 3% mass. (bleu) et du complexe CO-Si-22 9% mass. (vert).

La présence d'eau dans les échantillons semble également se traduire par un comportement particulier du bruit de fond à bas angles, bien visible pour la zéolithe SILI-3

seule et le complexe 3% mass. Ce phénomène, qui n'apparait pas lors de mesures effectuées sur l'eau liquide, peut être mis en relation avec une structuration des molécules d'eau dans la zéolithe. Des analyses complémentaires sont cependant nécessaires pour confirmer cela.

c. Extraction de la valeur de l'intensité incohérente

i. Première méthode

Le fond continu des diagrammes de diffraction des neutrons des différents échantillons a été modélisé à l'aide de la fonction :

$$Y=A*(1-e^{(-B\times Q^2)}) + C$$

avec A, B et C variables

Cette fonction Y prend en compte la contribution liée à l'intensité de diffusion diffuse inélastique d'origine thermique I_{TDS} (fonction exponentielle). L'intensité de diffusion diffuse élastique liée à un désordre statique local (I_{EDS}) ne contribuant que par l'intermédiaire d'oscillations, il n'est pas nécessaire de l'introduire dans le modèle. Le paramètre C correspond à l'intensité incohérente I_{inc} recherchée. La modélisation du fond continu réalisée pour la silicalite SILI-1 est donnée Figure 95.

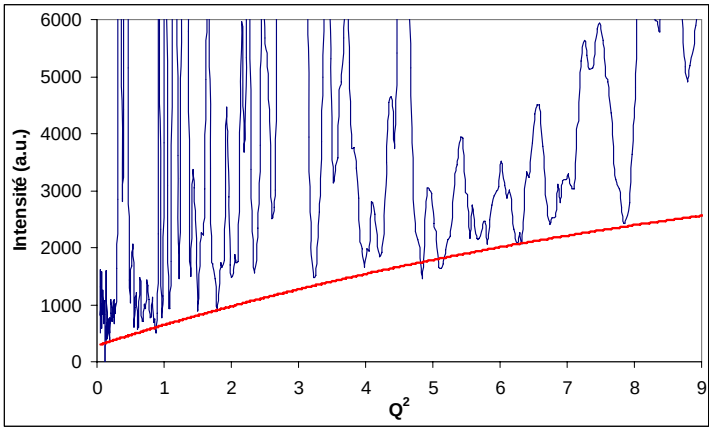


Figure 95 - Modélisation du fond continu du diagramme de diffraction de la silicalite SILI-1

Le fond continu des diagrammes de diffraction des différents composés a été modélisé de la même façon.

ii. Deuxième méthode

La deuxième méthode pour extraire l'intensité incohérente est basée sur deux hypothèses :

- La silicalite SILI-1 ne contient pas/très peu de molécules d'eau (vérifié par ATG). L'application de la première méthode confirme également cela.
- Les diagrammes de diffraction (pics de Bragg) des différents échantillons sont très semblables pour des valeurs de Q élevées (seules les raies à faibles Q sont affectées par la présence des molécules insérées, voir partie C « Caractérisation structurale du complexe indigo@silicalite)

Le diagramme de diffraction enregistré pour la silicalite SILI-1 a ainsi été soustrait aux autres diagrammes, après normalisation à haut Q (Figure 96). On s'affranchit ainsi des différences de masses entre échantillons, de tout problème de compacité ou de normalisation au moniteur. Les diagrammes résultants représentent directement l'intensité incohérente recherchée, et peuvent être modélisés par une droite.

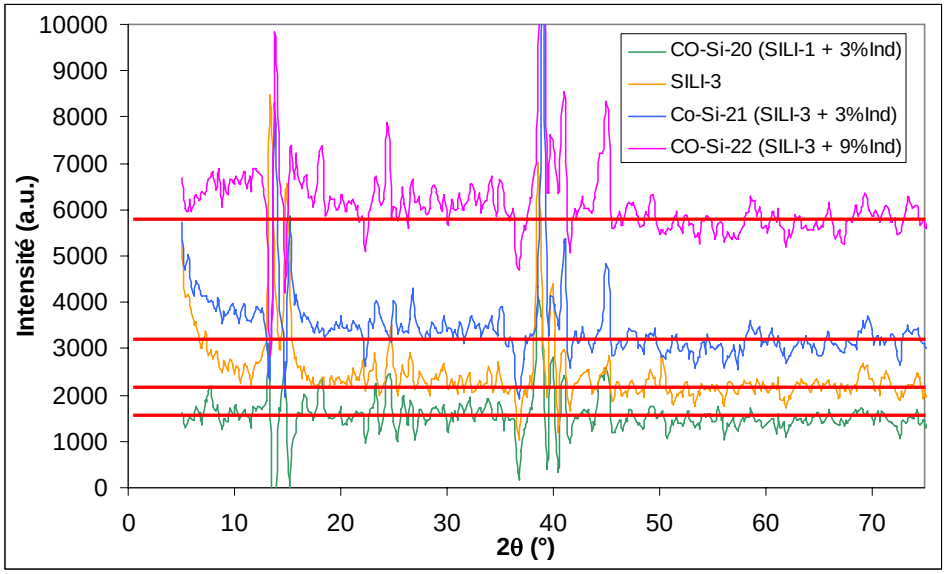


Figure 96 - Intensités incohérentes résultantes après soustraction de la contribution cohérente de SILI-1

iii. Comparaison

Les valeurs de l'intensité incohérente trouvées par les deux méthodes pour les différents échantillons sont données dans le Tableau 31.

Tableau 31 - Intensité incohérente - Comparaison entre les deux méthodes

Echantillon	Méthode n°1	Méthode n°2
SILI-1	90	0
CO-Si-20 (SILI-1+3%ind)	2100	1500
SILI-3	3200	2200
CO-Si-21 (SILI-1+3%ind)	4200	3100
CO-Si-18 (SILI-1+10%ind)	7000	5800

Les valeurs trouvées par la première méthode sont systématiquement supérieures à celles obtenues par la seconde. L'ajustement des trois paramètres de la fonction utilisée pour modéliser le fond continu n'est pas toujours évident du fait d'un manque de statistique dans certains cas. Cette méthode nécessiterait également une normalisation des données par rapport au faisceau incident et au volume d'échantillon irradié, corrections qui ne peuvent pas être effectuées facilement. Malgré l'hypothèse de départ sur la silicalite SILI-1, les valeurs obtenues par application de la deuxième méthode semblent plus fiables, et vont donc être utilisées pour quantifier le nombre de protons.

d. Quantification du nombre de protons

La quantification du nombre de protons (et donc du nombre de molécules d'eau ou d'indigo présentes dans les silicalites) nécessite la connaissance d'une valeur de référence, calculée dans notre cas à partir du diagramme de l'eau liquide. Une valeur fiable n'a cependant pu être extraite jusqu'à maintenant (problèmes de normalisation liés au volume

d'échantillon dans le faisceau, à l'absorption de l'échantillon…). Nous ne pouvons donc présenter pour l'instant que des résultats semi-quantitatifs, et en déduire la quantité d'eau présente dans les zéolithes et complexes concernés. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 32.

Complexe CO-Si-20 : la concentration initiale du complexe étant de 3%, on suppose que ces 3% sont toujours présents en fin de synthèse, l'indigo interne et l'indigo externe contribuant ensemble à l'intensité incohérente observée. On obtient ainsi une valeur de référence permettant d'établir une relation entre l'intensité incohérente et le nombre de protons. La proportion en masse d'indigo s'écrit :

$$x_{indigo} = \frac{0{,}68 \times M(C_{16}H_{10}N_2O_2)}{M(SiO_2)_{96} + 0{,}68 \times M(C_{16}H_{10}N_2O_2)}$$

et l'intensité incohérente : I_{inc} *(CO-Si-20)=1500=k×6,8 H* (où k est un facteur d'échelle)

Silicalite SILI-3 : la valeur de l'intensité incohérente I_{inc}(SILI-3) précédemment déterminée est directement proportionnelle à une quantité de molécules d'eau. A partir de la référence établie avec CO-Si-20, il est possible d'en calculer la valeur exacte :

I_{inc} *(SILI-3)=2200=k×9,9H=k×4,9* H_2O

$$\text{D'où } \%H_2O = \frac{4{,}9 \times M(H_2O)}{M(SiO_2)_{96} + 4{,}9M(H_2O)}$$

Complexes CO-Si-21et CO-Si-22 : en supposant que la quantité d'indigo ne varie pas par rapport à la concentration initiale, il est possible de déduire l'intensité incohérente liée aux seules molécules d'eau.

$I_{inc}^{H_2O}$ *(CO-Si-21)=*I_{inc}*(CO-Si-21)-* I_{inc} *(CO-Si-20)=1600=k×7,3H*

$I_{inc}^{H_2O}$ *(CO-Si-22)=*I_{inc}*(CO-Si-22)- 3×*I_{inc} *(CO-Si-20)=1300=k×5,9H*

D'où le pourcentage en molécule d'eau %H_2O.

Tableau 32 - Quantification des molécules présentes dans les silicalites et les complexes par mesure de l'intensité incohérente

Echantillons	Concentration initiale en indigo (% mass.)	Quantité d'eau (% mass.)	Quantité d'indigo interne
SILI-1	0	-	-
CO-Si-20	3	-	?
SILI-3	0	1,54	-
CO-Si-21	3	1,12	?
CO-Si-22	9	0,91	?

On observe une diminution de la quantité d'eau présente lorsque l'on passe de la silicalite SILI-3, au complexe CO-Si-21 (3% mass.) puis à CO-Si-22 (10% mass.). Cette diminution est cohérente avec le remplacement de l'eau zéolithique par des molécules

d'indigo dans le cas des deux complexes. Une quantification de cet indigo interne n'est cependant pas possible pour l'instant.

3. Conclusion

Un traitement complémentaire s'avère nécessaire pour déterminer avec justesse la valeur de la référence mesurée à partir de l'eau liquide. Bien qu'une quantification de l'indigo interne n'ait pu être réalisée, la mesure de l'intensité incohérente par diffusion des neutrons a permis de déduire le nombre de molécules d'eau dans la silicalite SILI-3 et dans les complexes formés à partir de cette dernière.

La quantité d'eau déterminée par diffusion des neutrons pour la silicalite SILI-3 (1,54%) est inférieure à celle déterminée par ATG (3,75%). Cet écart est probablement en liaison avec le creuset en alumine utilisé pour les mesures ATG. Nous avons vérifié que ce creuset subissait une perte de masse en dessous de 100°C, attribuée à des molécules d'eau physisorbées. Cela expliquerait également la valeur de perte de masse trouvée pour la silicalite SILI-1 par ATG (1% mass.), contre une valeur quasi-nulle par diffusion des neutrons (extraite après modélisation du fond continu).

C. Caractérisation structurale du complexe indigo@silicalite

I. Introduction

Cette partie est dédiée à la détermination de la structure statique moyenne du complexe indigo@silicalite. Plusieurs études structurales ont été réalisées sur la zéolithe MFI[53,52,137] , notamment par Van Koningsveld et al.[85,86] et Artioli et al.[87], par diffraction des rayons X (DRX) sur monocristaux et sur poudre. La structure de plusieurs complexes faisant intervenir cette même zéolithe, associée à des molécules aromatiques comme le benzène[101,102,103], le dichlorobenzène[104], le naphtalène[138], la p-nitroaniline[142], ou le xylène[105,139], a été déterminée par diffraction des rayons X (poudre ou monocristaux) et diffraction des neutrons. Des études complémentaires par RMN ont également été réalisées pour des complexes benzène@MFI[101] et o-xylènes@MFI[140]. L'utilisation des techniques de diffraction dans les études citées a permis dans chaque cas de localiser les sites d'occupation de la molécule organique, à partir des cartes de densité de Fourier[104,105,138], par application d'une méthode de résolution structurale dans l'espace direct[139], ou par minimisation d'énergie d'une configuration de départ[101]. Au vu de ces résultats, nous avons choisi d'appliquer une approche similaire, et d'utiliser les données collectées par diffraction (rayons X et neutrons) sur poudre ou sur monocristaux afin de proposer un modèle structural du complexe indigo@silicalite. A notre connaissance, le système indigo@MFI n'a jusqu'à présent fait l'objet d'aucune étude structurale. L'objectif de cette étude structurale est donc de localiser la molécule organique d'indigo dans la silicalite, dont la structure est déjà connue.

Nous avons déterminé au chapitre 2 les conditions nécessaires à l'insertion de molécules d'indigo dans les canaux de la silicalite. Les analyses par spectroscopie de fluorescence UV-Vis montrent clairement la présence de l'indigo monomère interne, distinct de l'indigo de surface en excès. L'enregistrement du diagramme de diffraction des rayons X a mis en évidence une stabilisation de la phase haute température de la zéolithe à température ambiante, autre preuve de la présence de molécules d'indigo internes. Le diagramme schématique Température/Concentration (Figure 74) permet enfin de sélectionner les conditions expérimentales pour obtenir une insertion de l'indigo optimale.

Un affinement avec contrainte de maille (voir chapitre 2, Figure 45) réalisé à partir des données de DRX a permis de vérifier la symétrie (orthorhombique) et le groupe d'espace (Pnma) des complexes. L'indigo est une molécule plane, très rigide de par la présence de cycles aromatiques et l'alternance de simples/doubles liaisons sur l'ensemble de la molécule. Les analyses par spectroscopie Raman n'ont pas montré de différence particulière entre le spectre enregistré sur l'indigo dilué dans le chloroforme et celui sur le complexe indigo@silicalite. On peut donc supposer que la molécule insérée dans la zéolithe ne présente pas de distorsion par rapport à un monomère en solution. Le modèle de la molécule pourra ainsi être approché par un corps rigide.

Diffraction des rayons X sur monocristal

Si les diagrammes de diffraction (X ou neutrons) obtenus sur monocristaux et sur poudre contiennent les mêmes informations, elles sont, dans le premier cas, distribuées dans tout l'espace réciproque, et réduites à une dimension dans le second. Pour la diffraction sur poudre, il en résulte ainsi de nombreux recouvrements de pics, aussi bien pour des structures de basse symétrie où le nombre de réflexions est très élevé, que pour celles de symétrie élevée

dans lesquelles il peut y avoir superposition de réflexions non équivalentes. En conséquence, il peut être difficile d'évaluer avec précision la position et l'intensité des réflexions individuelles, lorsque seules des données de diffraction sur poudre sont disponibles.

La détermination de structure sur monocristaux, à partir de données de diffraction des rayons X ou des neutrons, reste donc la méthode la plus efficace à mettre en œuvre pour caractériser les propriétés structurales des solides cristallins. La résolution de la structure de complexes hybrides a précédemment été réalisée avec succès après synthèse de Fourier à partir de données obtenues sur monocristaux[104,138,142,141]. Il est possible d'obtenir des monocristaux de silicalite de taille suffisante pour une étude par diffraction des rayons X. La réalisation d'un dopage homogène à l'indigo du monocristal n'est cependant pas aisée, comme cela a été précédemment montré lors des analyses par microscopie de fluorescence (voir chapitre 2 et Figure 97). Ce problème a déjà été soulevé par Van Koningsveld et al[142], lors d'une étude menée sur des monocristaux de p-nitroaniline@H-ZSM-5. Il faut également préciser que les monocristaux de silicalite utilisés dans ce travail présentent un maclage (voir chapitre 2), ce qui complique le travail de résolution structurale.

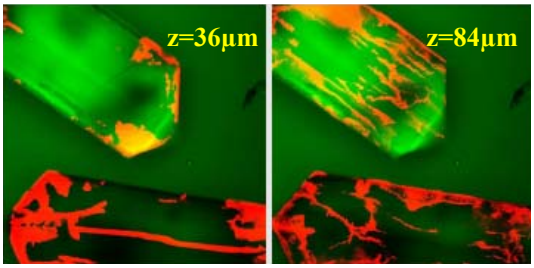


Figure 97 - Images réalisées par microscopie de fluorescence sur un monocristal indigo@MFI à deux profondeurs différentes (Nikon confocal A1, λex=636nm). La fluorescence de l'indigo correspond aux plages de couleur rouge

Diffraction électronique

Grâce à la mise en œuvre de la diffraction électronique dans un microscope, les grains d'une poudre peuvent être étudiés individuellement et sont donc souvent assimilés à des monocristaux. Les électrons interagissent plus fortement avec la matière que les rayons X. Cette interaction très forte est à l'origine d'un phénomène de diffraction multiple, et l'hypothèse de l'approximation cinématique ($I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$) n'est plus valable. Hormis quelques exceptions[143,144], il s'agit de la principale raison pour laquelle les données de diffraction électronique ne sont généralement pas utilisées pour une résolution de structure. Une amélioration a été apportée avec l'introduction de la diffraction en mode précession[145], dans laquelle le faisceau électronique incident, incliné de quelques degrés, précessionne autour d'un cristal fixe, limitant le nombre de réflexions excitées simultanément et donc la possibilité de réflexions multiples. On trouve, sur la Figure 98, un cliché de diffraction électronique (axe de zone [010]) réalisé sur un complexe indigo@silicalite (Co-Si-18) en mode sélection d'aire et en mode précession (angle de déviation 2°), ainsi que le cliché simulé correspondant (Coll. M. Bacia, H. Klein, Inst. Néel).

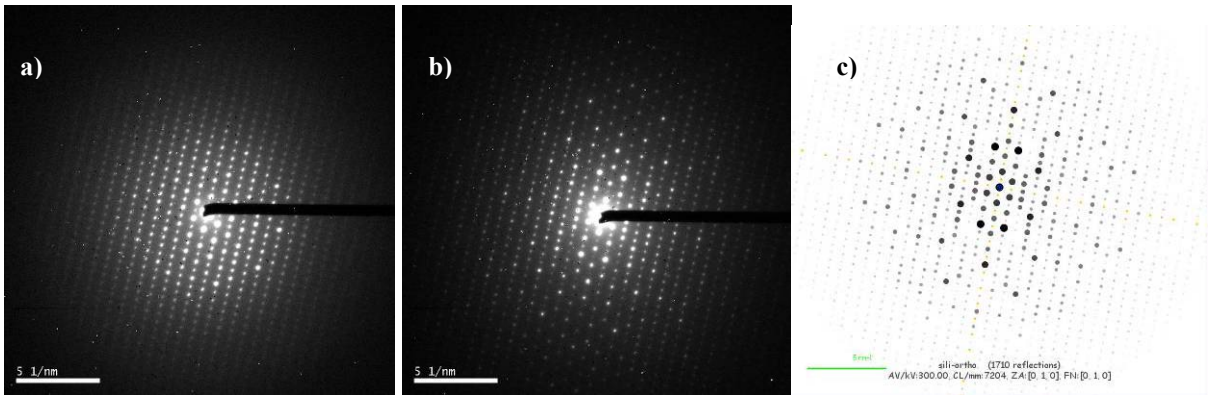


Figure 98 - Clichés de diffraction électronique réalisés sur le complexe Co-Si-18 suivant l'axe de zone [010] - a) Mode sélection d'aire - b) Mode précession (2°) - c) Cliché simulé (symétrie orthorhombique supposée) : les tâches liées à la double diffraction sont indiquées en jaune

Récemment, McCusker et Baerlocher et al.[146] ont montré qu'il était possible de résoudre des structures complexes (zéolithes ZSM-5 et TNU-9) en combinant des données de diffraction des rayons X de poudre avec celles obtenues par microscopie électronique en transmission. Les informations sur la phase, déduites des images haute résolution, peuvent ainsi être introduites dans la procédure de détermination structurale. Une seconde approche développée par la même équipe de recherche, consiste à utiliser comme information complémentaire des données de diffraction électronique en précession[147]. A notre connaissance, cette méthode n'a pour l'instant pas été utilisée pour déterminer la structure de complexes molécule@zéolithe.

Nous avons vu au chapitre 2 que la présence d'indigo dans les canaux de la silicalite stabilisait la phase haute température de la zéolithe (orthorhombique, Pnma). Les clichés de diffraction électronique simulés d'après les structures publiées par Artioli et al.[87] pour les phases monoclinique (axe de zone [100], $P2_1/n$) et orthorhombique (axe de zone [010], Pnma) sont présentés Figure 99. Les différences entre les deux sont très faibles, et se situent principalement au niveau des intensités de quelques taches de diffraction. Cette absence de contraste est liée à la valeur très proche de 90° de l'angle de distorsion entre les deux systèmes (~90,6°), ainsi qu'aux valeurs presque identiques des paramètres a et b (19,90 Å et 20,10 Å). La diffraction en mode précession, bien que corrigeant en partie les intensités diffractées, ne permet pas dans ce cas de discriminer les deux symétries cristallines, et donc apporter une information complémentaire suffisamment fiable.

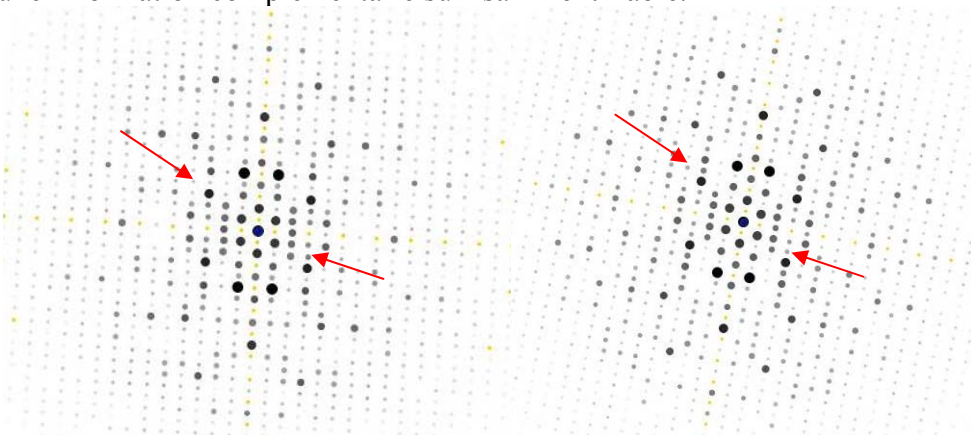


Figure 99 - Clichés de diffraction électronique simulés (logiciel JEMS[148]) - a) Symétrie monoclinique ($P2_1/n$), axe de zone [100] - b) Symétrie orthorhombique (Pnma), axe de zone [010] – La double diffraction est symbolisée par des points jaunes – Les flèches rouges indiquent les différences d'intensité très faibles attendues pour les deux structures

Les données de diffraction électronique ne pourront donc pas être utilisées pour déterminer la structure du complexe indigo@silicalite.

Diffraction des rayons X sur poudre

Afin de s'affranchir des problèmes d'inhomogénéité de dopage et de macle des monocristaux, la résolution de structure a principalement été menée à partir de données obtenues par diffraction des rayons X sur poudre. La position de la molécule d'indigo dans la silicalite est recherchée par analyse des cartes de Fourier différence, ainsi que par une méthode dans l'espace direct. Des données sur poudres obtenues par diffraction des neutrons ont également été combinées à celles de DRX lors de la recherche structurale. De par l'interaction des neutrons avec les noyaux des atomes et les moments magnétiques, et non avec le nuage électronique, la diffraction des neutrons est ainsi plus sensible à certains atomes légers (C, N, O…) constituant la molécule d'indigo (voir valeurs des sections efficaces cohérentes, Tableau 30).

II. Simulation des diagrammes de DRX poudre et contraste attendu

Les molécules organiques telles que le benzène[101,102,103], le dichlorobenzène[104], la p-nitroaniline[142], ou le xylène[105,139] imposent une symétrie orthorhombique à la zéolithe MFI, et sont localisées dans les canaux droits ou à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux. Nous pouvons donc supposer que les molécules d'indigo sont préférentiellement positionnées à ces mêmes endroits. Nous avons simulé les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre du complexe indigo@silicalite, en utilisant le modèle de la silicalite MFI orthorhombique publié par Artioli et al.[87], et en insérant la molécule d'indigo aux deux emplacements cités ci-dessus, avec deux orientations différentes de la molécule à l'intersection (Figure 100).

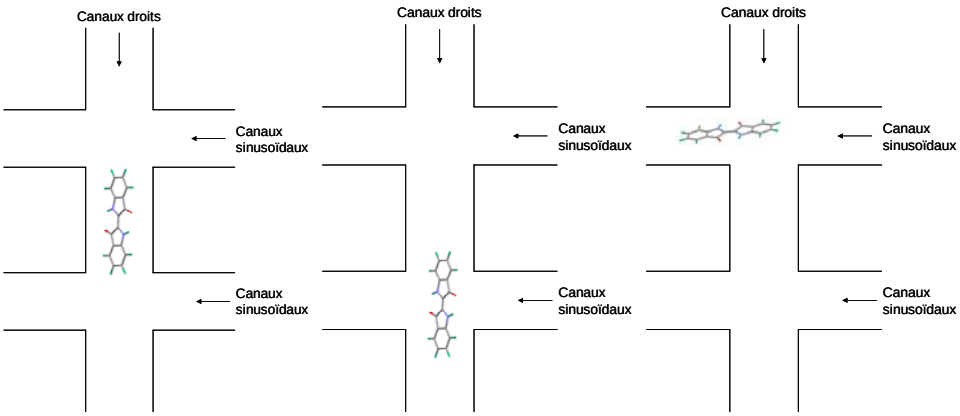


Figure 100 - Positions simulées de l'indigo dans la silicalite

Les simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel Fullprof, sans tenir compte de possibles distorsions induites par la molécule d'indigo sur la matrice (λ=0,77Å). D'après le diagramme schématique Température/Concentration réalisé pour un complexe indigo@silicalite (Figure 74) et les analyses ATG, le taux d'indigo inséré dans la zéolithe est compris entre 2% et 7% mass. Cela correspond à un taux d'occupation compris entre 0,1 et 0,25.

Les modifications du diagramme de poudre engendrées par l'insertion des molécules d'indigo se situent surtout à bas angles et affectent en particulier la première raie du diagramme à 2θ=4° (Figure 101). La présence de l'indigo dans les canaux droits ou à l'intersection avec la même orientation affecte de façon similaire les raies de diffraction. Seule la première hypothèse a donc été représentée. Il apparait des différences dans la simulation entre un positionnement de l'indigo dans les canaux droits et à l'intersection dans la direction des canaux sinusoïdaux. Ces différences sont surtout visibles au niveau des doublets à 2θ=4,45° et 2θ=7,45°.

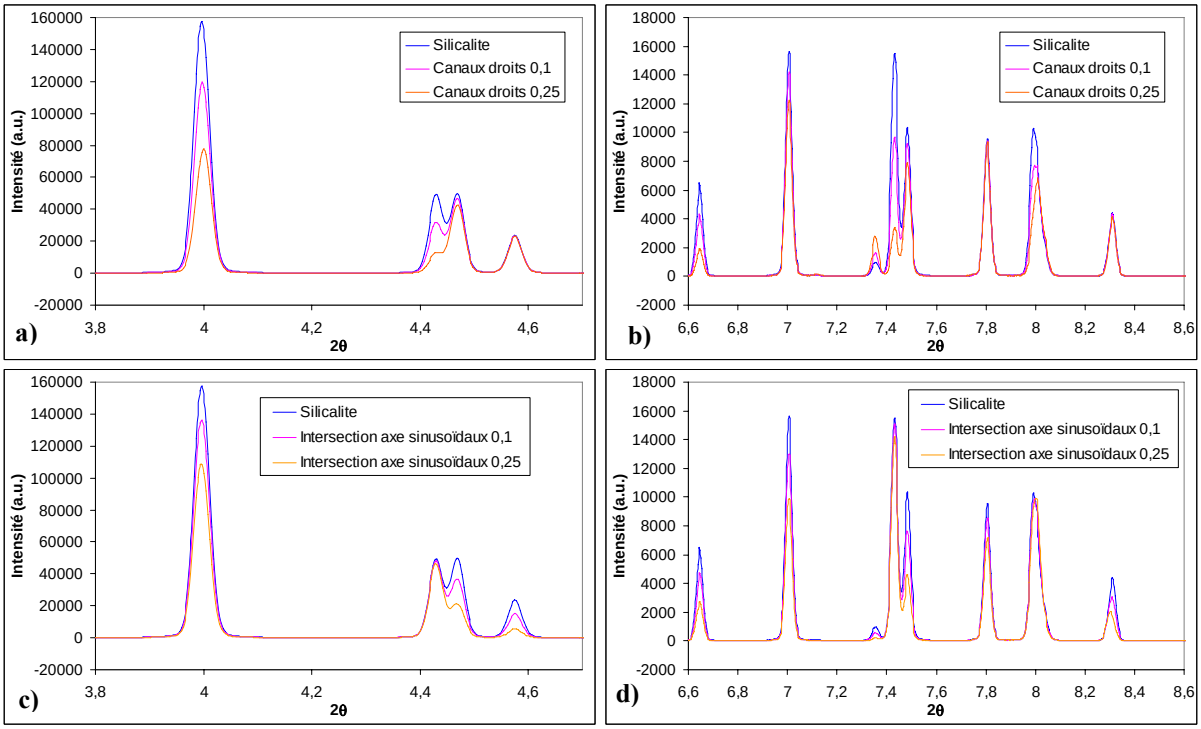


Figure 101 - Simulation des diagrammes de DRX sur poudre de complexes indigo@silicalite (λ=0,77Å) - a) et b) Position de l'indigo dans les canaux droits – c) et d) Position de l'indigo à l'intersection

Les effets de l'insertion de l'indigo sur le pouvoir diffusant de la zéolithe peuvent être exprimés suivant un facteur de contraste F, calculé à partir de l'intensité relative de la raie choisie (2θ=4°) : $F = I_{complexe}/I_{silicalite}*100$ (Tableau 33). Le meilleur contraste est obtenu lorsque l'indigo se trouve dans les canaux droits (24% et 50% pour des taux d'occupations respectifs de 0,1 et 0,25). Le positionnement de la molécule à l'intersection occasionne un contraste plus faible, compris entre 10 et 20% (taux d'occupation de 0,1) et entre 30 et 40% pour un taux d'occupation de 0,25.

Tableau 33 - Simulation des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre pour le système indigo@silicalite

Localisation	Taux d'occupation (multiplicité du site = 8)	Nombre de molécules d'indigo par maille	F à 2θ=4° (%)
Silicalite seule	-	0	-
Canaux droits	0,1	0,8	24
	0,25	2	50
Intersection/dans l'axe des canaux droits	0,1	0,8	19
	0,25	2	38
Intersection/dans l'axe des canaux sinusoïdaux	0,1	0,8	13
	0,25	2	31

Nous avons comparé le diagramme expérimental du complexe CO-Si-10 à un diagramme simulé de la silicalite sans indigo (Figure 102). La normalisation entre les deux a été effectuée sur les raies de diffraction à grands angles. Le facteur de contraste obtenu (F=57%) est supérieur à ceux calculés après simulation dans le Tableau 33. La résolution du diagramme expérimental ne permet pas de séparer les raies à 2θ=4,45° et 7,45° comme dans les diagrammes simulés précédents. La forte diminution en intensité du pic à 2θ=7,45° serait cependant en accord avec la présence d'indigo dans les canaux droits. En revanche, la diminution de l'intensité des pics à 2θ=4,55° et 2θ=8,30° signifierait que des molécules d'indigo sont localisées à l'intersection des canaux dans le sens des canaux sinusoïdaux (Figure 101). Deux sites de piégeage pour la molécule d'indigo sont donc supposés.

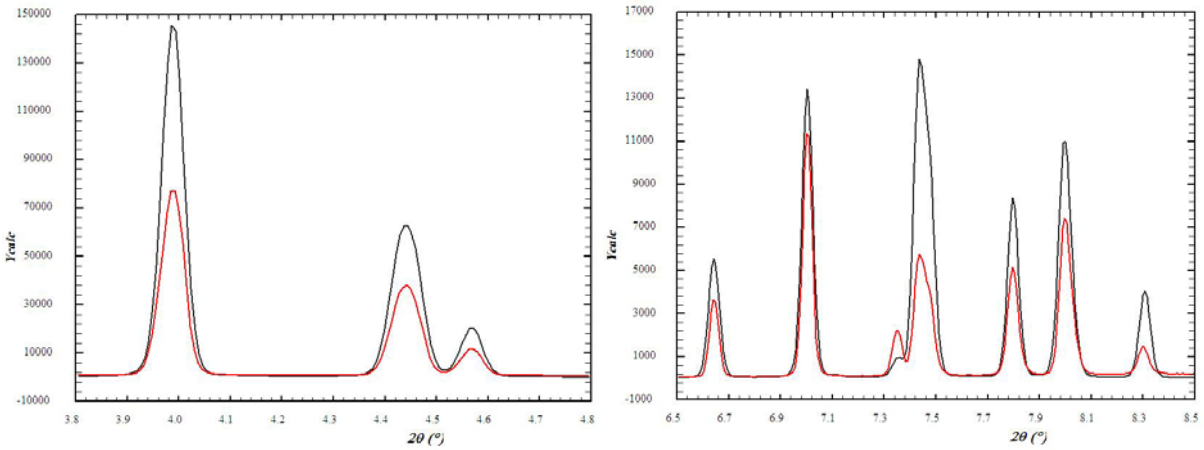


Figure 102 - Comparaison entre le diagramme expérimental du complexe CO-Si-10 et le diagramme simulé de la silicalite sans indigo (λ=0,77Å) – Rouge : diagramme expérimental, noir : diagramme simulé

III. Silicalites vides

Compte tenu des différences observées après simulation des diagrammes de diffraction des complexes, il est important d'avoir un modèle précis de la matrice vide, quelles que soient leurs particularités (microstructure, maclage). Les paramètres structuraux des trois silicalites utilisées dans l'obtention des complexes indigo@silicalite sont détaillés ci-après. Les affinements réalisés sur les données de diffraction des rayons X sur poudre (SILI-1 et SILI-3) ont été réalisés avec le logiciel Fullprof, et ceux concernant les données acquises sur monocristaux (SILI-2) avec le logiciel Jana. Les silicalites vides sont de symétrie monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$, voir chapitre 2). Le modèle structural de départ est celui publié par Artioli et al[87].

1. Silicalite SILI-1 (poudre)

Nous avons montré au chapitre 2 par ATG/DSC que la zéolithe SILI-1 subissait une perte de masse faible de l'ordre de 1%, ce qui traduisait son caractère hydrophobe et la quasi-absence de molécules d'eau dans les canaux. On peut cependant tenter de mettre en évidence les quelques molécules d'eau résiduelle dans la zéolithe en traçant des cartes de densité de Fourier différence après affinement de Rietveld du diagramme de poudre. Cela permettra de tester la sensibilité que l'on peut attendre de cette méthode, avant de l'appliquer à la recherche de l'indigo.

Un affinement de type Rietveld a ainsi été réalisé sur les données de DRX sur poudre enregistrées pour la silicalite SILI-1 avant et après déshydratation. Les paramètres de maille, de profil de raie, les positions atomiques et le facteur d'échelle ont été affinés sur la totalité des diagrammes. A partir du modèle structural obtenu, les cartes de densité électronique observée (ρ_{obs}) et différence (ρ_{obs}-ρ_{calc}) ont été extraites suivant l'axe des canaux droits, et sommées sur l'épaisseur de la maille.

Les résultats sont présentés Figure 103. Les valeurs de R_{wp}, R_{Bragg} et χ^2 dans l'espace réciproque et la relation entre $\mathcal{D}_{diff}$ et $\mathcal{D}_{obs}$ (densité électronique résiduelle exprimée en fonction de la densité électronique totale observée) dans l'espace direct, estiment la qualité du modèle structural affiné.

Calcul du quotient $\mathcal{D}_{diff}/\mathcal{D}_{obs}$ dans le cas de la zéolithe SILI-1 déshydratée :

- $\mathcal{D}_{obs}$(totale)= 302,137+46,081 e-/Å^3
- $\mathcal{D}_{diff}$(totale)= 7,169+6,673e-/Å^3
- D'où $\mathcal{D}_{diff}$(totale)/ $\mathcal{D}_{obs}$(totale)=3,9

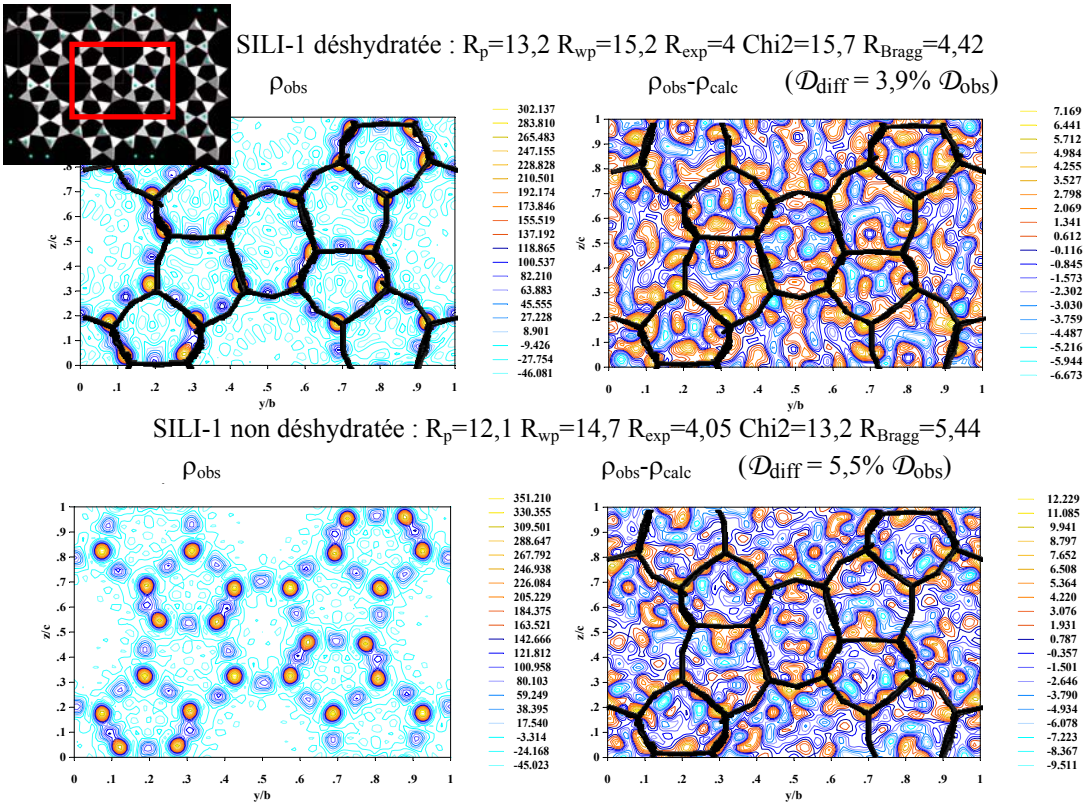


Figure 103 - Cartes de Fourier observées et différences, projetées suivant l'axe des canaux droits et sommées sur l'épaisseur de la maille - Haut : SILI-1 déshydratée ; bas : SILI-1 non déshydratée

On constate que le quotient $\mathcal{D}_{diff}/\mathcal{D}_{obs}$ est supérieur sans déshydratation préalable à celui obtenu après déshydratation, ce qui signifie qu'une partie plus importante de la densité électronique reste non expliquée. Cette densité électronique supplémentaire est mise en relation avec la présence de molécules d'eau à l'intérieur des canaux (<1% mass. d'après l'ATG). On note ainsi que le quotient $\mathcal{D}_{diff}/\mathcal{D}_{obs}$ est très sensible à la présence de molécules étrangères. Il n'a cependant pas été possible de localiser précisément les molécules d'eau (peut-être non ordonnées dans la structure) à partir des cartes de densité de Fourier.

2. Silicalite SILI-3 (poudre)

La silicalite SILI-3 présente une anisotropie de profil de raie comme illustré sur la Figure 104. Ce problème a été résolu en séparant deux types de réflexion : 0kl, k+l=2n et h1l, h+l=2n. Cet effet doit trouver son origine dans une microstructure particulière (effet de taille et/ou de micro-distorsion). L'étude microstructurale n'a cependant pas été menée jusqu'à son terme. L'objectif consiste simplement, dans notre cas, à modéliser le profil de raie le mieux possible afin de pouvoir extraire le plus correctement les intensités intégrées de chaque réflexion individuelle, étape indispensable pour déterminer de façon précise la structure du complexe indigo@silicalite SILI-3.

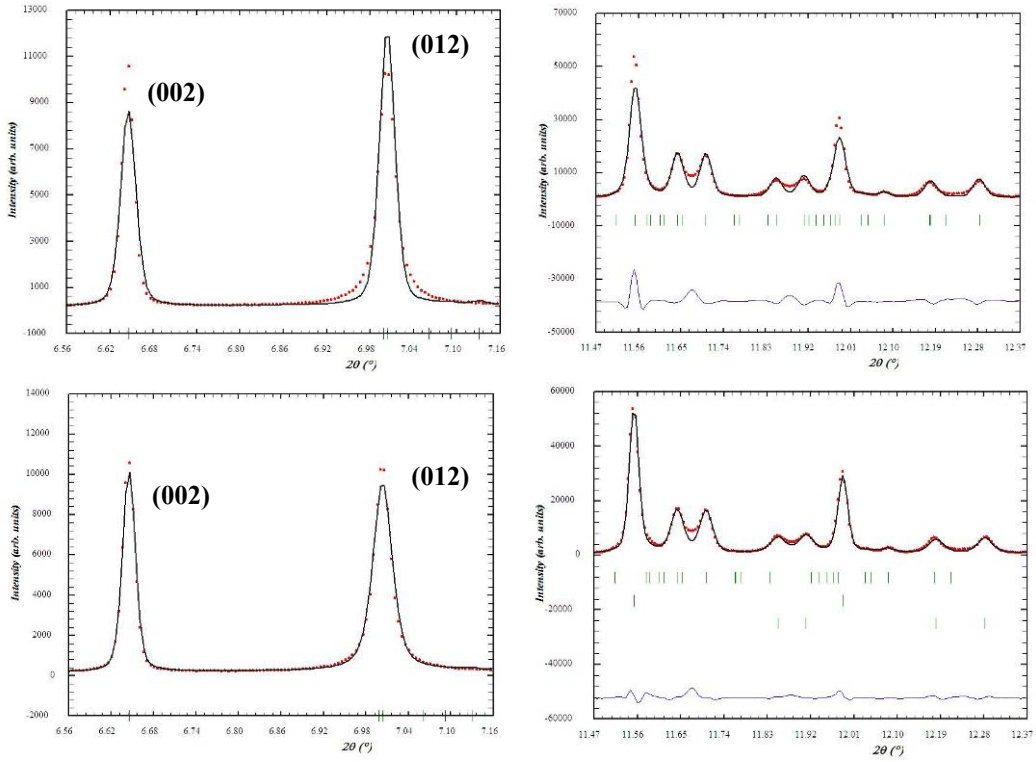


Figure 104 - Exemple d'anisotropie de profil de raie de la silicalite SILI-3 (symétrie monoclinique) – Haut : sans correction - Bas : après correction

Les résultats de l'affinement de Rietveld sont disponibles dans le Tableau 34.

3. Silicalite SILI-2 (monocristal)

Comme précisé dans le chapitre 2 et dans l'introduction de cette partie, les monocristaux SILI-2 présentent un maclage qu'il est nécessaire de prendre en compte dans l'affinement. La loi de macle a été déterminée après reconstruction des clichés de précession à partir des données de diffraction sur monocristal. La projection dans le plan (hk0) (Figure 105) indique la présence d'un axe 4, ce qui laisse supposer une métrique correspondant à une symétrie quadratique. La loi de macle a été définie à partir des 3 éléments de symétrie correspondant au passage d'une symétrie monoclinique (P2/m) vers une symétrie quadratique (P4/mmm) (axe 4_c, miroir m_c, miroir $m_{<110>}$).

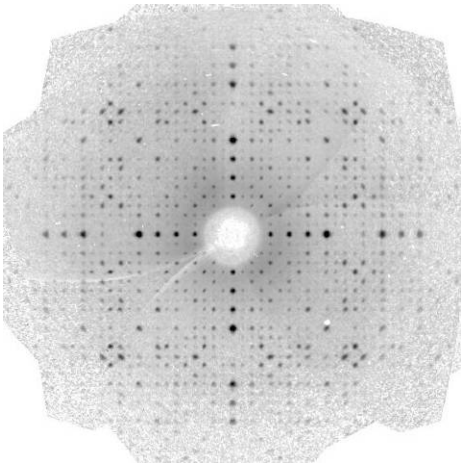


Figure 105 - Cliché de précession - Plan hk0

Les volumes de chacun des domaines de macle, ainsi que le facteur d'échelle, les positions atomiques et les facteurs de température et de désordre (imposés identiques pour chaque type d'atome) ont été affinés. A partir du modèle structural obtenu, les cartes de densité électronique observée (ρ_{obs}) et différence (ρ_{obs}-ρ_{calc}) ont été calculées suivant l'axe des canaux droits, et sommées sur l'épaisseur de la maille. Les résultats sont présentés Figure 106.

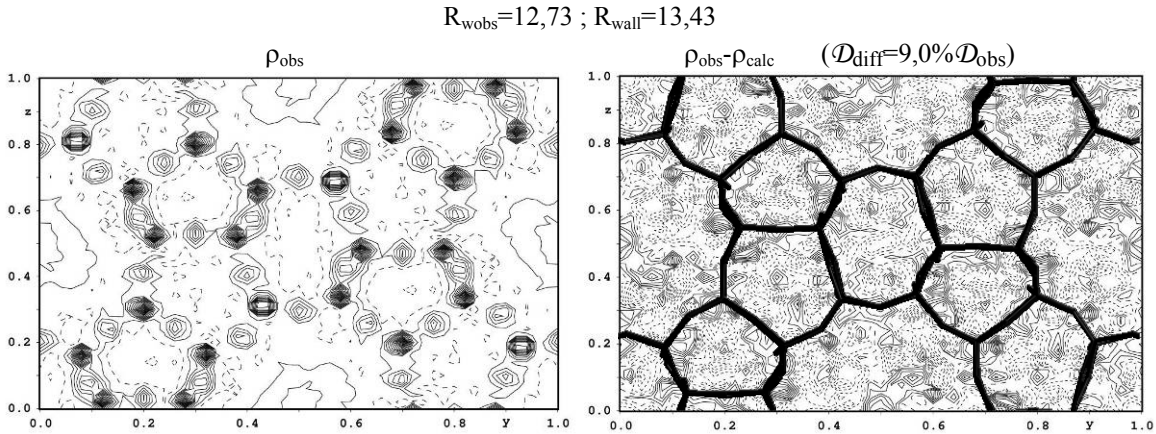


Figure 106 - Cartes de Fourier observée et différence, projetées suivant l'axe des canaux droits et sommées sur l'épaisseur de la maille - SILI-2

L'affinement des quatre volumes de macle (trois opérations de symétrie pour passer de la symétrie monoclinique à la symétrie quadratique, et l'opération identité) amène à une valeur comprise entre 23% et 27% pour chacun, ce qui semble indiquer l'existence de domaines de taille réduite (répartition statistique).

4. Bilan

Les résultats des affinements réalisés sur les trois silicalites à partir des données de diffraction des rayons X sont regroupés dans le Tableau 34.

Tableau 34 - Principaux résultats après affinement structural des trois silicalites

Matrice	Mise en forme	R_{wp} (%)	$R_{Bragg}/R(F^2)$ (%)	χ^2	$\mathcal{D}_{diff}/\mathcal{D}_{obs}$ *
SILI-1	Poudre	14,7	5,44	13,2	5,5
SILI-3	Poudre	16,3	6,10	15,1	6,0
SILI-2	Monocristaux	-	13,43	-	9,0

* projection selon l'axe des canaux droits

IV. *Résolution de structure : recherche d'un modèle structural pour le complexe indigo@silicalite*

1. Introduction

D'après le diagramme schématique Température/Concentration établi pour les échantillons sous forme de poudre (Figure 74), les complexes peuvent être purement monocliniques (à très faible concentration en indigo), purement orthorhombiques (forte concentration), ou multiphasés monoclinique/orthorhombique pour des dopages intermédiaires. Nous avons choisi de travailler sur les échantillons les plus monophasés possibles, c'est-à-dire pour une concentration en indigo supérieure à 3% mass. Bien qu'envisageable, la résolution de structure à partir d'un mélange de phase est souvent délicate à cause d'un recouvrement de raies plus important dans les diagrammes. Dans notre cas, une difficulté supplémentaire réside dans la très faible différence entre les paramètres de maille des deux phases, ce qui rend difficile l'extraction des modules des facteurs de structures de chaque réflexion. Il faut cependant préciser que la phase monoclinique est présente de façon minoritaire dans la plupart des complexes. Cet effet sera pris en compte lors de l'affinement final. Les échantillons choisis sont répertoriés dans le Tableau 35.

Tableau 35 - Complexes indigo@silicalites - Analyse structurale

Nom	Matrice	Mise en forme	Conc. indigo synthèse	Conc. indigo ATG	Sonde
CO-Si-15	SILI-2	Monocristaux	10%	-	RX mono
CO-Si-10	SILI-1	Poudre	5%	4%	RX poudre
CO-Si-19	SILI-3	Poudre	-	3%	RX poudre
CO-Si-18	SILI-3	Poudre	10%	6%	RX poudre
CO-Si-18	SILI-3	Poudre	10%	6%	Neutrons poudre

Deux méthodes vont être appliquées pour déterminer la position de la molécule d'indigo dans la silicalite : le tracé des cartes de densité de Fourier différence et la recherche d'une solution par application d'une méthode de résolution de structure dans l'espace direct (recuit simulé).

2. Cartes de densité de Fourier

Nous avons inséré le modèle publié par Artioli et al.[87] correspondant à une silicalite vide défective, et donc orthorhombique à température ambiante. Ce modèle a été préalablement appliqué et donc vérifié sur des données de poudre enregistrées sur une silicalite vide à haute température (voir chapitre 2, Tableau 14).

a. Complexes indigo@silicalites poudres

Les diagrammes des complexes ont été affinés à partir du modèle d'Artioli et al. [87]. Le facteur d'échelle, ainsi que les positions atomiques, les facteurs de température (imposés identiques pour un même type d'atome), et les paramètres de maille et de profil de raie ont été affinés avant tracé des cartes de densité de Fourier. Des contraintes ont été introduites sur les distances Si-O (d_{Si-O} =1,60 Å +/- 0,04 Å) et les angles Si-O-Si (α_{O-Si-O}=35° +/- 5°). Sachant que les raies de diffraction à bas angles sont les plus affectées par la présence de l'indigo (voir

simulations), la matrice zéolithique n'a pas été affinée sur le diagramme complet, mais à partir de 10° (2θ, λ=0,77Å).

Les cartes de densité de Fourier observée et différence du complexe CO-Si-10 sont présentées Figure 107. La carte de densité différence (représentation en 3 dimensions) est très bruitée, du fait principalement de son obtention à partir de données de poudre (1 dimension). On observe cependant une densité résiduelle dans les canaux droits et sinusoïdaux de la silicalite. Cette densité est trop diffuse pour envisager de localiser avec précision la molécule organique. L'une des raisons à cela est liée au plan miroir (y=1/4) passant par l'intersection des deux types de canaux. Cela entraîne un désordre statique de la molécule organique, répartie entre des sites équivalents du groupe d'espace Pnma.

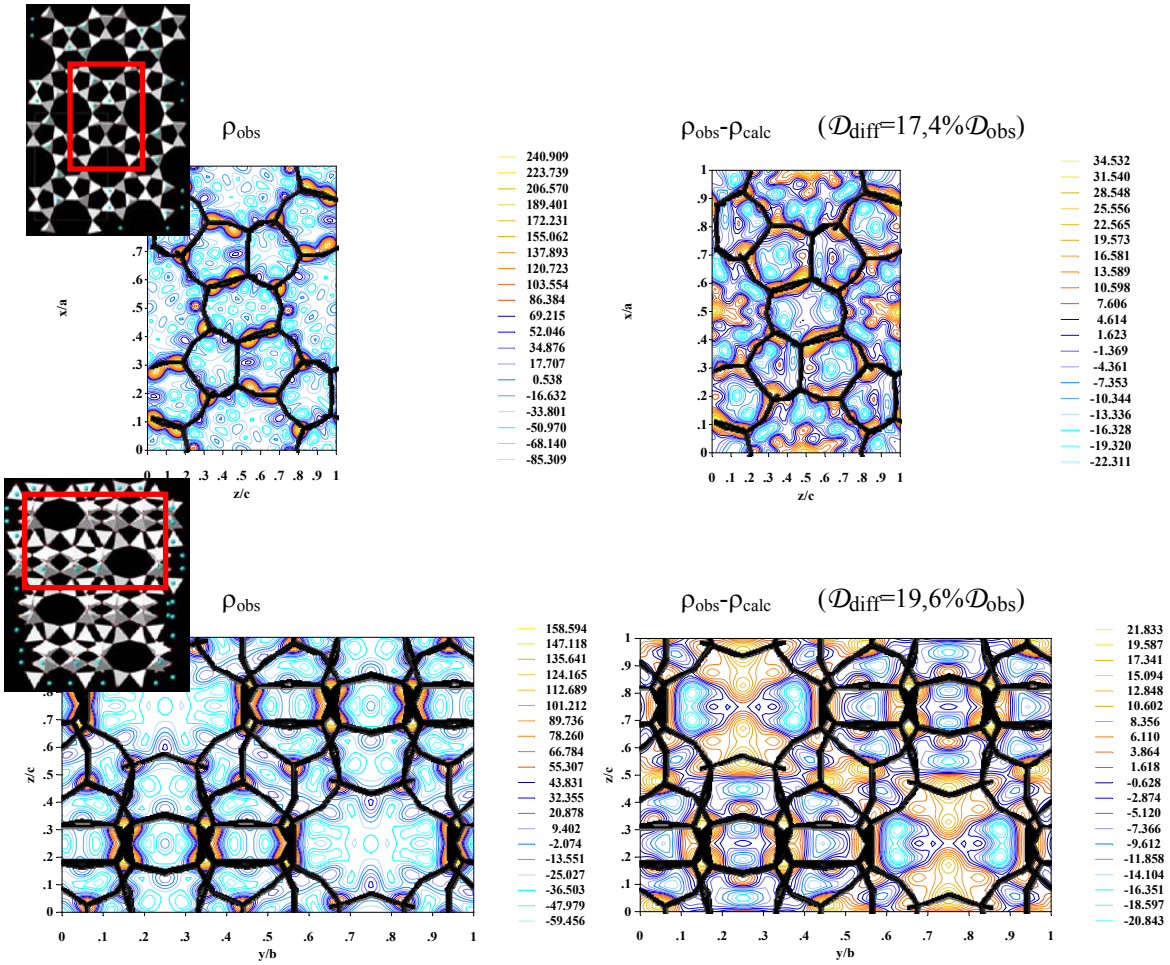


Figure 107 - Cartes de Fourier observées et différences, obtenues après affinement du complexe CO-Si-10, et sommées sur l'épaisseur de la maille – Haut : projection suivant l'axe des canaux droits – Bas : projection suivant l'axe des canaux sinusoïdaux

Les résultats obtenus pour les différents complexes sont récapitulés dans le Tableau 36. Le quotient $\mathcal{D}_{diff}/\mathcal{D}_{obs}$ est supérieur dans chaque cas à celui obtenu pour les silicalites vides, et montre donc qu'une densité supplémentaire correspondant à la présence d'indigo n'est pas prise en compte dans le modèle.

Tableau 36 – Résultats après affinement de Rietveld des données obtenues par diffraction des rayons X

Nom	Matrice	Sonde	I_{diff}/I_{obs}* Matrice	I_{diff}/I_{obs}* Complexe
CO-Si-10	SILI-1	RX poudre	5,5	17,4
CO-Si-19	SILI-3	RX poudre	6,0	8,2
CO-Si-18	SILI-3	RX poudre	6,0	11,6

* projection selon l'axe des canaux droits

b. Complexes indigo@silicalites monocristaux

Un affinement de structure a été réalisé sur les données de diffraction sur monocristaux enregistrées pour le complexe CO-Si-15. Le facteur d'échelle, les volumes de macle (réduits à l'identité et à l'axe 4_c du fait de la symétrie supposée maintenant orthorhombique), ainsi que les positions atomiques et les facteurs de température (imposés identiques pour un même type d'atome), ont été affinés avant tracé des cartes de densité de Fourier (Figure 108).

La carte de Fourier différence obtenue, moins bruitée que celles tracées après affinement des données de poudre, laisse entrevoir un « nuage » de densité diffuse correspondant aux dimensions de la molécule d'indigo. La molécule est située à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux, insérée pour moitié dans ces derniers. La projection suivant les canaux droits donne ainsi une bonne vision de l'emplacement de la molécule. Il n'a cependant pas été possible de localiser avec précision les positions atomiques de l'indigo.

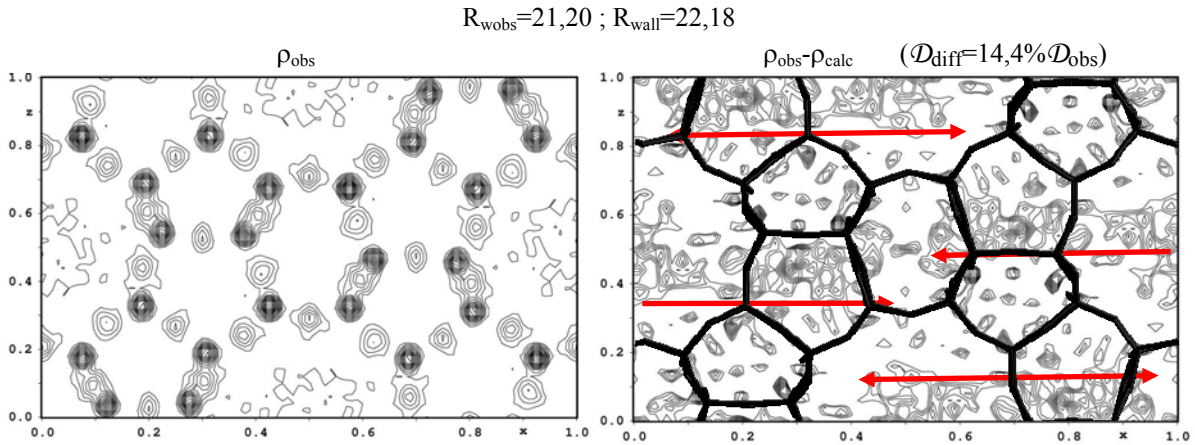


Figure 108 - Cartes de Fourier observées et différences, tracées pour le complexe CO-Si-15, projetées suivant l'axe des canaux droits et sommées sur l'épaisseur de la maille

La projection dans les deux autres plans des cartes de densité différence (non représentée), n'apporte pas d'information supplémentaire.

3. Recuit simulé

a. Mise en œuvre

La méthode du recuit simulé[149] est une méthode de résolution de structure dans l'espace direct. Cette méthode d'optimisation globale consiste à ajuster un modèle structural d'essai dans l'espace direct de manière à maximiser l'accord entre les données de diffraction calculées et observées. La comparaison peut se faire, soit à partir des modules de facteurs de

structure, soit sur l'ensemble du diagramme de poudre. Des précisions complémentaires sur la méthode sont données dans le chapitre 1. Cette méthode est en particulier adaptée à l'étude de composés pouvant être décrits à partir de fragments structuraux (molécules organiques ou composés inorganiques décrits à l'aide de groupements d'atomes de géométrie définie ("rigid body"). Les seuls degrés de liberté seront la position, la rotation du fragment dans la maille et d'éventuelles torsions internes. Nous avons choisi le recuit simulé comme méthode pour rechercher la position de la molécule d'indigo (définie en tant que corps rigide) dans la structure de la silicalite déjà connue. Cette stratégie a précédemment été mise en œuvre par Fyfe et al.[139] afin de rechercher la position du o-xylène dans une zélithe ZSM-5, par Paulin et al.[150] concernant le positionnement du benzène dans la zéolithe Na-X, et par Borissenko et al.[151] à propos de la position du diméthylparanitroaniline (DmpNa) dans la mordenite.

Le recuit simulé a été réalisé à partir des logiciels Fullprof (qui réalise une optimisation à partir des intensités intégrées) et FOX (qui tient compte de l'ensemble du diagramme, et donc du profil de raie) sur les données obtenues par diffraction de poudre. Une molécule d'indigo sous forme de corps rigide a été insérée dans la structure de la zéolithe (connue et fixée) à une position aléatoire. Les paramètres d'orientation et de rotation de la molécule, de même que son taux d'occupation, ont été laissés libres durant la phase d'optimisation.

b. Complexe CO-Si-10 (données RX seules)

La méthode du recuit simulé a, dans un premier temps, été appliquée aux données enregistrées pour le complexe CO-Si-10. La configuration de départ est définie en positionnant le barycentre de la molécule d'indigo en X_0=0, Y_0=0 et Z_0=0 dans le repère de la maille de la zéolithe. La procédure a été répétée en faisant varier la position initiale de l'indigo, ainsi que la matrice zéolithique imposée (modèle d'Artioli et al. affiné ou non). Deux configurations finales ont été obtenues (Tableau 37). La position de l'indigo dans les deux cas est représentée Figure 109. Les algorithmes de FOX (parallel tempering algorithm) et de Fullprof produisent des solutions identiques.

Tableau 37 - Position de la molécule d'indigo obtenue par recuit simulé à partir de données de DRX poudre (Fullprof)

	Facteurs d'accord (%)		Position finale du barycentre de la molécule d'indigo dans la maille de la zéolithe					
	Configuration de départ	Configuration finale	X	Y	Z	CHI	THETA	PHI
Solution 1	35,1	10,1	0,1801	0,7214	0,3865	217	94	3
Solution 2	41,4	16,8	0,9792	0,0742	0,5255	334	277	276

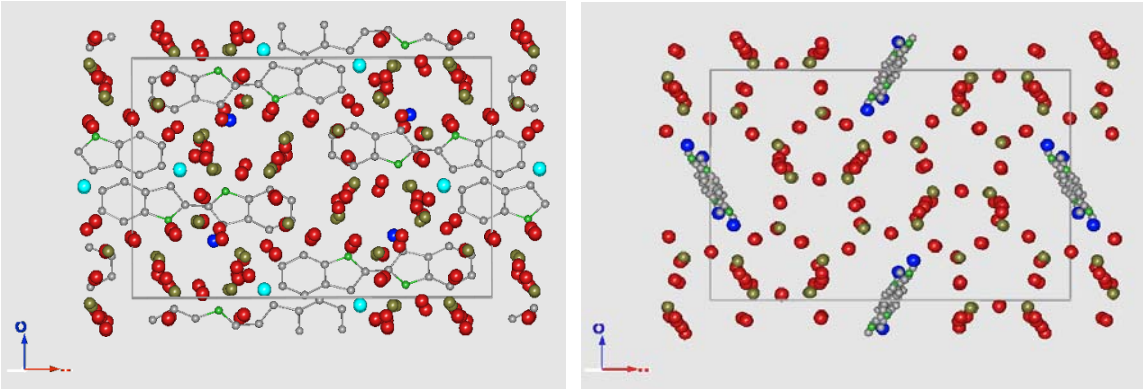


Figure 109 – Position de la molécule d'indigo dans la silicalite obtenue par recuit simulé (projection suivant l'axe des canaux droits) – a) Solution 1 – b) Solution 2

La première solution (solution 1) est en accord avec la localisation globale préalablement établie après tracé des cartes de densité électronique à partir des données sur monocristaux (voir paragraphe précédent). La moitié de la molécule est positionnée à l'intérieur des canaux sinusoïdaux, l'autre moitié dépassant dans l'intersection. Le taux d'occupation trouvé est de 0,26.

Dans la seconde solution (solution 2), la molécule d'indigo ne se trouve pas positionnée à l'intersection, mais dans les canaux droits, avec un taux d'occupation de 0,3. Les facteurs d'accord obtenus dans ce cas sont cependant plus élevés que pour la solution 1.

Ces deux solutions sont cohérentes avec les résultats de simulations et la comparaison avec les variations d'intensité observées sur le diagramme expérimental (Figure 102). L'introduction de deux molécules d'indigo indépendantes directement dans l'étape de recuit simulé n'a cependant pas donné de résultats probants.

c. Association des données X et neutrons

La méthode du recuit simulé a également été appliquée aux données de diffraction de poudre enregistrées pour le complexe Co-Si-18, en intégrant tout d'abord les données X seules, puis dans un deuxième temps en couplant avec les données neutrons. Cette deuxième procédure a été réalisée uniquement avec le logiciel FOX. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 38.

Tableau 38 - Position de la molécule d'indigo obtenue par recuit simulé pour le complexe CO-Si-18 (FOX)

	Position du barycentre de la molécule			
	X	Y	Z	Taux d'occ.
X seuls	-	-	-	-
X + neutrons	0,1803	0,2754	0,7167	0,20

Aucune configuration acceptable n'a été obtenue à partir des données de diffraction des rayons X seules, quel que soit l'algorithme utilisé. La solution trouvée en couplant les deux séries de données correspond à la solution n°1 déterminée pour le complexe CO-Si-10. Il est important de noter que le diagramme de diffraction des neutrons n'a pas été enregistré pour réaliser une résolution de structure, mais pour une mesure de l'incohérent apporté par les

hydrogènes de l'indigo (voir partie « Quantification du taux d'indigo inséré »). On ne peut donc utiliser ces données seules du fait de la faible résolution et de la limite en Q.

Il faut préciser que le diagramme de diffraction du complexe CO-Si-18 présente un mélange de phase monoclinique/orthorhombique supérieur à celui du complexe CO-Si-10 (Figure 110). L'introduction des données supplémentaires par l'intermédiaire de la diffraction des neutrons permet d'aboutir à une position en accord avec les précédents résultats.

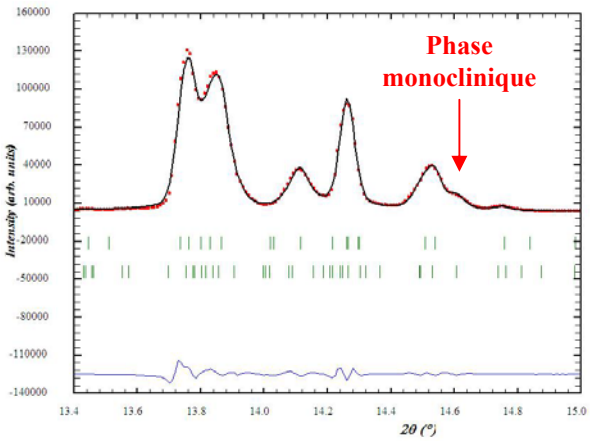


Figure 110 – Affinement avec contrainte de maille du complexe CO-Si-18 – Mélange de phases orthorhombique/monoclinique (rouge : points expérimentaux ; noir : diagramme calculé ; bleu : différence entre diagrammes observé et calculé)

La solution n°2 dans laquelle l'indigo est positionné dans les canaux droits n'a pas été trouvée dans ce cas.

V. *Affinement final des données de DRX poudre*

Les diagrammes de diffraction des complexes ont été affinés après insertion des molécules (toujours sous forme de corps rigide) dans le modèle structural. Le paramètre d'échelle, les positions atomiques de la zéolithe, les paramètres de maille et de profil des raie, ainsi que la position du barycentre des molécules d'indigo et son taux d'occupation ont été affinés sur l'ensemble du diagramme. Les résultats de l'affinement final effectué sur les complexes étudiés dans cette partie sont rassemblés dans le Tableau 39. Les sites 1 et 2 sont définis de la façon suivante :

- Site 1 : indigo à l'intersection des canaux (solution 1)
- Site 2 : indigo dans les canaux droits (solution 2)

Tableau 39 - Affinement final des complexes indigo@silicalite (entre parenthèse sont données les facteurs d'accord obtenus pour les complexes avant insertion de l'indigo dans le modèle)

Nom	Matrice	Taux d'occupation		R_{Bragg} (%) Matrice vide	R_{Bragg} (%) Complexe	$\mathcal{D}_{diff}/\mathcal{D}_{obs}$* Matrice	$\mathcal{D}_{diff}/\mathcal{D}_{obs}$* Complexe
		Site 1	Site 2				
CO-Si-10	SILI-1	0,19	0,13	**5,44**	**5,56**	5,5	**5,5**
					(29,6)		(17,4)
CO-Si-19	SILI-3	0,06	0	**6,01**	**6,92**	6,0	**6,1**
					(8,50)		(8,2)
CO-Si-18	SILI-3	0,11	0,10	**6,01**	En cours	6,0	En cours
					(21,1)		(11,6)

* projection selon l'axe des canaux droits

Les complexes obtenus à partir des données de diffraction de poudre présentent une seconde phase minoritaire monoclinique, qui a été prise en compte dans l'affinement final. Les quotients $\mathcal{D}_{diff}/\mathcal{D}_{obs}$ calculés après insertion des molécules d'indigo dans le modèle structural sont désormais de la qualité de ceux obtenus après affinement des silicalites vides, ce qui signifie que la plus grande partie de la densité électronique supplémentaire due à la présence d'indigo est bien prise en compte. Le diagramme de diffraction expérimental, calculé, et la différence entre observé et calculé pour le complexe CO-Si-10 sont présentés Figure 111.

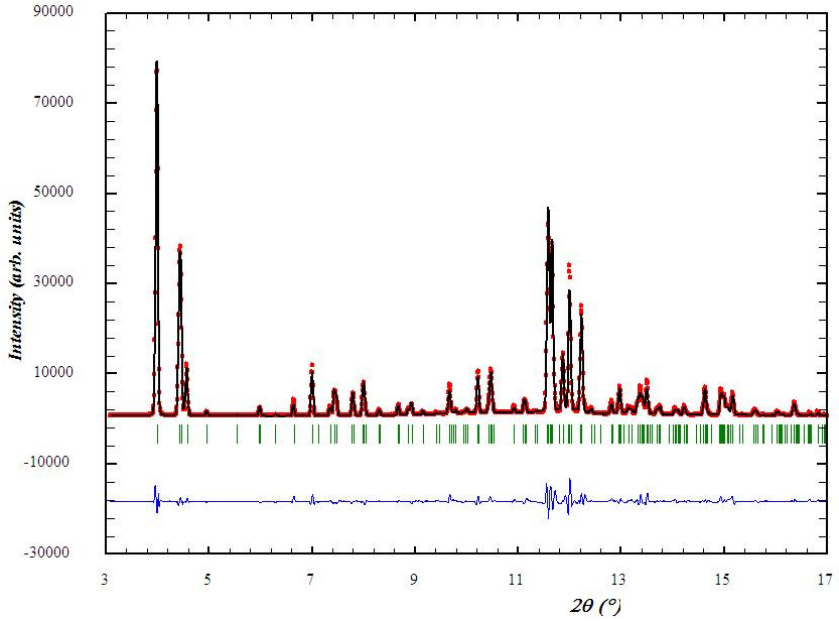


Figure 111 - Diagramme de diffraction du complexe CO-Si-10 après affinement de Rietveld (λ=0,77Å) (rouge : points expérimentaux ; noir : diagramme calculé ; bleu : différence entre diagrammes observé et calculé)

Pour le complexe le plus faiblement concentré (CO-Si-19), seul le site 1 est occupé. A plus forte concentration (CO-Si-10 et CO-Si-18), la molécule d'indigo est positionnée sur les sites 1 et 2. A faible concentration, la molécule d'indigo se positionne donc préférentiellement à l'intersection, dans le prolongement des canaux sinusoïdaux. Pour une concentration supérieure, les molécules peuplent également le site n°2 situé dans les grands canaux. On trouve, sur la Figure 112, une représentation de la maille de la silicalite, avec les deux sites de piégeage chacun occupés par une molécule d'indigo.

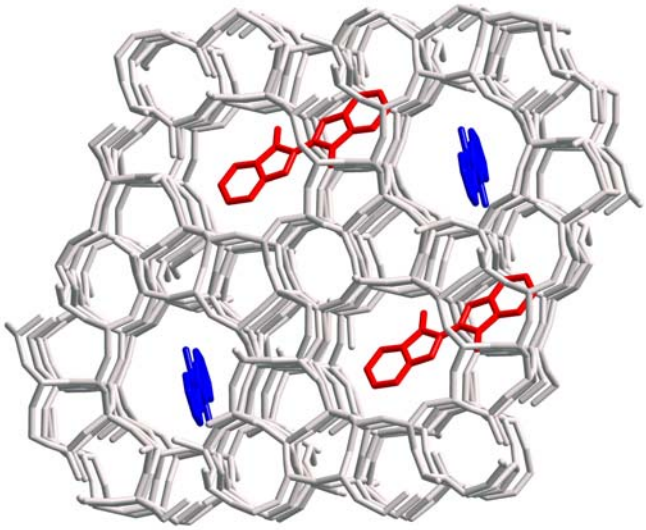


Figure 112 - Modèle structural final (Complexe CO-Si-10) (Projection suivant les canaux droits)

L'insertion de molécules organiques dans la zéolithe MFI affecte dans certains cas la géométrie des canaux. Les canaux sinusoïdaux sont en général peu touchés, mais il est souvent reporté une déformation elliptique des canaux droits[104,105,138,139]. Afin de visualiser une possible distorsion de la zéolithe liée à la présence des molécules organiques d'indigo, nous avons superposé Figure 113 la structure de la silicalite publiée par Artioli et al.[87], à celle obtenue après affinement final du complexe CO-Si-10. Aucune réelle distorsion n'est observée entre les deux structures.

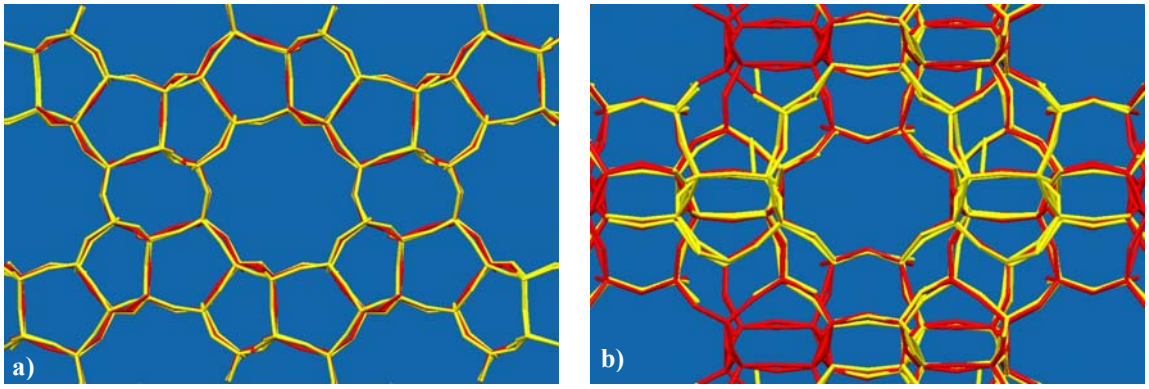


Figure 113 - Comparaison entre la structure de la silicalite publiée par Artioli et al. (rouge), et celle après affinement du complexe CO-Si-10 (jaune) – a) Projection suivant les canaux droits – b) Projection suivant les canaux sinusoïdaux

Le positionnement de l'indigo dans les canaux droits et/ou à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux est cohérent avec un blocage de la phase haute température orthorhombique de la silicalite, si l'on se réfère à la littérature[101,102,103,105]. Van Koningsveld et al.[142] expliquent la transition monoclinique/orthorhombique par un déplacement le long de c des couches pentasils (010) de la silicalite (Figure 114). La présence de molécules dans les canaux droits et à l'intersection empêche tout déplacement dans cette même direction, induisant ainsi une symétrie orthorhombique à température ambiante.

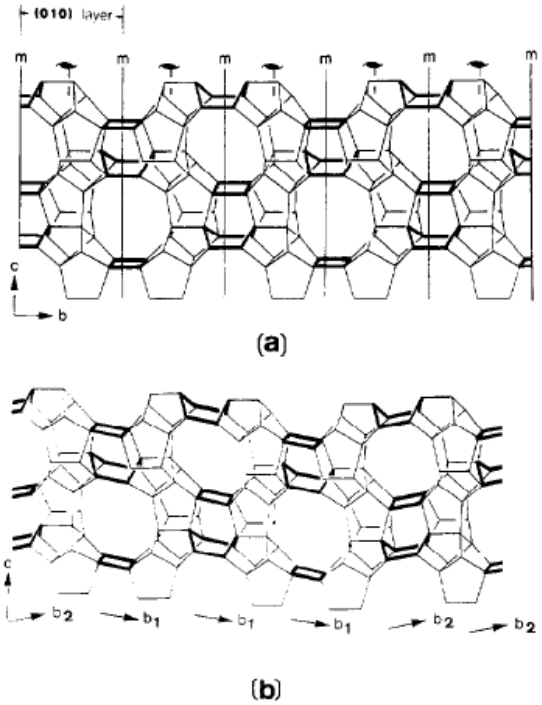


Figure 114 - a) Couches pentasils (100) de la zéolithe H-ZSM-5 avec une symétrie orthorhombique (Pnma) – b) Couches pentasils (100) dans une silicalite monoclinique. Un déplacement aléatoire (exagéré sur la figure) des couches (010) le long de +c et –c entraine l'existence d'un mâclage de symétrie $P2_1/n$ (d'après Van Koningsveld et al.[142])

VI. Simulation moléculaire

Le complexe indigo@silicalite a été simulé par dynamique moléculaire par P. Bordat à l'IPREM. La silicalite a été décrite à l'aide d'un champ de force dérivé du modèle BKS[152], à charges partielles plus faibles que dans ce dernier et à paramètres covalents ré-optimisés, afin de rendre compte de l'hydrophobicité de la silicalite. L'indigo est modélisé en unité rigide avec des charges et paramètres de Van der Waals dérivés du champ de force « Merck » pour les composés organiques, MMFF94[153]. Elle a été insérée dans les canaux droits ou dans les canaux zig-zag, à l'intersection des canaux, puis relaxée à répétition par recuit simulé.

Dans ces simulations, l'indigo est trouvée systématiquement à l'intersection des deux types de canaux, mais avec l'axe long suivant les canaux droits (Figure 115). Plusieurs facteurs peuvent concourir à l'écart actuel par rapport à la position expérimentale : (i) Manque de précision du modèle, qui est préliminaire; (ii) la position d'équilibre à l'ambiante peut différer de celle à T=0K correspondant à la minimisation; (iii) des considérations énergétiques gouvernent la localisation de la molécule, contrairement au complexe réel qui semble être purement « mécanique » (absence de liaisons entre la molécule et la matrice inorganique).

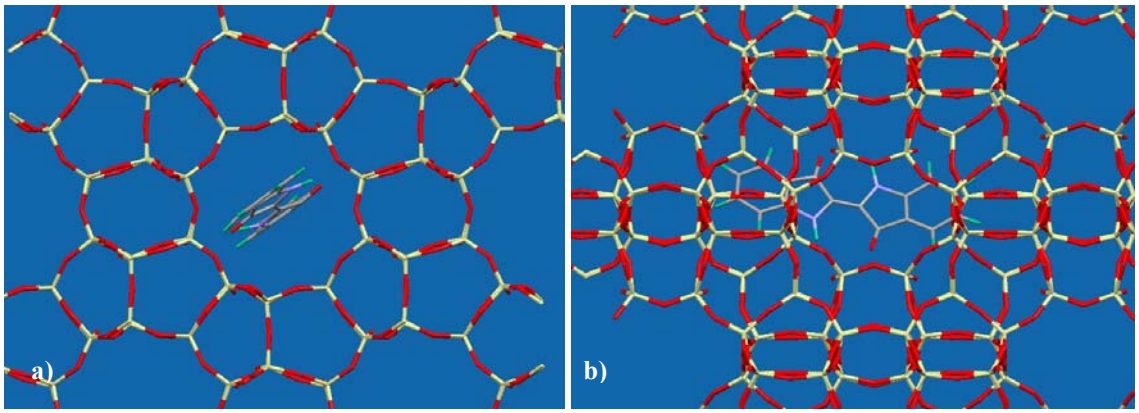


Figure 115 - Solution obtenue par dynamique moléculaire - a) Projection suivant les canaux droits - b) Projection suivant les canaux sinusoïdaux

VII. Conclusion

Nous avons mis en évidence deux sites de piégeages possibles de l'indigo dans la silicalite, l'un à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux, l'autre dans les canaux droits. L'occupation des deux positions dans la maille de la zéolithe dépend de la concentration en indigo, le premier site occupé correspondant à l'intersection des canaux.

Sur le site n°1, l'indigo réside à l'intersection des canaux, la moitié de la molécule restant insérée dans les canaux sinusoïdaux. Cette localisation pourrait expliquer le fait que la diffusion de la molécule lors de la synthèse soit bloquée après un premier retour à température ambiante (Tableau 17). Les analyses ATG ont en effet montré la résistance thermique du complexe indigo@silicalite, avec une décomposition de l'indigo monomère pour des températures supérieures à 500°C (Figure 91). Si l'on suppose que la diffusion lors de la formation se fait préférentiellement par les canaux droits, une molécule localisée sur le premier site de piégeage (et présente jusqu'à 500°C) ferait écran à toute autre molécule. L'étude de la dynamique du complexe par diffusion quasi-élastique des neutrons (voir partie D) devrait permettre de vérifier cela, et de mettre en évidence l'absence d'une diffusion translationnelle de la molécule à longue distance.

D. Description dynamique par diffusion quasi-élastique des neutrons (QNS)

I. Introduction

Après la détermination de l'organisation à longue distance des complexes indigo@silicalite et la localisation de la molécule d'indigo (voir partie D), nous allons nous intéresser à la « structure dynamique » du complexe, et à l'autodiffusion de la molécule organique dans la zéolithe. Les mouvements de diffusion recherchés sont des mouvements stochastiques : diffusion translationnelle à longue distance d'un site à l'autre, ou diffusion localisée (mouvements de rotation de la molécule sur elle-même, ou rotation d'une partie de la molécule).

La description dynamique du complexe indigo@silicalite s'insère dans un cadre plus large visant à étudier les mouvements diffusifs de molécules organiques colorées dans une zéolithe, en particulier la silicalite. L'objectif consiste à étudier la stabilité de ces molécules en combinant des techniques d'analyses spectroscopiques et structurales. Les propriétés d'auto-diffusion de la molécule d'indigo dans la silicalite sont ici comparées avec celles de la molécule de DmpNa (diméthyl-para-nitroaniline, Figure 116). Les échantillons DmpNa@silicalite ont été synthétisés au CRM2 de Nancy.

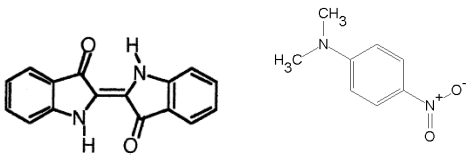


Figure 116 - Formule de l'indigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) et de la DmpNa ($C_8H_{10}N_2O_2$)

Le coefficient d'auto-diffusion D d'une molécule organique dans un solide poreux peut être mesuré de différentes manières, en particulier par RMN à champ pulsé[154], par diffusion quasi-élastique des neutrons (QNS)[154,155], et plus récemment, par microscopie de fluorescence (suivi de molécules individuelles, photoblanchiment)[156]. Cette dernière technique est en particulier adaptée à l'étude de molécules colorées fluorescentes. Bräuchle et al.[157] ont montré qu'il était possible de déterminer un coefficient de diffusion après analyse des trajectoires des terrylenediimide encapsulé dans une structure M41S, par suivi de la fluorescence des molécules individuelles. D a ainsi été évalué à 3,7E-14 m²/s. L'utilisation de cette méthode a été appliquée à d'autres systèmes hybrides, faisant intervenir des molécules organiques différentes[158,159,160].

La diffusion quasi-élastique des neutrons permet d'accéder à des échelles de diffusion de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-10} cm^2/s. De nombreux travaux on été réalisés sur la diffusion de molécules organiques dans les zéolithes : alkanes@ZSM-5[161,162], benzène@ZSM-5[163,164], benzène@NaX[165], n-hexane@5A zeolite[166], xylene@BaX[167], cyclohexane@ZSM-5 et MCM-41[168]… **A notre connaissance, la diffusion de molécules colorantes n'a cependant fait l'objet d'aucune étude par diffusion quasi-élastique des neutrons.** Nous allons ainsi étudier la diffusion de la molécule d'indigo et de DmpNa dans la silicalite par QNS, en recherchant en particulier la présence de mouvements diffusifs lents (utilisation du spectromètre en retour IN16, ILL). Les mouvements localisés rapides feront l'objet d'une étude à l'aide d'un spectromètre à écho de spin.

II. *Résultats obtenus à partir d'un spectromètre en retour (IN16)*

1. Scans élastiques

L'enregistrement d'un scan élastique consiste à mesurer, en fonction de la température, l'intensité du spectre à transfert d'énergie nul ($\hbar\omega = 0$). Une variation en intensité peut en effet refléter une évolution des composantes quasi-élastiques, en plus de la diminution en intensité due au facteur de Debye-Waller. Il est ainsi possible de repérer les domaines en températures où devient visible une mise en mouvement de la molécule ou d'une partie de la molécule à l'intérieur de la silicalite.

Les scans élastiques mesurés de 2K à 350K pour la silicalite, et les complexes indigo@silicalite et DmpNa@silicalite sont présentés Figure 117. Aucun changement de pente n'est observé dans le cas de la silicalite, ce qui est en accord avec l'absence de molécules ou d'atomes diffusants à l'intérieur des canaux. Le complexe indigo@silicalite présente un comportement analogue. Il faut donc conclure à une absence de mouvements visibles de la molécule d'indigo dans la silicalite sur l'ensemble du domaine en température testé (avec le résolution disponible sur IN16). La décroissance continue observée entre 2K et 350K est attribuée à l'évolution du facteur de Debye-Waller.

On observe en revanche une variation de la pente entre 50K et 100K sur le scan élastique de l'échantillon DmpNa@silicalite, provoquée par le « dégel » de mouvements liés à la molécule de DmpNa. Les spectres en énergies seront donc mesurés sur cet échantillon, afin de déterminer le type et les caractéristiques de ce mouvement.

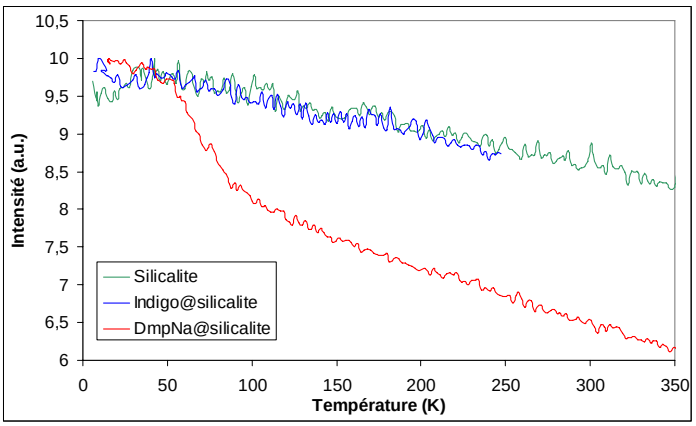


Figure 117 - Scans élastiques mesurés sur la silicalite, et les complexes indigo@silicalite et DmpNa@silicalite – Les données ont été normalisées à 2K

2. Diffusion quasi-élastique des neutrons - système DmpNa@silicalite

a. Exploitation des spectres

Les données ont été analysées en collaboration avec Deu Bhange (post-doctorant CNRS 2008-2009 à l'Inst. Néel) à l'aide du logiciel LAMP[169]. Les données brutes ont été corrigées de la diffusion du porte-échantillon. Une modélisation a ensuite été effectuée à l'aide du programme QENS_FIT[170]. La loi de diffusion est décrite par une fonction de Dirac

(pic élastique) et par une lorentzienne (composante quasi-élastique). Ce modèle est convolué à la résolution expérimentale, obtenue à l'aide des spectres de diffusion élastique purement incohérente du vanadium enregistrés à 110K. L'ajustement du modèle au profil expérimental est réalisé par affinement du décalage de l'origine en énergie, des largeurs à mi-hauteur et des poids respectifs des différentes composantes. Un exemple d'affinement est présenté Figure 118.

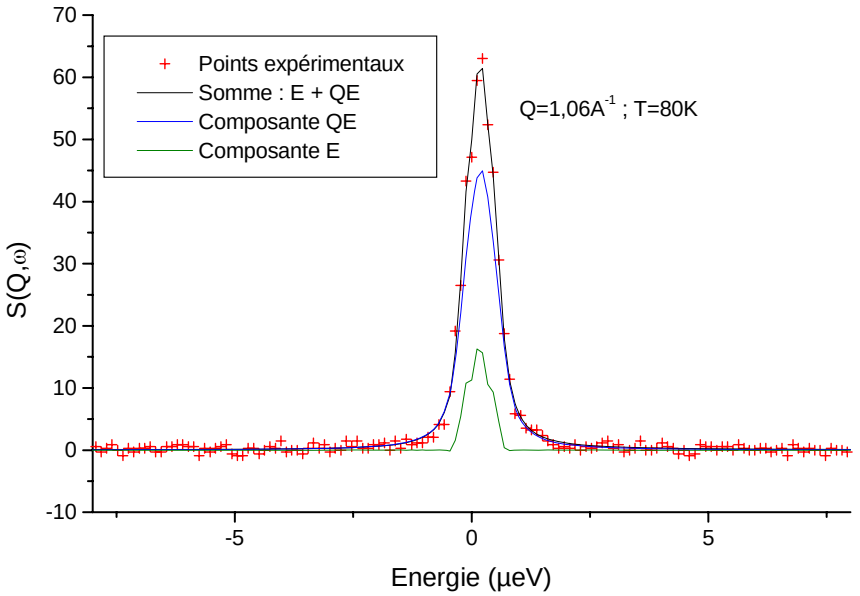


Figure 118 - Exemple d'affinement d'un spectre enregistré sur IN16 – QE : composante quasi-élastique - E : composante élastique

Le faible élargissement du signal quasi-élastique et la statistique moyenne des données enregistrées ont rendu difficile l'interprétation des résultats d'affinement, et donc la proposition d'un modèle de diffusion. Nous allons par la suite traiter le problème en testant successivement les deux hypothèses : diffusion translationnelle à longue distance, puis mouvement localisé rotationnel.

b. Hypothèse d'un mouvement translationnel

La largeur à mi-hauteur (FWHM) de la composante quasi-élastique ainsi que l'intensité de la composante élastique en fonction respectivement de Q^2 et de Q sont tracées Figure 119. Dans le cas d'une diffusion translationnelle, l'intensité de la composante élastique est constante en fonction de Q. Quel que soit le modèle de diffusion à longue distance choisi, la largeur à mi-hauteur à faible Q tend vers $2D_sQ^2$. Cet aspect est modélisé sur la Figure 119 par une droite passant par l'origine et dont la pente est égale à $2D_s$. On obtient ainsi une valeur $D_s=4,6*10^{-8}$ cm^2/s (pour FWHM=0,60µeV) à T=80K. L'élargissement à faible Q est difficilement mesurable, ce qui explique la dispersion des valeurs pour $Q<1Å^{-2}$ (dans l'hypothèse où un mouvement translationnel serait avéré).

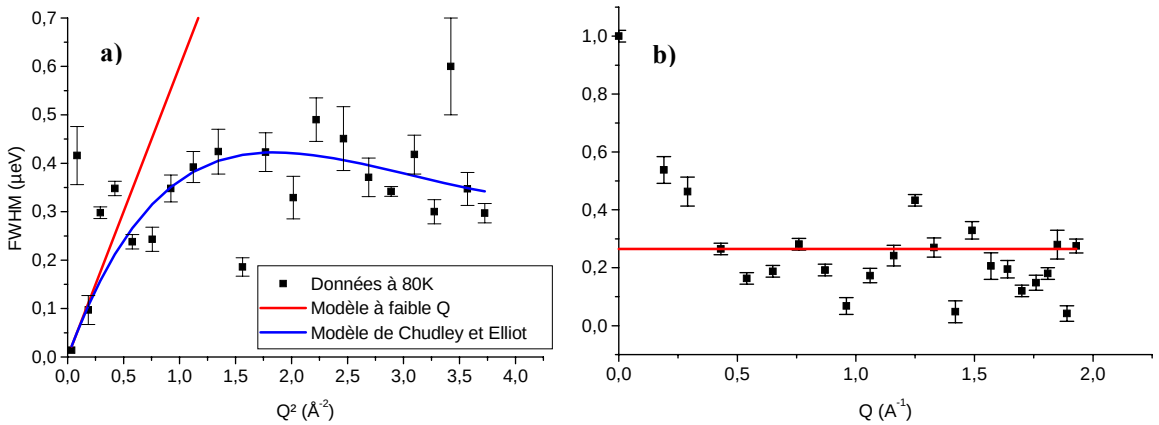


Figure 119 – Diffusion translationnelle a) Largeur à mi-hauteur (FWHM) de la composante quasi-élastique à 80K en fonction de Q² - b) Evolution de l'intensité de la composante élastique en fonction de Q

Un régime de diffusion obéissant à la loi de Fick est seulement observé pour de faibles valeurs de Q et n'est plus vérifié aux valeurs de Q élevées : ceci exclue un mode de diffusion continue. D'autres modèles sont proposés dans la littérature, comme la diffusion par sauts. Afin de modéliser une diffusion de type « marche au hasard » des molécules de DmpNa, nous avons choisi le modèle proposé par Chudley et Elliott[171]. Ce modèle suppose qu'une particule, résidant sur un site durant un temps τ, se déplace sur un autre site dans n'importe quelle direction, les deux sites étant séparés par une distance d (le temps de saut est supposé très inférieur au temps de résidence).

$$\text{Modèle de Chudley et Elliott : HWHM} = \Delta\omega(Q) = \frac{1}{\tau}\left(1 - \frac{\sin(Qd)}{Qd}\right)$$

Dans ce modèle, la distance d entre deux sites est constante, et τ représente le temps de résidence sur un site particulier. Un développement en série d'ordre 3 permet de retrouver l'expression correspondant à une diffusion de Fick, pour de faibles Q. Un affinement par moindres carrés a permis d'extraire les valeurs de distance et de temps de résidence à trois températures différentes, choisies d'après le profil du scan élastique (Tableau 40). Sont également mentionnés les coefficients de diffusion déterminés à faibles Q. La courbe résultant de l'affinement à 80K est représentée Figure 119.

Tableau 40 - Coefficients de diffusion, temps de résidence et distances de saut pour trois températures (modèle de Chudley et Elliott)

Température (K)	D_s (cm²/s)	d (Å)	τ (s)
80	$4{,}6*10^{-8}$	3,3	$1{,}9*10^{-9}$
65	$3{,}7*10^{-8}$	3,5	$2{,}0*10^{-9}$
50	$3{,}0*10^{-8}$	3,3	$2{,}6*10^{-9}$

Dans l'hypothèse d'un mouvement translationnel, une énergie d'activation (à partir d'une loi d'Arrhénius) a pu être déduite à partir des coefficients de diffusion calculés pour les trois températures : Ea=2,5 kcal/mol.

c. Hypothèse d'un mouvement localisé rotationnel

Afin de vérifier l'hypothèse d'un mouvement localisé, nous avons choisi d'introduire un simple modèle de diffusion uniaxiale entre 3 sites équidistants (Figure 120).

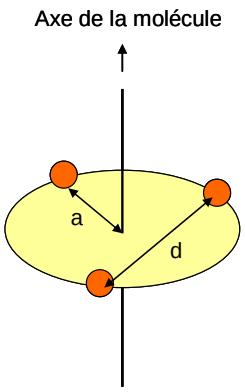


Figure 120 - Représentation schématique du modèle de diffusion uniaxiale entre 3 sites équidistants – a représente le rayon du cercle, et d la distance entre sites

Le formalisme correspondant à la diffusion uniaxiale entre N sites équidistants a été introduit par Barnes[172] et Dianoux[173]. Dans le cas d'un échantillon non orienté (échantillon sous forme de poudre par exemple), la loi de diffusion s'écrit :

$$S_{inc}^{rot}(Q,\omega) = B_0(Qa).\delta(\omega) + \frac{1}{\pi}\sum_{n=1}^{N-1} B_n(Qa)\frac{\tau_n}{1+(\omega\tau_n)^2}$$

$$\text{avec : } B_n(Qa) = \frac{1}{N}\sum_{p=1}^{N} j_0\left(2Qa\sin\left(\frac{\pi p}{N}\right)\right)\cos\left(n\frac{2\pi p}{N}\right)$$

$$\text{et : } \tau_n = \tau_1\frac{\sin^2(\pi/N)}{\sin^2(n\pi/N)} \text{ et } \tau_1 = \frac{\tau}{1-\cos(2\pi/N)}$$

j_0 : intégrale de la fonction de Bessel d'ordre zéro
a : rayon du cercle de rotation entre les différents sites
τ : temps caractéristique de la rotation

Dans le cas d'une rotation par saut sur trois sites (N=3), la loi de diffusion s'écrit simplement comme la somme d'une fonction de Dirac et d'une lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur $3/2\tau$, τ_1 correspondant au temps de résidence des particules sur un site.

$$S_{inc}^{rot}(Q,\omega) = B_0(Qa)\delta(\omega) + [1-B_0(Qa)]\frac{1}{\pi}\frac{\frac{3}{2\tau}}{\omega^2+\left(\frac{3}{2\tau}\right)^2}$$

$$\text{avec : } B_0(Qa) = \frac{1}{3}\left[1+2\frac{\sin(Qa\sqrt{3})}{Qa\sqrt{3}}\right]$$

Les évolutions de la largeur à mi-hauteur de la composante quasi-élastique et de l'intensité de la composante élastique (EISF) pour une température de 80K sont représentées Figure 121. Dans ce modèle, la demi-largeur à mi-hauteur de la lorentzienne varie peu en fonction de Q (tant que Qa<3) (Figure 121a). Les temps caractéristiques de rotation déterminés pour les températures de 80K, 65K, et 50K sont donnés dans le Tableau 41. L'énergie d'activation déduite est égale à Ea=1,6 kcal/mol.

Tableau 41 - Temps caractéristiques dans le cas d'un mouvement localisé

Température (K)	FWHM (µeV)	τ_1 (s)
80	0,37	$3,5*10^{-9}$
65	0,35	$3,7*10^{-9}$
50	0,29	$4,6*10^{-9}$

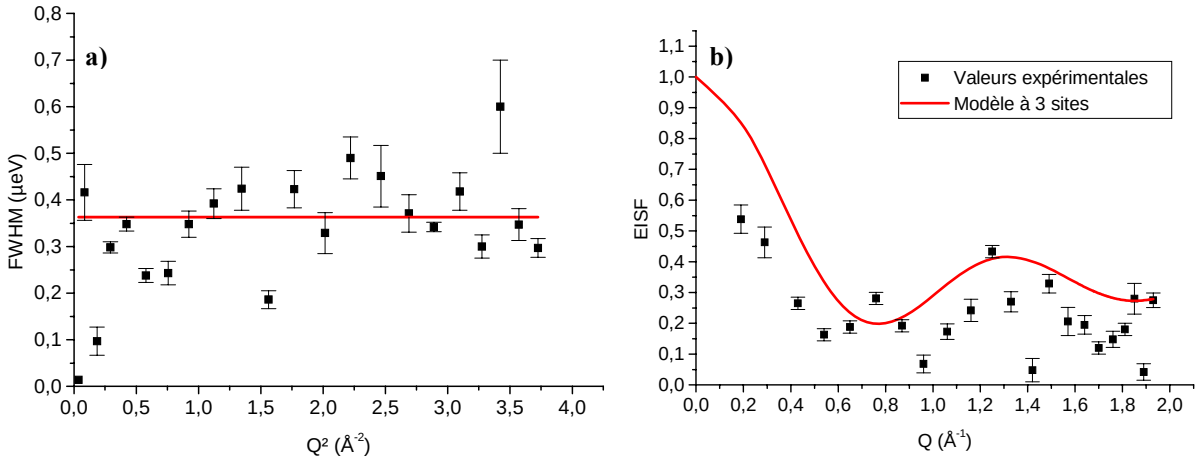


Figure 121 - a) Evolution de la largeur à mi-hauteur de la composante quasi-élastique (80K) - b) Evolution de l'EISF (composante élastique) en fonction de Q (80K)

L'intensité normalisée de la composante élastique (facteur de structure incohérent élastique : EISF) donne la géométrie du mouvement, indépendamment de la dynamique. L'ajustement du modèle introduit a été réalisé par affinement du paramètre a dans l'expression de $B_0(Q)$. La courbe représentée sur la Figure 121b correspond ainsi à une valeur a=3,4 Å (soit une valeur de distance entre sites d=5,9 Å) (données enregistrées à 80K). La modélisation des données expérimentales est cependant loin d'être parfaite.

Nous avons introduit un second paramètre afin de tenir compte d'une fraction de protons fixes ou apparaissant comme tels avec la résolution d'IN16. La loi de diffusion prend alors la forme suivante :

$$S_{inc}^{rot}(Q,\omega) = (Pfixe + Pmobile \times B_0(Q)) \times \delta(\omega) + Pmobile \times [1 - B_0(Q)] \frac{1}{\pi} \frac{\tau_1}{1 + (\omega\tau_1)^2}$$

$$\text{et } S_{incohérent}^{élastique}(Q) = Pmobile \times \frac{1}{3}\left[1 + 2\frac{\sin(Qa\sqrt{3})}{Qa\sqrt{3}}\right] + (1 - Pmobile)$$

$$\text{avec } Pmobile + Pfixe = 1$$

L'affinement des deux paramètres $P_{mobiles}$ et a dans l'expression de l'intensité élastique n'a pas donné de résultat concluant. Il semble donc que ce simple modèle de diffusion uniaxiale ne convienne pas.

3. Conclusion

Système indigo@silicalite

Aucun mouvement n'a pu être mis en évidence concernant la diffusion de la molécule d'indigo dans la silicalite, dans la fenêtre en énergie choisie et avec la résolution de IN16. Il est possible que des mouvements de translation plus lents, ou des mouvements de rotation

(plus rapides) existent, qui ne seront accessibles que par l'utilisation d'une autre technique (écho de spin ou temps de vol).

Système DmpNa@silicalite

Les valeurs du coefficient de diffusion (à 80K, D_s=4,6*10^{-8} cm²/s) et de l'énergie d'activation (Ea=2,5kcal/mol) déterminées dans l'hypothèse d'une diffusion translationnelle par sauts sont de l'ordre de grandeur de celles de la littérature (Tableau 42), et témoignent d'un mouvement diffusif relativement lent.

Tableau 42 - Diffusion translationnelle à longue distance de molécules organiques dans les zéolithes

Publication	Système	Température (K)	D (cm²/s)	Ea (kcal/mol)
Millot et al.[174]	isobutane@ZSM-5	570	5*10^{-8}	4
Jobic et al.[175]	isobutane@silicalite	490	2*10^{-7}	5,4
Jobic et al.	n-octane@ZSM-5	300	4,0*10^{-7}	1,7
Jobic et al.[163]	benzène@ZSM-5	465	1,0*10^{-8}	6,5
Jobic et al.	benzène@NaY	550	9,5*10^{-7}	8
Sahasrabudhe et al[168]	cyclohexane@MCM-41	298	1,7*10^{-5}	-

Dans l'hypothèse d'un mouvement localisé, les temps caractéristiques obtenus correspondent à un mouvement de diffusion très lent (3,5*10^{-9}s à 80K). Le mouvement ne peut être décrit par le modèle simple utilisé.

Si l'on considère la molécule de DmpNa (Figure 116), deux types de mouvements rotationnels localisés paraissent possibles : la rotation de la molécule sur elle-même, et la rotation des groupements méthyl. Les valeurs reportées dans la littérature concernant la rotation de groupements méthyl sont cependant de l'ordre de la pico-seconde[176,177]. Concernant la rotation de la molécule sur elle-même, un modèle plus adapté est nécessaire pour tester cette hypothèse.

Le type de mouvement (translationnel ou localisé) de la molécule de DmpNa dans la silicalite ne peut pas encore être défini avec certitude. Une étude complémentaire (par spin écho résonnant) devrait permettre de trancher entre les deux.

III. Spectromètre à écho de spin (MUSES, LLB)

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur la diffusion des molécules d'indigo et de DmpNa dans la silicalite, de nouvelles données ont été enregistrées sur un spectromètre à écho de spin (MUSES, LLB). La méthode par écho de spin permet d'étendre la fenêtre en énergie avec une résolution élevée, notamment dans les régions correspondant aux mouvements de diffusion lents (utilisation du spectromètre en mode résonnant). Un problème technique ne nous a cependant pas permis de réaliser des mesures dans ce domaine en énergie, et donc de confirmer les résultats obtenus précédemment sur IN16. Nous avons en revanche recherché l'existence d'autres types de mouvements correspondant à des temps caractéristiques de 0,1 à 100ps, avec la résolution actuellement disponible sur MUSES.

1. Intensités cohérente et incohérente

L'intensité correspondant au nombre total de neutrons diffusés, ainsi que les intensités cohérente et incohérente à transfert d'énergie nul en fonction de Q sont présentés sur la Figure

122. L'enregistrement de ces diagrammes permet de sélectionner les valeurs en Q pour lesquelles l'intensité cohérente est faible devant l'intensité incohérente. On peut noter que les pics de Bragg de la silicalite (intensité cohérente) sont particulièrement visibles dans les régions 0,4-0,8 Å^{-1} et 1,4-1,9 Å^{-1}.

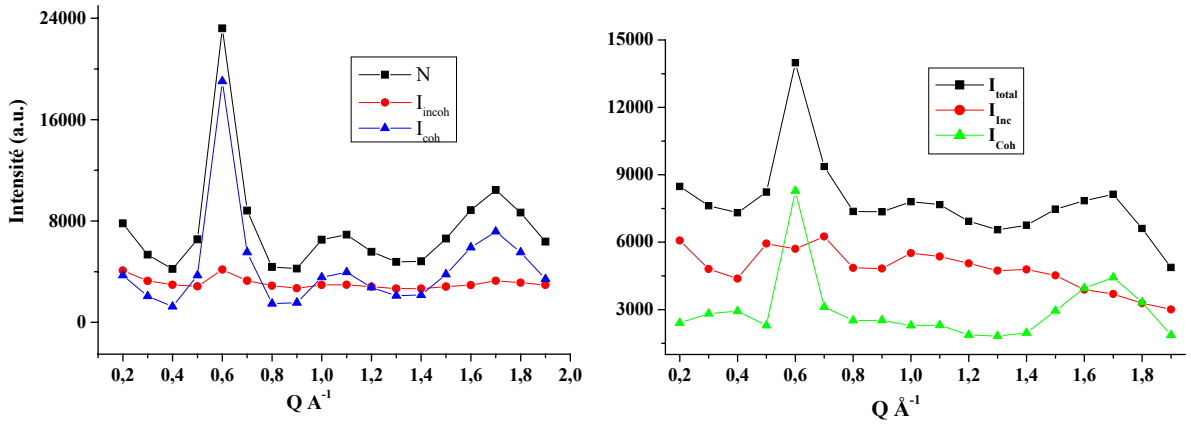


Figure 122 - Séparation des contributions cohérentes et incohérentes à transfert d'énergie nul - a) Système indigo@silicalite - b) Système DmpNa@silicalite

On remarque que la contribution cohérente est supérieure à la contribution incohérente dans le système indigo@silicalite par rapport au système DmpNa@silicalite. Cela peut être mis en relation avec le nombre de molécules présentes par maille, et donc le nombre de protons à l'origine de la partie incohérente (~0,6 molécules par maille pour le complexe indigo@silicalite, contre 2 molécules par maille pour DmpNa@silicalite, le nombre de protons étant identiques sur chacune des deux molécules).

2. Fonction intermédiaire I(Q,t)

a. Traitement des données

Le traitement des données a été effectué en collaboration avec Deu Bhange (post-doctorant CNRS 2008-2009 à l'Inst. Néel). La fonction intermédiaire I(Q,t) est obtenue à partir de la polarisation P(Q,t) mesurée, après application des relations suivantes :

- Intensité purement incohérente : $I(Q,t) = \frac{P(Q,t)}{P(Q,0)} \times \frac{P_{res}(Q,0)}{P_{res}(Q,t)}$
- Mélange cohérent/incohérent : $I(Q,t) = \frac{P(Q,\infty) - P(Q,t)}{P(Q,\infty) - P(Q,0)} \times \frac{P_{res}(Q,0)}{P_{res}(Q,t)}$

La résolution instrumentale est mesurée à partir d'un échantillon de graphite (correction appliquée pour Q<0,8 Å^{-1}) et d'un échantillon de quartz (Q>0,8 Å^{-1}).

b. Système indigo@silicalite

La fonction intermédiaire normalisée mesurée à Q=0,9 Å^{-1} et à T=298K en fonction de τ est représentée Figure 123. On observe une légère décroissance indiquant la présence de mouvements diffusifs. La faiblesse du signal à 298K laisse supposer un meilleur contraste à

des températures plus élevées, ce que l'on ne pouvait mettre en œuvre sur MUSES. Nous avons choisi d'attendre des conditions plus favorables (utilisation d'un spectromètre à temps de vol avec possibilité de chauffage au dessus de la température ambiante) pour étudier la dynamique du système indigo@silicalite.

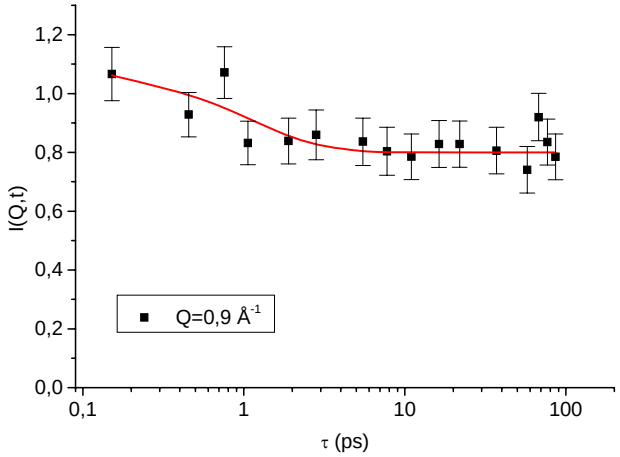


Figure 123 - Fonction de diffusion intermédiaire normalisée, enregistrée à Q=0,9Å^{-1} et T=298K

c. Système DmpNa@silicalite

La fonction intermédiaire normalisée mesurée pour différentes valeurs de Q et différentes températures en fonction de τ est représentée Figure 124. De par la résolution en énergie disponible, un type de mouvement localisé est supposé. Le modèle de diffusion uniaxiale à trois sites, établi dans le paragraphe précédent, a été appliqué. Si l'on tient compte d'une fraction de protons fixes, la fonction intermédiaire s'écrit de la façon suivante :

$$I(Q,t) = Pmobile \times (1 - B_0(Q))e^{\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)} + Pfixe + Pmobile \times B_0(Q)$$

$$B_0(Q) = \frac{1}{3}\left[1 + 2\frac{\sin(Qa\sqrt{3})}{Qa\sqrt{3}}\right]$$

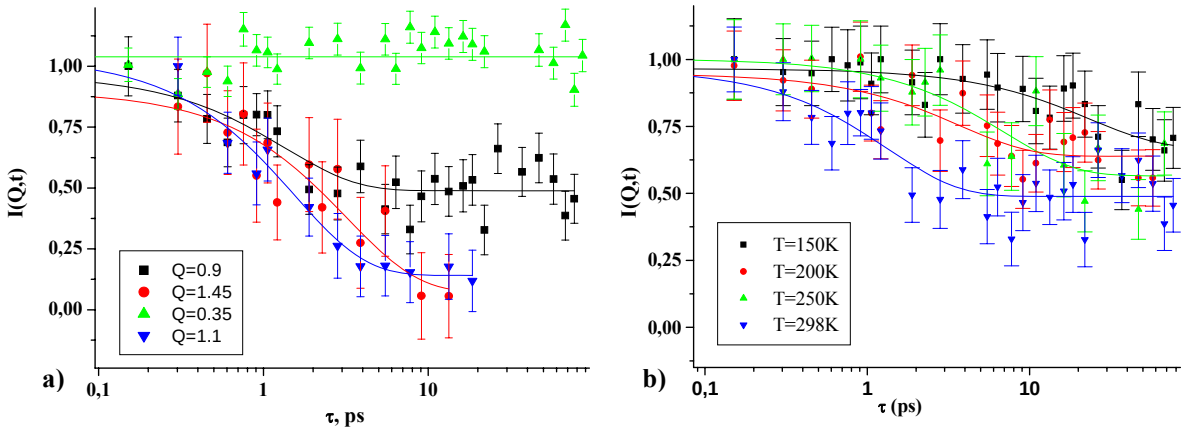


Figure 124 - Fonction de diffusion intermédiaire normalisée - a) Différentes valeurs de Q (T=298K) - b) Différentes températures (Q=0,9Å)

Pour une valeur de Q=0,9 Å, on constate que la fonction intermédiaire ne tend pas vers 0 à τ élevés, mais vers une constante (~0,4), et ce, quelle que soit la température. Ce phénomène est en principe caractéristique d'un nombre de protons fixes (pour la résolution disponible). Une partie des protons de la molécule de DmpNa ne serait donc pas en mouvement.

Les valeurs des paramètres a et τ_1, déterminés par affinement par moindres carrés, sont reportées dans les Tableau 43 et Tableau 44. L'énergie d'activation calculée est égale à Ea=0,72 kcal/mol.

Tableau 43 - Paramètres dynamiques déterminées pour différentes valeurs de Q (T=298K)

Q (Å)	a (Å)	τ_1 (ps)
0,35	-	-
0,9	1,6	1,2
1,1	2,4	1,3
1,45	1,8	1,9

Tableau 44 - Paramètres dynamiques déterminés à différentes températures (Q=0,9Å)

	a (Å)	τ_1 (ps)
T=298 K	1,6	1,2
T=250 K	1,4	8,6
T=200 K	1,3	3,2
T=150 K	1,2	1,8

Pour une même température, les valeurs de a et de τ_1 ne varient pas avec Q dans ce modèle. La dispersion constatée à 298K (Tableau 43) provient d'une statistique insuffisante lors de l'acquisition des données. De même, la valeur trop élevée de τ_1 à 200K (Tableau 44) est liée à un trop faible nombre de points de mesure lors de l'acquisition des données.

3. Conclusion

Système DmpNa@silicalite

Nous avons mis en évidence la présence d'un mouvement de diffusion localisé (τ~1,2*10^{-12}s à 298K, Q=0,9 Å) de la molécule de DmpNa dans la silicalite. Une partie des protons de la molécule apparaissent immobiles (à cette résolution), ce qui signifie que ce mouvement ne concerne pas la molécule dans son ensemble. Les valeurs trouvées dans ce travail ont été confrontées à celles obtenues dans la littérature, en particulier celles concernant la rotation de groupements méthyl. La valeur de a (1,6 Å à 298K, ce qui correspond à une distance entre sites d=2,7 Å) est de l'ordre de grandeur de celle publiée dans le cas de groupements méthyl[176,177] (~1 Å). L'énergie d'activation trouvée est également compatible avec une mise en mouvement des atomes d'hydrogène de ces groupements[176,177].

Système indigo@silicalite

Bien que faiblement visible à 298K, un mouvement de diffusion rapide localisé semble animer les molécules d'indigo. Des analyses complémentaires sont nécessaires pour en déterminer l'origine. De par l'emplacement de la molécule à l'intersection des canaux déterminé par diffraction des rayons X et des neutrons (voir paragraphe « Caractérisation structurale du complexe indigo@silicalite »), un mouvement de rotation de la molécule

d'indigo dans son ensemble paraît peu probable. Un mouvement de réorientation rapide de la molécule (oscillation) est en revanche une possibilité qui devra être envisagée à l'occasion d'une analyse à l'aide d'un spectromètre à temps de vol.

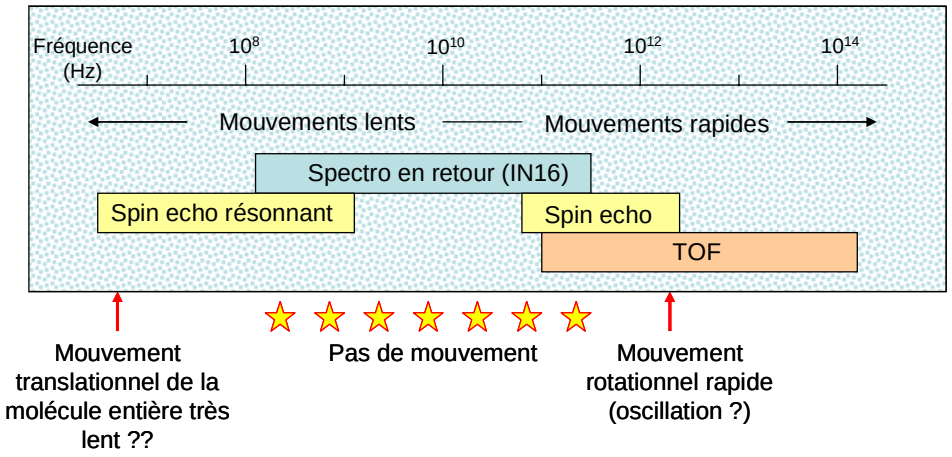
IV. Bilan

Complexe indigo@silicalite

Deux positions cristallographiques de l'indigo dans la maille de la zéolithe ont été trouvées (voir partie C « Caractéristaion structurale du complexe indigo@silicalite »). A faible concentration, la molécule se localise à l'intersection des deux types de canaux. Il a également été montré au chapitre 2 que la formation du complexe ne pouvait être réalisée qu'à partir d'un seul cycle de chauffage, le taux de dopage n'évoluant plus après un premier retour à température ambiante. Ces deux éléments semblent indiquer l'absence de diffusion translationnelle à longue distance. Nous n'avons effectivement mis en évidence aucun mouvement diffusif translationnel de la molécule d'indigo lors des expérimentations sur IN16. Un mouvement plus lent (et non accessible sur IN16) ne peut cependant pour l'instant être exclu, et des analyses complémentaires devront être menées pour le vérifier (utilisation d'un spectromètre à écho de spin résonnant).

Un mouvement localisé rapide semble en revanche présent. Ce mouvement devra être étudié plus en détail ultérieurement, mais pourrait être attribué à une réorientation de la molécule d'indigo.

Pour résumer, nous pouvons proposer le schéma simplifié suivant :



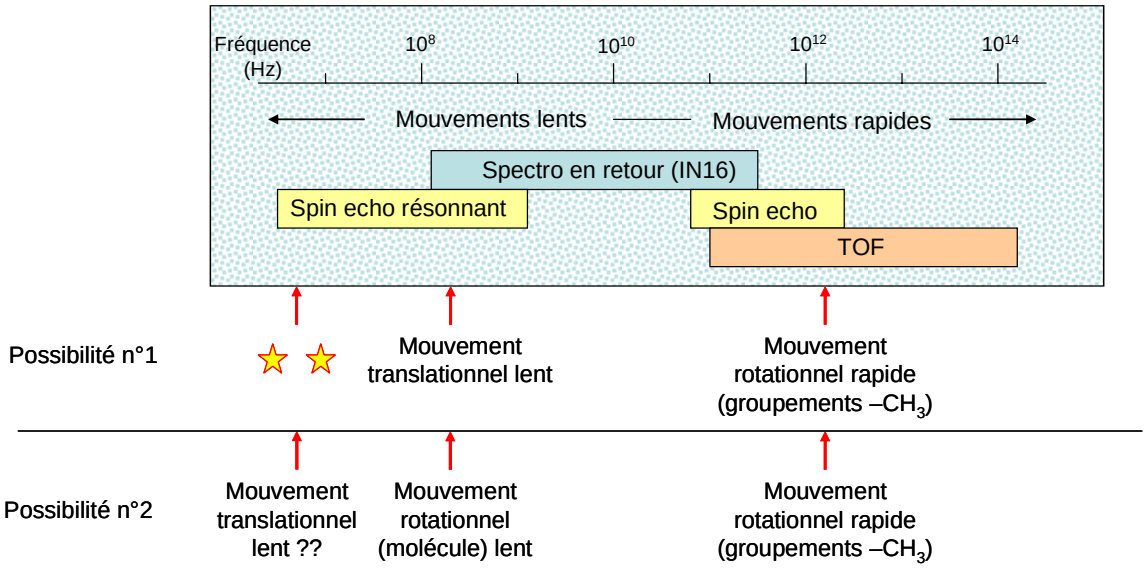
Complexe DmpNa@silicalite

Si l'on associe les résultats obtenus avec les spectromètres à diffusion en retour (IN16) et à écho de spin (MUSES), deux scénarios sont envisageables.

- Possibilité n°1 : le mouvement de diffusion lent approché sur IN16 correspond à un mouvement de diffusion translationnel à longue distance. La molécule de DmpNa n'est alors animée que de deux types de mouvements, le second étant le mouvement localisé rapide de rotation des groupements méthyl (mis en évidence sur MUSES) (voir schéma). La molécule se déplacerait donc d'un site

à un autre dans les canaux de la silicalite, sans tourner sur elle-même, avec les groupements méthyl en rotation.

- Possibilité n°2 : le mouvement de diffusion lent (IN16) correspond à un mouvement localisé rotationnel (molécule entière). On ne peut dans ce cas exclure l'existence d'un autre mouvement de diffusion translationnelle encore plus lent (voir schéma). La molécule de DmpNa serait dans ce cas animée de trois mouvements indépendents : une translation le long des canaux, une rotation autour de son axe, et une rotation des $-CH_3$.



Seules des analyses complémentaires peuvent permettre de choisir entre ces deux scénarios, en validant (ou non) la présence d'un mouvement diffusif très lent. Cela permettrait d'attribuer définitivement le type de mouvement correspondant à l'élargissement observé sur IN16. La détermination de la structure cristallographique du complexe DmpNa@silicalite (non réalisée pour l'instant) devrait également permettre d'orienter le choix des modèles de diffusion.

E. Conclusion du chapitre

Nous avons déterminé dans ce chapitre les principales caractéristiques du complexe indigo@silicalite, comme celle de sa stabilité (chimique et à l'irradiation), ainsi que sa structure cristallographique (par DRX) et sa structure dynamique (par QNS).

Préalablement au travail de détermination de structure, le nombre de molécules d'indigo présentes dans les deux silicalites (SILI-1 et SILI-3) a été établi par ATG et par diffusion incohérente des neutrons. La résolution de la structure cristallographique des complexes indigo@silicalite a ensuite été effectuée à l'aide de la méthode du recuit simulé à partir des données de diffraction des rayons X sur poudre. Deux sites de piégeage de l'indigo dans la maille de la silicalite ont été trouvés (à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux, et dans l'axe des canaux droits), sites peuplés différemment en fonction de la concentration en indigo (le site à l'intersection étant préférentiellement occupé).

L'étude de la structure dynamique du complexe par diffusion quasi-élastique des neutrons a montré l'existence d'un mouvement de rotation rapide attribué, en l'attente de données complémentaires, à une réorientation de la molécule d'indigo. Aucune diffusion translationnelle à longue distance n'a pour l'instant été observée, ce qui est en accord avec les résultats du chapitre 2 (absence de diffusion de la molécule organique au-delà d'un cycle de chauffage).

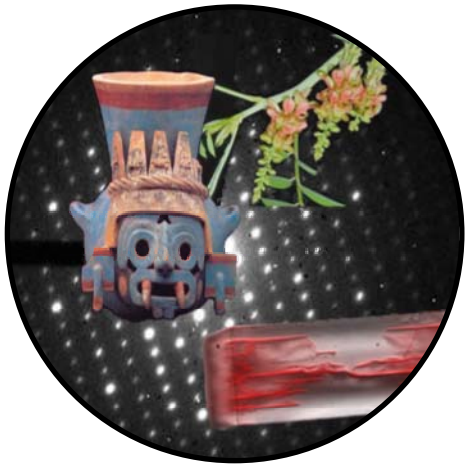
Une analyse en fonction de la durée et de la concentration en agent oxydant (HNO_3) a permis de tester la stabilité chimique de la molécule colorante au sein de la silicalite, et de suivre les évolutions de l'indigo. Bien que l'on ait constaté l'apparition de deux dérivés (le déhydroindigo et le nitro-indigo) suite aux divers traitements, il n'y a, à aucun moment, rupture complète de la double liaison centrale et transformation en isatine de couleur jaune. Les formations du déhydroindigo et du nitro-indigo indiquent également que l'acide nitrique diffuse librement à l'intérieur des canaux de la zéolithe et peut atteindre la molécule organique. Nous avons précédemment établi au chapitre 2 qu'il n'existait pas d'interaction forte entre la molécule d'indigo et la zéolithe. Les raisons de la stabilité chimique du complexe sont donc liées au positionnement de la molécule induite par la géométrie de la charpente zéolithique. Cet aspect sera abordé dans la discussion finale de la thèse.

Nous avons enfin étudié dans ce chapitre la stabilité à l'irradiation (rayons X et UV-Visible) du complexe indigo@silicalite. L'indigo poudre ne semble pas subir de dégradation sous le faisceau de rayons X, contrairement à l'indigo monomère. Il a en effet été constaté une disparition de la couleur bleue des complexes sous le faisceau de rayons X, mais principalement lors de l'enregistrement des diagrammes de diffraction à des températures supérieures à l'ambiante. Concernant la résistance à l'irradiation UV-Vis, l'indigo poudre est très affecté, alors que l'indigo monomère inséré dans les canaux de la zéolithe demeure stable. Bien que des tests supplémentaires soient nécessaires, la stabilité sous lumière naturelle de pigments formés à partir de complexes indigo@silicalite permet d'envisager une application dans le domaine de la peinture.

[132] Sakamura S., Obata Y. *CA*, 51, 11081g (1957)
[133] Kalb, L. Uber dehydro-indigo, ein neues oxidationsprodukt des indigos. *I. Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 42, 3642 (1909)
[134] Kumar DV., Babu VA., Rao GR. Vibrational analysis of substituted anilines, anisolesa and anisidines. *Vibrational Spectroscopy.* 4, 39-57 (1992)
[135] Aldeberg P., Dianoux AJ., Traverse JP., Neutron scattering evidence for fast ionic oxygen diffusion in the high temperature phases of La2O3. *Le Journal de Physique*. 40: 1005 (1979).
[136] Neutrons news. Neutron scattering lengths and cross section table. Vol. 3, n°3 (1992)
[137] Kokotailo GT., Lawton SL., Olson DH, Meier WM. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*. 272, 436-437 (1978)
[138] Van Koningsveld H., Jansen JC. Single crystal structure analysis of zeolite H-ZSM-5 loaded with naphtalene. *Microporous Materials*. 6, 159-167 (1996)
[139] Fyfe AC., Lee JJS., Cranswick LMD., Swainson I. Powder neutron diffraction determination of the structure of the o-xylene/zeolite ZSM-5 complex. *Microporous and Mesoporous Materials*. 112, 299-307 (2008)
[140] Fyfe CA., Diaz AC., Grondey H., Lewis AR., Forster H. *J. Am. Chem. Soc*. 127, 7543 (2005)
[141] Aubert E., Porcher F., Souhassou M., Lecomte C. Characterization of intra-framework and guest/host interactions in the AlPO4-15 molecular sieve by charge-density analysis. *Acta Cryst*. B59, 687-700 (2003)
[142] Van Koningsveld H., Koegler JH. Preparation and structure of crystals of zeolite H-ZSM-5 loaded with p-nitroaniline. *Microporous Materials*. 9, 71-81 (1997)
[143] Dorset DL. (1995) Structural Electron Crystallography. New York: Plenum Press.
[144] Zou XD., Hovmöller. *Acta Cryst*. A64, 149-160 (2008)
[145] Vincent R., Midgley PA. *Ultramicroscopy*. 53, 271-282 (1994)
[146] Gramm F., Baerlocher Ch., McCusker LB., Warrender SJ., Wright PA., Han B., Hong SB., Liu Z., Ohsuna T., Terasaki O. *Nature*, 444, 79-81 (2006)
[147] Xie D., Baerlocher Ch., McCusker LB. Combining precession electron diffraction data with X-ray powder diffraction data to facilitate structure solution. *J. Appl. Cryst*. 41, 1115-1121 (2008)
[148] JEMS : http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsv3_4702u2009.htm
[149] Kirpatrick, Gelatt and Vecchi. *Science.* 220, 671-680 (1983)
[150] Palin L. Résolution des structures cristallines par diffraction des rayons X et neutrons sur poudres en utilisant les methodes d'optimisation globale. Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble (2005)
[151] Borissenko E. Etude structurale par diffraction, absorption des rayons X et simulations Monte-Carlo de matériaux zéolithiques. Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy (2008)
[152] Van Beest BWH., Kramer GJ, Van Santen RA., Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations. *Phys. Rev. Lett*. 64 1955-1958 (1990)
[153] Halgren TA. Merck Molecular Force Field. I. Basis, Form, Scope, Parameterization, and Performance of MMFF94, *J. Comp. Chem.* 5 & 6 490-519 (1996)
[154] Karger J., Ruthven DM. Diffusion in zeolites and other microporous solids. Wiley, New York (1992)
[155] Jobic H. Investigation of diffusion in molecular sieves by neutron scattering techniques. Mol. Sieves. 7, 207-233 (2008)
[156] Roeffaers MBJ., Hofkens J., De Cremer G., De Schryver FC., Jacobs PA, De Vos DE., Sels BF. Fluorescence microscopy: Bridging the phase gap in catalysis. *Catalysis Today*. 126, 44–53 (2007)
[157] Seebacher C., Hellriegel C., Deeg FW., Bräuchler S., Altmaier R., Jäger R., Behrens P., Mullen K. *J. Phys. Chem*. B. 106, 5591 (2002)
[158] Hellriegel C., Kirstein J., Brauchle C., Latour V., Pigot T., Olivier R., Lacombe S., Brown R., Guieu V., Payrastre C., Izquierdo C., Mocho P. *J. Phys. Chem*. B 108, 14699 (2004).
[159] Hellriegel C., Kirstein J., Brauchle C. *New J. Phys*. 7, 23 (2005).
[160] Fu Y, Ye FM., Sanders WG., Collinson MM., Higgins DA. *J. Phys. Chem*. B 110, 9164 (2006).
[161] Jobic H. Diffusion of linear and branched alkanes in ZSM-5. A quasi-elastic neutron scattering study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 158, 135-142 (2000).
[162] Jobic H., Schmidt W., Krause CB., Kärger J. PFG NMR and QENS diffusion study of n-alkane homologues in MFI-type zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 90, 299-306 (2006)
[163] Jobic H., Bée M., Pouget N. Diffusion of benzene in ZSM-5 measured by the neutron spin-echo technique. *J. Phys. Chem.* B. 104, 7130-7133 (2000)
[164] Mitra S., Tripathy AK., Gupta NM., Mukhopadhyay R. Molecular motions of benzene adsorbed in ZSM-5 zeolite: quasielastic neutron scattering study. *Appl. Phys. A*. 74, 1308-1310 (2002)
[165] Jobic H., Ramanan H., Auerbach SM., Tsapatsis M., Fouquet P. Probing cooperative jump-diffusion in zeolites: Neutron spin-echo measurements and molecular dynamics simulations of benzene in NaX. *Microporous and Mesoporous Materials.* 90, 307-313 (2006)

[166] Jobic H., Paoli H., Méthivier A., Ehlers G., Kärger J., Krause C. Diffusion of n-hexane in 5A zeolite studied by the neutron spin-echo and pulsed-field gradient NMR techniques. *Microporous and Mesoporous Materials*. 59, 113-121 (2003)
[167] Jobic H., Méthivier A., Ehlers G. Different diffusivities of xylene isomers in BaX zeolite measured by the neutron spin echo technique. *Microporous and Mesoporous Materials*. 56, 27-32 (2002)
[168] Sahasrabudhe A., Mitra S., Tripathy AK., Mukhopadhyay R, Gupta NM. Effect of pore characteristics on the dynamics of cyclohexane molecules confined in ZSM-5 and MCM-41 molecular sieves: FTIR and QENS study. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2, 3066-3075 (2003)
[169] Logiciel LAMP : http://www.ill.eu/instruments-support/computing-for-science/cs-software/all-software/lamp/
[170] QENS_FIT : http://www.ill.eu/instruments-support/computing-for-science/cs-software/all-software/lamp/the-lamp-book/4-special-display-interfaces/#c11806
[171] Chudley CT., Elliot RJ. Proc. Phys. Soc. 77, 353 (1961)
[172] Barnes JD. *J. Chem. Phys*. 58, 5193 (1973)
[173] Dianoux AJ., Volino F., Hervet H. Incoherent scattering law for neutron quasi-elastic scattering in liquid crystals. *Molecular Phys*. 30, 1181 (1975)
[174] Millot B., Méthivier A., Jobic H., Moueddeb H., Bée M. *J. Phys. Chem* B. 103, 1096 (1999)
[175] Jobic H. et al. Experimental report at the FRJ-2 reactor, Jülich (2005)
[176] Smuda C., Gemmecker G., Unruh T. Quasielastic and inelastic neutron scattering study of methyl group rotation in solid and liquid pentafluoroanisole and pentafluorotoluène. *The Journal of Chemical physics*. 128, 194502 (2008)
[177] Mamontov E., Luo H., Dai S. Proton dynamics in N,N,N',N'-tetramethylguanidinium Bis(perfluoroethylsulfonyl)imide protic ionic liquid probed by quasielastic neutron scattering. *J. Phys. Chem* B. 113, 159-169 (2009)

Chapitre 4 : un nouveau regard sur le pigment Bleu Maya



Ce chapitre est consacré à l'étude du pigment Bleu Maya, formé après mélange et chauffage d'une argile à canaux (palygorskite) et d'indigo. Des échantillons archéologiques de peintures murales provenant du site de Cacaxtla (Mexique) vont, dans un premier temps, être analysés par spectroscopie IR et spectroscopies optiques. Afin de suivre le processus de formation du pigment hybride et avoir de nouvelles informations sur la localisation de la molécule d'indigo dans l'argile, des mesures vont ensuite être réalisées sur des complexes indigo@palygorskite et indigo@sépiolite (reproductions modernes du Bleu Maya), en combinant spectroscopie de réflectance et étude structurale (DRX, ATG/ATD). Nous chercherons également à déterminer si la molécule organique subit une transformation chimique (indigo → déhydroindigo) lors de l'obtention du complexe. Une étude de la stabilité chimique, à l'irradiation UV-Vis (par spectroscopie de fluorescence), et thermique (par ATG/DSC) du complexe indigo@palygorskite fera l'objet de la dernière partie du chapitre.

A. Le pigment Bleu Maya

I. Re-découverte du Bleu Maya

Le "Bleu Maya" est un pigment caractéristique des civilisations de Méso-Amérique[178]. Il a été largement utilisé par les Mayas pendant les périodes classique et post-classique (de 300 à 1500 environ) en peinture murale et dans la décoration de poteries, de sculptures, de codex ou d'objets rituels[179]. Le Bleu Maya présente diverses colorations, allant du turquoise à un bleu plus foncé. Le centre du monde vu par les Mayas était symbolisé par la couleur bleu-vert. Cette couleur revêt donc un caractère sacré servant notamment à l'expression plastique des représentations religieuses. Le Bleu Maya intervient également au début de la colonisation dans la décoration de couvents et d'églises, avant de disparaître du Mexique vers 1590. On le retrouve quelque temps plus tard dans des peintures murales datées entre 1750 et 1860 à Cuba. Ce pigment a été redécouvert par Merwin en 1931 sur le site de Chichén-Itzá (Figure 125) dans la péninsule du Yucatán[180].

Figure 125 – a) Temple des guerriers à Chichén-Itzá – b) Détail de fresque

L'une des principales caractéristiques de ce pigment est sa résistance face aux attaques physico-chimiques ou biochimiques. Du fait de cette remarquable stabilité de la couleur en conditions extrêmes, on pensait à l'origine qu'il s'agissait d'un composé minéral pur, d'où le nom de pigment Bleu Maya donné par Gettens[181]. Mais dans les années 1960, le Bleu Maya a été identifié comme étant un complexe hybride formé à partir d'indigo (molécule organique) et d'argile (palygorskite)[44,182,183].

Depuis 1966, plusieurs équipes sont parvenues à préparer un analogue à partir d'indigo synthétique ou directement extrait de feuilles d'indigotiers (*Indigofera suffruticosa*

en Amérique centrale, localement connu sous les termes de *añil* ou *xiuquilitl*). La phase organique est mélangée avec la palygorskite, une argile provenant en particulier de Saklu'um « terre blanche » dans le Nord du Yucatán. Des méthodes de préparation à partir des feuilles d'indigotiers, d'une solution d'indoxylacétate, par la méthode de vat-dyeing (teinture en cuve), ou par simple mélange de poudres ont ainsi été expérimentées[184,44,185]. Il a été montré qu'une étape de chauffage à des températures de l'ordre de 100°C à 200°C pendant un temps prolongé est indispensable pour obtenir un pigment stable et résistant[44,184,185].

Une autre argile, nommée sépiolite, qui appartient à la même famille que la palygorskite, a également été retrouvée dans certains échantillons archéologiques[182]. Plusieurs auteurs ont montré qu'il était possible d'établir à partir de cette argile un pigment de stabilité se rapprochant de celle du Bleu Maya[44,186,185].

II. Modèles structuraux proposés

La structure de ce composite organo-minéral et les interactions indigo/matrice à l'origine de la stabilité exceptionnelle du Bleu Maya restent cependant controversées. Une première hypothèse consiste à dire que l'indigo pénètre à l'intérieur des canaux de l'argile, remplaçant l'eau présente[183,188,187]. Cette solution donne une explication « mécanistique » de la stabilité du pigment (encapsulation dans l'argile) et est cohérente avec la nécessité d'une étape de chauffage afin de vider les canaux de l'eau zéolithique. Un modèle structural a été proposé par Chiari et al.[188] et Giustetto et al.[189] après affinement de données de diffraction des rayons X et des neutrons (Figure 126), dans lequel la molécule d'indigo interne interagit par liaisons hydrogène avec l'eau de structure de l'argile.

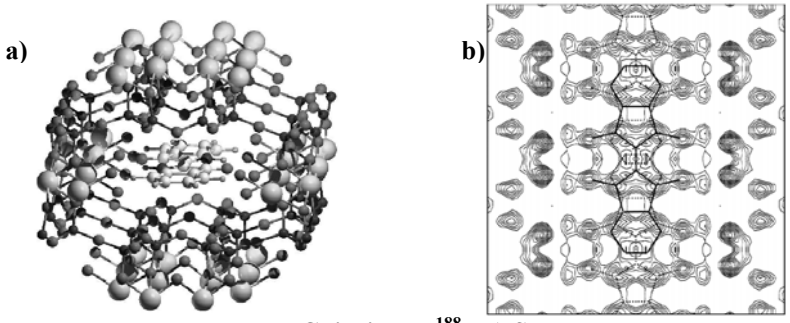


Figure 126 - Modèle structural proposé par Chiari et al.[188] - a) Structure du Bleu Maya, limité à un canal, projeté selon la face (001) - b) Synthèse de Fourier différence (palygorskite orthorhombique), calculé après affinement de Rietveld et après avoir retiré la molécule d'indigo du modèle

D'autres auteurs suggèrent que la molécule organique se localise dans les sillons de surface[44,190], en particulier pour des raisons d'encombrement et de taille de molécule[44]. En se basant sur des mesures de microporosité (BET, Figure 127) et d'ATG, Hubbard et al.[186] proposent pour leur part un modèle dans lequel la molécule d'indigo se fixe à l'entrée des canaux par liaisons hydrogène, rendant partiellement inaccessible l'accès aux canaux.

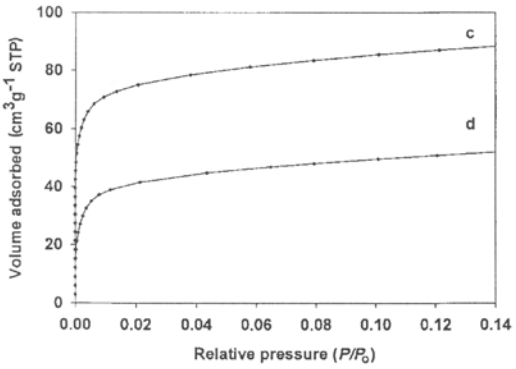


Figure 127 - Isothermes d'adsorption (N2) à -196°C pour c) la sépiolite chauffée à 120°C pendant 20h, et d) un mélange indigo/sépiolite (2% mass. indigo) chauffé à 120°C pendant 20h – D'après Hubbard et al.[186]

III. Interactions et couleur

La couleur du pigment va dépendre dans un premier temps de la quantité initiale d'indigo utilisée lors de son obtention (Figure 128). Kleber et al. [183] ont montré que le taux d'indigo ne devait pas excéder 5% en masse pour obtenir un analogue de couleur similaire à celle des échantillons archéologiques. Différents auteurs s'accordent à dire qu'une concentration de 1 à 2% est suffisante[44,185,191,186]. Une concentration supérieure (10%), bien qu'amenant à l'obtention d'un pigment stable, donne une couleur bien trop sombre ne correspondant pas à celle des échantillons archéologiques. Il faut cependant noter que le pigment peut être mélangé à une argile (ou autre terre) blanche avant utilisation afin d'obtenir une couleur plus claire[192].

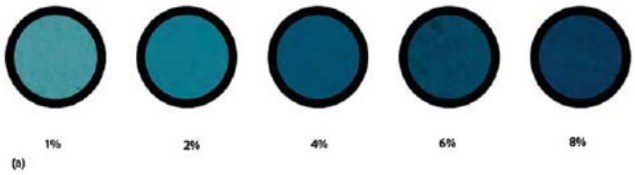


Figure 128 - Variation de la couleur du pigment indigo@palygorskite lors de l'augmentation de la concentration en indigo (1%, 2%, 4%, 6% et 8% mass., échantillons chauffés 24 heures à 170°C) – D'après Wanbuguh et al. [193]

La phase de cuisson est indispensable à l'obtention d'un pigment stable et s'accompagne d'un léger changement de couleur, avec un passage du bleu vers une teinte turquoise[191,186]. Cet effet est interprété comme résultant des interactions entre la molécule organique et la matrice, entraînant une modification de la conformation de l'indigo et donc une absorption dans un domaine du visible différent.

Une étude par spectroscopie Raman (Figure 129) a permis à Witke et al.[194] d'avancer l'hypothèse d'un possible changement de symétrie s'accompagnant d'une perte de planéité de la molécule organique et donc d'une délocalisation moindre des électrons. Sanchez del Rio et al.[195] ont cependant montré qu'une distortion de quelques degrés de la molécule d'indigo n'était pas suffisante pour expliquer dans leur totalité les changements observés entre les spectres Raman des échantillons archéologiques et celui de l'indigo pur.

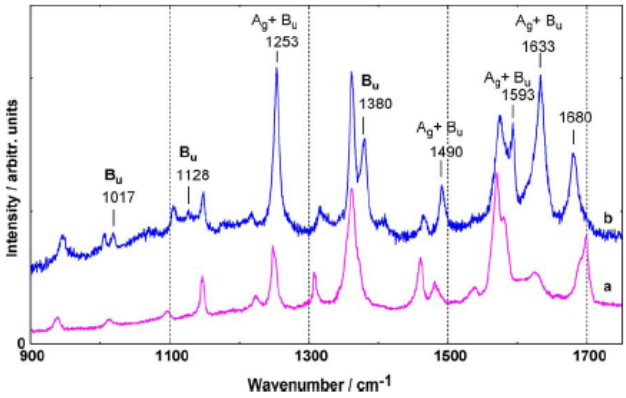


Figure 129 - Partie du spectre Raman a) d'indigo poudre synthétique et b) de la partie bleue des ornements d'une figurine maya en terre cuite – D'après Witke et al.[194]

En s'appuyant sur des analyses par spectroscopie IR, Raman ainsi que par RMN, Giustetto et al. [196] ont mis en avant la formation de liaisons hydrogènes entre les fonctions carbonyles et amines du chromophore et l'eau structurale de la matrice conduisant toujours à une localisation partielle des électrons de résonance. Cela expliquerait non seulement les interactions responsables de la stabilité du pigment, mais également le changement de couleur observé après cuisson au-delà de 100°C.

La présence de nanoparticules de fer et d'oxydes de fer révélée par José-Yacaman et al.[197] a également été étudiée afin de déterminer leur rôle exact dans la couleur du pigment. Des analyses XANES, EXAFS, et HRTEM ont amené Polette et al.[198] à conclure que la différence de coloration entre les échantillons pouvait être liée à la présence de fer dans la palygorskite précipitant sous forme d'oxydes (Figure 130a). Sanchez del Rio et al.[199] ont cependant montré à partir de nouvelles mesures XANES que le fer trouvé dans le pigment archéologique correspondait au Fe présent en substitution sur les sites octaédriques de la palygorskite (Figure 130b).

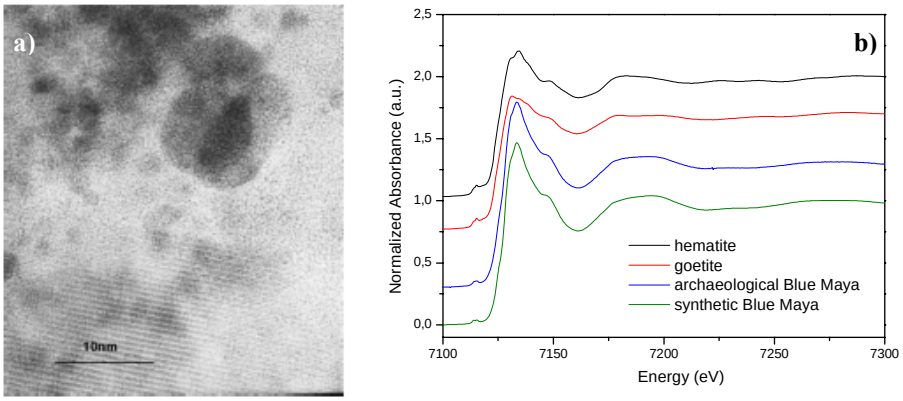


Figure 130 - a) Image haute résolution d'une reproduction du pigment Bleu Maya (d'après Polette et al.[198]) - b) Mesure EXAFS au seuil du Fe réalisé par Sanchez del Rio et al.[199]

Il n'existe que peu d'études basées sur les techniques de spectroscopie optique, et à notre connaissance, seulement une seule réalisée directement sur des échantillons archéologiques[200]. Reinen et al.[191] ainsi que Leona et al.[201] ont mesuré les spectres de réflectance de mélanges indigo/palygorskite (différentes concentrations en indigo) avant et après chauffage. Comparé à celui de l'indigo en solution diluée (606nm), le maximum d'absorption optique des complexes indigo@palygorskite est déplacé vers les plus grandes longueurs d'onde (660nm, Figure 131). Afin d'expliquer le déplacement du maximum

d'absorption vers le rouge, la palygorskite est comparée à un solvant polaire, au sein de laquelle l'indigo se trouve sous forme de molécules isolées (réseau de liaisons H intermoléculaires détruit), mais en forte interaction avec les groupements -OH et les molécules d'eau structurales de l'argile (liaisons hydrogènes indigo-argile).

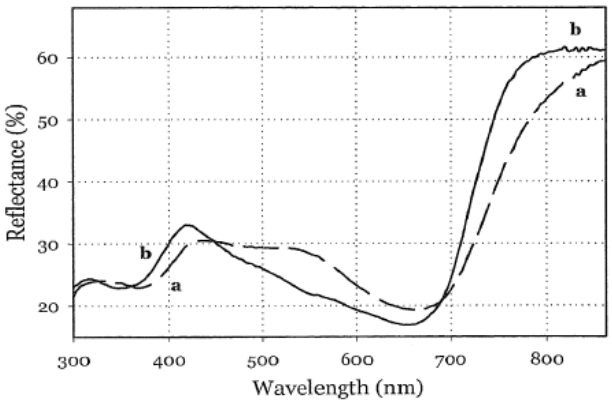


Figure 131 - Spectres de réflectance UV-Vis d'indigo (ligne pleine) et de Bleu Maya moderne (ligne pointillée) – D'après Leona et al.[201]

Récemment, une possible transformation de l'indigo en déhydroindigo lors de la formation du pigment a été avancée, suite à une étude basée sur des méthodes électrochimiques[200]. Le déhydroindigo en solution présente une bande d'absorption à 440nm[114], ce qui donne une couleur jaune/orange. Différents groupes[200,202] ont interprété une bande de réflectance entre 400 et 500nm comme une confirmation de la présence de déhydroindigo (Figure 132a). Cette bande expliquerait également le changement de coloration constaté après la phase de chauffage (apport d'une teinte verte à la coloration bleue de l'indigo de départ). L'interaction entre la molécule et l'argile serait désormais attribuée à la formation de liaisons covalentes entre les atomes d'aluminium de la palygorskite et les atomes d'azote de la molécule de déhydroindigo[203] (Figure 132b).

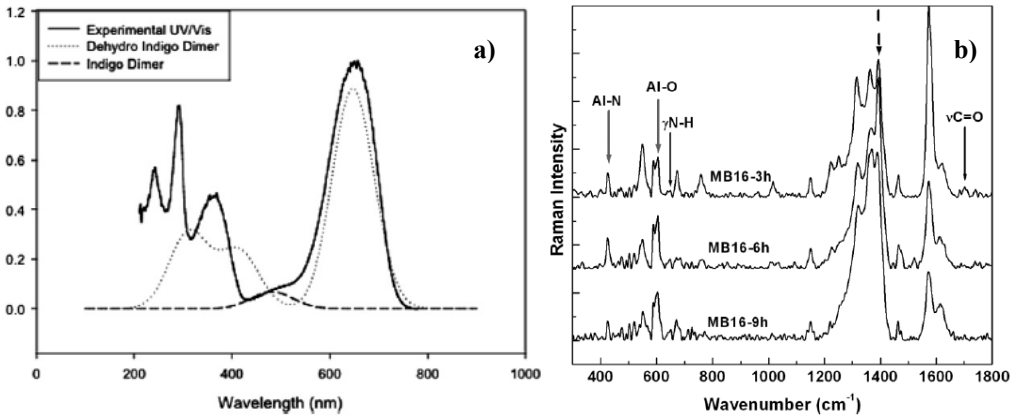


Figure 132 – a) Spectres UV-Vis théoriques et expérimental du Bleu Maya (d'après Polette et al.[202]) - b) Spectres Raman d'échantillons de reproduction de Bleu Maya (16% mass. d'indigo) chauffés 3 heures (MB16-3h), 6 heures (MB16-6h) et 9 heures (MB16-9h) (λex=1024nm) (d'après Manciu et al.[203])

IV. *Analyse d'échantillons archéologiques*

1. Provenance et description des échantillons

Les analyses par spectroscopie optique (réflectance et fluorescence UV-Vis) ont été réalisées sur deux échantillons de fresque murale provenant du site archéologique de Cacaxtla (Mexique), l'un deux présentant trois teintes de bleu différentes (Figure 133). Ces échantillons nous ont été fournis par Manuel Sanchez del Rio (ESRF) et Constantino Reyes Valerio (Archéologue mexicain).

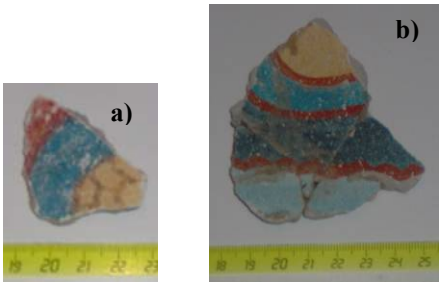


Figure 133 - Fragments de fresques provenant de Cacaxtla (Mexique) – a) Echantillon Cacaxtla n°1 – b) Echantillon Cacaxtla n°2

L'état de surface des deux échantillons a été observé au microscope optique (IPREM). L'échantillon n°1 (Figure 134) est relativement hétérogène, certaines zones montrant une absence de pigment. Une superposition de couleur (rouge et bleu) est également visible à certains endroits (Figure 134c).

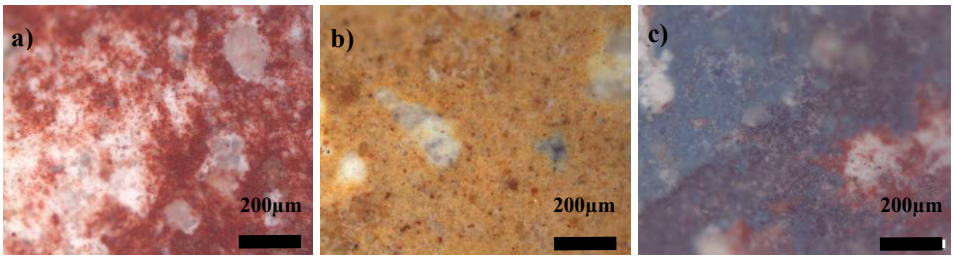


Figure 134 - Echantillon Cacaxtla n°1 - Microscopie optique

Le second échantillon (Figure 135) présente une hétérogénéité identique à celle du premier, avec la présence de grains blancs dans les zones colorées. On remarque également dans la zone bleu-clair (Figure 135a) des grains bleu-foncé.

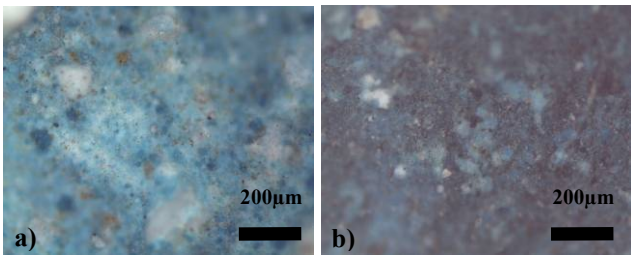


Figure 135 - Microscopie optique : échantillon Cacaxtla n°2 – a) Bleu clair – b) Bleu foncé

2. Spectroscopie IR

Afin de vérifier la présence du pigment Bleu Maya sur les échantillons archéologiques, un micro-prélèvement a été effectué sur les différentes zones bleues. Ces prélèvements ont été analysés par spectroscopie IR au C2RMF en utilisant comme support d'échantillon une cellule diamant.

La palygorskite a été clairement identifiée sur les spectres enregistrés (Figure 136). Un seul spectre correspondant à la zone bleu-foncé du fragment Cacaxtla-2 a été tracé, ceux provenant des zones plus claires ou du premier fragment étant identiques. Les bandes de vibrations supplémentaires à 1790, 1420, 873 et 711 cm^{-1} proviennent de la calcite, formée après carbonatation de la chaux (technique de la fresque). Le signal propre à la molécule organique n'a cependant pas pu être identifié, du fait de la présence de la principale bande de vibration de la calcite dans la zone s'étendant de 1200 à 1800cm^{-1}.

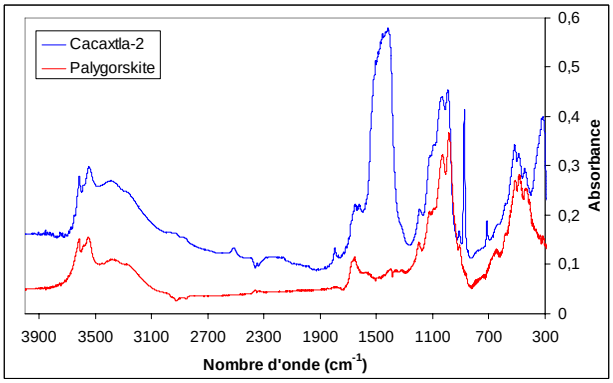


Figure 136 - Spectre IR d'un échantillon de Bleu Maya - Comparaison avec la palygorskite seule

3. Spectroscopies optiques UV-Visible

Réflectance

Les mesures de réflectance ont été réalisées sur les deux échantillons. Les résultats étant identiques, seuls les spectres concernant le fragment Cacaxtla n°2 (trois teintes de bleu différentes) sont présentés Figure 137.

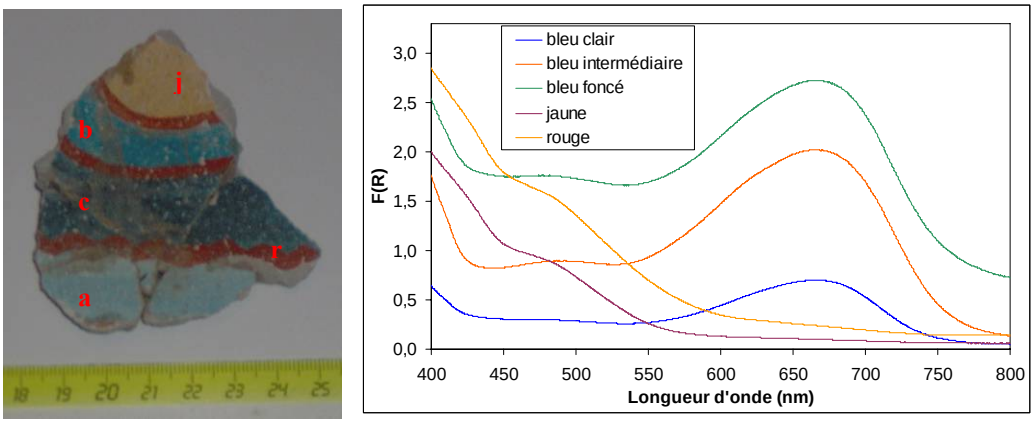


Figure 137 - Courbes de réflectance UV-Visible enregistrées sur l'échantillon Cacaxtla n°2 - Légende : r=zone rouge ; j=zone jaune ; a=zone bleu clair ; b=zone bleu intermédiaire ; c=zone bleu foncé

Les spectres correspondant aux parties jaunes et rouges ont un maximum à 470nm. Les parties bleues sont toutes caractérisées par un maximum à 660nm. La différence entre les trois teintes se manifeste par une augmentation globale de l'absorption lorsque l'on passe du bleu clair au bleu intermédiaire, puis au bleu foncé. Ce dernier se distingue également par une absorption supplémentaire autour de 800nm.

Les spectres des trois zones bleues ne diffèrent donc que par une variation d'intensité des bandes d'absorption, la position des transtions électroniques restant inchangée. Cette propriété peut être mise en relation avec l'ajout d'un composé non coloré (argile, base minérale) au pigment de base, ce qui entrainerait une dilution du colorant, et donc une diminution de l'intensité lors du passage du bleu foncé au bleu clair.

Fluorescence

Les échantillons archéologiques présentent une forte fluorescence dans le domaine du visible, quelles que soient les zones colorées mesurées. L'analyse de l'échantillon Cacaxtla n°1 a montré que les zones bleues se différencient des jaunes et des rouges seulement par la présence d'une bande supplémentaire centrée à 735nm (Figure 138a).

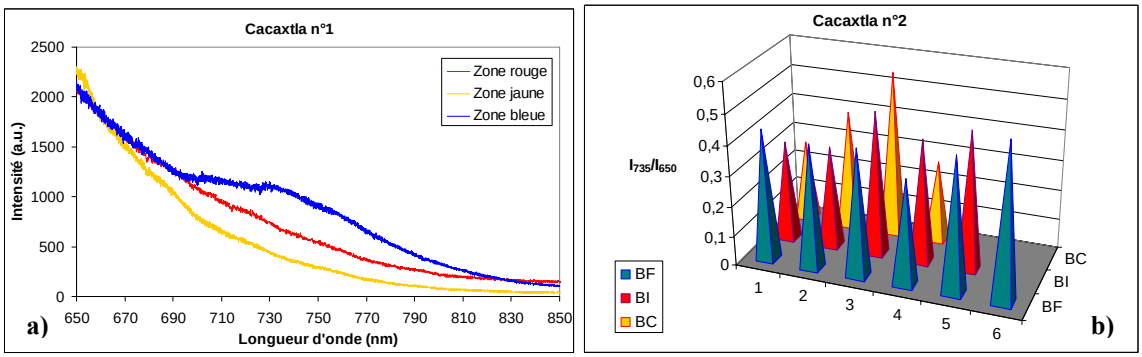


Figure 138 - a) Courbes de fluorescence enregistrées pour l'échantillon Cacaxtla n°1 (λex=488nm, normalisation à 650nm) - b) Représentation du rapport d'intensité I_{735}/I_{650} suivant la zone bleue pour l'échantillon Cacaxtla n°2 (BC : Bleu Clair ; BI : Bleu Intermédiaire ; BF : Bleu Foncé)

Nous avons également cherché à savoir si les trois teintes de bleu sur l'échantillon Cacaxtla n°2 se traduisaient par des intensités de fluorescence relatives différentes au niveau de la bande à 735nm (normalisation des courbes à 650nm). On trouve, sur la Figure 138b, une représentation du rapport d'intensité I_{735}/I_{650} pour les points de mesure réalisés dans les trois zones. Les moyennes et les écart-types correspondants ont également été calculés (Tableau 45).

Tableau 45 - Moyennes et écart-types des rapports d'intensité de fluorescence I_{735}/I_{650} calculés pour différents points de mesure dans les trois zones bleues de l'échantillon Cacaxtla n°2

	Bleu Foncé (6)	Bleu intermédiaire (5)	Bleu Clair (5)
Moyenne	0,43	0,40	0,37
Ecart-type	0,05	0,07	0,13

On note une légère augmentation des valeurs des moyennes lorsque l'on passe de la zone claire à la zone foncée, sans que cela soit réellement significatif. La valeur supérieure de l'écart-type concernant la partie bleu clair traduit cependant une dispersion des données plus importante, en accord avec la dispersion du pigment sous forme de grains bleus observée au microscope optique.

4. Conclusion

Les spectres de réflectance obtenus sur les deux fragments de fresque contenant le pigment Bleu Maya sont en accord avec ceux publiés (et mesurés sur des reproductions modernes)[191,201]. **A notre connaissance, aucune courbe de fluorescence UV-Visible en rapport avec ce pigment n'existe dans la littérature.** Le pigment bleu se distingue des autres couleurs par une bande de fluorescence supplémentaire à 735nm.

Les observations par microscopie optique, ainsi que les résultats de réflectance et de fluorescence semblent indiquer qu'un seul et même pigment a été utilisé pour réaliser les trois teintes de bleus différentes de l'échantillon Cacaxtla n°2, l'éclaircissement étant effectué par dilution à l'aide d'un matériau blanc. Ce résultat est en accord avec de précédentes études menées par Sanchez del Rio et al. par analyse élémentaire (PIXE et fluorescence X) de divers fragments de fresque datant de la période pré-hispanique[192].

B. Etudes de reproductions à partir de palygorskite et de sépiolite

I. Mise en œuvre

1. Argiles

a. Argiles fibreuses

La palygorskite et la sépiolite (identifiées après analyse d'échantillons archéologiques) sont les deux argiles permettant d'obtenir le Bleu Maya[44]. Elles appartiennent à la famille des phyllosilicates fibreux et possèdent une coloration blanche. Les termes "attapulgite" (Attapulgus, USA) et "palygorskite" (Palygorsk, Russie) désignent le même type d'argile. La palygorskite et la sépiolite se présentent généralement sous la forme de fibres de 1 à 3 microns de longueur pour une trentaine de nm de largeur[204,205,206].

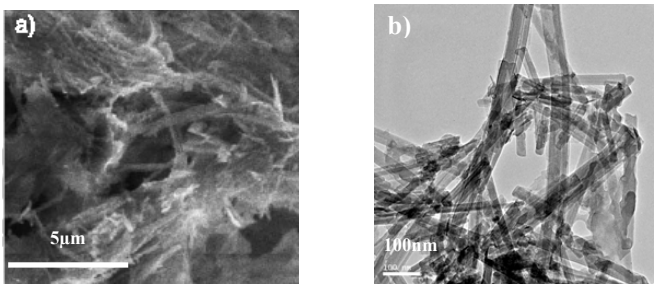


Figure 139 - Structure fibreuse de la palygorskite –
a) Image MEB (Inst. Néel) – b) Image TEM (Inst. Néel)

b. Provenance et composition

La palygorskite (formule théorique : $Si_8O_{20}Al_2Mg_2(OH)_2(H_2O)_4,4H_2O$) utilisée pour l'obtention de reproductions modernes au pigment Bleu Maya est une palygorskite mexicaine extraite d'une mine près de Ticul (Yucatan). La sépiolite ($Si_6Mg_4O_{15}(OH)_2,6H_2O$) a été fournie par la société TOLSA et provient de Yunclillos (Toledo, Espagne). La composition chimique des deux argiles a été vérifiée par microsonde électronique au LMTG à Toulouse par Ph. De Parceval et Ph. Sciau (Tableau 46, Tableau 47).

Tableau 46 - Composition chimique de la palygorskite - Les résultats sont donnés en pourcentage d'oxyde

PALY	Ox% (Na)	**Ox% (Mg)**	**Ox% (Al)**	**Ox% (Si)**	Ox% (K)	Ox% (Ca)	Ox% (Ti)	Ox% (Mn)	Ox% (Fe)	Somme
Moy (16)	0,00	**12,40**	**12,31**	**66,68**	1,01	0,18	0,39	0,03	2,80	95,80
Ecart-type	0,00	**0,74**	**0,53**	**1,05**	0,21	0,04	0,18	0,03	0,34	1,35

Tableau 47 - Composition chimique de la sépiolite - Les résultats sont donnés en pourcentage d'oxyde

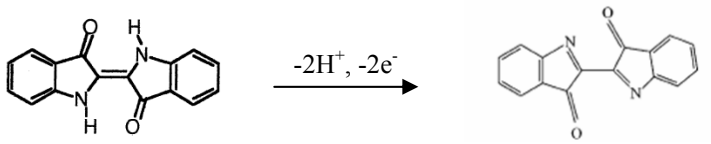
SEP	Ox% (Na)	**Ox% (Mg)**	**Ox% (Al)**	**Ox% (Si)**	Ox% (K)	Ox% (Ca)	Ox% (Ti)	Ox% (Mn)	Ox% (Fe)	Somme
Moy (18)	0,00	**25,96**	**1,48**	**63,15**	0,22	0,14	0,04	0,05	0,50	91,54
Ecart-type	0,00	**1,55**	**0,66**	**2,18**	0,18	0,06	0,05	0,03	0,34	3,29

Les trois éléments majeurs trouvés dans la palygorskite correspondent au magnésium, à l'aluminium et au silicium. Sont également présents le fer et le potassium, à l'état de traces. La palygorskite est très homogène en composition (voir écart-types). On peut vérifier après calcul des pourcentages atomiques que les taux en aluminium (5,16%) et en magnésium (6,57%) sont équivalents, pour une proportion en silicium (23,71%) quatre fois plus élevée, ce qui est conforme à la formule théorique.

La composition chimique de la sépiolite est légèrement plus hétérogène (écart-types plus élevés). Conformément à la formule théorique, elle ne possède qu'un très faible taux d'aluminium, provenant très certainement d'impuretés. Les proportions relatives en magnésium (14,17% at.) et en silicium (23,13% at.) sont également en accord avec la formule (Si/Mg~1,5).

2. Molécules organiques

Deux molécules ont été utilisées : l'indigo, dont les caractéristiques spectroscopiques et structurales sont détaillées dans le chapitre 2, et le déhydroindigo, afin de vérifier l'hypothèse d'une possible évolution de l'indigo en cette nouvelle forme lors du processus de formation du complexe, comme indiqué dans la littérature[200] (Figure 140).



Indigo Déhydroindigo

Figure 140 - Indigo et déhydroindigo

Le déhydroindigo a été synthétisé à l'Institut Néel auprès oxydation contrôlée d'indigo poudre, conformément au protocole publié par Kalb[133]. La pureté du produit a été vérifiée par spectroscopie IR, avec la disparition des bandes de vibration des liaisons N-H de l'indigo (effectivement non présentes dans le spectre du déhydroindigo Figure 141a) , et par absorption UV-Visible en solution dans le chloroforme (Figure 141b). Outre la bande à 450nm attribuée au déhydroindigo, on remarque dans ce dernier cas la présence d'une seconde bande à 606nm, attribuée à l'indigo. Deux explications paraissent possibles :

- La technique d'analyse par absorption UV-Vis est plus sensible que la spectroscopie IR pour révéler une faible quantité d'indigo
- L'indigo visible par absorption n'est pas un résidu de synthèse, mais provient d'une réduction du déhydroindigo en indigo dans le chloroforme

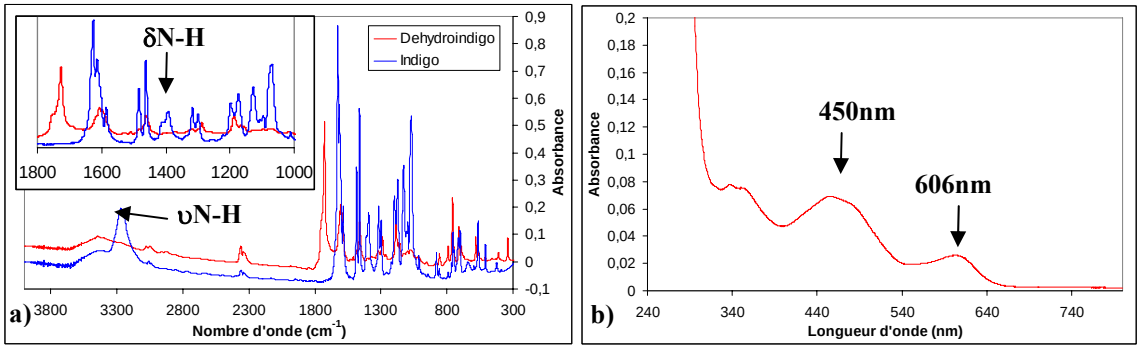


Figure 141 - a) Comparaison entre le spectre IR de l'indigo (poudre) et celui du déhydroindigo (poudre) - b) Spectre d'absorption du déhydroindigo en solution dans $CHCl_3$

Afin de vérifier la seconde hypothèse, le spectre d'absorption du déhydroindigo dilué a été enregistré dans deux autres solvants (Figure 142). Il apparait que ce composé posséde une stabilité différente en fonction de l'environnement dans lequel il se trouve, se transformant en indigo dans la DMF, ou se décomposant en un composé différent (isatine ?) dans le méthanol. Il n'a cependant pas été possible de déterminer avec certitude si l'indigo présent après dilution dans le chloroforme provenait d'un résidu de synthèse ou d'une transformation du déhydroindigo dans le solvant. Il faut préciser que la présence d'indigo dans le déhydroindigo synthétisé n'a été mise en évidence ni par IR, Raman, ou DRX.

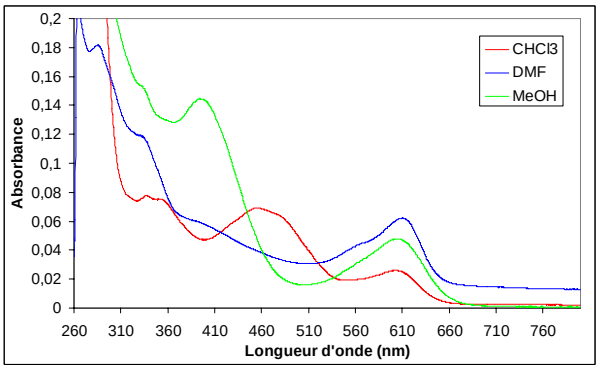


Figure 142 - Spectre d'absorption du déhydroindigo dans différent solvants

Nous n'avons pas trouvé de référence concernant la caractérisation spectroscopique et structurale précise du déhydroindigo. Seul le spectre d'absorption dans le chloroforme a été publié par Klessinger et al.[109], ainsi que la valeur de la position théorique de la bande de vibration d'élongation C=O en IR (1736 cm^{-1}). Les éléments pour une identification complète sont donnés dans ce travail de thèse. Le spectre Raman du déhydroindigo est présenté dans le chapitre 2 (Figure 89) et Le diagramme de diffraction des rayons X a été enregistré sur la ligne BM02-D2AM à l'ESRF (Figure 143). La détermination de la structure est en cours.

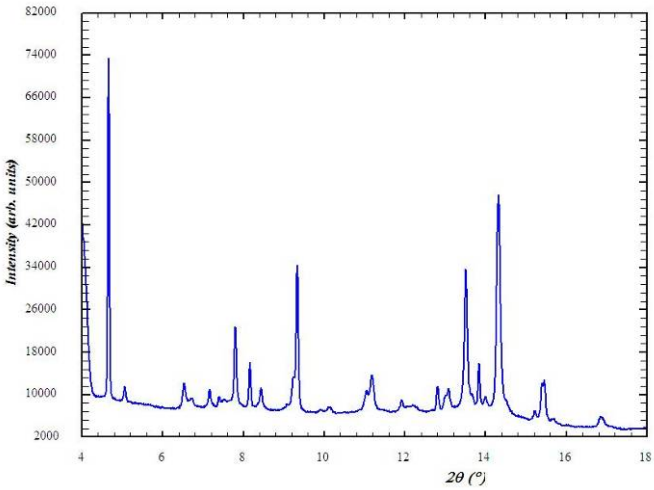


Figure 143 - Diagramme de diffraction du déhydroindigo (λ=0,77Å)

3. Complexes

Les complexes obtenus à partir d'indigo, de déhydroindigo, de palygorskite et de sépiolite, ainsi que leurs caractéristiques d'obtention sont référencés dans le Tableau 48.

Tableau 48 – Dénominatino des complexes indigo/déhydroindigo - palygorskite/sépiolite et conditions de synthèse

Nom	Molécule	Argile	Conc. Molécule (%mass)	Préparation	Atmosphère	Protocole chauffage
PALY-1	Indigo	Palygorskite	0,5	Co-broyage	Air	5h200°C
PALY-2	Indigo	Palygorskite	1	Co-broyage	Air	5h200°C
PALY-3	Indigo	Palygorskite	2	Co-broyage	Air	5h200°C
PALY-4	Indigo	Palygorskite	5	Co-broyage	Air	5h200°C
PALY-5	Indigo	Palygorskite	10	Co-broyage	Air	5h200°C
PALY-9	Déhydroindigo	Palygorskite	1	Co-broyage	Air	5h200°C
PALY-10	Déhydroindigo	Palygorskite	5	Co-broyage	Air	5h200°C
SEPIO-5	Indigo	Sépiolite	1	Co-broyage	Air	5h250°C
SEPIO-6	Indigo	Sépiolite	5	Co-broyage	Air	5h250°C
SEPIO-7	Indigo	Sépiolite	10	Co-broyage	Air	5h250°C
SEPIO-8	Déhydroindigo	Sépiolite	1	Co-broyage	Air	5h200°C
SEPIO-9	Déhydroindigo	Sépiolite	5	Co-broyage	Air	5h200°C

II. Formation du pigment à base d'indigo

1. Evolution du signal de la molécule organique

Nous avons suivi par réflectance diffuse l'évolution du signal de l'indigo (3% mass.) en contact avec la palygorskite et la sépiolite, en fonction de la durée de chauffage (230°C). Il faut préciser que les argiles seules ne présentent aucune bande de réflectance dans le domaine 200-800nm. Avant chauffage (0 min), on observe un maximum de réflectance pour le mélange palygorskite/indigo à 660nm (Figure 144a). Après 25 minutes, on note une augmentation en intensité de la bande à 660nm, associée à une diminution de l'absorption dans la zone 500-600nm. Entre 25 minutes et 8 heures de chauffage, hormis une diminution progressive de l'intensité de la bande à 660nm, aucune évolution particulière n'est observée.

La courbe de réflectance associée au mélange sépiolite/indigo avant chauffage présente un maximum à 640nm (Figure 144b). Au fur et à mesure de la phase de chauffage, on note en revanche une évolution du signal avec l'apparition d'une contribution vers 450nm ainsi qu'à 800nm. Ce phénomène a précédemment été observé dans le cas de complexes indigo@MFI-Al formés à partir de matrices contenant des molécules d'eau (voir chapitre 2). Les points isobestiques relevés à 560 et 700nm semblent signifier la présence d'au moins deux espèces absorbantes à la fin de l'expérimentation (espèces B et C, voir suite).

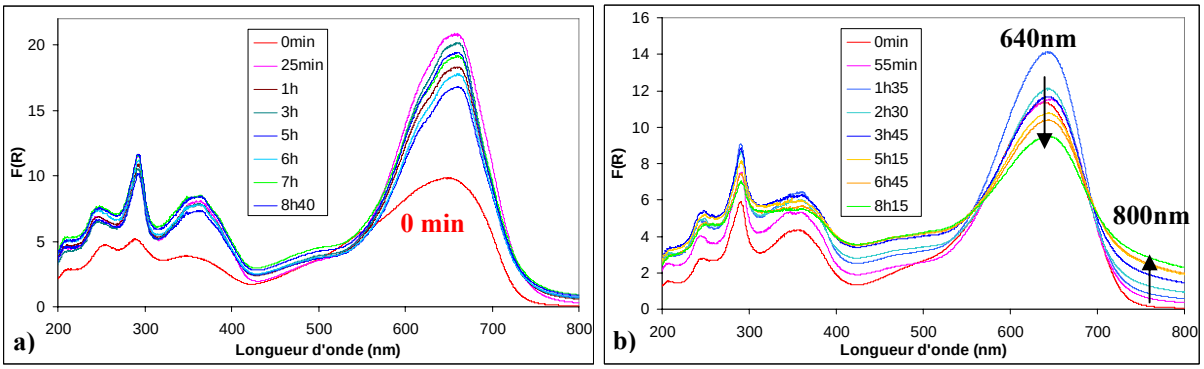


Figure 144 - Evolution du signal de réflectance en fonction de la durée de chauffage (230°C) - a) Palygorskite/indigo - b) Sépiolite/indigo

Les résultats de la modélisation cinétique (modèle A→B→C) effectuée à partir des données de réflectance pour les deux argiles sont présentés dans le Tableau 49. La constante de vitesse associée à la première étape (très rapide) n'a pu être déterminée avec précision. Ce passage A→B reflète, comme dans le cas des zéolithes, un phénomène « d'homogénéisation » entre les deux réactifs. La seconde étape (B→C) se déroule à une vitesse similaire dans les deux cas, mais est en relation avec deux phénomènes différents, comme en témoigne la nette différence entre les courbes simulées finales des espèces C dans les deux cas (Figure 145).

Tableau 49 - Constantes de vitesse calculées lors de la formation des complexes indigo@palygorskite et indigo@sépiolite

Echantillon	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})
Paly/indigo	< 8	$(2,9\pm0,7)\times10^{-3}$
Sépio/indigo	< 2	$(2,0\pm0,9)\times10^{-3}$

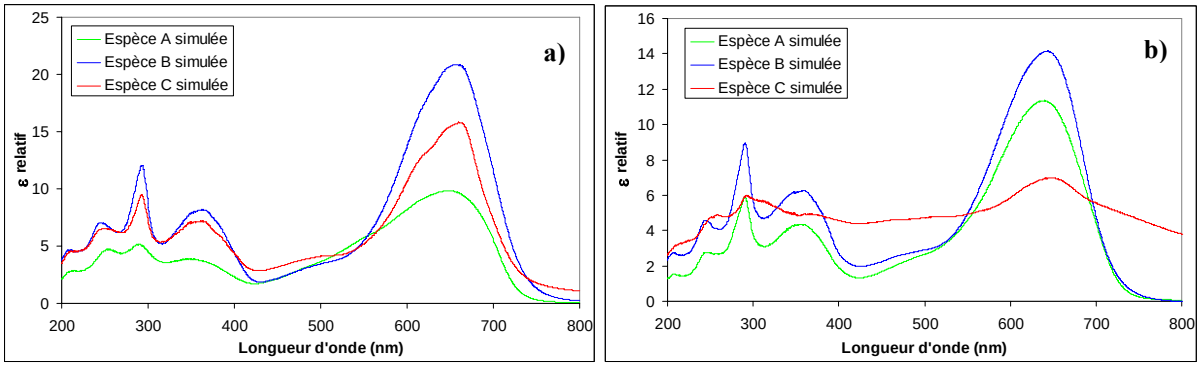


Figure 145 - Spectres simulés des trois espèces du modèle cinétique - a) Système indigo@palygorskite – b) Système indigo@sépiolite

L'évolution du signal de réflectance de la molécule d'indigo en contact avec la sépiolite rappelle celle observée dans le cas de la zéolithe MFI-Al (voir chapitre 2).

2. Evolution structurale de l'argile

a. Structure des argiles à 25°C

La structure de la palygorskite et de la sépiolite correspond à une succession de couches de tétraèdres SiO_4 pointant alternativement vers le haut et vers le bas, liés par des couches discontinues d'octaèdres MgO_6. Cet arrangement entraîne l'existence de micro-canaux (6,4*3,7 Å² pour la palygorskite et 11*5,6 Å² pour la sépiolite) dans la direction c, remplis à température ambiante de molécules d'eau zéolithique (Figure 146). Dans le cas de la palygorskite, les atomes de Si et Mg peuvent être substitués par les cations Al^{3+} ou Fe^{3+}.

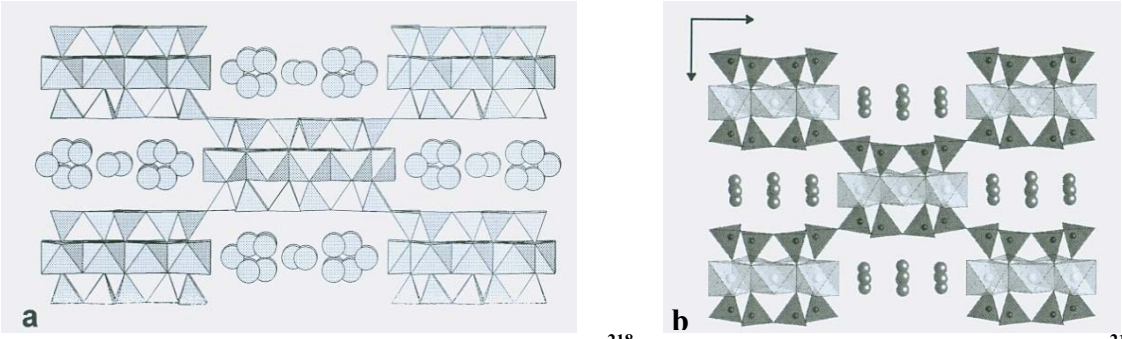


Figure 146 - Structure de la sépiolite (d'après Post et al.[218]) et de la palygorskite (d'après Post et al.[214]) à température ambiante. Les molécules d'eau sont modélisées par des ronds

La structure de la palygorskite, résolue pour la première fois en 1940 par Bradley[207] par diffraction des rayons X sur poudre, fut affinée par la suite par un grand nombre d'auteurs[208,209,210,211,212,188,213,214]. Il existe deux phases de symétries différentes, l'une de symétrie monoclinique (C2/m) et l'autre de symétrie orthorhombique (P21/a). Chisholm[209,210] a montré lors d'une étude comparative de 13 échantillons de palygorskite, que les deux phases étaient présentes simultanément dans la plupart des cas, en proportions variables. La palygorskite mexicaine utilisée dans l'obtention du Bleu Maya est effectivement constituée d'un mélange de phases. Les difficultés rencontrées dans la modélisation de la structure du pigment archéologique viennent en partie de la complexité de la matrice argileuse, et l'obligation d'affiner simultanément deux structures très proches et de travailler avec des données de diffraction de poudre présentant un fort recouvrement de raies.

La structure de la sépiolite a été résolue en 1956 par Brauner et Preisinger[215] par diffraction des rayons X sur poudre, et confirmée par la suite[216,217,218]. La symétrie est orthorhombique (groupe d'espace Pncn). Un affinement avec contrainte de maille a été réalisé sur la sépiolite et la palygorskite utilisés dans ce travail. Les résultats de l'affinement sont présentés sur la Figure 147 et dans le Tableau 50.

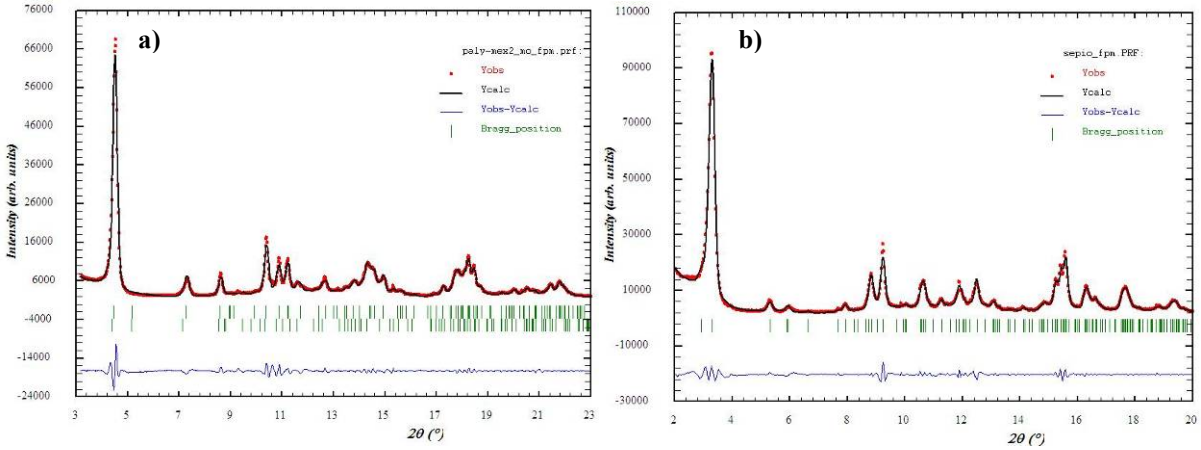


Figure 147 - Affinement avec contrainte de maille (rouge : points expérimentaux ; noir : diagramme calculé ; bleu : différence entre diagrammes observé et calculé) - a) Palygorskite ((λ=0,79Å) - b) Sépiolite (λ=0,69Å)

Tableau 50 - Affinement avec contrainte de maille pour la palygorskite et la sépiolite (T=25°C)

	Palygorskite		Sépiolite
	Monoclinique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	C2/m	Pbmn	Pncn
a (Å)	13,076(2)	12,868(2)	13,3857(1)
b (Å)	17,666(3)	17,762(3)	26,9988(4)
c (Å)	5,303(1)	5,2406(8)	5,2645(1)
α (°)	90	90	90
β (°)	105,596(10)	90	90
γ (°)	90	90	90
Volume ($Å^3$)	1180,0(4)	1197,8(3)	1903,2(5)
Rp (%)	8,52		8,65
Rwp (%)	10,1		10,1
Re (%)	2,64		2,44
Chi2	14,77		17,30

b. Evolution de la structure des argiles avec la température

Les courbes ATG et DSC enregistrées pour la palygorskite provenant de Ticul et la sépiolite de Tolsa sont présentées Figure 148. A température ambiante, la palygorskite et la sépiolite contiennent trois types de molécules d'eau : des molécules faiblement liées (eau physisorbée), recouvrant la surface de chaque fibre (perte aux alentours de 90-100°C) ; des molécules d'eau contenues dans les canaux (eau zéolithique, perte vers 120-130°C) ; des molécules plus fortement liées complétant la coordination des cations (Mg ou Al) en bordure des couches octaédriques (départ au-delà de 200°C dans le cas de la palygorskite et de 300°C pour la sépiolite).

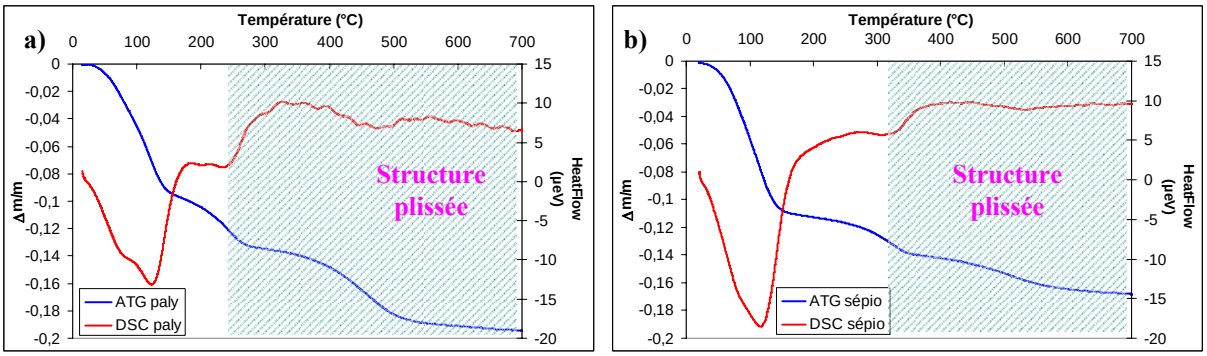


Figure 148 - Courbes ATG et DSC pour la palygorskite mexicaine (a) et la sépiolite de Tolsa (b)

La palygorskite présente une perte de masse de 9,4% entre 25 et 150°C, en rapport avec le départ de l'eau de surface (pic endothermique à 90°C) et de l'eau zéolithique (pic endothermique à 128°C). Ce domaine en température pour le départ de l'eau zéolithique correspond à celui déterminé par Hayashi et al.[219] (90-200°C), par Artioli et al.[211,212] (25-190°C) et par Guistetto et al.[196] (25-152°C). Post et al.[214] ont suivi in situ l'évolution du diagramme de diffraction d'une palygorskite monophasée (monoclinique) en fonction de la température (Figure 149a). Le départ de l'eau zéolithique s'accompagne d'une diminution continue du volume de la maille de 70°C à 150°C, reflétant une décroissance du paramètre a.

Le départ de l'eau de structure se fait en deux étapes. La moitié des molécules est perdue entre 200 et 300°C (~4%), ce qui coïncide avec un changement de structure à 250°C[218]. On assiste à une déformation de l'empilement des feuillets selon a et un ré-arrangement en une « structure plissée » (Figure 150), avec une diminution globale du volume de la maille (Figure 149a). La deuxième partie de l'eau de structure (5,6%) part entre 300 et 550°C, ce qui se traduit par un pic endothermique vers 470°C relativement large sur la courbe de DSC. Le volume de la maille continue à diminuer sur cet intervalle en température (contraction du paramètre a principalement, Figure 149a)[214]. Les deux intervalles en températures correspondant au départ de l'eau de structure trouvés dans le cas présent par ATG/DSC sont cohérents avec les valeurs données dans la littérature[219,211,212,220].

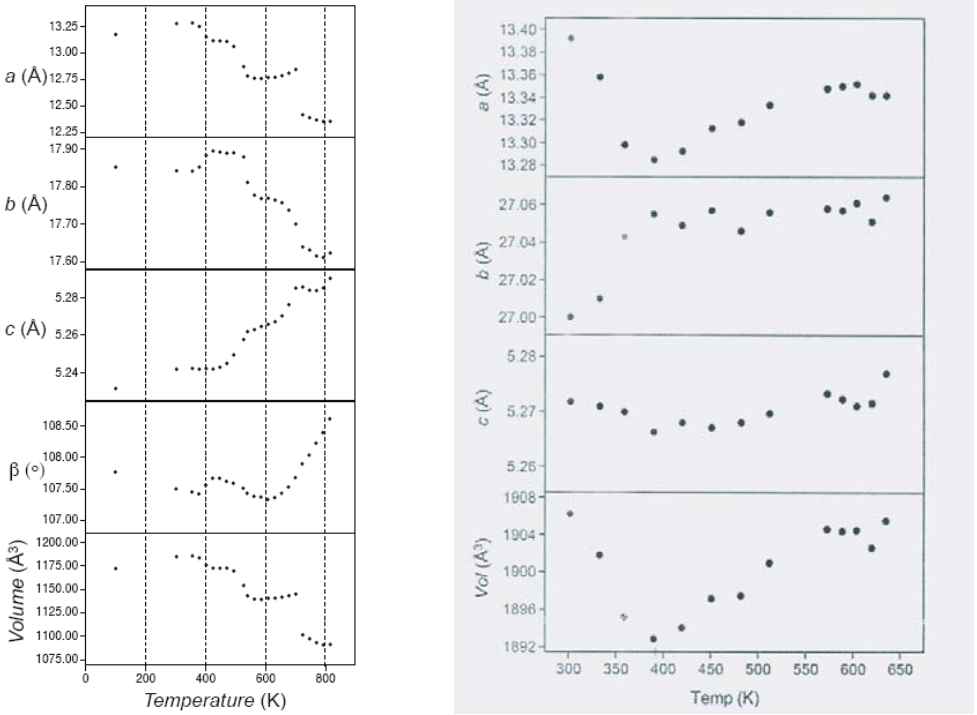


Figure 149 – a) Evolution des paramètres de maille et du volume en fonction de la température a) Palygorskite monophasée de Corée (d'après Post et al.[214]) – b) Sépiolite provenant du Mexique (d'après Post et al. [218])

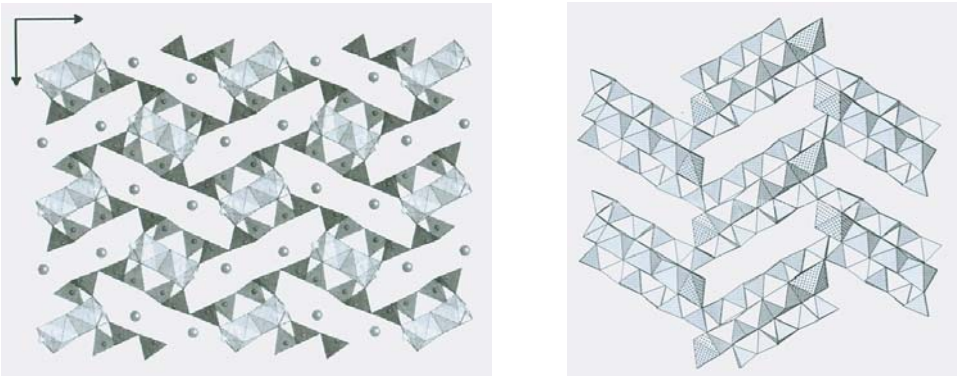


Figure 150 - Structures plissées d'après Post et al.[214,218] (Vues selon c) - a) Palygorskite (T=890°C) - b) Sépiolite (T=470°C)

La sépiolite possède un comportement similaire à celui de la palygorskite. Une perte de masse (11%) entre 25°C et 150°C correspond au départ de l'eau de surface et de l'eau zéolithique (pics endothermiques à 90°C et 120°C). Post et al.[218] notent une diminution du volume de la maille (diminution de a et c) jusqu'à 100°C, puis une dilatation positive du volume de la maille jusqu'à 300°C (Figure 149b). Le départ de la moitié des molécules d'eau de structure (3%) se déroule entre 300 et 360°C (pic endothermique à 330°C), et s'accompagne, comme dans le cas de la palygorskite, d'une transition de phase[216,218,221]. La perte de la moitié des molécules d'eau structurales entraîne un plissement de la structure (Figure 150), occasionnant une réduction de taille des canaux et un abaissement de symétrie (orthorhombique vers monoclinique)[216,218]. La troisième perte de masse visible sur la courbe ATG de la sépiolite (2,8%) correspond au départ de la seconde moitié de l'eau de structure, entre 360 et 600°C. L'évènement thermique associé (pic endothermique) n'est que très faiblement marqué, et témoigne d'un processus s'étendant sur un domaine en température relativement large.

Nous avons enregistré les diagrammes de diffraction de la palygorskite mexicaine à température ambiante, préalablement chauffée à 200°C (après le départ de l'eau zéolithique) et 250°C (après le départ de la moitié des molécules d'eau structurales) et non réhydratée (capillaires scellés à chaud). Un affinement avec contrainte de maille a été réalisé dans chacun des cas. La sépiolite a fait l'objet d'un travail identique pour une température de 250°C (après départ de l'eau zéolithique). Les résultats des affinements sont donnés dans les Tableau 51 et Tableau 52, et comparés à ceux obtenus par Post et al.[214,218]. Bien que la palygorskite mexicaine soit bi-phasée (monoclinique et orthorhombique), seuls les paramètres concernant la phase monoclinique sont reportés et comparés avec la littérature (la phase orthorhombique n'ayant pas fait l'objet de suivi en température à notre connaissance).

Tableau 51 - Affinement avec contrainte de maille de la palygorskite mexicaine préalablement chauffée à 200°C et 250°C

	Palygorskite 200°C			Palygorskite 250°C			
	Ce travail	Post et al.*		Ce travail	Post et al.*	Ce travail	Post et al.**
Groupe d'espace	C2/m	C2/m		C2/m	C2/m	$P2_1/a$	$P2_1/a$
a (Å)	12,976(5)	13,10		12,27(1)	12,87	10,824(8)	10,755(2)
b (Å)	17,900(8)	17,89		17,985(9)	17,86	15,401(9)	15,353(3)
c (Å)	5,367(2)	5,245		5,304(6)	5,255	5,202(2)	5,281(9)
α (°)	90	90		90	90	90	90
β (°)	105,83(3)	107,83		105,4(1)	107,55	96,58(6)	96,17(5)
γ (°)	90	90		90	90	90	90
Volume ($Å^3$)	1199(1)	1172		1128(2)	1150	861,4(9)	867(1)
Rp (%)	12,1	-		15,8	-	15,8	-
Rwp (%)	15,1	-		16,9	-	16,9	0,015
Re (%)	7,66	-		10,0	-	10,0	-
Chi2	3,87	-		2,83	-	2,83	2

* Valeurs déterminées graphiquement
** Diagramme enregistré à 890°C

Tableau 52 - Affinement avec contrainte de maille de la sépiolite préalablement chauffée à 250°C

	Sépiolite 250°C	
	Ce travail	Post et al.*
Groupe d'espace	Pncn	Pncn
a (Å)	13,284(3)	13,334
b (Å)	27,071(6)	27,056
c (Å)	5,264(1)	5,259
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Volume ($Å^3$)	1892,8(7)	1901
Rp (%)	9,86	-
Rwp (%)	10,9	-
Re (%)	2,88	-
Chi2	14,31	-

* Valeurs déterminées graphiquement

Contrairement à la palygorskite étudiée par Post et al.[214], le volume de la maille de la palygorskite mexicaine (phase monoclinique C2/m) ne diminue pas entre 25°C et 200°C. On note bien une diminution du paramètre a, contrebalancée cependant par une nette augmentation de b. Entre 200°C et 250°C, le volume de la phase monoclinique (C2/m) connait une évolution parallèle à celle mentionnée par Post et al.[214] et diminue sur cette gamme en température. A 250°C, une nouvelle phase est présente, et correspond à la phase

« plissée » mentionnée par divers auteurs (groupe d'espace $P2_1/a$). Ces résultats sont en accord avec les données ATG et le départ de la première moitié de l'eau de structure entre 200 et 300°C. Les quelques différences constatées avec les données publiées par Post et al.[214] peuvent être attribuées au fait que dans notre cas, la palygorskite est bi-phasée dès le départ, mais également que les diagrammes de diffraction ont été enregistrés à température ambiante après la phase de déshydratation.

Les valeurs trouvées dans le cas de la sépiolite sont très proches de celles de la littérature. A 250°C, le départ de la première partie de l'eau de structure n'a pas encore eu lieu, et la phase plissée n'est pas encore apparue.

c. Evolution de la structure des argiles avec la température en présence d'indigo

i. *Formation du pigment après départ de l'eau zéolithique*

Suivi de la formation du complexe indigo@palygorskite in situ par DRX

Dans cette partie, une concentration de 10% mass. d'indigo a été volontairement choisie afin de pouvoir visualiser de façon nette l'effet de la présence de la molécule organique. La formation du complexe indigo@palygorskite a fait l'objet d'un suivi in situ de 25 à 200°C par diffraction des rayons X sur la ligne de lumière BM25a à l'ESRF (Figure 151). Lors de la montée en température, on observe la disparition progressive des pics de diffraction de l'indigo, dès une température de 80°C. Le diagramme de la palygorskite ne semble pas subir de modifications importantes et reste globalement inchangé après chauffage et retour à température ambiante.

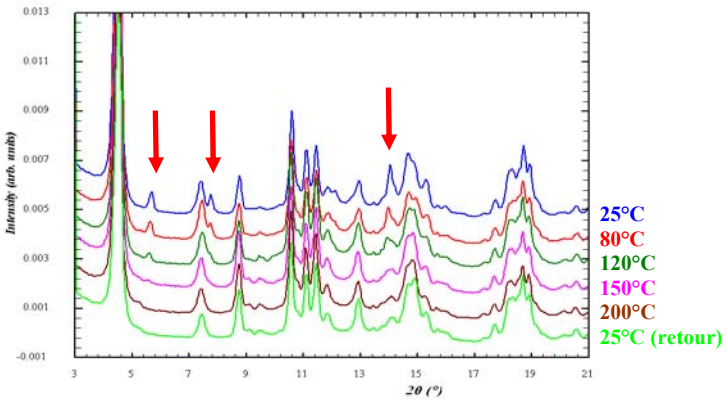


Figure 151 - Evolution in situ du diagramme de diffraction d'un mélange indigo/palygorskite (10% mass.) – Flèches rouges : pics de diffraction caractéristiques de l'indigo

Déshydratation et réhydratation des argiles en présence d'indigo

Nous avons suivi les pertes de masses par ATG lors du chauffage d'un mélange indigo/palygorskite et indigo/sépiolite, de la température ambiante jusqu'à respectivement 200°C et 250°C (Figure 152 a) et b)). Cette évolution in situ a été comparée avec les pertes de masse des argiles seules, ainsi que celles de complexes de même concentration formés ex situ (PALY-5 et SEPIO-7) à des températures similaires.

Durant le chauffage (sous air) des mélanges argile/indigo, le départ de l'eau zéolithique est quasiment identique à celui constaté pour les argiles. Concernant le mélange palygorskite/indigo (respectivement sépiolite/indigo), on note une perte de masse à 150°C de 8% (resp. 10,3%), contre 9,6% pour la palygorskite seule (resp. 11%).

La comparaison avec des complexes formés ex situ à des températures équivalentes permet de vérifier l'effet de la réhydratation. Le complexe PALY-5 présente une perte de masse à 150°C de 5,1%, et de 3% pour le complexe SEPIO-7. Cela signifie qu'environ la moitié de l'eau initialement présente dans la palygorskite est revenue après formation du complexe indigo@palygorskite. Dans le cas du complexe indigo@sépiolite, seulement le tiers semble revenu. Les courbes de DSC données Figure 152 c) et d) illustrent bien la présence d'eau de surface et d'eau zéolithique dans le complexe indigo@palygorskite, contrairement au complexe indigo@sépiolite (absence de l'eau zéolithique).

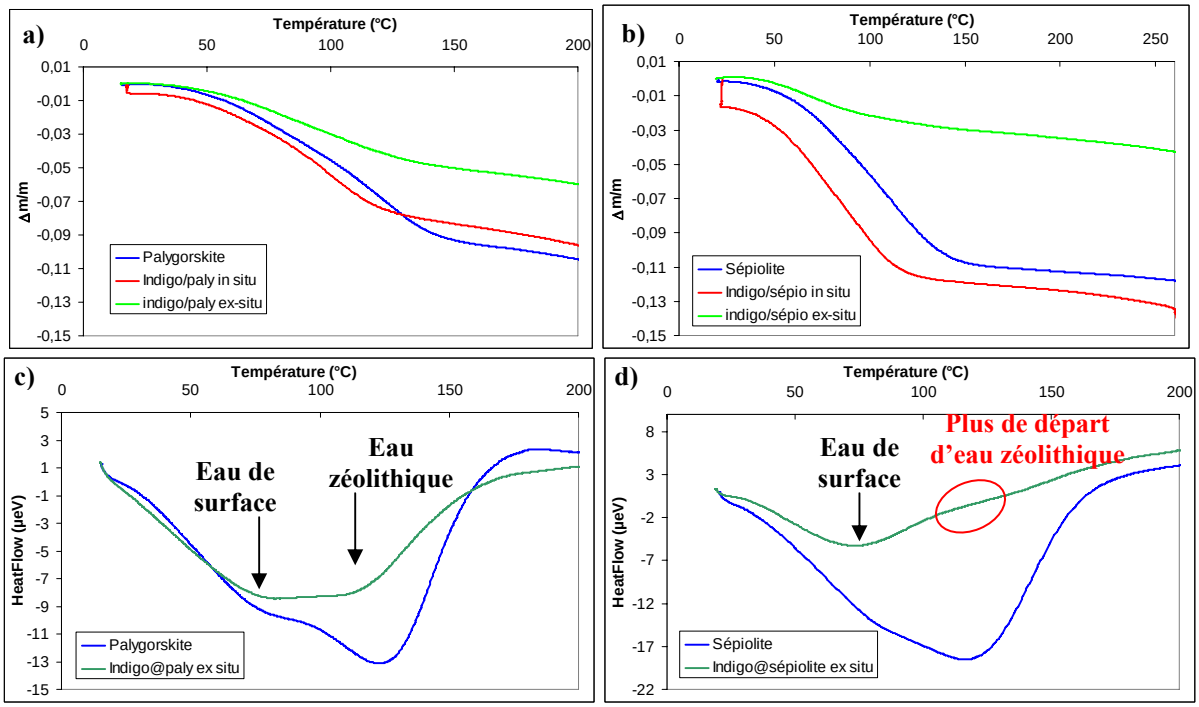


Figure 152 – ATG et DSC réalisées sur les mélanges argiles/indigo 10%mass. et sur des complexes formés ex situ - a) et c) Palygorskite/indigo - b) et d) Sépiolite/indigo

La réhydratation a également été étudiée par spectroscopie proche-IR (Figure 153). Les deux mélanges non chauffés présentent une bande d'absorption entre 1400 et 1500 nm, attribuée aux vibrations des liaisons OH des molécules d'eau (voir chapitre 2). La largeur de la bande laisse supposer une bande centrée à 1410 nm (eau faiblement liée) et une seconde à 1450 nm (eau de structure)[130]. Après chauffage à 230°C et possibilité de réhydratation, ces bandes restent présentes pour le complexe indigo@palygorskite, contrairement au complexe indigo@sépiolite. Ce résultat confirme les résultats d'ATG et de DSC, qui montrent également une réhydratation plus importante pour les complexes indigo@palygorskite.

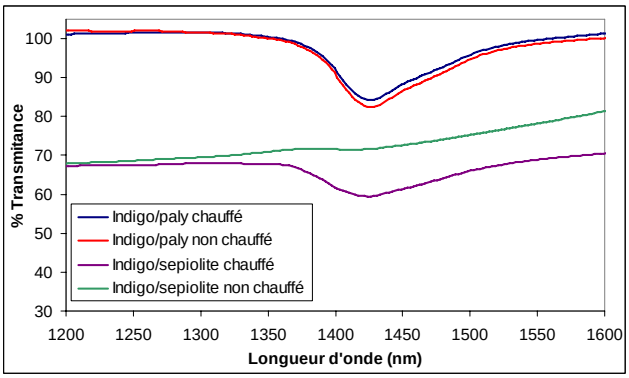


Figure 153 - Spectroscopie NIR réalisée sur des mélanges indigo/palygorskite et indigo/sépiolite avant et après chauffage

Evolution des paramètres de maille et du volume des argiles

Les résultats des affinements avec contrainte de maille des diagrammes de diffraction des complexes indigo@palygorskite et indigo@sépiolite chauffés à 200°C et 250°C sont présentés dans le Tableau 53. On ne remarque pas d'effet important lié à la réhydratation, ni sur les paramètres de maille, ni sur le volume.

La présence d'indigo affecte les paramètres de maille de la sépiolite, avec une diminution de a et une augmentation de b (Tableau 50, Tableau 52), ce qui contribue à une diminution du volume de la maille entre l'argile hydratée et le complexe indigo@sépiolite.

Concernant la formation du complexe indigo@palygorskite, on note une nette augmentation du volume de la maille de la phase monoclinique (C2/m) par rapport à l'argile seule hydratée ou chauffée à 200°C (Tableau 50, Tableau 51, Tableau 53). Cette augmentation de volume est lié à une dilatation positive du paramètre a, et dans une moindre mesure celle de b. Le paramètre c (axe des grands canaux), est beaucoup moins affecté.

Tableau 53 - Affinement avec contrainte de maille des complexes réhydratés et non réhydratés

	Palygorskite/indigo 200°C			Sépiolite/indigo 250°C	
	Non réhydraté	Réhydraté		Non réhydraté	Réhydraté
Groupe d'espace	C2/m	C2/m		Pncn	Pncn
a (Å)	13,188(3)	13,198(3)		13,301(4)	13,256(4)
b (Å)	17,949(5)	17,958(5)		27,099(7)	27,087(8)
c (Å)	5,362(1)	5,362(2)		5,262(1)	5,262(2)
α (°)	90	90		90	90
β (°)	105,49(1)	105,52(2)		90	90
γ (°)	90	90		90	90
Volume ($Å^3$)	1223,1(5)	1224,5(5)		1896,7(8)	1889,2(9)
Rp (%)	9,57	11,6		9,70	10,3
Rwp (%)	11,4	13,6		11,4	11,5
Re (%)	5,44	4,91		2,71	2,67
Chi2	4,407	7,645		17,57	18,41

ii. *Formation du pigment après départ de l'eau de structure*

Seuls les échantillons à base de palygorskite ont été étudiés dans cette partie. Pour la sépiolite, le départ de la première partie de l'eau de structure s'effectue au-delà de 330°C

(Figure 148), température à laquelle l'intégrité de la molécule d'indigo n'est plus totalement assurée.

La phase plissée (groupe d'espace $P2_1/a$) de la palygorskite seule se forme à partir de 250°C (Tableau 51). Nous avons suivi l'évolution de la structure lors de la formation de deux complexes de concentrations en indigo différentes (2% mass. et 10% mass.) à cette température. Le suivi des pertes de masse par ATG du mélange initial nous montre qu'une quantité d'eau similaire à celle de la palygorskite seule est perdue durant la phase de chauffage jusqu'à 250°C (Figure 154a).

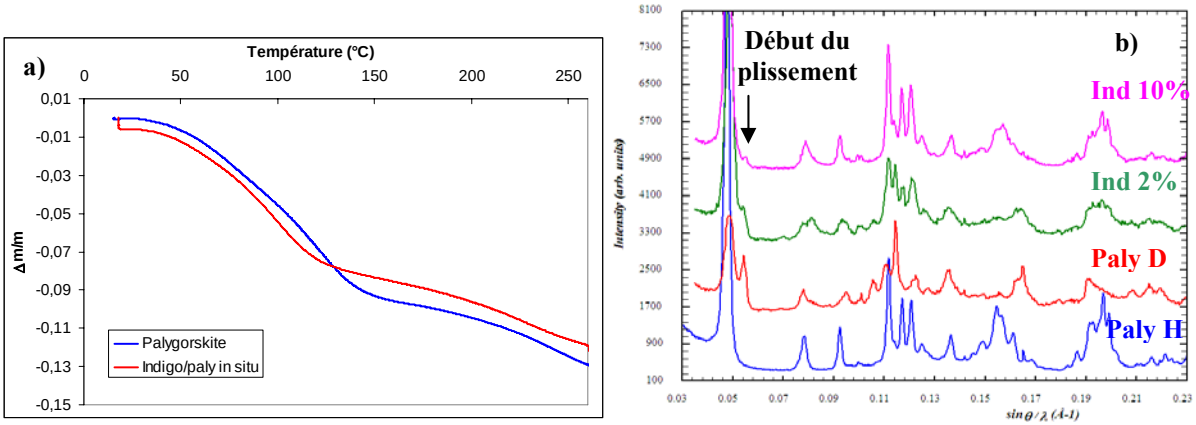


Figure 154 - a) ATG réalisé sur un mélange indigo/palygorskite - b) Diagrammes de diffraction après chauffage à 250°C (Paly H : palygorskite hydratée (25°C) ; Paly D : palygorskite déshydratée à 250°C ; Ind 2% : complexe à 2% d'indigo formé à 250°C ; Ind 10% : complexe à 10% d'indigo formé à 250°C)

Les diagrammes de diffraction de la palygorskite hydratée (mesurée à 25°C), de la palygorskite déshydratée à 250°C, et des complexes 2% et 10% en indigo formés à 250°C (non réhydratés) sont présentés Figure 154b. Les résultats des affinements avec contrainte de maille pour les deux complexes indigo@palygorskite se trouvent dans le Tableau 54.

Pour une faible concentration en indigo (2%mass.), on obtient un mélange de phase après chauffage à 250°C, avec la présence de la phase plissée (groupe d'espace $P2_1/a$). La réhydratation de l'échantillon n'entraîne pas de changements majeurs, ce qui signifie que le départ de l'eau de structure et l'apparition de la phase plissée sont irréversibles. Pour un complexe plus fortement concentré (10%), seule la phase monoclinique de la palygorskite est présente, malgré l'apparition d'un pic à 0,055 $Å^{-1}$ annonçant le début du plissement. Avec une concentration en indigo suffisante, la transition de phase vers la structure plissée est donc retardée.

Tableau 54 - Affinement avec contrainte de maille des complexes indigo@palygorskite obtenus à 250°C, avant et après réhydratation

	Palygorskite/indigo 2%					Palygorskite/indigo 10%	
	Non réhydraté		Réhydraté			Non réhydraté	Réhydraté
Groupe d'espace	C2/m	$P2_1/a$	C2/m	$P2_1/a$		C2/m	C2 /m
a (Å)	12,41(1)	10,864(8)	12,44(2)	10,90(1)		13,119(7)	13,156(6)
b (Å)	17,91(2)	15,35(1)	18,04(2)	15,35(2)		17,94(1)	17,90(1)
c (Å)	5,355(5)	5,23(4)	5,359(6)	5,252(4)		5,385(3)	5,375(2)
α (°)	90	90	90	90		90	90
β (°)	105,62(6)	96,07(9)	105,50(7)	95,65(9)		105,59(3)	105,53(3)
γ (°)	90	90	90	90		90	90
Volume ($Å^3$)	1146(2)	867(1)	1159(2)	874(1)		1220(1)	1219(1)
Rp (%)	13,4		12,5			12,9	13,2
Rwp (%)	15,1		14,6			14,8	13,8
Re (%)	7,88		7,86			6,72	4,34
Chi2	3,69		3,46			4,88	10,14

3. Conclusion

Durant la phase de chauffage nécessaire à la formation des complexes indigo@palygorskite et indigo@sépiolite, l'eau présente dans les argiles (eau de surface, eau zéolithique, et même eau de structure pour une température suffisamment élevée) est relâchée. Après retour à l'ambiante, le processus de réhydratation est différent pour les deux systèmes.

- Complexe indigo@sépiolite : seules les molécules d'eau de surface réintègre l'argile (Figure 152). L'eau zéolithique semble donc avoir été remplacée par des molécules d'indigo. L'insertion de ces molécules dans les canaux de la sépiolite s'accompagne d'une évolution du signal de réflectance de l'indigo au cours du temps (Figure 144). L'évolution des paramètres de maille vont dans le sens d'une « adaptation » de la dimension des canaux à la molécule d'indigo (diminution de a et augmentation de b, Figure 155).

- Complexe indigo@palygorskite : on assiste au retour de l'eau de surface et d'une partie de l'eau zéolithique (Figure 152). L'indigo n'a donc pas remplacé l'eau zéolithique en totalité, ce qui induit que la molécule ne se trouve pas à l'intérieur des canaux de la palygorskite. Le suivi par réflectance de la signature optique de l'indigo ne montre pas d'évolution particulière en fonction de la durée de chauffage (Figure 144). L'évolution du paramètre de maille a de la phase monoclinique de l'argile (Figure 155), ainsi que le retard constaté pour l'apparition de la phase plissée (Figure 154), reflètent une influence de l'indigo sur l'organisation à longue distance de la palygorskite. Un positionnement en surface ou dans les sillons de surface ne pourrait pas avoir un tel effet sur la structure de l'argile, ce qui signifie que l'indigo est préférentiellement situé à l'entrée des canaux.

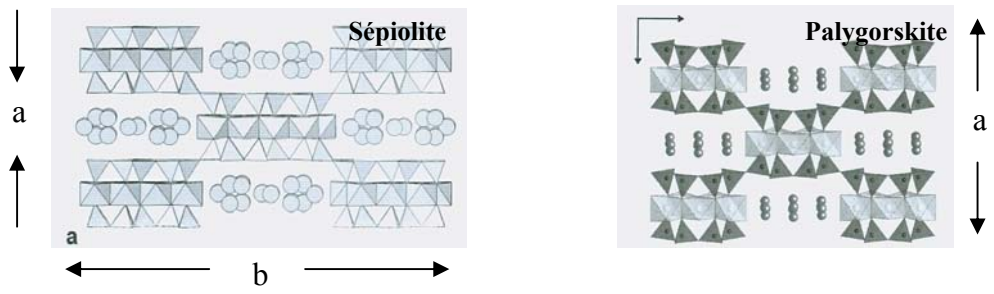


Figure 155 - Evolution de la structure des argiles en présence d'indigo

La modélisation cinétique réalisée sur le système indigo@sépiolite met en évidence un phénomène particulier (absorption progressive à 800nm et 450nm). La formation de cette « espèce C » au cours du processus de chauffage présente des similitudes avec ce qui a été observé suite à l'insertion d'indigo dans une zéolithe MFI-Al (chapitre 2, Figure 78). Le point commun entre ces deux matrices inorganiques est en relation avec la présence et le remplacement des molécules d'eau zéolithiques par l'indigo (voir courbes ATG Figure 76 et Figure 152). Sachant que l'eau zéolithique ne reste pas dans les canaux durant la formation des complexes (voir ATG « in-situ » Figure 152), on ne peut avoir établissement d'un complexe eau-indigo. Ce phénomène n'existe pas dans le cas de la silicalite (pas de molécules d'eau à remplacer) ou de la palygorskite (pas de pénétration de la molécule d'indigo dans les canaux et de substitution avec l'eau).

III. Indigo vs. déhydroindigo

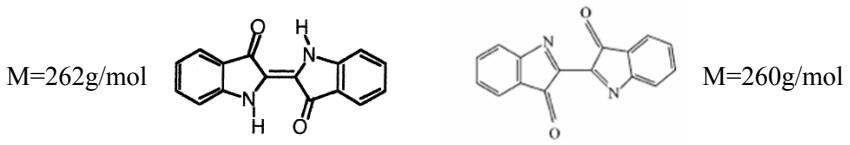
Plusieurs auteurs ont récemment montré la présence de déhydroindigo dans des échantillons archéologiques de Bleu Maya ou des reproductions modernes obtenues à partir de palygorskite[200,203]. Cette partie est basée sur la recherche de la molécule de déhydroindigo dans des complexes indigo@palygorskite, en particulier par spectrométrie de masse. Les résultats seront confrontés à ceux obtenus sur des complexes formés directement à partir de molécules de déhydroindigo.

1. Recherche du déhydroindigo par MALDI/MS

Les analyses par spectrométrie de masse (MALDI/MS : Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation / Mass Spectrometry) ont été réalisées par G. Spoto et son équipe à l'université de Catagne (Sicile), afin de déterminer le poids moléculaire (et donc la nature) de l'espèce organique présente dans les complexes indigo@palygorskite.

a. Caractérisation de l'indigo et du déhydroindigo

Des échantillons d'indigo et de déhydroindigo ont dans un premier temps été analysés par MALDI/MS afin de déterminer si la différence de deux hydrogènes entre les deux molécules était visible. Les formules de l'indigo et du déhydroindigo, ainsi que les masses molaires correspondantes sont rappelées Figure 156.



Indigo Déhydroindigo

Figure 156 - Molécules d'indigo et de déhydroindigo

Les résultats obtenus dans la région entre 257 et 268 Da pour les deux molécules sont présentés Figure 157. Concernant l'indigo (Figure 157a), le signal à m/z = 263 Da correspond à la forme protonée de la molécule d'indigo $[MH]^+$. Le pic à 262 Da est attribué à une espèce cationique (en relation avec la matrice utilisée) et le pic à 264 Da résulte de la distribution isotopique des atomes présents dans la molécule d'indigo.

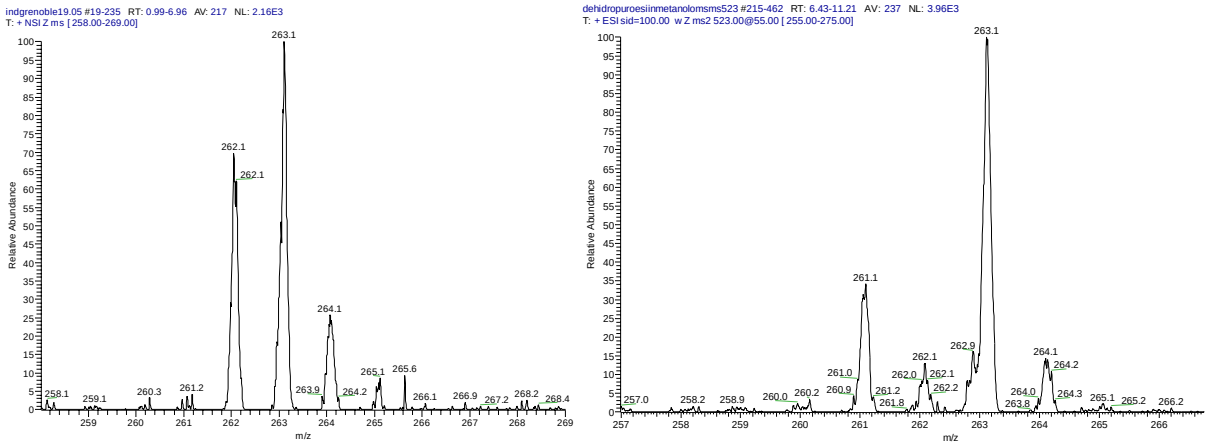


Figure 157 - Spectres MALDI/MS pour a) la molécule d'indigo - b) la molécule de déhydroindigo

La forme protonée du déhydroindigo est visible sur la Figure 157b à 261 Da. On remarque également la présence, dans cet échantillon d'un pic à 263 Da, attribué à l'indigo. Il est difficile de dire si cet indigo est un résidu de synthèse, ou si le déhydroindigo a subi un processus de réduction durant l'analyse.

b. <u>Caractérisation du complexe indigo@palygorskite</u>

Le signal MALDI/MS obtenu à partir de l'échantillon PALY-3 (2% mass.) dans la région 257-268 Da a été tracé Figure 158. Le spectre est très similaire à celui obtenu pour l'indigo (Figure 157a). On retrouve bien le pic à 263 Da attribué à la forme protonée de l'indigo, ainsi que ceux à 262 et 264 Da. Aucun signal à 261 Da pouvant correspondre à la molécule de déhydroindigo n'a été mesuré.

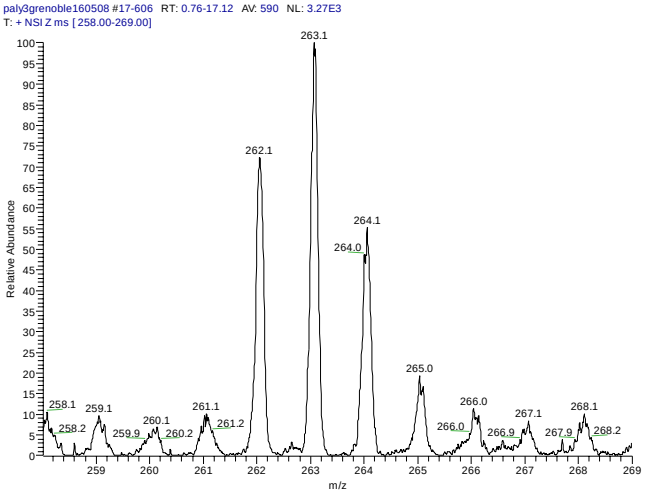


Figure 158 - Spectre MALDI/MS obtenu à partir de l'échantillon PALY-3 (2%mass.)

2. Caractérisation spectroscopique de complexes formés à partir d'indigo et de déhydroindigo

Nous souhaitons, dans cette partie, déterminer les signatures spectroscopiques (IR et réflectance diffuse) propres à chacun des complexes indigo@palygorskite et déhydroindigo@palygorskite.

a. Spectroscopie IR

Les spectres IR des complexes résultent d'une combinaison des signaux provenant à la fois de l'argile et de la molécule organique. Les bandes correspondant à la molécule organique sont visibles entre 1200 et 1800 cm^{-1}, région dans laquelle la contribution de la palygorskite est minimale (Figure 159). On remarque que la vibration d'élongation de la liaison C=O est légèrement déplacée vers les plus faibles nombres d'onde (de 1626 à 1620 cm^{-1}) lorsque l'on passe de l'indigo pur au complexe indigo@palygorskite. On note également la disparition de la bande à 1389 cm^{-1} attribuée dans l'indigo aux vibrations de déformation de N-H. Une variation en intensité des bandes de vibration des liaisons C-C des cycles benzéniques (1585, 1488, 1462, 1320 cm^{-1}) est également visible. Ces observations sont en accord avec celles de Leona et al[201].

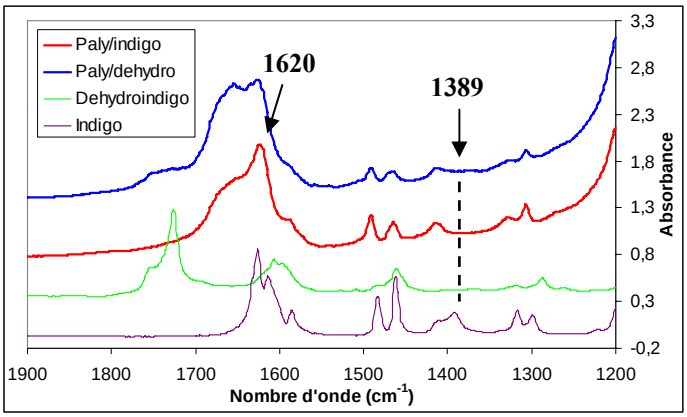


Figure 159 - Spectres IR de complexes indigo@palygorskite (PALY-3) et déhydroindigo@palygorskite (PALY-10)

Les spectres des complexes formés à partir d'indigo et de déhydroindigo sont très similaires entre eux (Figure 159). Les principales différences se manifestent par une intensité différente de la bande à 1650 cm^{-1}, et un épaulement supplémentaire à 1735 cm^{-1}, ce qui correspond aux vibrations des liaisons C=O du déhydroindigo.

b. Spectroscopie optique

Nous avons comparé le signal de réflectance entre des complexes obtenus avec l'indigo (PALY-4) et le déhydroindigo (PALY-10) (Figure 160). Les complexes formés à partir de déhydroindigo se différencient de ceux à base d'indigo par la présence d'une bande d'absorption supplémentaire dans la région entre 400 et 500nm, ainsi que par une modification spectrale à 245nm. La principale bande responsable de la couleur dans le visible est toujours présente (660nm avec la palygorskite et 640nm avec la sépiolite). Les complexes sont de couleur bleue dans tous les cas.

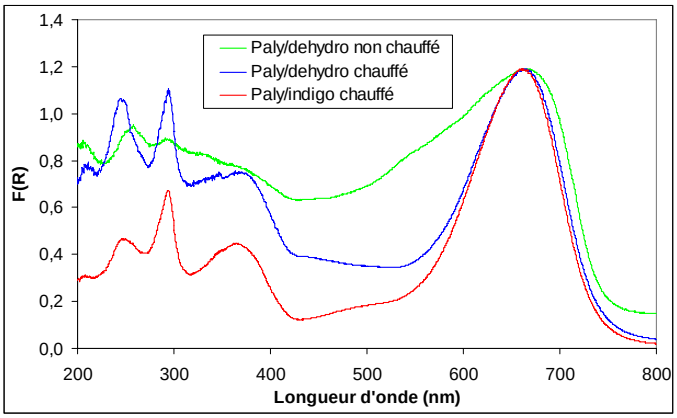


Figure 160 - Courbes de réflectance de complexes indigo@palygorskite et déhydroindigo@palygorskite (normalisation à 660nm)

3. Conclusion

Nous n'avons pas trouvé trace de déhydroindigo dans les complexes indigo@palygorskite analysés par MALDI/MS. Cela signifie que, soit le déhydroindigo ne se forme pas durant l'obtention du complexe à base d'indigo, soit la technique employée n'est pas pertinente pour détecter cette molécule, peut-être en très faible quantité.

Des différences dans les signatures spectroscopiques ont en revanche été identifiées entre les complexes obtenus à partir d'indigo et de déhydroindigo. La présence de déhydroindigo dans les complexes est ainsi caractérisée par une bande de vibration à 1736 cm^{-1} correspondant aux liaisons C=O de la molécule, et par une bande d'absorption à ~440nm. Ces résultats sont en accord avec les données publiées sur cette molécule[109] et présentés dans la partie B.I.2 de ce chapitre.

Il est important de remarquer enfin les fortes similitudes entre les spectres IR et de réflectance enregistrés sur les complexes à base d'indigo et de déhydroindigo. Le déhydroindigo utilisé dans la synthèse des complexes paraît relativement pur après analyse Raman, IR et par DRX (voir partie B.I.2). Les bandes de vibration ou d'absorption caractéristiques de l'indigo n'apparaissent que lors de la mise en contact et de la dilution de la molécule dans une matrice liquide (chloroforme, DMF) ou solide (palygorskite). Il semble

donc que le déhydroindigo se re-transforme en indigo facilement, ce qui rend sa présence dans les échantillons de Bleu Maya très improbable.

IV. Stabilité du pigment indigo@palygorskite

Seuls les complexes indigo@palygorskite ont fait l'objet d'une étude de stabilité, dont les principaux résultats sont présentés dans les paragraphes suivants. Nous pouvons cependant préciser que les complexes indigo@sépiolite ne se différencient pas particulièrement de ceux à base de palygorskite d'un point de vue de la stabilité thermique ou sous irradiation. Sanchez del Rio et al.[185] ont réalisé une étude approfondie sur la stabilité chimique des deux types de systèmes. Ils ont notamment montré que les complexes à base de sépiolite étaient plus sensibles aux attaques chimiques, du fait principalement de la destruction plus rapide de la structure argileuse.

1. Stabilité chimique et sous irradiation

Bien que l'argile seule ne fluoresce pas dans le domaine du visible, les complexes indigo@palygorskite présentent une large bande de fluorescence qui s'étend sur une partie du visible et se prolonge dans l'UV. Ce phénomène a déjà été relevé dans le cas des échantillons archéologiques. La bande de fluorescence caractéristique de l'indigo est cependant visible aux alentours de 740nm.

Nous avons étudié, dans le cas du complexe PALY-5 (10%mass.), l'évolution de cette bande de fluorescence en milieu acide nitrique concentré. Une concentration en indigo élevée a été volontairement choisie afin d'avoir un signal suffisant. Le complexe a ainsi été plongé en milieu HNO_3 pendant 2 heures et 25 heures. Le complexe ne semble pas particulièrement affecté par son passage en milieu acide nitrique, l'intensité de la bande de fluorescence attribuée à l'indigo étant relativement constante (Figure 161a).

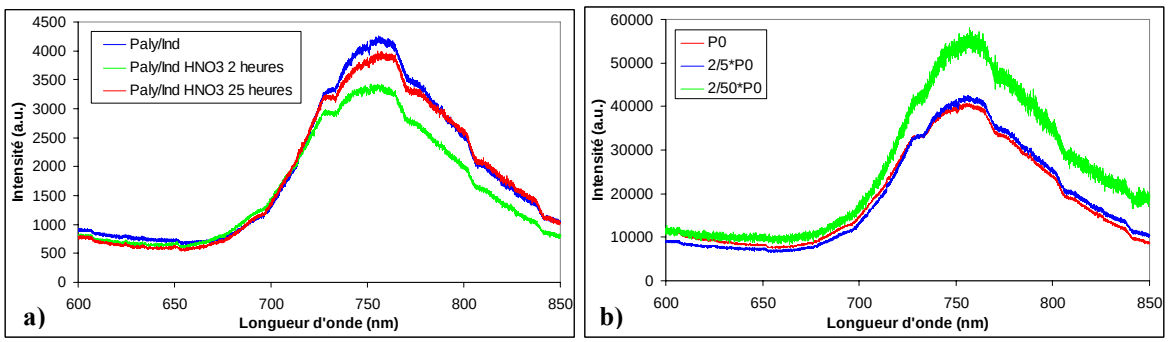


Figure 161 – Evolution de la fluorescence du complexe PALY-5 (10% mass.) a) en fonction de la durée d'attaque en milieu HNO_3 - b) en fonction de la puissance du laser (λex=512nm, P_0=1mW, les spectres ont été normalisés par rapport à la puissance incidente)

Ce même complexe indigo@palygorskite 10% mass. a été soumis à différents degrés d'irradiation en faisant varier la puissance nominale du laser incident lors de la mesure de fluorescence (Figure 161b). L'intensité de la bande de fluorescence à 740nm n'est que très peu affectée par le changement de puissance. Ces deux tests démontrent toute la capacité « d'absorption » de la palygorskite qui stabilise des concentrations en indigo bien supérieures

à celles couramment admises pour reproduire correctement la couleur du pigment archéologique.

2. Stabilité thermique

La stabilité thermique des complexes indigo@palygorskite a été vérifiée par ATG et DSC. Les courbes enregistrées pour le complexe PALY-5 (10% mass.) formé ex situ (sous air) sont données Figure 162, l'expérience se déroulant sous atmosphère d'argon. Jusqu'à 300°C, les pertes de masses et les évènements thermiques correspondent aux départs de l'eau zéolithique (< 150°C) et de la première moitié de l'eau de structure (< 300°C). Au delà de 400°C, la destruction de la molécule d'indigo se manifeste par un pic exothermique s'étendant sur un domaine en température assez large.

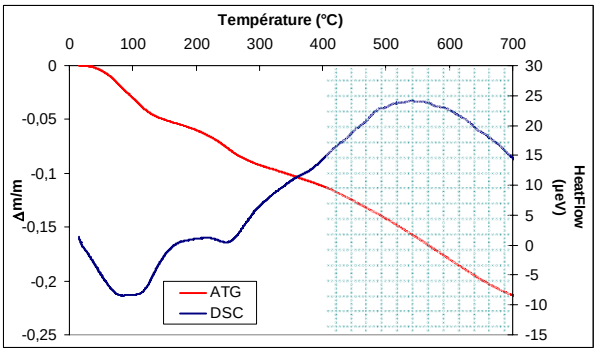


Figure 162 - Courbes ATG et DSC enregistrées pour le complexe PALY-5

Nous avons également testé la résistance d'un complexe obtenu in situ durant l'expérience d'ATG. Deux protocoles ont été utilisés (Figure 163a et b). Un premier cycle de chauffage sous atmosphère d'Ar jusqu'à 250°C permet d'obtenir le complexe. Un deuxième cycle est alors réalisé jusqu'à 800°C, toujours sous atmosphère d'Ar (protocole n°1) ou en présence d'oxygène (protocole n°2).

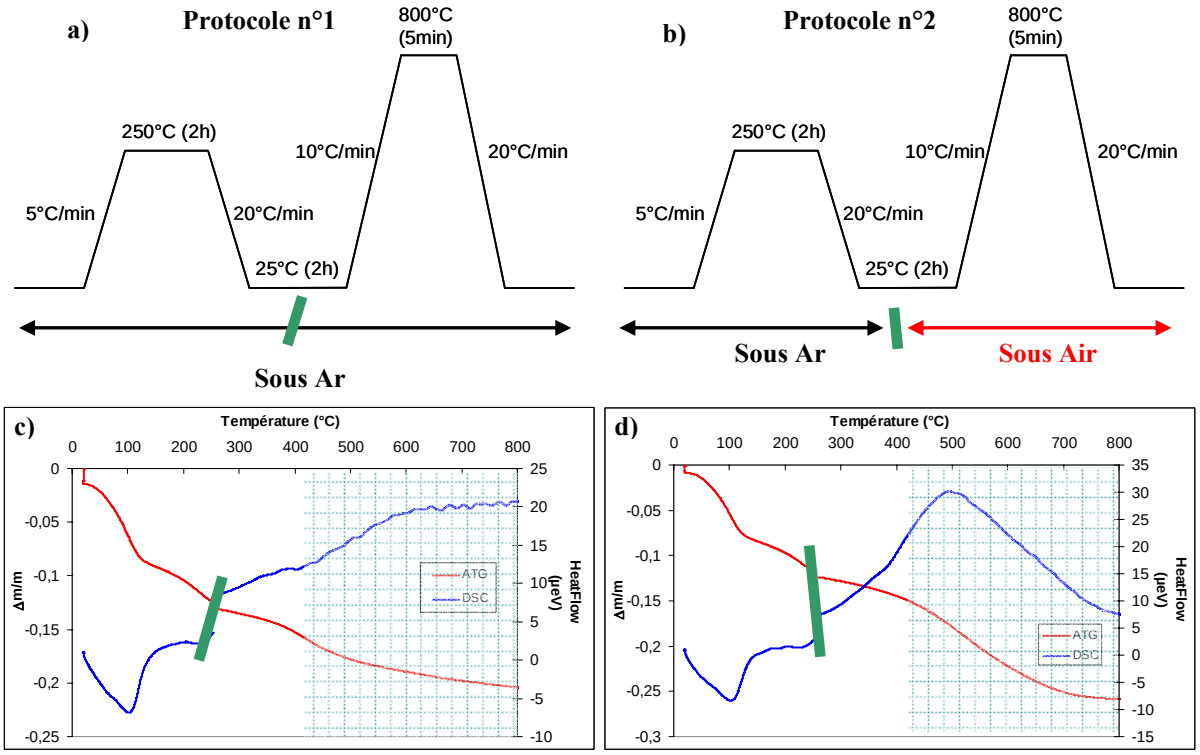


Figure 163 - ATG et DSC "in situ" à partir d'un mélange indigo/palygorskite - a) Protocole n°1 : cycles de chauffage sous Ar - b) Protocole n°2 : cycles de chauffage sous Ar et sous O_2 - c) Courbes ATG et DSC réalisées sous Ar - d) Courbes ATG et DSC réalisées sous Ar et O_2

Les courbes d'ATG et de DSC associées au protocole n°1 (Figure 163c) présentent des caractéristiques semblables à celles de la palygorskite seule, avec les trois départs liés à l'eau zéolithique et de structure. En revanche, le pic exothermique concomitant avec la destruction de l'indigo n'apparaît pas. La perte de masse totale correspond à celle attendue pour l'argile sans indigo. Tout semble indiquer qu'à 800°C, le complexe n'est pas détruit.

L'introduction d'oxygène (protocole n°2, Figure 163b et d) après la formation du complexe joue un rôle important. Lors de la deuxième montée en température, le pic exothermique en rapport avec la destruction de la molécule organique intervient vers 500°C, pour une perte de masse totale avoisinant 25%.

Le complexe indigo@palygorskite se forme sous air ou sous atmosphère neutre (Figure 162, Figure 163). L'introduction d'oxygène en fin de synthèse « fragilise » cependant le complexe hybride, ce qui permettra par la suite une destruction de la molécule vers 500°C. Le rôle joué par l'oxygène laisse supposer une réaction d'oxydation affectant le complexe. Des expérimentations complémentaires seront nécessaires pour vérifier si les complexes formés sous Ar et sous O_2 sont identiques, et déterminer le processus exact impliquant l'oxygène. Si les Mayas étaient allés sur la Lune pour faire leur pigment, ils auraient obtenu un complexe deux fois plus stable !

C. Conclusion du chapitre

Nous avons réalisé des mesures de spectroscopie optique par réflectance diffuse et, pour la première fois, par fluorescence UV-Vis sur des échantillons archéologiques provenant du site de Cacaxtla (Mexique). Le maximum d'absorption enregistré sur les échantillons archéologiques se trouve à 660nm, position correspondant à celle mesurée sur des reproductions modernes du pigment[201,191,193]. Les zones bleues des fragments de fresque présentent un maximum de fluorescence à 750nm (fluorescence attribuée à l'indigo poudre). Ces analyses ont permis de confirmer une pratique des peintres mayas qui consistait à diluer le pigment bleu avec un matériau blanc pour obtenir différentes teintes[192].

Les études thermogravimétriques et calorimétriques, associées à la diffraction des rayons X permettent de proposer une localisation globale de la molécule d'indigo dans les argiles. L'indigo se trouve inséré dans les canaux de la sépiolite, en remplacement de l'eau zéolithique initialement présente. Dans le cas de la palygorskite, la molécule organique se positionne à l'entrée des canaux de l'argile. Nous rejoignons donc l'hypothèse de Hubbard et al.[186], dans laquelle l'indigo se fixe à l'entrée des canaux de la palygorskite.

Il a souvent été reporté que le Bleu Maya pouvait être obtenu à une température inférieure à 100°C, température à laquelle l'eau zéolithique est toujours présente[44,184]. La possibilité de réhydratation de l'argile après formation du complexe signifie que la présence ou l'absence d'eau ne joue pas un grand rôle dans l'obtention du pigment, qui peut donc être obtenu à des températures relativement faibles.

Le suivi de la formation des complexes par réflectance a montré des processus différents entre la palygorskite et la sépiolite. Cependant, aucune transformation en déhydroindigo (en particulier avec la palygorskite) n'a été mise en évidence. La stabilité remarquable du pigment (stabilité chimique, à l'irradiation et thermique), ne peut donc être imputée à une oxydation partielle de la molécule.

[178] Stuart G. E., Stuart G. S. *Los Mayas*. National Geographic Society (1999)
[179] Miller M. E. *The Art of Mesoamerica. From Olmec to Aztec*. Thames and Hudson (1996)
[180] Merwin H. E. « Chemical analysis of pigments ». In *Temple of the warriors at Chichen-Itza, Yucatán*. Eds E. H. Morris, J. Charlot and A.A. Morris. Carnegie Institution of Washington, Washington DC, 355-6, 406 (1931)
[181] Gettens R. J. and Stout J. L. *Painting materials, a short encyclopaedia*. Van nostrand, New York (1942)
[182] Gettens R. J. An unsolved problem in ancient pigments. *American Antiquity*. 7 (4), 557-64 (1962)
[183] Kleber R., Masschelein-Kleiner R., Thissen J. Etude et identification du Bleu Maya. *Studies in Conservation*. 12(2), 41-56 (1967)
[184] Reyes-Valerio C. *De Bonampak al Templo Mayor. El azul maya en Mesoamerica*. Siglo XXI Editores, Mexico D.F., p157 (1993)
[185] Sanchez del Rio M., Martinetto P., Reyes-Valerio C., Dooryhée E., Suarez M. Synthesis and acid resistance of Maya Blue. *Archaeometry*. 48, 115–130 (2006)
[186] Hubbard B., Kuang W., Moser A., Facey G.A., Detellier C. Structural study of Maya Blue: textural, thermal and solid-state multinuclear magnetic resonance characterization of the palygorskite-indigo and sepiolite-indigo adducts. *Clays and Clay minerals*. 51(3), 318-326 (2003)
[187] Fois E., Gamba A., Tilocca A. On the unusual stability of Maya blue paint: molecular dynamics simulations. *Microporous and Mesoporous materials*. 57, 263-272 (2003)
[188] Chiari G., Giustetto R., Ricchiardi G. Crystal structure refinements of palygorskite and Maya Blue from molecular modelling and powder synchrotron diffraction. *European Journal of Mineralogy*. 15 21-33 (2003)
[189] Giustetto R., Levy D., Chiari G. Crystal structure refinement of Maya Blue pigment prepared with deuterated indigo, using neutron powder diffraction. *Eur. J. Mineral*. 18, 629-640 (2006)
[190] Chiari, G. Giustetto, R. Druzik, J. Doehne, E. Ricchiardi, G. Pre-columbian nanotechnology: reconciling the mysteries of the maya blue pigment. *Appl. Phys. A.* 90, 3–7 (2008)
[191] Reinen D., Kohl P., Muller C. The nature of the colour centres in „Maya Blue“ – the incorporation of organic pigment molecules into the palygorskite lattice. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*. 630, 97-103 (2004).
[192] Sanchez del Rio, M., Martinetto P., Somogyi A., Reyes-Valerio C., Dooryhée E., Peltier N., Alianelli L., Moignard B., Pichon L., Calligaro T., Dran JC. Microanalysis study of archaeological mural samples containing Maya blue pigment. *Spectrochimica Acta.* B59, 1619-1625 (2004)
[193] Wambuguh D., Chianelli RR. Indigo dye waste recovery from blue denim textile effluent: a by-product synergy approach. *New J. Chem*. 32, 2189-2194 (2008)
[194] Witke K., Brzezinka K W., Lamprecht I. Is the indigo molecule perturbed in planarity by matrices ? *Journal of Molecular structure*. 661-662, 235-238 (2003)
[195] Del Rio, M. Picquart, M. Haro-Poniatowski, E. Van Elslande, E. Hugo-Uc, V. On the Raman spectrum of Maya blue. *J. Raman Spectrosc.* 37, 1046–1053 (2006)
[196] Giustetto R., Llabres I Xamena F X., Ricchiardi G., Bordiga S., Damin A., Gobetto R., Chierotti M R. Maya Blue : a computational and spectroscopic study. *Journal of Physical Chemistry*. B 109, 19360-19368 (2005)
[197] Jose-Yacaman M., Rendon L., Arenas J., Serra Puche M.C. Maya Blue paint : an ancient nanostructured material. *Science*. 273 223-224 (1996)
[198] Polette L. A., Meitzner G., Jose-Yacaman M., Chianelli R.R. Maya Blue: application of XAS and HRTEM to materials science in art and archaeology. *Microchemical Journal*. 71, 167-174 (2002).
[199] Sanchez del Rio M., Sodo A., Eeckout S. G., Neisius T., Martinetto P., Dooryhée E., Reyes-Valerio C. Fe K-edge XANES of Maya blue pigment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. B238, 50-54 (2005)
[200] Domenech, A.Domenech-Carbo, M.T. Vazquez de Agredos Pascual, M.L. Dehydroindigo: A New Piece into the Maya Blue Puzzle from the Voltammetry of Microparticles Approach *J. Phys. Chem. B 110,* 6027-6039 (2006)
[201] Leona, M. Casadio, F. Bacci, M. Piccolo, M. Identification of the Pre-columbian pigment Maya Blue on works of art by non-invasive UV-Vis and Raman spectroscopic techniques. *JAIC*. 43, 39-54 (2004)
[202] Polette-Niewold L., Manciu SF., Torres B., Alvarado M., Chianelli RR. Organic/inorganic complex pigments: Ancient colors Maya Blue. *J. Inorg. Biochem.* 101, 1958 (2007)
[203] Manciu FS., Reza L., Polette LA, B. Torres and R. R. Chianelli. Raman and infrared studies of synthetic Maya pigments as a function of heating time and dye concentration. *J. Raman Spectrosc.* 39, 1257-1261 (2008)
[204] Suarez Barrios M., Flores Gonzalez LV., Vicente Rodroguez MA., Martin Pozas JM. Acid activation of a palygorskite with HCl : development of physico-chemical, textural and surface properties. *Applied Clay Science*. 10, 247-258 (1995)
[205] Myriam M., Suarez M., Martin Pozas JM. Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment. *Clays and Clay Minerals*. 46(3), 225-231 (1998).

[206] Fernandez ME., Ascensio JA., Mendoza-Anaya D., Rodriguez Lugo V., Jose-Yacaman M. Experimental and theoretical studies of palygorskite clays. *Journal of Materials science*. 34, 5243-5255 (1999)
[207] Bradley WF. The structural scheme of attapulgite. *American mineralogist*. 58, 698-704 (1940)
[208] Christ CL., Hathaway JC., Hostetler PB., Shepard AO. Palygorskite: New X-ray data. *American Mineralogist*. 54, 198-205 (1969)
[209] Chisholm J.E. An X-ray powder-diffraction study of palygorskite. *Canadian mineralogist*. 28, 329-339 (1990)
[210] Chisholm J.E. Powder-diffraction patterns and structural models for palygorskite. *Canadian mineralogist*. 30, 61-73 (1992)
[211] Artioli G., Galli E. The crystal structures of orthorhombic and monoclinic palygorskite. *Material Science Forum*. 166, 647-652 (1994)
[212] Artioli G., Galli E, Burattini E, Cappuccio G, Simeoni S. Palygorskite from Bolca, Italy: a characterization by high-resolution synchrotron radiation powder diffraction and computer modelling. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. 217-229 (1994)
[213] Fernandez ME., Ascencio JA., Mendoza-Anaya D., Rodriguez Lugo V., Jose-Yacaman M. Experimental and theoretical studies of palygorskite clays. *Journal of Materials science*. 34, 5243-5255 (1999)
[214] Post JE., Heaney PJ. Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behaviour of palygorskite. *American Mineralogist*. 93, 667-675 (2008)
[215] Brauner K., Preisinger A. Struktur und Entstehung des Sepioliths. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. 6, 120-140 (1956).
[216] Preisinger A. Sepiolite and related compounds: its stability and applications. *Clays and Clay Minerals*. 10, 365-371 (1963)
[217] Rautureau M., Tchoubar C. Structural analysis of sepiolite by selected area electron diffraction – relations with phisico-chemical properties. *Clays and Clay Minerals*. 24, 43-49 (1976)
[218] Post JE., Bish DL., Heaney PJ. Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behaviour of sepiolite. *American Mineralogist*. 92, 91-97 (2007)
[219] Hayashi H., Otsuka R., Imai N. Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating. *American mineralogist*. 53, 1613-1624 (1969)
[220] Ovarlez S., Chaze AM., Giulieri F., Delamare F. Indigo chemisorption in sepiolite. Application to Maya blue formation. *C. R. Chimie.* 9(10), 1243-1248 (2006)
[221] Serna C., Ahlrichs JL., Serratosa JM. Folding in sepiolite crystals. *Clays and Clay Minerals*. 23, 452-457 (1975)

Discussion générale : complexe archéomimétique et pigment Bleu Maya

Il a été établi au chapitre 1 que le complexe indigo@MFI (silicalite et ZSM-5) était un complexe analogue au Bleu Maya, en termes de stabilité de la couleur en milieu oxydant. Nous proposons ici d'utiliser ce complexe en tant que modèle simplifié du pigment archéologique. Les résultats obtenus sur les complexes indigo@palygorskite et indigo@sépiolite et présentés dans le chapitre 4, lorsqu'ils sont associés à ceux préalablement exposés sur le système indigo@MFI archéomimétique, permettent d'envisager une nouvelle description du pigment Bleu Maya.

La localisation globale de la molécule organique d'indigo dans les deux argiles a été déterminée au chapitre 4 :

- A l'entrée des canaux de la palygorskite
- A l'intérieur des canaux de la sépiolite

Nous avons également recherché la présence de déhydroindigo dans les composés indigo@palygorskite. La comparaison avec des complexes directement obtenus à partir de déhydroindigo semble indiquer que ce composé organique dérivé de l'indigo n'est pas présent dans le Bleu Maya, ou alors en quantité trop faible. La transformation de l'indigo en déhydroindigo, si elle existe, ne peut gouverner la stabilité du complexe. En outre, le manque de stabilité de la molécule de déhydroindigo en solution et sa rapide réduction en indigo laisse présager d'un comportement similaire en présence d'une matrice inorganique. La bande de réflectance à 660nm trouvée pour les complexes déhydroindigo@palygorskite est bien en accord avec une re-transformation du déhydroindigo en indigo.

Nous allons désormais nous attacher à décrire la nature de la molécule organique (monomère ou dimère) et les interactions possibles entre indigo et matrices argileuses. Un nouveau modèle va ainsi être proposé, afin d'expliquer la stabilité exceptionnelle du Bleu Maya.

Nature de la molécule organique

Le maximum d'absorption du complexe indigo@palygorskite se trouve à 660nm, contre 640nm pour le complexe indigo@sépiolite et 615nm pour le composé modèle indigo@silicalite (Figure 164).

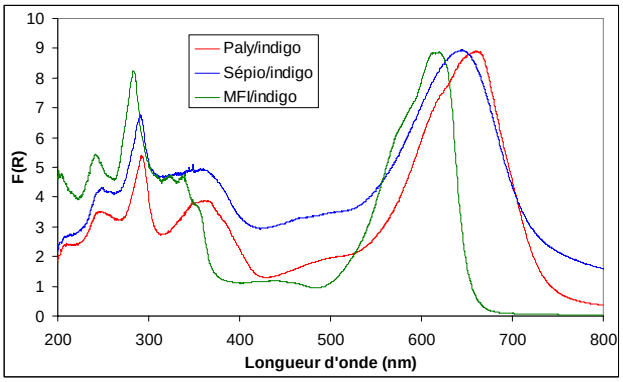


Figure 164 - Réflectance UV-Visible - Comparaison entre les complexes indigo@palygorskite, indigo@sépiolite et indigo@silicalite

On trouve, dans le Tableau 55, un récapitulatif des maxima de réflectance de l'indigo sous ses diverses formes établis dans les chapitres 1 et 2, ainsi que la stabilité de chacune en milieu oxydant. Le déplacement bathochrome du maximum d'absorption entre l'indigo monomère (~606nm) et l'indigo agrégé (~680nm) est attribué à la formation de liaisons H intermoléculaires. L'indigo sous forme agrégé ne présente aucune stabilité en milieu oxydant, que ce soit en solution ou dans une matrice inorganique. L'indigo complexé avec la mordenite illustre bien cela dans le chapitre 1. Seul l'indigo sous forme monomère bénéficiant de la protection de la zéolithe MFI résiste à l'attaque chimique.

Tableau 55 - Maxima d'absorption et stabilité en milieu oxydant de l'indigo dans tous ses états

	Indigo agrégé		Indigo monomère	
Poudre	680nm	non stable	-	-
En solution (chloroforme)	690nm	non stable	606nm	non stable
Dans une matrice zéolithique	Mordenite : 660nm	non stable	Silicalite : 615nm MFI-Al : 615-670nm	stable

Compte tenu de la stabilité chimique et photo-physique des complexes indigo@palygorskite (Chapitre 4, Figure 161) et indigo@sépiolite, et par analogie avec le comportement de l'indigo dans différents milieux (Tableau 55), on conclue que l'indigo se trouve sous une forme monomère dans le pigment archéologique.

Interactions argile/indigo

L'épaulement à 670nm relevé dans le cas des complexes indigo@MFI-Al (Tableau 55) montre que la présence d'atomes en substitution du silicium sur les charpentes inorganiques est à l'origine d'interactions indigo/matrice particulières. La position des bandes de réflectance (640nm avec la sépiolite et 660nm avec la palygorskite) par rapport à l'indigo monomère dans la silicalite suggère donc l'établissement d'interactions entre les argiles et la molécule organique.

Les interactions entre la matrice inorganique et la molécule d'indigo peuvent être approchées par spectroscopie Raman. Les spectres Raman des complexes indigo@palygorskite et indigo@sépiolite sont très similaires entre eux, ce qui signifie que les interactions indigo/argiles sont identiques, malgré les différences de positionnement de la molécule organique. Cela signifie également que ces interactions ne sont pas en lien direct avec les atomes d'aluminium de la charpente, comme suggéré par certains auteurs[202,203], la sépiolite ne contenant pas d'aluminium. Les spectres Raman diffèrent de celui de l'indigo poudre, ainsi que de celui de l'indigo monomère (Figure 165). Les principaux changements par rapport à ces deux références se situent au niveau des bandes de vibrations des groupements amines et carbonyles.

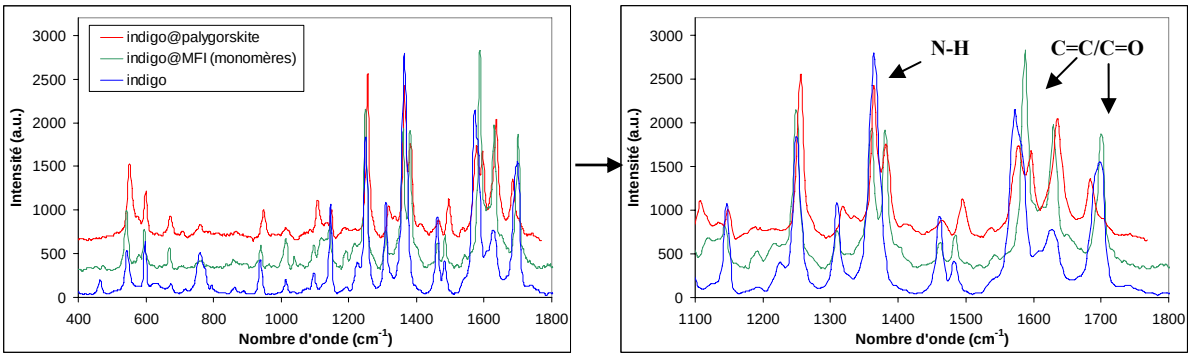


Figure 165 - Comparaison des spectres Raman du Bleu Maya, de l'indigo poudre et de l'indigo monomère (indigo@silicalite) (LMGP, λex=488nm, P=50mW)

Compte tenu de l'analogie entre les structures électroniques des complexes indigo@MFI-Al (épaulement à 670nm) et indigo@argile (bande de réflectance à 640nm pour la sépiolite et 660nm pour la palygorskite), nous avons voulu comparer le signal Raman des complexes argileux avec celui enregistré sur le composé archéomimétique (voir chapitre 2 et Figure 166a). Du fait d'une forte fluorescence dans le domaine du visible, les spectres Raman des composés indigo@MFI-Al ont été obtenus après excitation à 1064nm. N'ayant pas enregistré le spectre des complexes indigo@palygorskite ou indigo@sépiolite dans les mêmes conditions, une comparaison directe n'a pas été possible. C'est pourquoi les spectres enregistrés par Manciu et al.[203] (λex=1064nm) sur des complexes indigo@palygorskite (6% mass.) pour différentes durées de chauffage (3h, 6h, 9h à 170°C) ont été reportés Figure 166b. De plus grandes similitudes semblent exister entre les complexes indigo@palygorskite et indigo@MFI-Al, qu'avec l'indigo poudre et l'indigo monomère inséré dans une silicalite.

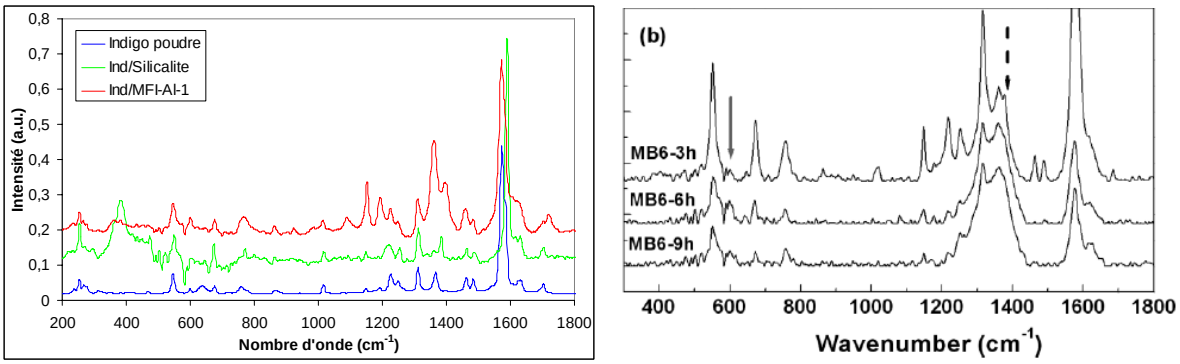


Figure 166 - a) Spectres Raman enregistrés sur les complexes indigo@MFI-Al et indigo@silicalite (λex=1064) - b) Spectres Raman du complexe indigo@palygorskite publiés par Manciu et al. (6%mass., λex=1064nm)

De par la configuration de l'indigo et la présence des fonctions carbonyle et amine, on suppose que les interactions avec l'argile se font principalement par établissement de liaisons hydrogène, comme précédemment discuté par différents auteurs[191,196,201]. Une attribution des bandes de vibration est cependant délicate et nous ne pouvons pour l'instant indiquer de façon exacte le type d'interaction impliqué. Il ne faut pas exclure non plus une possible distortion de la molécule d'indigo induite par ces mêmes interactions et la conformation imposée par la charpente argileuse.

Stabilité

La principale caractéristique du Bleu Maya est sa stabilité exceptionnelle en milieu oxydant, en particulier en présence d'acide nitrique concentré. Le principal critère de stabilité de la molécule d'indigo dans l'analogue indigo@silicalite est lié aux dimensions des canaux de la zéolithe dans laquelle le colorant est inséré. La transformation de l'indigo en isatine survient à l'intérieur des canaux de la mordenite (dimensions trop grandes), et à l'extérieur des cavités dans le cas de la zéolithe LTA (dimensions trop faibles). Seul l'emploi des zéolithes MFI permet d'éviter cette oxydation en isatine.

De par ses dimensions, l'acide nitrique a la possibilité de pénétrer dans les canaux des argiles ou de la zéolithe MFI. Il induit dans ce dernier cas des modifications chimiques sur la molécule d'indigo, mais sans que l'on assiste à une rupture oxydante totale de la liaison centrale C=C (voir chapitre 3). La matrice inorganique ne fait donc pas barrière à l'acide nitrique. L'établissement de fortes liaisons entre les fonctions C=O et N-H de la molécule et l'argile (voir paragraphe précédent) ne peut expliquer le fait que la double liaison centrale (fonction visée et détruite lors de la transformation en isatine) soit protégée en présence d'agents oxydants.

Les réactions d'oxydation sur les fonctions alcènes font dans la plupart des cas intervenir un intermédiaire ponté (Figure 167).

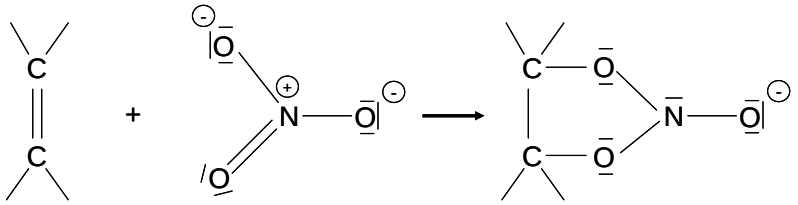


Figure 167 - Formation d'un intermédiaire ponté lors d'une réaction d'oxydation entre l'acide nitrique et une fonction alcène (Chimie organique avancée tome 1 et 2. Francis A. Carrey et Richard J. Sundberg)

Bien que nous n'ayons pas trouvé d'information sur ce sujet dans la littérature, on peut supposer que le mécanisme d'oxydation de l'indigo répond au même schéma. La formation de l'intermédiaire ponté nécessite une configuration particulière entre les deux réactifs. La planéité de la molécule d'indigo, ainsi que les fonctions C=O et N-H sur les cycles à 5 induisent une formation de l'ion ponté perpendiculairement au plan de la molécule, pour des raisons stériques en particulier (Figure 168). Cela implique donc l'existence d'un certain volume libre autour de l'indigo pour que la réaction puisse se dérouler. Dans le cas contraire, la fonction alcène ne pourra être attaquée.

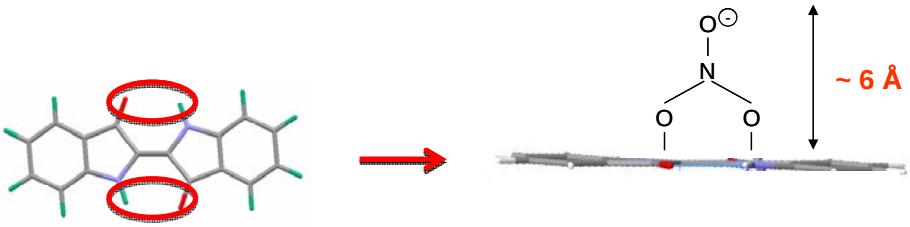


Figure 168 - Formation de l'ion ponté entre l'acide nitrique et la molécule d'indigo

Nous avons montré dans le chapitre 3 que l'indigo pouvait occuper deux sites distincts dans le réseau de canaux de la silicalite, l'un dans les canaux droits (complexes fortement concentrés), et l'autre à l'intersection entre les canaux droits et sinusoïdaux (complexes plus faiblement concentrés) (Figure 169). Nous n'avons pas constaté de différence de stabilité

entre des complexes fortement ou faiblement concentrés, ce qui signifie que la stabilité de la molécule est la même quel que soit le site de piégeage. Sachant qu'aucune diffusion translationnelle de la molécule n'a été mise en évidence (voir Chapitre 3 Partie D), le volume libre nécessaire à la formation de l'ion ponté est insuffisant dans les deux positions.

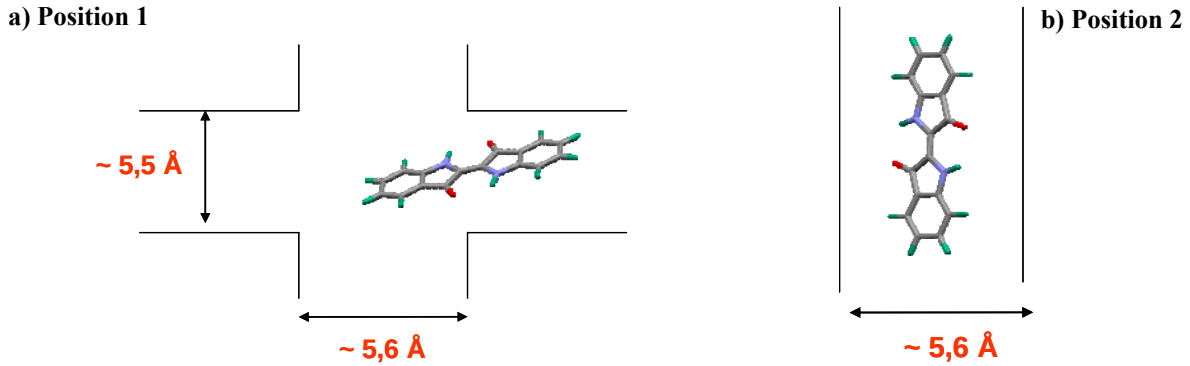


Figure 169 - Modélisation des deux positions de l'indigo dans la silicalite – a) Position 1 : intersection des canaux – b) Position 2 : canaux droits

La deuxième position (indigo dans les canaux droits) peut être rapprochée de celle de l'indigo dans la sépiolite. Le premier site de piégeage (indigo à l'intersection, pour moitié inséré dans les canaux sinusoïdaux) pourrait servir de modèle au complexe indigo@palygorskite, avec une molécule piégée à l'entrée des canaux de l'argile.

La stabilité des complexes indigo@sépiolite et indigo@palygorskite serait donc principalement liée à un positionnement particulier de la molécule d'indigo par rapport à la matrice inorganique. L'encombrement stérique induit par la taille des canaux empêcherait l'exposition de la double liaison centrale et le développement du mécanisme d'oxydation.

Un nouveau modèle concernant le complexe indigo@palygorskite, présenté Figure 170, a été établi par modélisation moléculaire (coll. IPREM). Après modélisation d'une fibre de palygorskite (présence de canaux et de sillons de surface, il apparaît que l'indigo se positionne préférentiellement à l'entrée des canaux de l'argile. La position de la molécule entre deux entrées de canaux autorise une protection de la double liaison centrale, ainsi que la présence de molécules d'eau interne. Cette modélisation est bien en accord avec les conclusions précédemment établies à partir de résultats expérimentaux (ATG, DRX, voir chapitre 4).

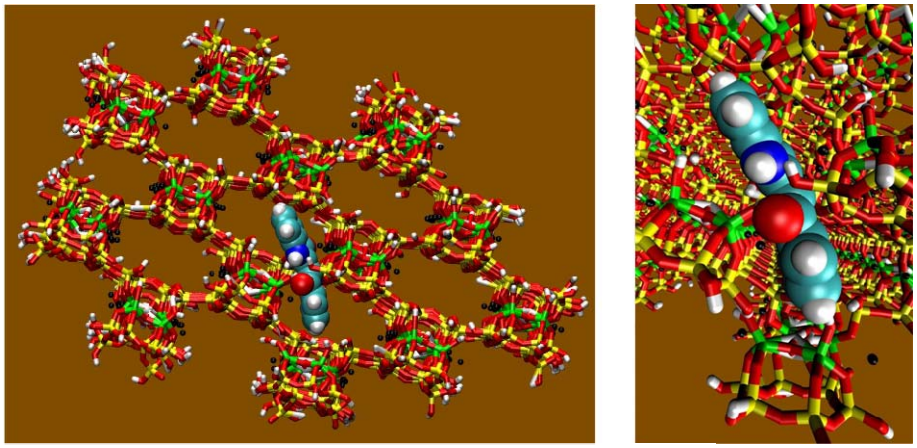


Figure 170 - Nouveau modèle obtenu par simulation moléculaire pour le complexe indigo@palygorskite

Conclusion générale

Nous avons obtenu, au cours de ce travail, le premier analogue stable au pigment archéologique Bleu Maya. Ce composé hybride a été synthétisé en substituant aux argiles traditionnelles (palygorskite ou sépiolite) une matrice inorganique zéolithique (zéolithe MFI). Comme dans le pigment archéologique, la couleur est obtenue par insertion de molécules d'indigo dans le minéral. Le complexe analogue est ainsi obtenu sous forme de poudre et de monocristaux, ce qui autorise une étude structurale plus fine et plus approfondie. Le complexe archéomimétique indigo@silicalite a été examiné au cours de ce travail en combinant les techniques d'analyse structurale (DRX, ATG/DSC, QENS) et spectroscopique (réflectance, fluorescence, Raman, IR). Sous l'effet d'un chauffage modéré (~200°C), la dissociation de l'indigo solide en monomères, suivi de leur diffusion puis piégeage dans les canaux de la silicalite a été mise en évidence. Les conditions de synthèse (concentration initiale en indigo, température) permettant de maîtriser les propriétés de couleur, ainsi que les phases présentes avant l'étape de résolution structurale, ont été déterminées.

La silicalite montre un comportement ferroélastique en température, lequel est modifié par intercalation de l'indigo dans les canaux. Les études par diffraction des rayons X du complexe hybride à température ambiante révèlent ainsi que le piégeage de la molécule stabilise la silicalite dans sa phase haute température. Deux positions de l'indigo dans la maille de la zéolithe on été trouvées après détermination de la structure cristallographique. L'une correspond à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux, et la seconde se situe dans les canaux droits. Ce second site n'est occupé qu'à partir d'un taux de dopage en indigo supérieur à 3% massique. L'étude de la structure dynamique du complexe par diffusion quasi-élastique des neutrons indique l'absence de mouvements translationnels à longue distance. Cela est cohérent avec le modèle cristallographique proposé, dans lequel la molécule d'indigo est immobilisée à l'intersection. D'un point de vue spectroscopique, les spectres Raman, d'absorption et de fluorescence UV-Visible de l'indigo en solution dans un solvant ont été comparés avec ceux correspondant à l'indigo inséré dans la silicalite. Nos données indiquent l'absence d'interactions fortes entre l'indigo et la matrice hôte, ou entre deux molécules d'indigo. Le complexe indigo@silicalite peut donc être considéré comme un composé purement « mécanique ». Seules des considérations topologiques gouvernent le positionnement de la molécule organique dans le réseau de canaux de la silicalite, de même que la stabilité du complexe.

L'insertion de la molécule d'indigo dans la silicalite permet d'accroître considérablement la stabilité du colorant organique. Les stabilités thermique, à l'irradiation UV-Visible, et en milieu oxydant, ont été testées au cours de ce travail. Le test de stabilité chimique réalisé en milieu acide nitrique indique que seul l'indigo monomère interne inséré à l'intérieur de la zéolithe MFI présente une persistance de la couleur. L'indigo poudre ou agrégé en surface se transforme pour sa part instantanément en isatine de couleur jaune. Ceci traduit la rupture oxydante de la double liaison centrale de l'indigo. L'utilisation de plusieurs matrices zéolithiques dans la recherche d'un complexe analogue au Bleu Maya nous a permis de déterminer que la microporosité et la dimension des canaux du composant inorganique constituent le principal critère de stabilité : les dimensions doivent correspondre à la taille de la molécule organique afin d'assurer une protection maximale. En présence d'atomes d'aluminium en substitution du silicium dans la matrice inorganique, des modifications spectrales en rapport avec l'établissement d'interactions indigo/zéolithe sont observées. Un tel effet reste cependant insuffisant pour rendre compte de la stabilité du complexe. Si l'on se

réfère au mécanisme probable mis en jeu lors de la rupture oxydante de la double liaison de l'indigo, une conformation particulière entre les deux réactifs (indigo et HNO_3) est nécessaire. La molécule d'indigo, et donc la double liaison centrale, une fois contrainte par la matrice, n'est plus facilement accessible à l'acide nitrique.

La localisation de l'indigo dans les argiles du Bleu Maya (palygorskite et sépiolite) a été précisée en combinant analyses thermogravimétriques et diffraction des rayons X. L'indigo est positionné à l'entrée des canaux dans le cas de la palygorskite, et à l'intérieur des canaux dans celui de la sépiolite. Le complexe indigo@zéolithe MFI (silicalite et ZSM-5) est alors utilisé en tant que modèle du pigment archéologique. Les spectres Raman et de réflectance UV-Visible du Bleu Maya présentent des modifications par rapport à ceux de l'indigo poudre et de l'indigo monomère dans une silicalite. Par analogie avec l'indigo inséré dans la zéolithe ZSM-5 (présence d'atomes d'aluminium), l'indigo sous forme de monomères interagit avec les charpentes argileuses du pigment archéologique. La position de la molécule d'indigo dans les deux argiles est directement comparable aux deux positions de l'indigo dans les canaux de la silicalite. Le premier site de localisation (indigo à l'intersection des canaux) est analogue à celui dans la palygorskite. Le second site (indigo dans les canaux droits) est pour sa part analogue à la position de la molécule dans la sépiolite. On peut ainsi conclure sur la stabilité chimique exceptionnelle du Bleu Maya, liée au positionnement de la molécule et aux contraintes stériques imposées par les argiles. Des calculs de dynamique moléculaire sur les complexes indigo@silicalite et indigo@palygorskite sont en cours afin de valider le modèle proposé.

Il a été montré dans ce travail comment les matériaux du patrimoine et en particulier le pigment Bleu Maya ont servi de source d'inspiration pour la conception d'un matériau hybride moderne, présentant des propriétés de couleur et de stabilité intéressantes. Le complexe archéomimétique obtenu à partir d'une matrice zéolithique et décrit au cours de ce travail peut ainsi être envisagé comme pigment dans la réalisation de peintures. Le critère de stabilité énoncé (compatibilité entre les dimensions des canaux/cavités de la structure hôte et celle de la molécule organique) ouvre la voie à l'élaboration de nouveaux composés hybrides colorés, pour des applications diverses. Le confinement ordonné d'une molécule organique colorée dans un substrat ayant une bonne transparence à la lumière UV-visible (300-800nm) conduit naturellement à envisager des applications dans le domaine de l'optique. Le choix d'une molécule présentant une transition photo-induite entre deux géométries (bistabilité de conformation) peut en particulier servir à l'élaboration de commutateur ou mémoire optiques. La molécule de thioindigo, dérivée de l'indigo, possède deux conformations possibles photo-induites. L'insertion dans la zéolithe MFI et la caractérisation structurale de ce nouveau complexe hybride sont en cours d'étude au CRM2 (Nancy) et à l'Institut Néel (Grenoble).

Nous avons développé dans ce travail une méthodologie d'analyse particulière afin de déterminer les caractéristiques structurales, à la fois statiques et dynamiques du complexe indigo@silicalite. L'étude du comportement dynamique approché par diffusion quasi-élastique des neutrons est encore incomplète et nécessite des analyses complémentaires. Il est notamment important de vérifier la présence possible de mouvements très lents ($\sim 10^{-7}$s), comme une rotation globale de la molécule sur elle-même, et non une diffusion translationnelle à longue distance. La structure cristallographique a été déterminée en combinant diffraction des rayons X (poudre et monocristaux) et des neutrons. Aucune distorsion de la matrice du fait de la présence de la molécule organique n'a été observée. Il serait intéressant de combiner les informations cristallographiques déjà obtenues avec des

informations plus locales, après calcul de la fonction de distribution de paires (PDF), afin de décrire de possibles déformations de la zéolithe.

Les matériaux du patrimoine sont les archétypes des matériaux hétérogènes et complexes, qui restent des occasions uniques pour développer des méthodes d'analyse conjointes. Ces développements sont essentiels pour obtenir des résultats structuraux quantitatifs sur des matériaux réels.

Annexe : structure du complexe CO-Si-10

Label	Atome	x	y	z	Biso	Taux d'occ.
Sia	Si	0.4260(9)	0.0578(10)	-0.3424(13)	0.85372	1.00000
Sib	Si	0.3061(10)	0.0231(8)	-0.1959(12)	0.85372	1.00000
Sic	Si	0.2788(8)	0.0587(10)	0.0320(12)	0.85372	1.00000
Sid	Si	0.1245(8)	0.0676(10)	0.0199(13)	0.85372	1.00000
Sie	Si	0.0653(8)	0.0304(9)	-0.1887(13)	0.85372	1.00000
Sif	Si	0.1854(9)	0.0570(10)	-0.3358(12)	0.85372	1.00000
Sig	Si	0.4263(10)	-0.1784(8)	-0.3325(14)	0.85372	1.00000
Sih	Si	0.3132(9)	-0.1288(9)	-0.1885(12)	0.85372	1.00000
Sii	Si	0.2721(8)	-0.1742(8)	0.0397(13)	0.85372	1.00000
Sij	Si	0.1202(9)	-0.1763(8)	0.0267(13)	0.85372	1.00000
Sik	Si	0.0694(10)	-0.1256(9)	-0.1857(14)	0.85372	1.00000
Sil	Si	0.1896(10)	-0.1722(8)	-0.3166(13)	0.85372	1.00000
Oa	O	0.3733(15)	0.050(2)	-0.247(2)	0.85372	1.00000
Ob	O	0.3134(15)	0.0494(17)	-0.0856(17)	0.85372	1.00000
Oc	O	0.1969(12)	0.0604(17)	0.0294(18)	0.85372	1.00000
Od	O	0.0991(12)	0.0663(16)	-0.1003(18)	0.85372	1.00000
Oe	O	0.1146(15)	0.043(2)	-0.281(2)	0.85372	1.00000
Of	O	0.2474(13)	0.055(2)	-0.260(2)	0.85372	1.00000
Og	O	0.3795(16)	-0.1487(18)	-0.226(2)	0.85372	1.00000
Oh	O	0.3018(17)	-0.1643(15)	-0.0733(18)	0.85372	1.00000
Oi	O	0.1923(12)	-0.1508(13)	0.038(2)	0.85372	1.00000
Oj	O	0.0996(16)	-0.1538(16)	-0.093(2)	0.85372	1.00000
Ok	O	0.1264(16)	-0.1451(18)	-0.258(2)	0.85372	1.00000
Ol	O	0.2566(14)	-0.1718(15)	-0.255(2)	0.85372	1.00000
Om	O	0.2941(15)	-0.0555(12)	-0.1851(18)	0.85372	1.00000
On	O	0.0729(14)	-0.0460(13)	-0.178(2)	0.85372	1.00000
Oo	O	0.4100(15)	0.1277(15)	-0.399(3)	0.85372	1.00000
Op	O	0.4008(17)	-0.0014(15)	-0.423(2)	0.85372	1.00000
Oq	O	0.4131(16)	-0.1325(15)	-0.431(2)	0.85372	1.00000
Or	O	0.1890(17)	0.1304(13)	-0.3792(19)	0.85372	1.00000
Os	O	0.1836(16)	0.0012(13)	-0.4190(20)	0.85372	1.00000
Ot	O	0.2132(16)	-0.1282(14)	-0.4028(19)	0.85372	1.00000
Ou	O	-0.0050(13)	0.051(2)	-0.215(2)	0.85372	1.00000
Ov	O	-0.0028(14)	-0.1577(17)	-0.206(2)	0.85372	1.00000
Ow	O	0.434(2)	-0.25000	-0.351(3)	0.85372	1.00000
Ox	O	0.193(3)	-0.25000	-0.329(3)	0.85372	1.00000
Oy	O	0.289(2)	-0.25000	0.062(3)	0.85372	1.00000
Oz	O	0.111(2)	-0.25000	0.065(4)	0.85372	1.00000
Ca	C	0.97588	0.10643	0.53152	1.44419	0.134(3)
Cb	C	0.99770	0.16214	0.46115	1.44419	0.134(3)
Cc	C	0.97875	0.22568	0.50824	1.44419	0.134(3)
Cd	C	0.98551	0.29153	0.47714	1.44419	0.134(3)
Ce	C	0.96573	0.34336	0.54266	1.44419	0.134(3)
Cf	C	0.93873	0.32571	0.64062	1.44419	0.134(3)
Cg	C	0.93168	0.25786	0.67050	1.44419	0.134(3)
Ch	C	0.95147	0.20923	0.60439	1.44419	0.134(3)
Oaa	O	1.02253	0.15123	0.37783	1.44419	0.134(3)
Na	N	0.94786	0.13936	0.61610	1.44419	0.134(3)
Ci	C	0.98264	0.04197	0.51954	1.44419	0.134(3)
Cj	C	0.96082	-0.01374	0.58991	1.44419	0.134(3)
Nb	N	1.01066	0.00904	0.43496	1.44419	0.134(3)

Ck	C	0.97977	-0.07728	0.54282	1.44419	0.134(3)
Obb	O	0.93599	-0.00283	0.67323	1.44419	0.134(3)
Cl	C	1.00705	-0.06083	0.44667	1.44419	0.134(3)
Cm	C	0.97301	-0.14313	0.57392	1.44419	0.134(3)
Cn	C	1.02684	-0.10946	0.38056	1.44419	0.134(3)
Co	C	0.99279	-0.19496	0.50840	1.44419	0.134(3)
Cp	C	1.01979	-0.17731	0.41044	1.44419	0.134(3)
Cq	C	0.20781	0.78436	0.41028	1.44419	0.192(3)
Cr	C	0.24088	0.73669	0.33691	1.44419	0.192(3)
Cs	C	0.31269	0.74871	0.34332	1.44419	0.192(3)
Ct	C	0.36587	0.72053	0.29284	1.44419	0.192(3)
Cu	C	0.43105	0.73980	0.31994	1.44419	0.192(3)
Cv	C	0.44006	0.78879	0.39993	1.44419	0.192(3)
Cw	C	0.38480	0.81746	0.44995	1.44419	0.192(3)
Cx	C	0.32244	0.79731	0.42105	1.44419	0.192(3)
Occ	O	0.20896	0.69944	0.28026	1.44419	0.192(3)
Nc	N	0.26082	0.81962	0.45752	1.44419	0.192(3)
Cy	C	0.14455	0.79098	0.42902	1.44419	0.192(3)
Cz	C	0.11148	0.83865	0.50239	1.44419	0.192(3)
Nd	N	0.09154	0.75572	0.38178	1.44419	0.192(3)
Caa	C	0.03967	0.82663	0.49598	1.44419	0.192(3)
Odd	O	0.14340	0.87590	0.55904	1.44419	0.192(3)
Cbb	C	0.02992	0.77803	0.41825	1.44419	0.192(3)
Ccc	C	-0.01351	0.85481	0.54646	1.44419	0.192(3)
Cdd	C	-0.03244	0.75788	0.38935	1.44419	0.192(3)
Cee	C	-0.07869	0.83554	0.51936	1.44419	0.192(3)
Cff	C	-0.08770	0.78655	0.43937	1.44419	0.192(3)