

N° d'ordre : 231

50376  
1988  
105



50376  
1988  
105

de Doctorat nouveau régime  
présentée à  
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS  
pour obtenir le titre de  
**DOCTEUR**

Mention : **SPECTROCHIMIE**

par

Eric DENNEULIN

**ETUDE PAR REFLEXION DIFFUSE INFRAROUGE ET DIFFUSION  
RAMAN DE LA DYNAMIQUE D'ADSORPTION DE METAUX  
CARBONYLES DANS DES ZEOLITHES DE TYPE FAUJASITE**



soutenu le 20 Mai 1988 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM.	M. LEGRAND	Président
		J. GRIMBLOT	Rapporteur
		D. BALLIVET-TKATCHENKO	Rapporteur
		C. BREMARD	Examineur
		J. CORSET	Examineur
		G. HECQUET	Examineur

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du C.N.R.S. (LP 2641) à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois .*

*Je voudrais remercier Monsieur J. CORSET, Directeur de Recherches au C.N.R.S. et Directeur du laboratoire, de l'honneur qu'il m'a fait en participant à ce jury .*

*Ce travail a été dirigé par Monsieur C. BREMARD, Directeur de Recherches au C.N.R.S., que je voudrais remercier pour l'expérience qu'il m'a apportée et Monsieur P. LEGRAND, Professeur à l'U.S.T.L. Flandres Artois et Directeur de l'Institut Technique et Commercial de Lille que je remercie pour avoir accepté la Présidence du jury .*

*Que Madame D. BALLIVET-TKATCHENKO, Directeur de Recherches au laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S. à Toulouse et Monsieur J. GRIMBLLOT, Professeur à l'U.S.T.L. Flandres Artois soient remerciés pour l'honneur qu'il m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de ce travail . Je suis très heureux de pouvoir leur exprimer ici toute ma reconnaissance .*

*Je remercie également Monsieur G. HECQUET, Ingénieur de Recherches de la Société NORSOLOR, d'avoir exprimé son intérêt pour ce travail et de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à ce jury .*

*Je voudrais aussi remercier Monsieur B. SOMBRET, Ingénieur d'Etudes au laboratoire, pour la constante disponibilité qu'il a témoignée tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance .*

*Je n'oublierai pas Madame O. CORNILLE du secrétariat du Département Géotechnique et Génie Civil de l'Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille qui a eu la gentillesse de dactylographier ce travail . Qu'elle trouve ici l'expression de toute ma sympathie.*

## INTRODUCTION

Les zéolithes sont des matériaux microporeux cristallisés dont l'utilisation ne cesse de s'accroître dans de nombreux domaines (échanges d'ions, séparation et purification des gaz, catalyse pétrochimique, etc...).

La propriété la plus caractéristique des zéolithes est caractérisée par l'effet de tamis moléculaire. En effet, la dimension respective des pores du réseau cristallin des zéolithes et des molécules détermine la sélectivité stérique de ces matériaux ; c'est une des raisons de leur succès en catalyse. De nombreux procédés catalytiques concernant les hydrocarbures et les zéolithes sont utilisés industriellement à l'heure actuelle.

Au cours des dix dernières années, un travail important a été effectué sur la préparation et la caractérisation des petits agrégats métalliques piégés dans le réseau cristallin des zéolithes. Un intérêt industriel évident doublé d'un intérêt théorique est à la base de la plupart de ces travaux. En effet, les métaux finement divisés sont des catalyseurs pour diverses réactions, en particulier la réaction de FISCHER-TROPSCH.

L'une des voies possibles conduisant à des agrégats métalliques de taille contrôlée par la dimension des cavités des zéolithes consiste à introduire par voie gazeuse un métal carbonyle de transition dans le réseau cristallin et à le décomposer thermiquement au sein du support.

Parmi les techniques utilisables pour caractériser les métaux carbonyles dans les cavités zéolithiques (RMN, RPE, UV-Visible, XPS, diffusion de neutrons, diffusion de rayons X, mesures diélectriques, etc...), la spectroscopie vibrationnelle a été très utilisée par la technique de transmission au travers de fines pastilles obtenues sous forte pression.

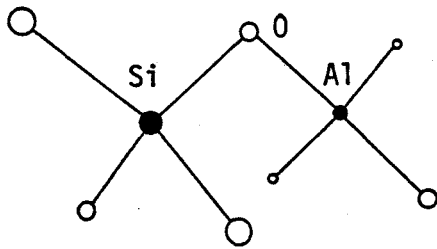
Pour éviter la contrainte de l'échantillonnage, nous nous sommes efforcés d'appliquer des techniques de spectrométrie vibrationnelle bien adaptées aux échantillons pulvérulents. Parmi les diverses possibilités (détection photo-acoustique, émission et réflexion diffuse infrarouge, diffusion Raman spontanée) la réflexion diffuse infrarouge et la diffusion Raman ont été sélectionnées pour leur complémentarité et leur adaptation aux conditions "in situ".

Après avoir présenté les principales familles de zéolithes et celle la mieux à même de répondre aux problèmes de l'adsorption des métaux carbonylés dans le premier chapitre, nous avons étudié la faisabilité des techniques de réflexion diffuse infrarouge et de la diffusion Raman à l'adsorption et à la thermolyse des métaux carbonylés piégés dans le réseau des zéolithes de type faujasite NaY dans le second chapitre.

Les techniques de réflexion diffuse infrarouge associée à la spectrométrie par transformée de Fourier (DRIFTS) et de diffusion Raman ont été appliquées dans les chapitres III, IV, V et VI à l'étude respective de l'adsorption et de la décomposition thermique de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  et  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dans une zéolithe de type faujasite NaY.

**CHAPITRE I**

**STRUCTURES et PROPRIETES  
DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES**



l'édifice est représentée par le schéma ci-contre où les éléments  $\text{SiO}_2$  et  $\text{AlO}_2$  sont disposés alternativement dans l'espace. Un atome d'oxygène assure la liaison entre les deux éléments Si et Al. Les assemblages tridimensionnels ainsi constitués délimitent des cavités

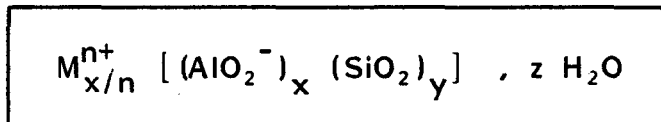
dont les tailles peuvent varier suivant leur position dans le réseau. Des cations compensateurs de charge localisés à des endroits déterminés assurent la neutralité électrique de l'édifice.

La stabilité thermique des structures générées dépend du rapport Si/Al. Elle est d'autant plus grande que ce rapport est grand.



stabilité croissante

Les zéolithes sont hydratées au contact de l'atmosphère environnante. Leur structure peut être décrite de la manière la plus générale par la formule :



où  $M^{n+}$  représente le cation et  $n$  sa charge.

$y/x$  définit le rapport atomique Si/Al.

$z$  est le nombre de molécules d'eau dans la maille.

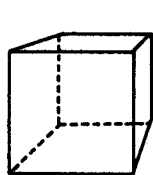
La représentation graphique des structures est réalisée conventionnellement par un tracé segmenté où chaque intersection représente la position d'un atome de silicium ou d'aluminium. L'omission des atomes d'oxygène contribue ainsi à la clarté de la description structurale en faisant apparaître des figures géométriques connues (polyèdres) | 2 |.

## 2. ZEOLITHE DE TYPE A

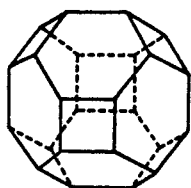
La structure est constituée d'assemblages de blocs "sodalite" qui sont des polyèdres à 14 faces dont 8 sont hexagonales et 6 carrées,

délimitant des cavités notées  $\beta$ . Chaque bloc comporte 36 arêtes et 24 sommets. Chacune de ces cavités communique à une cavité voisine par l'intermédiaire d'un prisme à base carrée noté communément D4R (Double 4 - Ring). La structure ainsi formée fait apparaître des cavités de grande dimension (supercavités) notées  $\alpha$  dont l'accès se fait par 6 ouvertures délimitées chacune par 8 oxygènes (figure I.1) [3-5].

Le diamètre de ces ouvertures varie de 3 à 5 Å selon la nature du cation.



Cube D4R



Polyèdre à 14 faces.

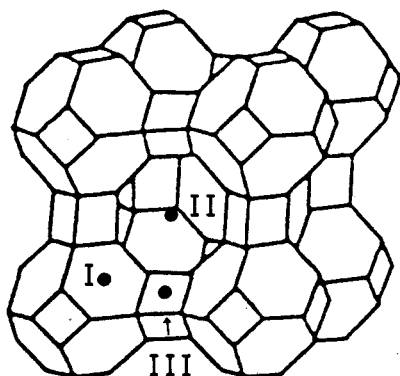


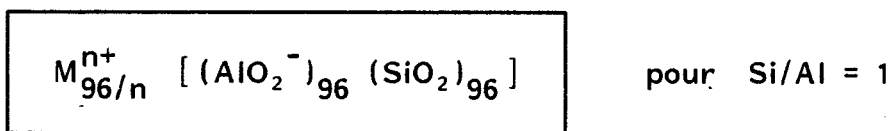
Figure I.1. Structure de la zéolithe de type A.

Trois types de sites ont été mis en évidence pour les cations de la zéolithe anhydre [5] :

- site I : au voisinage du centre des faces hexagonales des blocs "sodalite".
- site II : au voisinage du centre des ouvertures de la supercavité.
- site III : au voisinage des faces carrées des prismes D4R.

Seul le site I est occupé dans la zéolithe hydratée.

La formule typique de la maille de la zéolithe anhydre est donnée par :



Le rapport Si/Al est généralement compris entre 0,7 et 1,2.

Le tableau I.1 rassemble les données cristallographiques d'une zéolithe NaA deshydratée [5].

Formule générale	: $\text{Na}_{12}^+ [(\text{AlO}_2^-)_{12} (\text{SiO}_2)_{12}]$	} pseudo-maille
Rapport atomique	: $\text{Si/Al} = 1$	
Groupe spatial	: $P_{m3m} (\equiv O_h^1)$	
Paramètre de maille	: $a_o = 12,26 \text{ \AA}$	
Volume de la maille	: $1843 \text{ \AA}^3$	
Masse molaire	: 1705 g	
Masse volumique calculée	: $1,536 \text{ g/cm}^3$	

ELEMENT	SYMETRIE DU SITE	MULTIPLICITE DU SITE	FACTEUR D'OCCUPATION	POSITION		
				X	Y	Z
Si, Al	$C_s$	24	1	0	0,185	0,372
O	$C_s$	24	1	0,114	0,114	0,345
	$C_{2v}$	12	1	{ 0 0	0,225 0,290	0,5 0,290
Na	I $C_{3v}$	8	1	0,200	0,200	0,200
	II $C_{2v}$	12	1/4	0	0,429	0,429
	III $C_{2v}$	12	1/12	0,204	0,204	0,5

TABLEAU I.1. - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES A LA ZEOLITHE  $\text{Na}_{12}\text{A}$  DESHYDRATEE.

### 3. ZEOLITHE DE TYPE MORDENITE

A la différence de la zéolithe de type A qui présente une structure alvéolaire constituée de cavités distinctes les unes des autres, les variétés de type Mordénite sont formées de chaînes dans lesquelles on trouve essentiellement des anneaux à 5 tétraèdres de base. Ces chaînes sont reliées transversalement par des atomes d'oxygène, ce qui permet de considérer la Mordénite comme un ensemble de feuillets plissés (figure 1.2a). La structure fait apparaître un réseau bidimensionnel de grands canaux d'ouverture ellipsoïdale  $6,7 \times 7 \text{ \AA}$  et de petits canaux transversaux (figure 1.2b) [6-7].



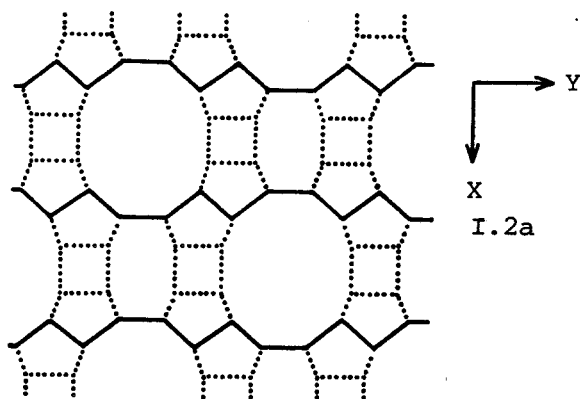
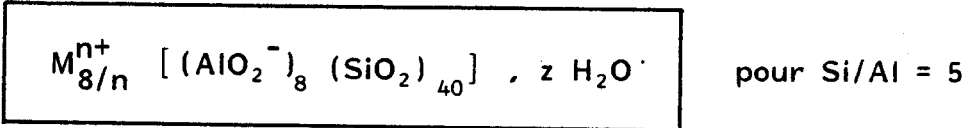
On distingue deux variétés de Mordénite suivant la taille des molécules qu'elles peuvent adsorber :

- la Mordénite "larges pores" pouvant accueillir des molécules de diamètre  $6,2 \text{ \AA}$  compatible avec les dimensions des grands canaux.

- la Mordénite "petits pores" pouvant accepter des molécules dont le diamètre n'excède pas  $4,2 \text{ \AA}$ .

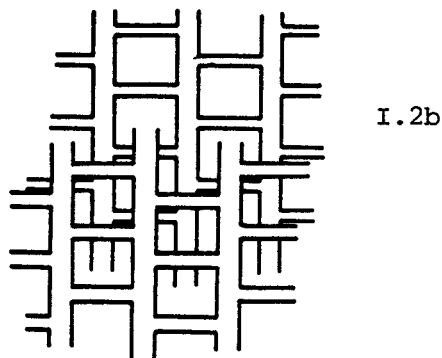
Cette différence n'est pas bien expliquée à l'heure actuelle.

Des traitements chimiques permettent de passer d'une forme à l'autre [8]. Le rapport Si/Al est généralement compris entre 4,5 et 5. La formule de la maille peut être décrite par :



La distribution des cations dans la Mordénite sodée met en évidence trois types de sites [9] :

- site I :  $3,1 Na^+$  dans les petits canaux.
- site IV :  $2,6 Na^+$  à la jonction des canaux.
- site VI :  $1,5 Na^+$  dans les grands canaux.



La zéolithe NaM possède une maille orthorhombique avec, comme paramètres :

$$\left. \begin{aligned} a &= 18,1 \text{ \AA} \\ b &= 20,4 \text{ \AA} \\ c &= 7,5 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} \text{volume : } 2769 \text{ \AA}^3$$

Figure I.2 - Structure de la Mordénite.

#### 4. ZEOLITHE DE TYPE ZSM-5

Elle est constituée de chaînes formées d'anneaux à 5 tétraèdres de base comme pour la Mordénite. Ces chaînes sont liées entre elles par des a-

tomes d'oxygène pour former une structure tridimensionnelle donnant naissance à deux types de canaux :

- des canaux droits d'ouverture quasi-circulaire ( $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ ) constitués d'anneaux à 10 tétraèdres de base.
- des canaux en zig-zag perpendiculaires aux précédents, d'ouverture ellipsoïdale ( $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ ) constitués également par des anneaux à 10 tétraèdres de base (figure I.3) | 10 |.

Le faible nombre de cations dans la maille (typiquement 3) | 10 | n'a pas permis, jusqu'à ce jour, de détecter de sites par diffraction de rayons X

Des variétés de zéolithes de ce type ont fait apparaître des structures dont le rapport Si/Al pouvait atteindre 50 000.

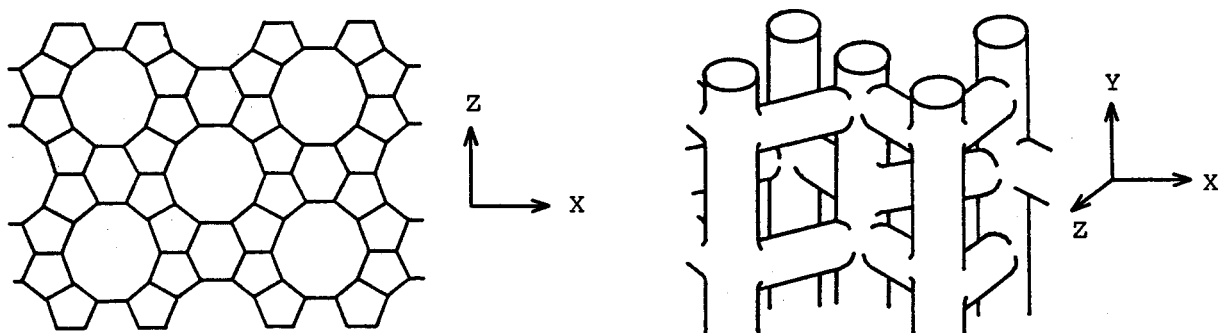
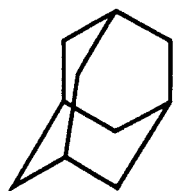


Figure I.3 - Structure de la zéolithe de type ZSM-5.

### 5. ZEOLITHES DE TYPES X et Y

Ces deux espèces ont une structure analogue à celle de la variété naturelle, la faujasite.

L'édifice est constitué par un assemblage de blocs "sodalite" décrits précédemment (cf § 1.2) communiquant entre eux par l'intermédiaire d'un prisme à base hexagonale noté D6R (Double 6-Ring). Les liaisons intersodalites se font suivant les quatre directions d'un tétraèdre. L'assemblage de 10 blocs "sodalite" et de 12 blocs D6R délimite une supercavité dont l'accès se fait par quatre ouvertures de diamètre compris entre 7 et 9 Å selon la nature du cation (figure I.4) | 11-15 | . La jonction des centres géométriques des cavités "sodalite" fait apparaître une structure symétrique qui n'est pas sans rappeler celle de l'adamantane, mettant bien en évidence l'existence d'une cage. Cette structure, étendue à tout le réseau, fait apparaître le squelette du diamant, la distance centre à centre étant égale à 10,7 Å environ.



Adamantane.

La jonction des centres géométriques des supercavités conduit au même édifice (figure I.5).

Plusieurs sites ont été mis en évidence dans la zéolithe anhydre par diffraction de rayons X dont les principaux sont | 12-13 | :

- site I : dans les prismes à base hexagonale
- sites I' et II' : dans les cavités "sodalite"
- sites II et III' : dans les supercavités.

Les cations ne sont pas toujours bien localisés suivant les échantillons. Ils le sont d'autant moins que la zéolithe est hydratée.

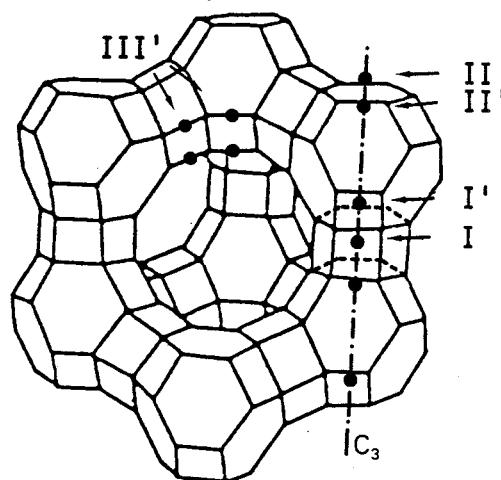
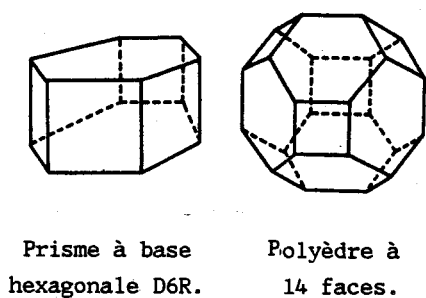


Figure I.4. Schéma de la supercavité de la zéolithe de type X ou Y.

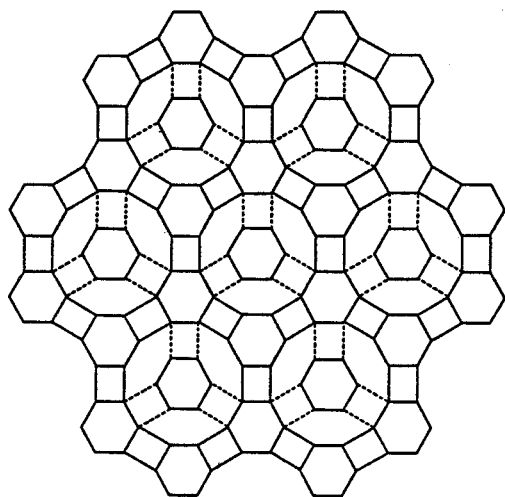


Figure I.6. Vue d'ensemble du réseau de la zéolithe de type X ou Y.

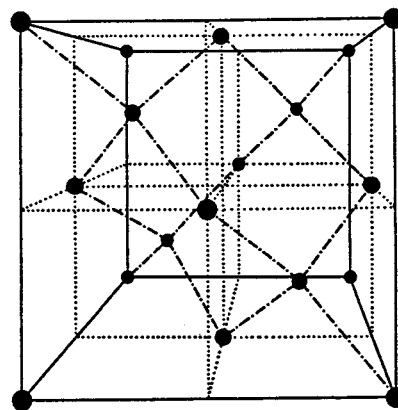


Figure I.5. Réseau des centres géométriques des cavités  $\alpha$  ou  $\beta$  des zéolithes de type X ou Y.

Les structures de type X ont un rapport atomique Si/Al généralement compris entre 1 et 1,5. Il varie de 1,5 à 3 pour la zéolithe de type Y.

L'expérience montre que le paramètre de maille  $a_0$  dépend du rapport Si/Al et varie linéairement avec le nombre d'atomes d'aluminium dans la maille.

Le tableau I.2 rassemble les données cristallographiques d'une zéolithe Y sodée anhydre | 12 |.

Formule générale	:	$\text{Na}_x^+ [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_{192-x}]$
Rapport atomique	:	$\text{Si/Al} = \frac{192 - x}{x}$
Groupe spatial	:	$\text{Fd}3\text{m} (\equiv \text{O}_h^7)$
Paramètre de maille	:	$a_0 (\text{Å}) = 8,68 \cdot 10^{-3} x + 24,191 (\pm 0,005)$
Nombre de supercavités	:	8
Nombre de cavités "sodalite"	:	8
Nombre de prismes D6R	:	16

} par maille

ELEMENT	SYMETRIE DU SITE	MULTIPLICITE DU SITE	FACTEUR D'OCCUPATION	POSITION		
				x	y	z
Si,Al	$C_1$	192	1	0,1285	0,9453	0,0368
O	$C_2$	96	1	0,1035	0,8965	0
	$C_s$	96	1	{ 0,2569 0,1798 0,1802	{ 0,2569 0,1798 0,1802	{ 0,1418 0,9637 0,3232
Na { I I' II	$D_{3d}$	16	0,484	0	0	0
	$C_{3v}$	32	0,612	0,0609	0,0609	0,0609
	$C_{3v}$	32	0,947	0,2235	0,2235	0,2235

Tableau I.2 - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES A LA ZEOLITHE  $\text{Na}_{57}\text{Y}$   
DESHYDRATEE.

Une coupe suivant l'axe ternaire passant par le centre géométrique des cavités permet d'apprécier la position des différents sites occupés

par les cations du réseau (figure I.7).

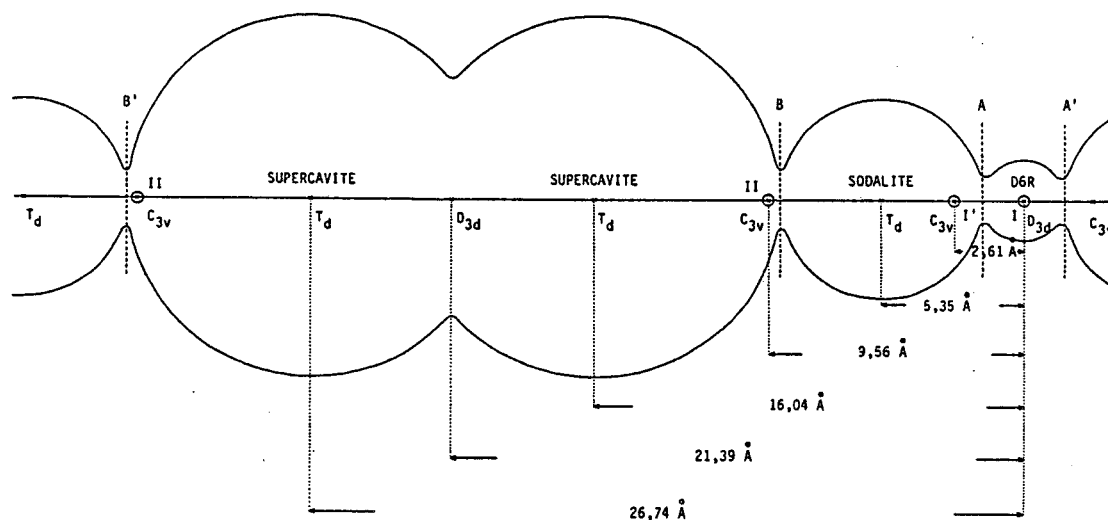


Figure I.7. Coupe suivant l'axe ternaire passant par le centre des cavités dans une zéolithe de type X ou Y.

Le tableau I.3 rassemble les caractéristiques physiques des zéolithes de types X et Y déshydratées pour quelques valeurs de Si/Al.

x	$\frac{\text{Si}}{\text{Al}}$	Formule	$a_o$ (Å)	Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	masse molaire (g)	masse volumique calculée (g/cm <sup>3</sup> )	nombre de supercavités (μmol/gNa <sub>x</sub> Y)	nombre d'atomes par maille
85	1,26	Na <sub>85</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>85</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>107</sub>	24,93	15 494	13 397	1,436	600	661
77	1,49	Na <sub>77</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>77</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>115</sub>	24,86	15 364	13 221	1,429	610	653
64	2	Na <sub>64</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>64</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>128</sub>	24,75	15 161	12 937	1,417	622	640
55	2,49	Na <sub>55</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>55</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>137</sub>	24,67	15 014	12 740	1,409	628	631
48	3	Na <sub>48</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>48</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>144</sub>	24,61	14 905	12 587	1,402	636	624

Tableau I.3. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES ZEOLITHES DE TYPES X et Y POUR QUELQUES VALEURS DE Si/Al.

## **CHAPITRE II**

# **METHODOLOGIE DE L'ADSORPTION MOLECULAIRE DANS LES ZEOLITHES**

L'effet de tamis moléculaire dans les zéolithes a été mis à profit dans les opérations de purification des liquides et des gaz grâce au pouvoir stéréosélectif de ces matériaux.

Un grand nombre d'études a été réalisé sur diverses molécules introduites dans les pores de zéolithes. Les isothermes d'adsorption, à différentes températures, ont été déterminés expérimentalement pour plusieurs molécules suivant des protocoles bien définis.

Les modèles d'adsorption monocouche de LANGMUIR et multicouches B.E.T. permettent de déterminer la surface spécifique des matériaux étudiés.

Cependant, le concept de surface utilisé généralement sur des solides pulvérulents possédant des pores plus ou moins réguliers de grandes dimensions (plusieurs dizaines à centaines d'angströms) n'est pas applicable aux micropores de zéolithes ( $< 10 \text{ \AA}$ ). On est donc en présence d'une adsorption en volume et non plus en surface puisque l'espace total vacant du matériau est occupé par les molécules sondes. Les isothermes d'adsorption ont cependant une forme analogue à ceux que l'on rencontre pour les matériaux courants amorphes (silice, alumine, ...). Cette similitude a permis de conserver la définition d'aire spécifique pour les zéolithes à des fins comparatives.

Les isothermes d'adsorption pour quelques molécules courantes sont représentés sur la figure 11.8. Ils traduisent l'évolution de la capacité d'adsorption  $x$  exprimée en g de produit adsorbé par g de zéolithe anhydre avec la pression partielle de l'adsorbât.

La capacité d'adsorption en eau  $y$  est particulièrement importante puisqu'elle atteint 35 % à température ambiante dans les zéolithes de types X et Y. Elle est à corrélérer avec la chaleur d'adsorption différentielle mesurée à la même température (tableau 11.4).

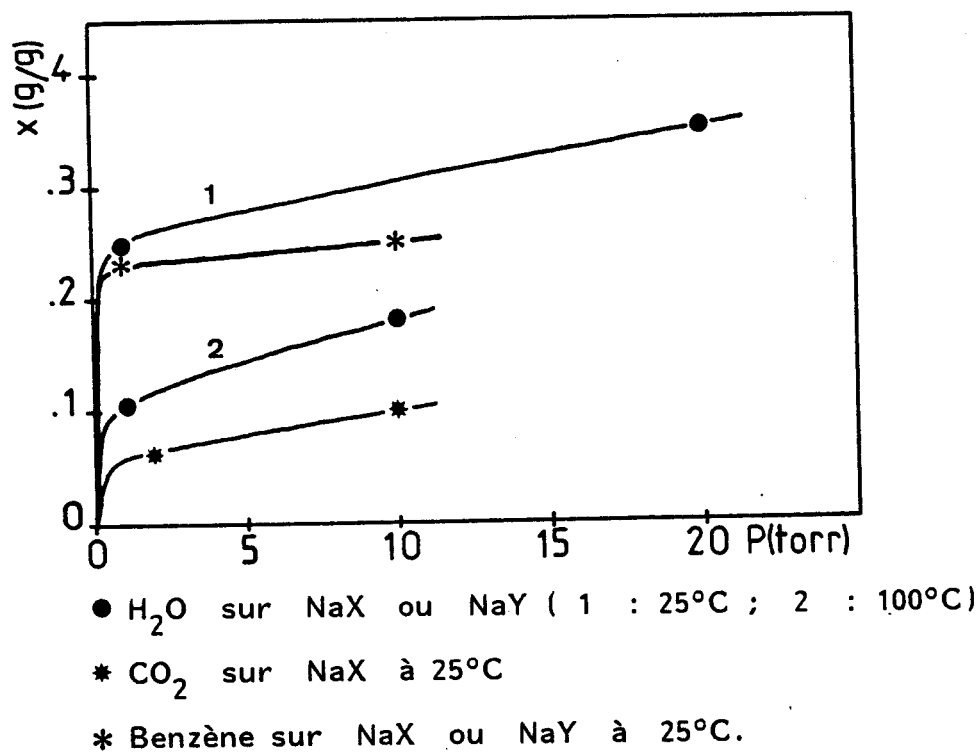


Figure II.8. Isothermes d'adsorption de quelques molécules dans des zéolithes de types X ou Y.

	NaA	NaX	NaY
$\text{H}_2\text{O}$	- 125	- 95	- 82
$\text{CO}_2$	- 46	- 46	- 31
CO		- 24	- 23
$\text{N}_2$		- 19	- 18
Ar		- 12	- 8
Benzène		- 117	- 71

Tableau II.4 - ENTHALPIES D'ADSORPTION DIFFERENTIELLES EN  $\text{kJ.mol}^{-1}$  DE QUELQUES MOLECULES A FAIBLE TAUX DE RECOUVREMENT.



## 1. METHODES D'ETUDES SPECTROSCOPIQUES "IN SITU"

Une grande variété de techniques est en principe utilisable pour les études de l'adsorption et de la transformation intrazéolithe d'espèces chimiques.

En plus des mesures classiques de thermogravimétrie, chromatographie et d'analyse thermoprogrammée, les méthodes spectroscopiques apportent des informations sur la nature des espèces adsorbées ainsi que sur les interactions entre les molécules et le réseau cristallin de la zéolithe.

Parmi les méthodes spectroscopiques les plus utilisées, citons l'absorption infrarouge, la R.P.E., la R.M.N. large bande, l'absorption UV-visible. Les spectroscopies Raman, photoacoustique, R.M.N. du solide à angle magique, Mössbauer, EXAFS, XPS ainsi que la diffusion de rayons X aux petits angles sont d'un emploi plus restreint ou plus récent.

Pour répondre aux critères "in situ", les spectroscopies optiques UV-visible et IR sont a priori les mieux adaptées. La spectroscopie d'absorption UV-visible ne donne qu'assez rarement d'informations sur la géométrie moléculaire et sur la nature du site d'adsorption. Les spectroscopies IR et Raman sont donc les outils les plus à même de fournir des informations sur la structure des espèces présentes et sur le mécanisme des transformations chimiques qui s'opèrent au sein même de la cavité zéolithique.

La spectroscopie infrarouge par transmission a été très employée grâce à la technique de pastillage sous pression qui peut cependant présenter quelques inconvénients.

En effet, la forte pression peut modifier la texture et la structure du support. D'autre part, la compacité des pastilles indispensable à une bonne qualité des spectres est un obstacle majeur aux échanges solide-gaz.

Les spectroscopies photoacoustique et de réflexion diffuse s'affranchissent des contraintes du pastillage des poudres.

Dans ce chapitre, nous rappellerons les principaux résultats concernant la spectroscopie infrarouge par transmission. Nous décrivons ensuite une étude de faisabilité que nous avons réalisé par réflexion diffuse infrarouge couplée à un spectromètre par transformée de Fourier (DRIFTS) appliquée aux réactions intrazéolithes. Enfin, nous avons tenté de donner à la spectrométrie de diffusion Raman tout son potentiel dans cette étude où il faut, avant tout, s'affranchir d'une forte fluorescence.

## 2. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION

### 2.1. ATTRIBUTION DES MODES NORMAUX DE VIBRATION DANS LES ZEOLITHES

Beaucoup d'études ont été réalisées par infrarouge sur des zéolithes de toutes variétés aussi bien dans l'IR lointain que dans l'IR moyen et proche pour caractériser les modes de vibration dans l'édifice [ 16-22 ]. 1 mg de composé est généralement mélangé de manière intime avec une matrice non-absorbante (KCl, KBr, ...) afin de réaliser des pastilles de bonne qualité.

Les spectres infrarouges des zéolithes obtenus par transmission sont essentiellement caractérisés par la présence d'un massif de bandes non résolu dans la région  $1250 - 950 \text{ cm}^{-1}$  attribué aux vibrations d'élongation antisymétriques des liaisons T - O du squelette (T = Si, Al). Un second massif un peu moins intense entre  $500$  et  $420 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations de déformation des angles OTO.

D'autres bandes de faible intensité apparaissent entre  $720$  et  $650 \text{ cm}^{-1}$  et sont associées aux modes de vibration d'élongation symétrique des liaisons T - O.

Ces trois domaines spectraux concernent l'ensemble des modes internes des tétraèdres de base  $\text{TO}_4$ . La structure particulière des zéolithes permet de prévoir l'existence de modes vibratoires associés aux ouvertures de pores et à des mouvements d'ensemble dans les polyèdres de base.

Les spectres dans le domaine des basses fréquences (IR lointain) mettent en évidence les modes de translation dûs aux cations du réseau entre  $380$  et  $30 \text{ cm}^{-1}$  selon la nature du cation et du site occupé. Le Tableau II.5 résume les attributions discutées ci-dessus.

MODES INTERNES AUX TETRAEDRES $\text{TO}_4$	MODES ASSOCIES AUX STRUCTURES PARTICULIERES
Vibrations d'élongation antisymétriques $1250 - 950 \text{ cm}^{-1}$	"Double-ring" $650-500 \text{ cm}^{-1}$
Vibrations d'élongation symétriques $720-650 \text{ cm}^{-1}$	Ouvertures de pores $420-300 \text{ cm}^{-1}$
Vibrations de déformation $500-420 \text{ cm}^{-1}$	

Tableau II.5 - ATTRIBUTION DES MODES DE VIBRATION ACTIFS EN IR DANS LES ZEOLITHES

En particulier, la zéolithe Y avec un rapport  $\text{Si/Al} = 2,4$  fait apparaître des bandes à  $1130$  et  $1005 \text{ cm}^{-1}$  responsables des vibrations d'élongation antisymétriques. Les vibrations d'élongation symétriques sont caractérisées par les bandes à  $784,714$  et  $635 \text{ cm}^{-1}$  dont la dernière est d'intensité très faible. Les modes vibratoires associés aux prismes à base hexagonale D6R font apparaître une bande à  $572 \text{ cm}^{-1}$  et ceux associés aux ouvertures de pores sont mis en évidence, avec incertitude cependant, par une bande à  $380 \text{ cm}^{-1}$ . Enfin, les vibrations de déformation des angles OTO font apparaître 2 bandes à  $500$  et  $455 \text{ cm}^{-1}$  [16].

Pour la zéolithe sous la forme sodée, le spectre des basses fréquences est caractérisé par une bande à  $167 \text{ cm}^{-1}$  attribuée au sodium localisé au centre des prismes à base hexagonale (site I) et par une bande à  $180 \text{ cm}^{-1}$  attribuée au sodium localisé dans les supercavités au voisinage des faces hexagonales des cavités "sodalite" (site II) [18].

## 2.2. ACTIVATION DES ECHANTILLONS ETUDIES PAR TRANSMISSION

Au-delà de  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , les zéolithes sont en principe transparentes au rayonnement infrarouge. Cependant, la présence de molécules d'eau piégées dans les cavités fait apparaître des bandes intenses caractéristiques des groupes hydroxyles de l'eau à  $1640 \text{ cm}^{-1}$  et dans la région  $3800-2800 \text{ cm}^{-1}$ . L'observation des modes vibratoires de molécules adsorbées autres que l'eau ou le dioxyde de carbone, toujours présents dans l'atmosphère, impose un traitement préalable des échantillons.

Les zéolithes sont ainsi portées à une température de  $80^\circ\text{C}$  pendant 2 heures sous pression réduite ( $10^{-5}$  torr) puis sont amenées lentement entre  $350$  et  $450^\circ\text{C}$  et laissées à cette température pendant 3 à 4 heures sous la même pression. Cette activation assure l'élimination totale des molécules d'eau et de dioxyde de carbone résiduelles et, de ce fait, la transparence au-dessus de  $1300 \text{ cm}^{-1}$ .

Ces traitements et les études spectroscopiques qui s'en suivent sont réalisées dans une cellule spécifique d'encombrement réduit, équipée d'un four, d'une nacelle mobile supportant les échantillons pastillés préalablement et d'une réserve isolée contenant les composés à introduire sur l'échantillon par voie gazeuse. L'ensemble est raccordé à une pompe à vide et à un circuit de gaz inerte (argon, azote, ...).

Ce dispositif a servi à de nombreuses études portant sur l'adsorption de réactifs sur des supports de toutes natures [22]. La figure II.9 présente un schéma classique de cellule "in situ" utilisée en spectrométrie infrarouge par transmission.

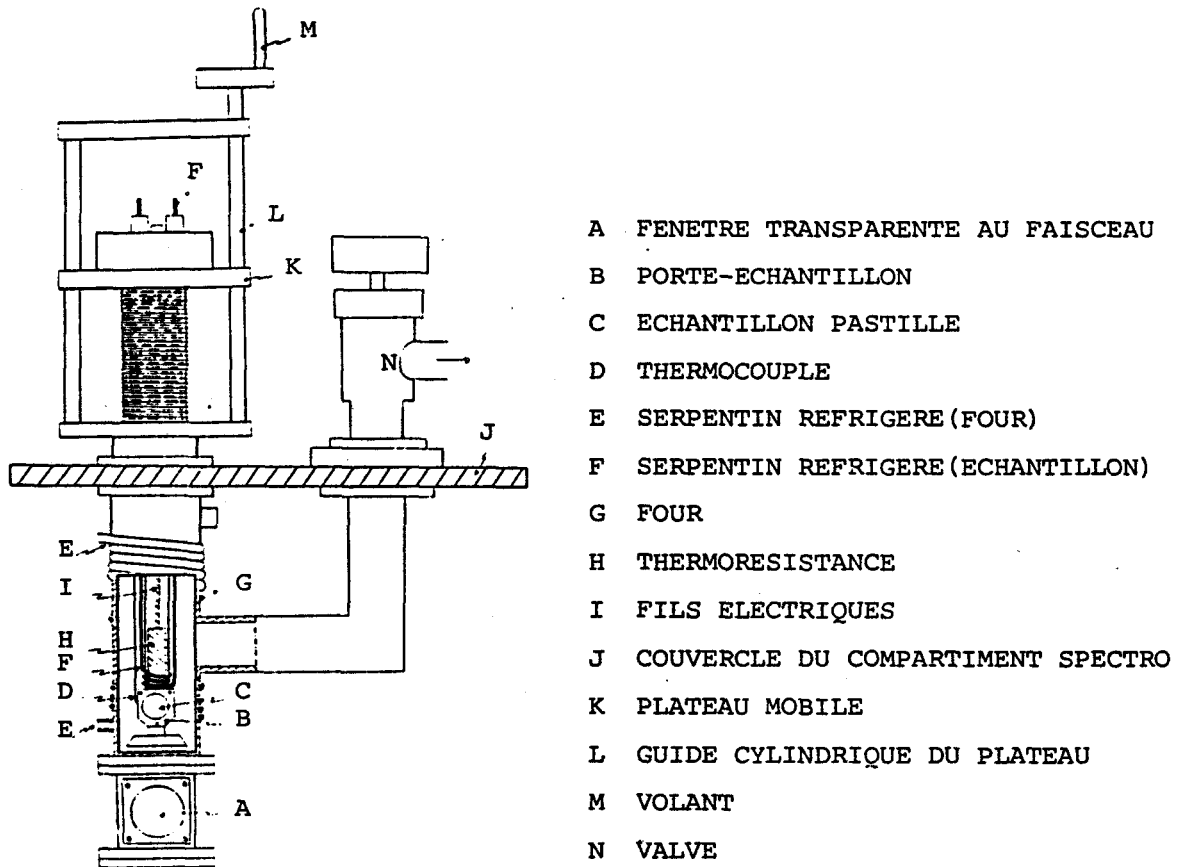


Figure II.9 - Spécimen de cellule utilisée en spectrométrie infrarouge par transmission pour l'étude thermique et sous atmosphère contrôlée des systèmes adsorbant-adsorbat.

### 2.3. ETUDE "IN SITU" PAR REFLEXION DIFFUSE INFRA-ROUGE ASSOCIEE A LA SPECTROMETRIE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER (DRIFTS)

Les avantages de la spectrométrie par transformée de Fourier (multiplexage, accumulation du signal) permettent de valoriser les études spectroscopiques par réflexion diffuse dans le domaine infrarouge longtemps inexploitable à cause de la faiblesse du rayonnement diffusé et de l'impossibilité de collecter la totalité du flux émis.

La réflexion diffuse permet avant tout de s'affranchir de l'échantillonnage inhérent à la technique de pastillage. Les composés peuvent donc être étudiés sous leur forme initiale sans subir de contraintes externes.

La détectivité du rayonnement diffusé n'est limité que par le pouvoir de diffusion intrinsèque du matériau analysé. On peut cependant favoriser la diffusion par dilution dans une matrice non-absorbante ou par broyage contrôlé. Ces deux solutions ont aussi l'avantage de réduire à un seuil négligeable le phénomène de réflexion spéculaire pouvant perturber les profils de bandes d'absorption.

### 2.3.1. Cellule d'analyse utilisée en réflexion diffuse infrarouge

La cellule utilisée dans ce travail est commercialisée par HARRICK SCIENTIFIC CORPORATION sous la référence HVC-DRP et permet d'étudier des systèmes chimiques dans une plage de températures s'étendant jusqu'à 600°C et dans un domaine de pressions comprises entre  $10^{-5}$  torr et 13 bars.

Elle est constituée de deux parties circulaires indépendantes en acier inoxydable :

- une partie inférieure comprenant les orifices d'admission et d'échappement des gaz, le thermocouple, la résistance de chauffage et la colonne porte-échantillon.

- une partie supérieure constituée par la chambre de réfrigération avec ses deux orifices d'entrée et de sortie du fluide caloporteur, les deux fenêtres transparentes au rayonnement infrarouge et la fenêtre d'observation en quartz.

Les deux parties sont assemblées au moyen de cinq boulons ; l'étanchéité du système est assurée par un joint en néoprène. Le diamètre et la hauteur de la cellule sont de dimension voisine de 70 mm.

En amont de la cellule est disposé un régulateur de température asservi à une valeur de consigne programmable, connecté au thermocouple et à la résistance chauffante.

Dans ce travail, des fenêtres en sélénure de zinc ZnSe de diamètre 15 mm et d'épaisseur 1 mm ont été utilisées ; elles sont transparentes au-dessus de  $500\text{ cm}^{-1}$  et ont l'avantage de ne pas être

hygroscopiques. La thermorésistance est une cartouche cylindrique de diamètre 6 mm et de longueur 38 mm pouvant dissiper une puissance de 175 W sous 220 V. Le thermocouple est en fer-constantan avec une réponse linéaire entre 0 et 600°C. Le refroidissement de la cellule est assuré par une circulation d'eau.

Après câblage électrique et fixation sur l'accessoire de réflexion diffuse (cf. Chapitre VII), la cellule est directement exploitable à des fins analytiques. La figure II.10 présente une coupe de la cellule avec ses différents éléments.

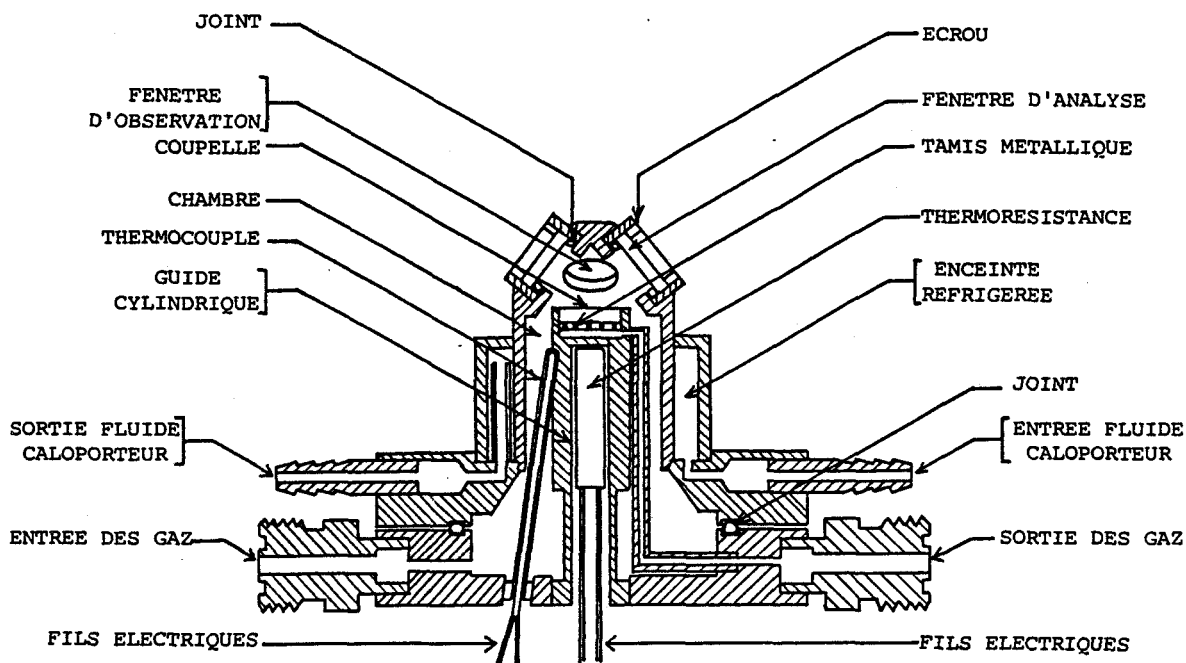
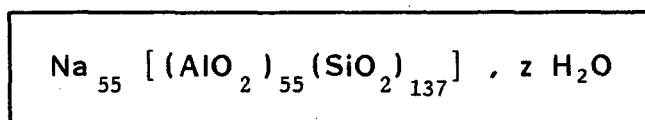


Figure II.10 - Schéma de la cellule d'analyse utilisée en réflexion diffuse.

### 2.3.2. Deshydratation thermique de la zéolithe de type faujasite

La zéolithe étudiée dans ce travail est de type Y sous la forme sodée, commercialisée par UNION CARBIDE, division Linde, sous la référence SK-40. La taille moyenne des particules est de 1 à 2 µm. L'analyse élémentaire donne un rapport atomique Si/Al = 2,50 ± 0,05. Ce résultat permet de proposer pour notre étude (cf. Tableau I.4) une formule de maille décrite par :



que l'on symbolisera par la suite  $\text{Na}_{55} \text{Y} \cdot z \text{H}_2\text{O}$  pour la zéolithe hydratée avec, comme paramètre de maille  $a_0 = 24,67 \text{ \AA}$ .

Avant d'entreprendre la deshydratation, la zéolithe a été mise en contact avec la vapeur d'eau à température ambiante dans une enceinte close sous argon pendant 48 heures. L'excédent d'humidité n'ayant pas pénétré dans les pores est éliminé sous vide primaire pendant 10 mn à température ambiante. Cet échantillon constitue pour ce travail une référence de zéolithe saturée d'eau.

La coupelle de la cellule, d'un diamètre de 11 mm, est alors remplie de 80 mg d'échantillon environ sur une épaisseur de 2 mm.

#### *2.3.2.1. Conditions expérimentales d'étude*

La cellule est reliée à une pompe à diffusion d'huile réfrigérée à la température de l'azote liquide par l'intermédiaire d'une pompe primaire. Ce groupe de pompage permet d'atteindre un vide inférieur à  $10^{-6}$  torr au niveau du raccord entre la pompe secondaire et le circuit gazeux connecté à la cellule. Un piège, placé entre la pompe et la cellule, contenant des billes de tamis moléculaire  $4 \text{ \AA}$  et plongé dans l'azote liquide élimine l'eau provenant de la deshydratation de l'échantillon.

La zéolithe est portée successivement, par paliers de 2 heures, à différentes températures s'échelonnant entre 25 et  $350^\circ\text{C}$ .

#### *2.3.2.2. Conditions d'acquisition des spectres*

L'intensité du signal diffusé est optimisée par le réglage simultané de tous les miroirs du dispositif de réflexion diffuse. L'acquisition des interférogrammes est réalisée entre  $7800$  et  $0 \text{ cm}^{-1}$  avec un pas numérique de  $1 \text{ cm}^{-1}$  (résolution :  $2 \text{ cm}^{-1}$ ). Un compromis entre un rapport signal-sur-bruit élevé et un temps d'acquisition raisonnable (5 à 6 mn) est obtenu au moyen de 256 accumulations. Les interférogrammes dont la dispersion par rapport à une origine dépasse un seuil prédéterminé sont systématiquement rejetés grâce au paramètre de corrélation inclus dans le logiciel de saisie des données.

Les spectres sont rapportés à une référence standard KBr enregistrée dans les mêmes conditions, puis transformés dans l'échelle de KUBELKA-MUNK (cf. Chapitre VII) et linéarisés par rapport à une ligne de base parabolique .

### 2.3.2.3. Discussion

Le spectre de réflexion diffuse infrarouge de la zéolithe Na<sub>55</sub>Y saturée d'eau met en évidence la bande d'absorption de la zéolithe résultant des modes de vibration d'élongation antisymétriques des liaisons Si-O et Al-O, une bande vers 1650 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration de cisaillement  $\nu_2$  de l'eau (figure II.12 b) et un massif mal résolu vers 3500 cm<sup>-1</sup> dans le domaine des vibrations d'élongation  $\nu_1$  et  $\nu_3$  des liaisons O-H de l'eau (figure II.12 a). Le spectre observé de l'eau dans la zéolithe est comparable à celui de l'eau liquide [23]. Cette similarité s'explique en considérant le taux d'hydratation particulièrement élevé dans la zéolithe approchant 30 molécules par supercavité. Au fur et à mesure de la déshydratation, l'intensité globale des bandes décroît, révélant parallèlement pour le massif à 3500 cm<sup>-1</sup> une structure fine sous-jacente. La fréquence et le profil de la bande à 1646 cm<sup>-1</sup> n'évolue pas de manière significative quand l'intensité initiale est divisée par 100 (figure II.12 b et d, spectres 1 et 4). La structure fine du massif à 3500 cm<sup>-1</sup> fait apparaître une bande fine à 3695 cm<sup>-1</sup>, une bande à 3440 cm<sup>-1</sup> et une bande à 3245 cm<sup>-1</sup>. Cette dernière correspond au mode harmonique 2  $\nu_2$  de la vibration de déformation de l'angle HOH. L'intensité anormalement élevée de ce mode 2  $\nu_2$  peut être attribuée à une résonance de FERMI avec le mode fondamental  $\nu_1$  de l'eau liquide à 3440 cm<sup>-1</sup>.

A des taux de déshydratation extrêmes émergent une bande fine à 3745 cm<sup>-1</sup> et une bande large à 3635 cm<sup>-1</sup>, tandis que la raie étroite à 3695 cm<sup>-1</sup> disparaît.

Ces observations nous amènent à considérer une interaction forte de type ion-dipôle entre un cation du réseau et l'oxygène d'une molécule d'eau isolée pour la bande à 3745 cm<sup>-1</sup> (eau A), et une interaction faible entre une molécule d'eau isolée et un oxygène du réseau cristallin par liaison hydrogène (eau B).

La figure II.11 illustre les différents types d'association rencontrés. Ces résultats corroborent les conclusions d'une étude réalisée récemment par relaxation diélectrique [24].



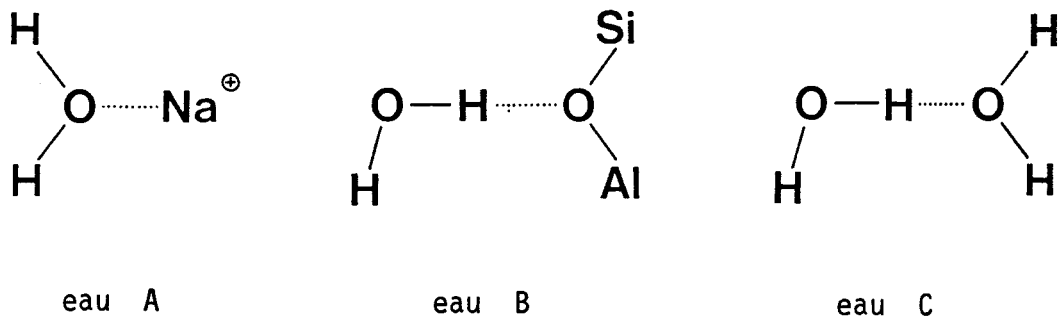
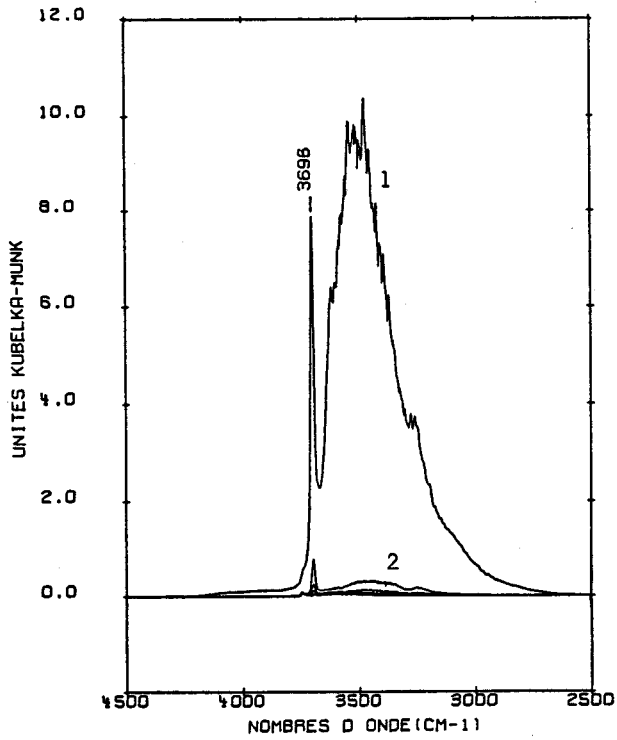
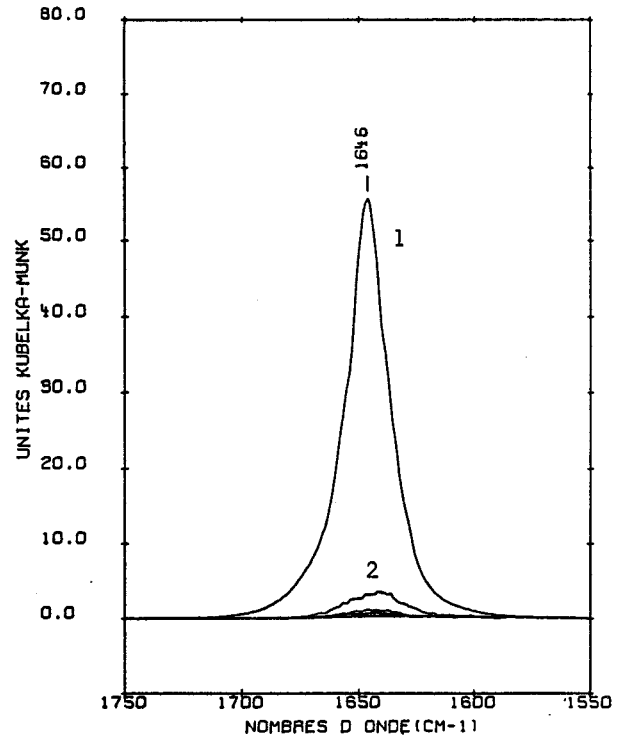


Figure II.11. - Principaux types d'association dans les zéolithes cationiques.

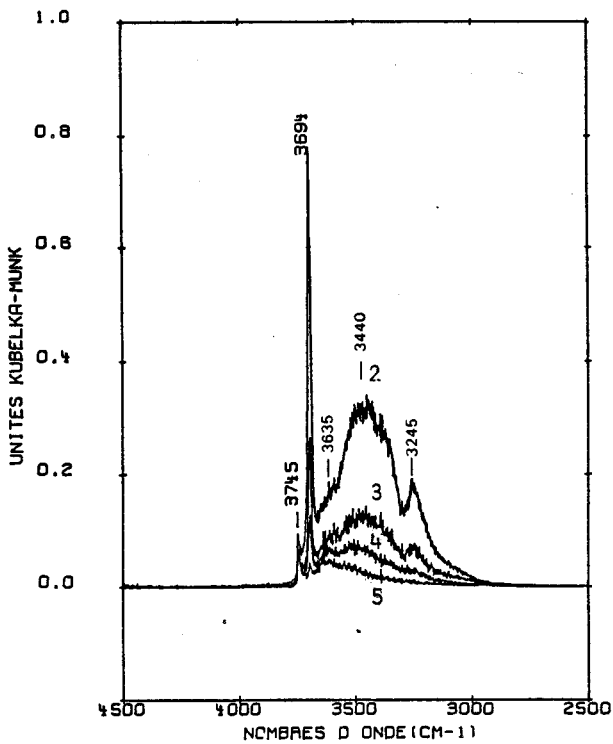
Notons que d'autres explications ont été proposées mettant en cause la présence de groupements hydroxyles liés au silicium ou à l'aluminium aux extrêmités du réseau ou dans des impuretés de silice ou d'alumine amorphe [26].



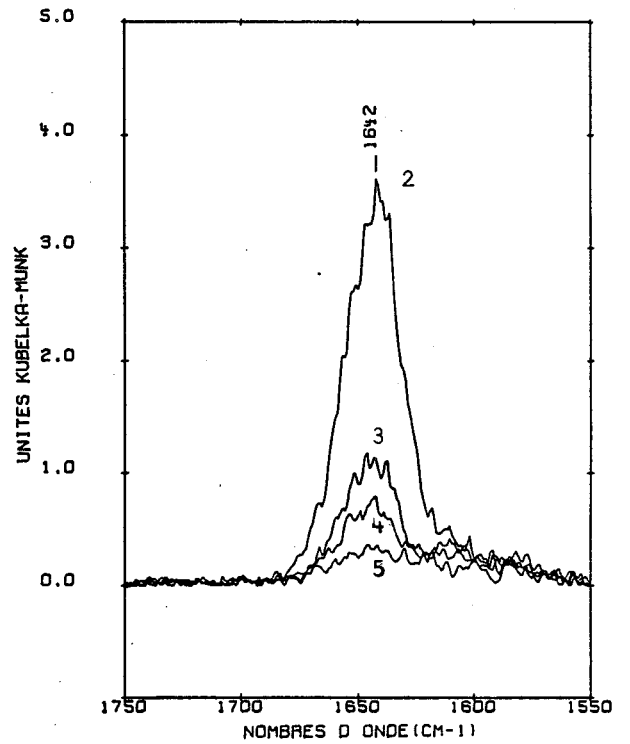
a



b



c



d

(1), 25°C ; (2), 90°C ; (3), 200°C ; (4), 280°C ; (5), 350°C.

Figures II.12. - Spectres DRIFT "in situ" de la zéolithe  $Na_{55}Y$  au cours de la déshydratation thermique.

Le tableau II.6 permet de comparer les nombres d'onde caractéristiques des molécules d'eau piégées dans les cavités d'une zéolithe  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  avec ceux de la molécule d'eau en phase gaz, liquide, en solution dans  $\text{CCl}_4$  et dans  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  où l'oxygène est en interaction avec un hydrogène d'une molécule d'eau conférant ainsi une symétrie locale  $\text{C}_s$  à celle-ci.

Environnement $\text{H}_2\text{O}$	$\nu_3$	$\nu_1$	$2\nu_2$	$\nu_2$	ref.
gaz	3756	3657	3141	1595	[25]
liquide	3615	3450		1640	[23]
solution $\text{CCl}_4$	3710	3619	3160		[25]
solution $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	3686	3443	3211	1627	[25]
NaY saturée		3500		1646	
NaY, 90°C, $10^{-5}$ torr	3694	3440	3245	1642	
NaY, 350°C, $10^{-5}$ torr	3745	3635			

Tableau II.6. - VIBRATIONS CARACTERISTIQUES ( $\text{cm}^{-1}$ ) des MOLECULES D'EAU EN PHASE GAZEUSE, LIQUIDE, EN SOLUTION ET PIEGEES DANS LA ZEOLITHE  $\text{Na}_{55}\text{Y}$ .

La cohérence entre les valeurs des fréquences de vibration caractéristiques de l'eau piégée dans les cavités de la zéolithe traitée à 90°C et celles d'une molécule d'eau en interaction par un hydrogène avec l'oxygène d'une base de Brönsted est tout à fait remarquable : elle met donc en évidence une interaction des molécules d'eau piégées avec les oxygènes de la paroi de la supercavité par l'intermédiaire d'un seul hydrogène.

Les fréquences observées dans la zéolithe traitée à 350°C sont comparables à celles de la molécule isolée en phase gazeuse : elles mettent en évidence la présence d'une molécule d'eau isolée en interaction avec le cation du réseau.

La conclusion de cette étude par réflexion diffuse se résume à deux remarques :

- l'examen du spectre observé de la zéolithe déshydratée (figure II.13) montre que l'observation de modes de vibration de molécules adsorbées n'est possible qu'au-dessus de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , l'intensité détectée n'étant pas exploitable en-deçà.

- les conditions extrêmes de déshydratation imposent l'utilisation de composés parfaitement anhydres au cours des études d'adsorption moléculaire.

Ce travail préliminaire montre cependant que les spectres observés par réflexion diffuse sont corrélables à ceux enregistrés au moyen de la spectrométrie par transmission. Ce point important méritait d'être vérifié avant d'envisager une étude plus avancée dans ce sujet.

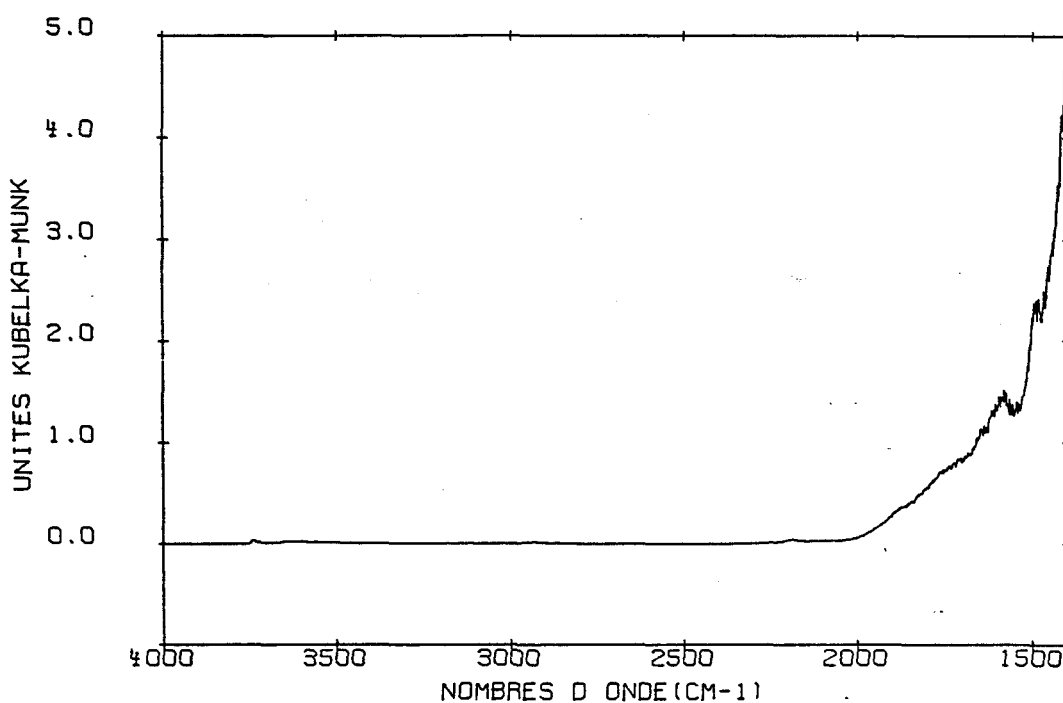


Figure II.13. - Spectre DRIFT observé pour la zéolithe Na<sub>5</sub>Y déshydratée.

#### 2.4. DIFFUSION RAMAN

Contrairement aux études infrarouges, peu de travaux ont été réalisés sur les zéolithes par spectrométrie de diffusion Raman jusqu'à ce jour [27-28]. La faible intensité du phénomène observé en est une des raisons.

Cependant, cette technique paraît toute indiquée pour recueillir des informations complémentaires sur les propriétés vibrationnelles des zéolithes et des molécules qui y sont piégées. De plus, ne nécessitant aucun échantillonnage préalable, la diffusion Raman se place au même rang que la réflexion diffuse pour l'étude de solides pulvérulents et apporte des preuves supplémentaires aux hypothèses formulées sur la base des spectres infrarouges.

La première étape de ce travail se limite essentiellement à la faisabilité de la méthode appliquée à la zéolithe  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  afin de discriminer ultérieurement les bandes appartenant au squelette de celles des molécules qui y seront introduites.

#### 2.4.1. Spectre de fluorescence

L'exposition d'un échantillon de zéolithe hydratée sous le faisceau laser fait apparaître une émission de fluorescence très élevée, masquant partiellement ou totalement la diffusion Raman selon la longueur d'onde de la radiation sélectionnée. Un choix judicieux de l'excitatrice (457,9 nm par exemple) joint à une exposition prolongée dans le faisceau permet toutefois d'obtenir des spectres Raman surimposés à un fond continu de fluorescence.

La déshydratation sous vide des échantillons de zéolithe commerciaux conduit à une fluorescence beaucoup plus intense qui masque totalement la diffusion Raman. Le choix d'une longueur d'onde violette (457,9 nm) ou ultraviolette (360 nm) diminue l'intensité de fluorescence sans toutefois l'amener à une valeur minimale suffisante pour observer l'effet Raman.

La cinétique de décroissance de l'intensité de fluorescence sous le faisceau laser a été étudiée afin de déterminer le temps minimal d'irradiation pour obtenir un spectre de fluorescence dans des conditions convenables.

La figure II.14 représente la variation de l'intensité relative  $x = I/I_0$  en fonction du temps à  $3000 \text{ cm}^{-1}$  de l'excitatrice (457,9 nm). La variation de  $\frac{1}{x^4} - 1$  en fonction du temps est représentée par une droite passant par l'origine de pente  $4k = 0,75 \text{ mn}^{-1}$  correspondant à une loi cinétique du type :

$$-\frac{dx}{dt} = k x^\alpha \quad \text{avec} \quad \alpha = 5$$

Aucun sens physique exact ne peut être donné aux paramètres  $\alpha$  et  $k$ , le phénomène de décroissance de l'intensité étant certaine-

ment complexe. Il est probable toutefois que cette décroissance est liée à la disparition de traces d'impuretés fortement fluorescentes, soit par photochimie ou thermochimie soit par migration sous l'impact du faisceau laser.

Un temps d'exposition de 3 heures assure un décalage de la ligne de base, pendant l'enregistrement du spectre de fluorescence entre 0 et  $8000\text{ cm}^{-1}$  ( $64\text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ ), inférieur à 5 % (figure II.15). L'intensité initiale se trouve ainsi divisée d'un facteur 3 à 4. Ceci n'est cependant pas suffisant pour obtenir un spectre Raman de bonne qualité.

Une excitation dans le domaine visible à  $647,1\text{ nm}$  n'entraîne pas de décroissance notable de la fluorescence.

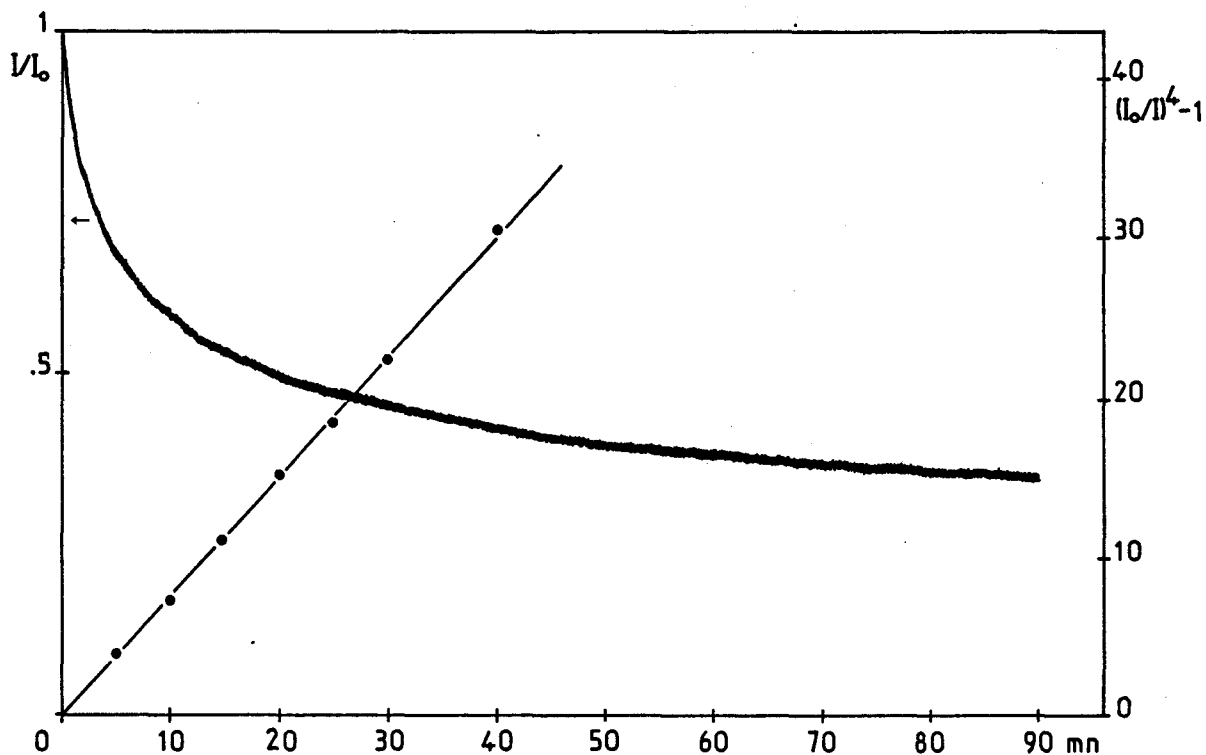


Figure II.14. Cinétique de décroissance de l'intensité de fluorescence de  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  sous le faisceau laser.

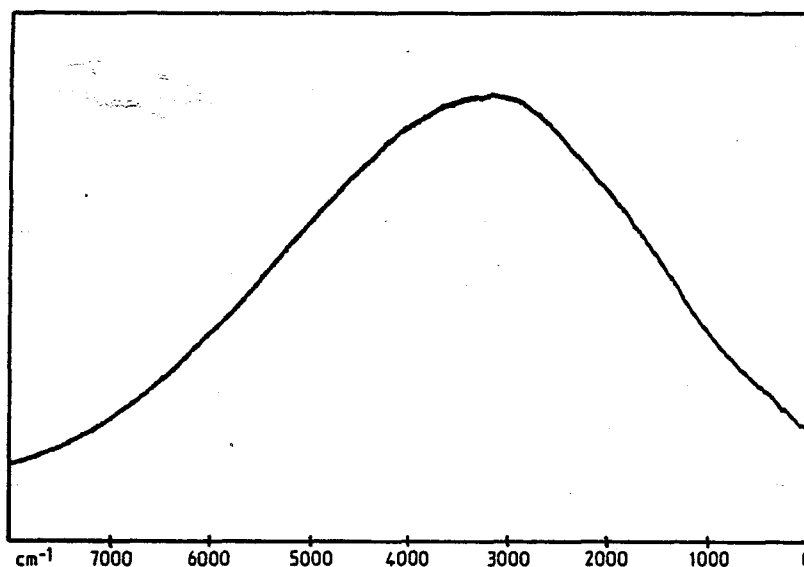


Figure II.15. Spectre de fluorescence de la zéolithe Na<sub>55</sub>Y après 3 heures d'exposition sous le faisceau laser (radiation 457,9 nm).

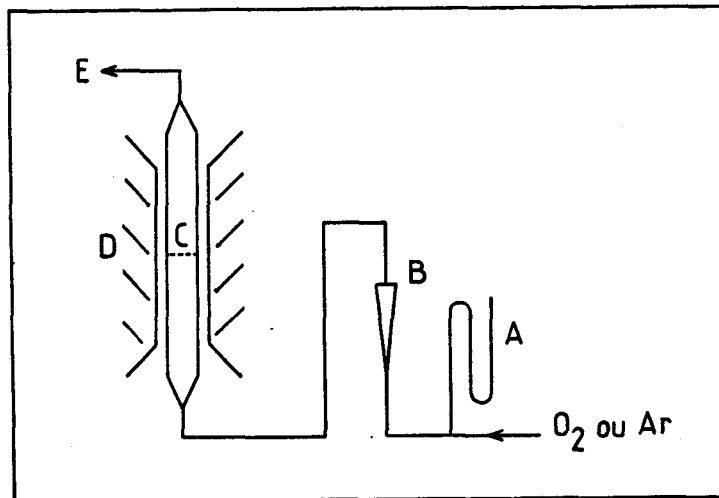
#### 2.4.2. Inhibition de la fluorescence

Un traitement par voie chimique s'avère indispensable pour observer l'effet Raman. Peu de publications font référence aux solutions existantes pour éliminer les impuretés fluorescentes dans les oxydes métalliques.

Un flux d'oxygène pur à haute température (500°C) pendant 15 heures réduit considérablement l'intensité de fluorescence [29]. Ceci laisse supposer que des traces de matières organiques sont responsables de ce phénomène parasite contrairement à certaines hypothèses [27] qui mettent en cause des impuretés d'oxydes métalliques (le fer en particulier).

L'échantillon est placé sur un verre fritté dans un tube de verre de diamètre 30 mm positionné dans un four tubulaire électrique. De l'oxygène très pur (99,999 %) traverse la couche d'échantillon avec un débit de 2 l/h à 80°C pendant 2 heures, puis à 450°C pendant 15 heures. Le circuit gazeux est ensuite purgé avec de l'argon de même pureté pendant 1 heure à la même température et l'ensemble est refroidi lentement jusqu'à la température ambiante sous flux continu d'argon. L'échantillon est enfin conditionné en tube scellé. La figure II.16 schématise le circuit de traitement qui vient d'être décrit.

L'étanchéité du montage est assurée par des joints sans graisse (néoprène).



- A Manomètre à mercure
- B Débitmètre à flotteur
- C Verre fritté
- D Four tubulaire
- E Sortie

Figure II.16. Schéma du circuit de traitement des zéolithes par l'oxygène.

### 2.4.3. Spectres de diffusion Raman

Des échantillons très purs de plusieurs variétés de zéolithes hydratées exempts de fluorescence ont été analysés par diffusion Raman et reportés dans la littérature [27]. Peu de travaux ont été consacrés à ce sujet depuis cette date [28].

Le spectre de la zéolithe Y se caractérise essentiellement par une bande intense à  $503 \text{ cm}^{-1}$  et par des bandes d'intensité faible situées à  $1100$ ,  $350$  et  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Le taux de lumière parasite observée dans cette étude [27] ne permet pas la détection éventuelle de raies en-dessous de  $200 \text{ cm}^{-1}$ .

La bande à  $503 \text{ cm}^{-1}$  est relative aux vibrations de déformation des angles OTO (T = Si, Al) (cf. tableau II.5). La bande à  $1100 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux vibrations d'élongation antisymétriques des tétraèdres  $\text{TO}_4$  (figure II.17).

Le spectre de la zéolithe  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  en poudre préalablement traitée sous oxygène pur et déshydratée est observé avec une intensité de fluorescence réduite d'un facteur 20 à 25 par rapport à celle observée dans l'échantillon non calciné (fig.II.18) La région située entre  $450$  et  $1200 \text{ cm}^{-1}$  a été enregistrée à l'aide d'un spectromètre Raman conventionnel. La radiation  $457,9 \text{ nm}$  a été utilisée avec une puissance de  $40 \text{ mW}$  au niveau de l'échantillon



(figure II.19). La raie à  $500\text{ cm}^{-1}$  a été également enregistrée à l'aide d'une microsonde Raman (figure II.20).

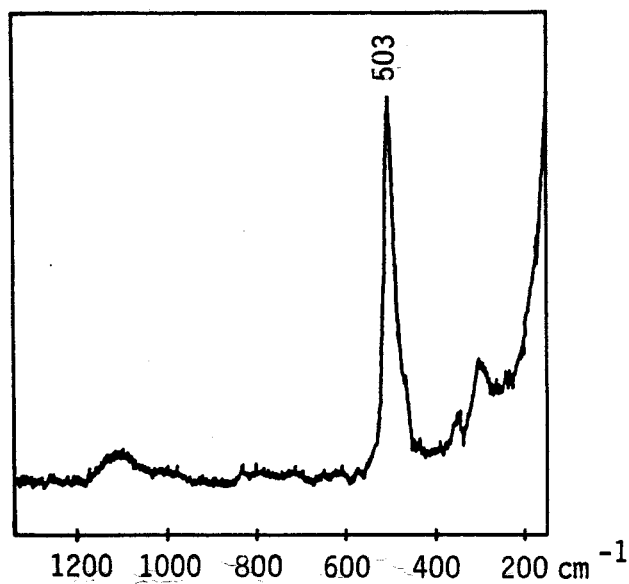


Figure II.17. Spectre Raman d'une zéolithe Y [27]

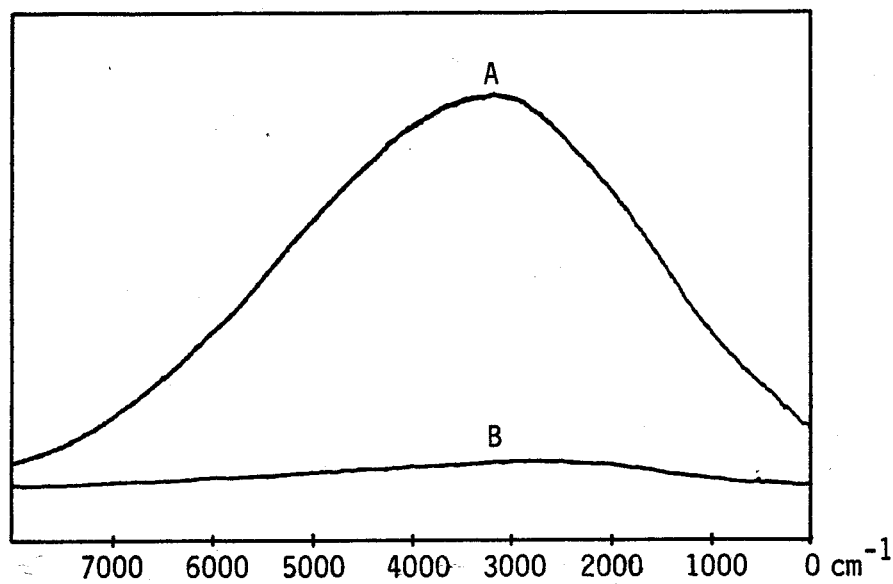


Figure II.18. Spectres de fluorescence de  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  déshydratée

(A) exposée 3 heures dans le laser

(B) calcinée à  $450^\circ\text{C}$  pendant 15 heures.

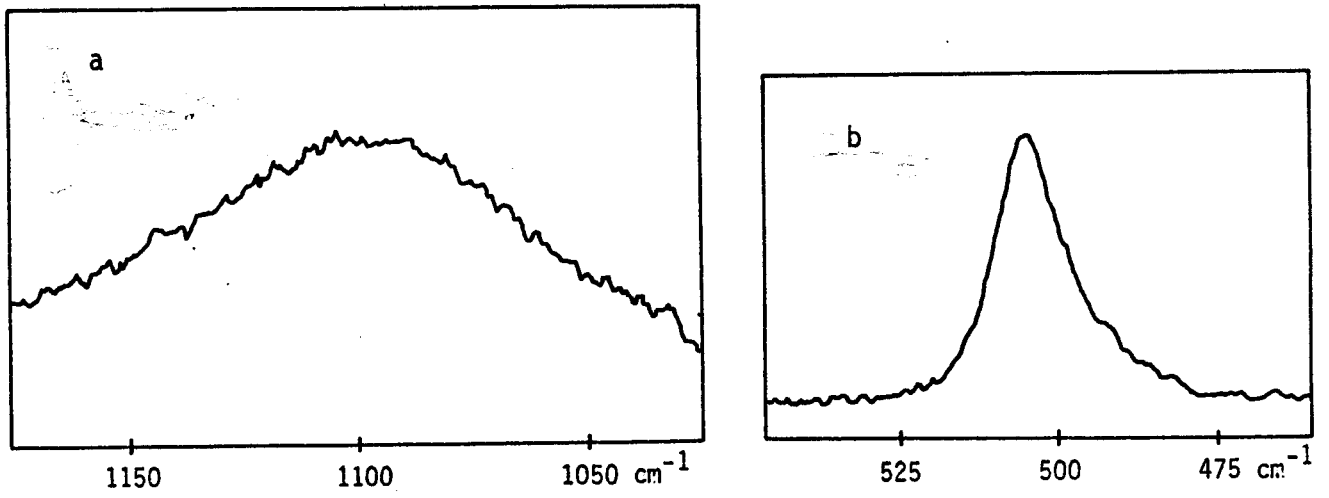


Figure II.19. Spectre de la zéolithe  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  prétraitée.

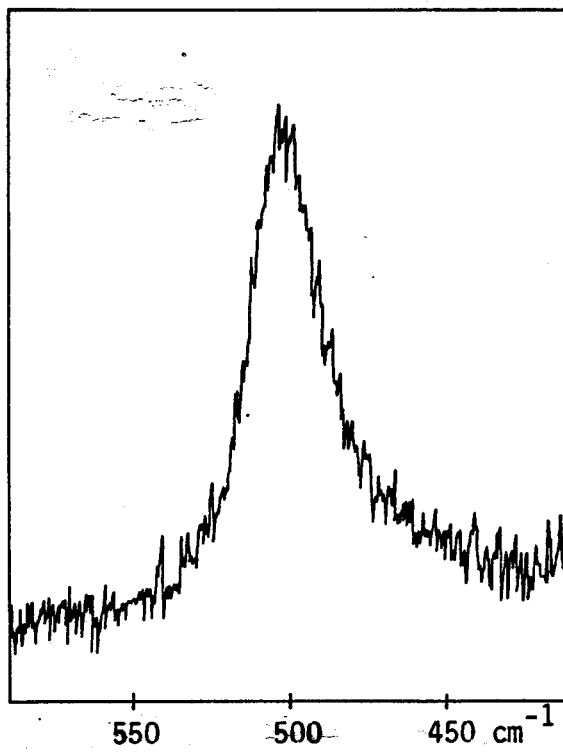


Figure II.20. Spectre de la zéolithe  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  prétraitée (microsonde Raman)

Cette étude montre que l'activation des échantillons de zéolithe par l'oxygène à haute température réduit considérablement l'intensité de fluorescence. Il s'agit donc bien d'une fluorescence d'impuretés organiques.

Ce test préalable montre la validité du procédé, de manière évidente et permet d'envisager la détection d'espèces chimiques introduites dans les cavités du réseau de la zéolithe. En outre, la faible intensité des raies observées et leur nombre réduit assure une détectivité optimale des modes de vibrations des molécules dans un intervalle spectral qui n'est limité que par la technologie instrumentale (taux de lumière parasite).

### 3. ADSORPTION MOLECULAIRE

L'importance croissante des réactions catalysées par des métaux dispersés dans des zéolithes (en particulier la réaction de FISCHER-TROPSCH) [30-37] et celle accordée à la préparation de ces systèmes catalytiques [38-50] sont à l'origine du travail qui va être présenté.

On peut distinguer trois méthodes pour préparer des métaux dispersés sur des supports :

- imprégnation par voie humide d'un sel contenant l'ion métallique et réduction de ce dernier par l'hydrogène à haute température conduisant au métal.
- vaporisation du métal directement sur le support
- introduction par sublimation de métaux de transition carbonyles ou nitrosyles et décomposition thermique de ces composés conduisant au métal.

La première méthode est la plus contraignante car elle nécessite un sel qui n'abandonne pas d'impuretés anioniques pouvant avoir des effets imprévisibles sur les réactions aux interfaces solide-gaz (les halogénures par exemple). Les nitrates sont généralement utilisés car ils se décomposent ultérieurement avec la température en générant l'oxyde du métal correspondant. En second lieu, le solvant doit être éliminé aussi lentement que possible afin de ne pas générer d'hétérogénéités excessives lors de la cristallisation. Le sel dispersé sur le support doit ensuite être décomposé thermiquement. Enfin, l'oxyde formé doit être réduit par l'hydrogène moléculaire à haute température.

La seconde méthode ne concerne que quelques métaux facilement vaporisables (Cd, Zn, ...).

La troisième méthode consiste à déposer par sublimation un métal carbonyle ou nitrosyle sur le support et à le décomposer thermiquement. Ce procédé conduit généralement à des dispersions très élevées qui dépendent de la température.

L'étude qui a été réalisée repose sur cette dernière méthode. De nombreux travaux y ont été consacrés au moyen de la spectrométrie de vibration infrarouge par transmission qui seront présentés dans les chapitres suivants.

La grande variété de métaux carbonyles commercialisés est une occasion d'étudier systématiquement le comportement de ces composés piégés dans les zéolithes et leur réactivité vis à vis de paramètres comme la température. Le choix des zéolithes est dicté par la taille des composés que l'on veut y introduire. Les zéolithes X et Y de type faujasite d'ouverture de pore 7 à 8 Å sont de bons candidats pour cette étude.

### 3.1. MONTAGES EXPERIMENTAUX POUR LA SPECTROMETRIE IRTF

L'état physique des métaux carbonyles (liquides ou solides) conduit à envisager deux dispositifs de transfert dans la zéolithe.

#### 3.1.1. Dispositif de transfert à partir de composés aisément sublimables

La zéolithe est préalablement déshydratée dans la cellule d'analyse et stockée sous gaz inerte après être revenue à la température ambiante.

Le circuit gazeux est constitué, en amont du montage, par deux entrées de gaz, l'une véhiculant le gaz inerte, l'autre le monoxyde de carbone assurant une pression partielle suffisante pour éviter la décomposition du métal carbonyle lors du transfert sous flux (figure II.21). Des manomètres différentiels à mercure (A) permettent le contrôle de la pression dans le circuit ; des garnitures de tamis moléculaire (B) éliminent les traces d'eau résiduelles contenues dans les gaz ; des débitmètres à flotteur (bille d'innox) (C) contrôlent le flux gazeux. Le mélange est envoyé vers un montage à dérivation contenant un tube en U (D) désolidarisable contenant le métal carbonyle liquide ou solide. Des vannes placées à des endroits déterminés permettent de purger tout ou partie du circuit au moyen d'une pompe à vide

connectée en (E) après avoir solidifié le métal carbonyle (s'il est liquide) dans l'azote à  $-200^{\circ}\text{C}$ . Après le rétablissement de la pression dans le circuit, le mélange gazeux est dirigé vers la cellule d'analyse disposée dans le compartiment du spectromètre, qui peut être "shuntée" au moyen d'une dérivation externe. Le mélange est enfin évacué vers l'extérieur (H) par l'intermédiaire d'une hotte aspirante. La vapeur du métal carbonyle, à température ambiante, est déplacée par le flux gazeux  $\text{CO}/\text{Ar}$  et se dépose progressivement dans la zéolithe préactivée.

Ce dispositif convient préférentiellement pour le nickel tétracarbonyle et le fer pentacarbonyle, liquides à température ordinaire.

### 3.1.2. Dispositif de transfert à partir de composés difficilement sublimables

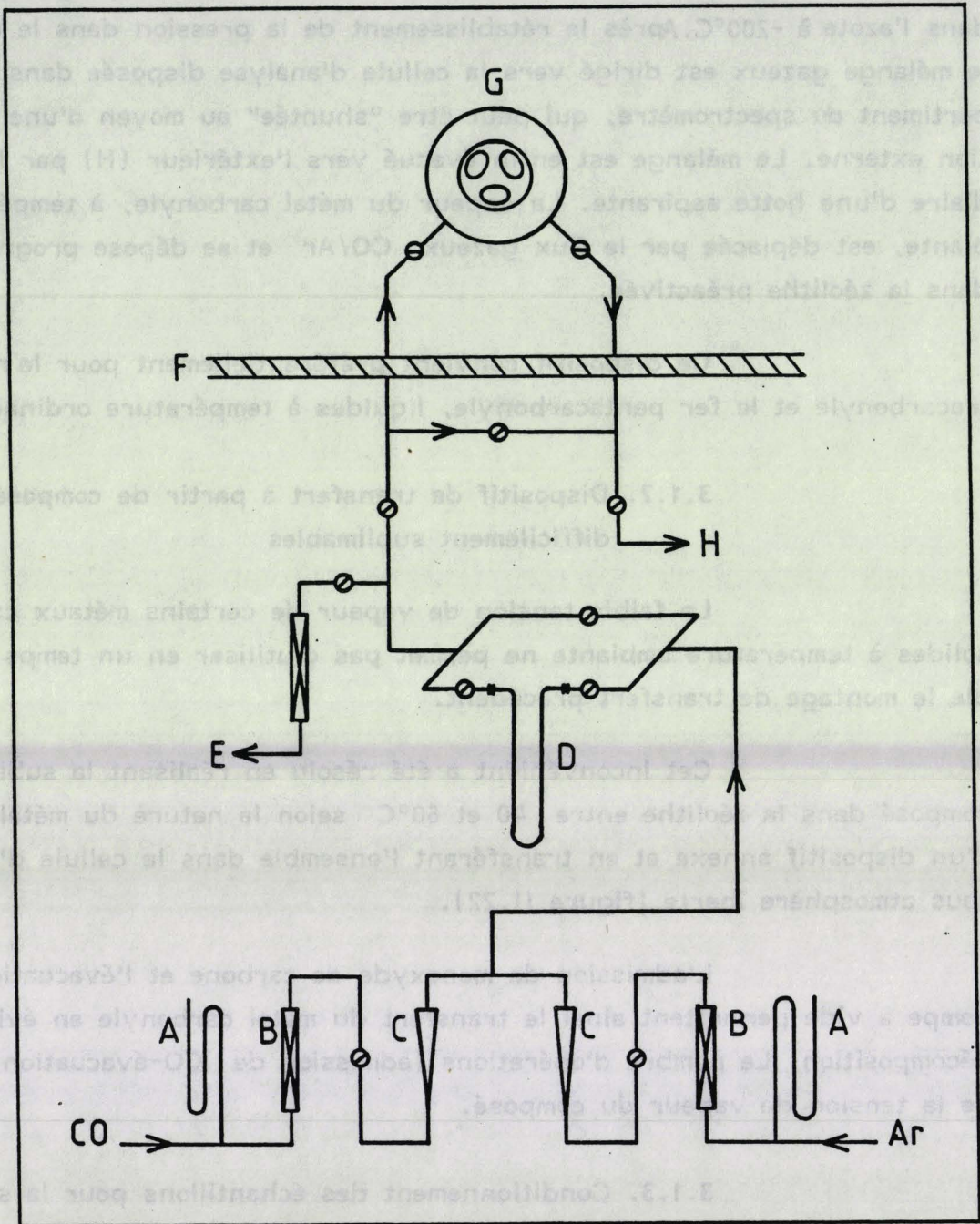
La faible tension de vapeur de certains métaux carbonyles solides à température ambiante ne permet pas d'utiliser en un temps raisonnable le montage de transfert précédent.

Cet inconvénient a été résolu en réalisant la sublimation du composé dans la zéolithe entre  $40$  et  $60^{\circ}\text{C}$  selon la nature du métal au moyen d'un dispositif annexe et en transférant l'ensemble dans la cellule d'analyse sous atmosphère inerte (figure 11.22).

L'admission de monoxyde de carbone et l'évacuation vers la pompe à vide permettent ainsi le transfert du métal carbonyle en évitant sa décomposition. Le nombre d'opérations (admission de  $\text{CO}$ -évacuation) dépend de la tension de vapeur du composé.

### 3.1.3. Conditionnement des échantillons pour la spectrométrie Raman

Le montage utilisé est le même que celui qui vient d'être décrit pour les métaux carbonyles solides (figure 11.22). La partie supérieure est prolongée par un tube de verre de faible épaisseur de quelques centimètres de long. Après l'imprégnation de la zéolithe par le composé, le vide est réalisé dans le "sublimateur" et l'extrémité du tube est scellée au moyen d'un chalumeau. Le dispositif est alors renversé et la partie supérieure du tube est scellée de la même manière.



- A Manomètre à mercure
- B Garniture de tamis 4A
- C Débitmètre à flotteur
- D Réservoir à métal carbonyle
- E Pompe à vide secondaire réfrigérée
- F Paroi externe du compartiment
- G Cellule d'analyse
- H Sortie circuit gazeux

Figure II.21. Schéma du circuit gazeux dans le dispositif de transfert sous flux du métal carbonyle.

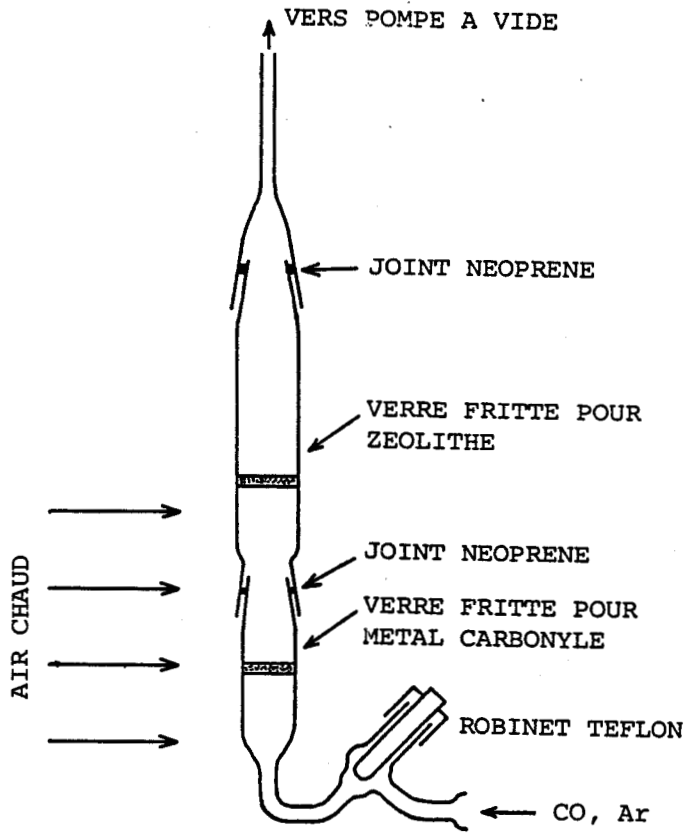


Figure II.22 - Schéma du dispositif annexe de sublimation.

**CHAPITRE III**

**ADSORPTION ET THERMOLYSE  
DU  
MOLYBDENE HEXACARBONYLE**

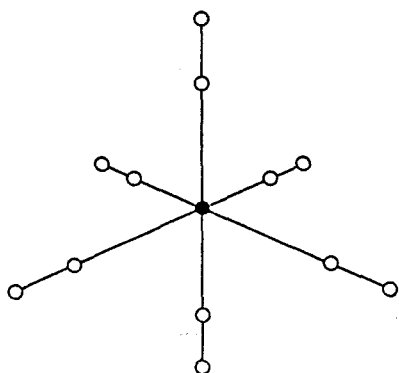


# 1. SPECTROSCOPIE DE LA MOLECULE $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ISOLEE

## 1.1. PROPRIETES PHYSIQUES ET CRISTALLINES

La molécule  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  appartient au groupe de symétrie ponctuel  $O_h$  associé à la géométrie octaédrique, structure qui est confirmée par diffraction électronique [ 51 ] . Les atomes de molybdène, de carbone et d'oxygène se trouvent sur un axe commun ; les longueurs des liaisons Mo-C et C - O valent respectivement 2,063 et 1,145 Å .

C'est un composé blanc cristallisant dans le système orthorhombique



Structure moléculaire de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$

à la température ordinaire avec 4 molécules par maille (groupe spatial  $Pnma$ ). Stable à l'air, il se sublime avec une tension de vapeur de 100 mtorr environ à 25°C ; il se décompose au-dessus de 150°C avant d'atteindre la fusion.

## 1.2. MODES NORMAUX DE VIBRATION

La molécule contient 13 atomes et comporte 33 degrés de liberté de vibration dont beaucoup d'entre eux sont dégénérés.

L'application de la formule de dénombrement conduit à :

$$\Gamma_{\text{vib.}} = 2 A_{1g} \oplus 2 E_g \oplus F_{1g} \oplus 4 F_{1u} \oplus 2 F_{2g} \oplus 2 F_{2u}$$

$\nu_1 \nu_2 \quad \nu_3 \nu_4 \quad \nu_5 \quad \nu_6 \nu_9 \quad \nu_{10} \nu_{11} \quad \nu_{12} \nu_{13}$

La représentation des modes actifs en infrarouge est :

$$\Gamma_{\text{IR}} = 4 F_{1u}$$

$\nu_6 - \nu_9$

Les modes actifs en Raman sont donnés par :

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 2 A_{1g} \oplus 2 E_g \oplus 2 F_{2g}$$

$\nu_1 \nu_2 \quad \nu_3 \nu_4 \quad \nu_{10} \nu_{11}$

Les modes  $\nu_5 (F_{1g})$ ,  $\nu_{12}$  et  $\nu_{13} (F_{2u})$  ne sont actifs ni en infrarouge ni en Raman.

La molécule  $Mo(CO)_6$  possède donc 13 modes de vibration dont 2 sont totalement symétriques ( $A_{1g}$ ), 2 doublements dégénérés et 9 triplement dégénérés.

### 1.2.1. Vibrations d'élongation

La discrimination des modes d'élongation des liaisons de l'ensemble des modes normaux propres à la molécule peut être réalisée en appliquant la méthode de dénombrement aux liaisons existantes entre les atomes considérés. La nouvelle représentation, après réduction, donne directement le nombre de modes d'élongation des liaisons considérées.

*Liaisons carbone -oxygène*

La représentation des modes d'élongation associés aux liaisons CO s'écrit :

$$\Gamma_{\nu_{CO}} = A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1u}$$

$\nu_1 \quad \nu_3 \quad \nu_6$

Les modes  $\nu_1$  et  $\nu_3$  sont actifs en Raman ; le mode  $\nu_6$  est actif en infrarouge.

*Liaisons carbone-métal*

Les vibrations d'élongation des liaisons métal-carbone ainsi que les vibrations de déformation des angles se situent dans la partie basse fréquence du spectre.

Le calcul des constantes de force permet d'attribuer à la fréquence  $\nu_7$  la déformation de l'angle M C O, à  $\nu_8$ , l'élongation de la liaison Mo-C et à  $\nu_9$  la déformation de l'angle C Mo C.

La représentation associée aux vibrations d'élongation des liaisons Mo-C s'écrit :

$$\Gamma_{\nu_{Mo-C}} = A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1u}$$

$\nu_2 \quad \nu_4 \quad \nu_8$

### 1.2.2. Attribution des fréquences observées

La molécule  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  a fait l'objet de nombreux travaux visant à attribuer les modes vibratoires aux fréquences observées [52-58]. Le tableau III.7 rassemble les types de symétrie des vibrations fondamentales, les fréquences de la phase gazeuse et en solution, les espèces de vibration mises en jeu ainsi que l'activité des modes.

Espèce de symétrie	v	Fréquence observée ( $\text{cm}^{-1}$ )		Type de vibration	activité
		gaz	$\text{C Cl}_4$		
$A_{1g}$	$v_1$	2 120,7	2 116,7	$\nu_{\text{CO}}$	Raman
	$v_2$	391,2	402,2	$\nu_{\text{MC}}$	
$E_g$	$v_3$	2 024,8	2 018,8	$\nu_{\text{CO}}$	Raman
	$v_4$	381	392	$\nu_{\text{MC}}$	
$F_{1g}$	$v_5$	341,6		$\delta_{\text{MCO}}$	Inactif
$F_{1u}$	$v_6$	2 003,0	1 986,1	$\nu_{\text{CO}}$	Infrarouge
	$v_7$	595,6	592,8	$\delta_{\text{MCO}}$	
	$v_8$	367,2	367,0	$\nu_{\text{MC}}$	
	$v_9$	81,6	91	$\delta_{\text{CMC}}$	
$F_{2g}$	$v_{10}$	477,4		$\delta_{\text{MCO}}$	Raman
	$v_{11}$	79,2	91	$\delta_{\text{CMC}}$	
$F_{2u}$	$v_{12}$	507,2		$\delta_{\text{MCO}}$	Inactif
	$v_{13}$	60		$\delta_{\text{CMC}}$	

Tableau III.7. Caractéristiques vibrationnelles de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  [58]

### 1.2.3. Energie vibrationnelle anharmonique de la molécule

L'expression générale de l'énergie vibrationnelle pour une molécule possédant des modes dégénérés s'écrit :

$$\frac{E}{hc} = \sum_{i=1}^N \bar{\omega}_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \bar{X}_{ij} \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left( v_j + \frac{d_j}{2} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \bar{g}_{ij} \ell_i \ell_j$$

N représente le nombre de modes vibratoires (13 pour  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ )

$\bar{\omega}_i$  le nombre d'onde harmonique du i-ième mode

$\bar{X}_{ij}$  la constante d'anharmonicité relative aux modes i et j

$v_i$  le nombre de quanta absorbés par le i-ième mode.

$d_i$  la dégénérescence du i-ième mode ( $d_i = 1, 2$  ou  $3$ )

$\ell_i$  le nombre quantique relatif au moment angulaire interne

$\bar{g}_{ij}$  la constante de couplage relative au moment angulaire interne.

Les valeurs que peut prendre le nombre quantique  $\ell$  sont dictées par la condition :

$$|\ell_i| = v_i, v_i - 2, v_i - 4, \dots, 1 \text{ ou } 0$$

selon que  $v_i$  est impair ou pair.

Les règles de sélection pour un oscillateur anharmonique autorisent les transitions vibrationnelles telles que :

$$|\Delta v| = 1, 2, 3, \dots$$

Les fréquences fondamentales et harmoniques expérimentales d'un mode k s'expriment en fonction de la fréquence harmonique et des constantes d'anharmonicité par la relation :

$$\overline{\nu}_k = n \bar{\omega}_k + n(n + d_k) \bar{X}_{kk} + \frac{n}{2} \sum_{i \neq k} d_i \bar{X}_{ik} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

en négligeant la constante de couplage  $\bar{g}_{ij}$ .

La constante d'anharmonicité relative au mode k s'écrit alors :

$$\bar{X}_{kk} = \frac{\overline{\nu}_k - n \bar{\omega}_k}{n(n-1)}$$

Les fréquences de combinaison s'expriment au moyen de la relation :

$$\overline{p \nu_r + q \nu_s} = p \bar{\omega}_r + q \bar{\omega}_s + p(p + d_r) \bar{X}_{rr} + q(q + d_s) \bar{X}_{ss} + (pq + \frac{pd_s + qd_r}{2}) \bar{X}_{rs} \\ + \frac{p}{2} \sum_{i \neq r,s} d_i \bar{X}_{ir} + \frac{q}{2} \sum_{i \neq r,s} d_i \bar{X}_{is}$$

La constante d'anharmonicité relative aux modes  $r$  et  $s$  s'écrit :

$$\bar{X}_{rs} = \frac{\overline{p \nu_r + q \nu_s} - p \bar{\nu}_r - q \bar{\nu}_s}{pq}$$

Dans le cas des premiers harmoniques et des combinaisons binaires, les constantes d'anharmonicité s'écrivent :

$$\bar{X}_{kk} = \frac{1}{2} (2\bar{\nu}_k - 2\bar{\nu}_k)$$

$$\bar{X}_{rs} = \overline{\nu_r + \nu_s} - \bar{\nu}_r - \bar{\nu}_s$$

Ces constantes sont généralement négatives. Leurs valeurs sont liées à l'amplitude des mouvements de vibration.

### 1.3. ACTIVITE DES MODES HARMONIQUES ET DE COMBINAISON

Les représentations associées aux modes de combinaison  $\nu_i + \nu_j$  sont déterminées à partir du produit de chacun des caractères appartenant aux espèces de symétrie des modes normaux  $\nu_i$  et  $\nu_j$ , c'est à dire :

$$\chi_{\nu_i + \nu_j}(R) = \chi_{\nu_i}(R) \times \chi_{\nu_j}(R)$$

quelle que soit la dégénérescence.

La représentation associée à un mode harmonique non dégénéré est toujours totalement symétrique.

\* Modes harmoniques doublement dégénérés.

Le caractère associé à un mode harmonique  $\overline{\nu}_{\nu_k}$  est donné par :

$$x_{\nu}(R) = \frac{1}{2} [x(R) \cdot x_{\nu-1}(R) + x(R^{\nu})]$$

\* Modes harmoniques triplement dégénérés :

$$x_{\nu}(R) = \frac{1}{3} \left[ 2x(R) \cdot x_{\nu-1}(R) + \frac{1}{2} \left\{ x(R^2) - [x(R)]^2 \right\} x_{\nu-2}(R) + x(R^{\nu}) \right]$$

Les caractères associés aux premiers harmoniques pour des modes doublement et triplement dégénérés se confondent en une relation unique :

$$x_{2\nu_k}(R) = \frac{1}{2} \left\{ [x(R)]^2 + x(R^2) \right\}$$

Conventions :

$$x_1(R) = x(R) \quad x_0(R) = 1 \quad x_{-n}(R) = 0$$

15 modes de combinaison sont potentiellement actifs en infrarouge dans la région située au-delà des modes de vibration d'élongation CO.

Le tableau III.8 rassemble les valeurs calculées à partir des fréquences fondamentales observées, les valeurs expérimentales des fréquences de combinaison et les constantes d'anharmonicité qui y sont attachées.

Mode	Fréquence calculée (cm <sup>-1</sup> )		Fréquence observée (cm <sup>-1</sup> )		constante d'anharmonicité (cm <sup>-1</sup> )	
	gaz	CCl <sub>4</sub>	gaz	CCl <sub>4</sub>	gaz	CCl <sub>4</sub>
$\nu_1 + \nu_6$	4 123,7	4 102,8	4 116,3	4 095	- 7,4	- 8
$\nu_3 + \nu_6$	4 027,8	4 004,9	4 010,4	3 987	- 17,4	- 18
$\nu_1 + \nu_7$	2 716,3	2 709,5				
$\nu_3 + \nu_7$	2 620,4	2 611,6	2 622	2 610	+ 1,6	- 2
$\nu_3 + \nu_{12}$	2 532,0					
$\nu_1 + \nu_8$	2 487,9	2 483,7	2 488,5	2 483	+ 0,6	- 1
$\nu_6 + \nu_{10}$	2 480,4					
$\nu_2 + \nu_6$	2 394,2	2 388,3				
$\nu_3 + \nu_8$	2 392,0	2 385,8	2 392,0	2 386		
$\nu_4 + \nu_6$	2 384,0	2 378,1		2 372		
$\nu_5 + \nu_6$	2 344,6					
$\nu_1 + \nu_9$	2 202,3	2 207,7	2 203,6	2 206	+ 1,3	- 2

Tableau III.8. Modes de combinaisons binaires observés pour Mo(CO)<sub>6</sub> gazeux et en solution dans CCl<sub>4</sub>.

#### 1.4. EFFET DE SUBSTITUTION ISOTOPIQUE

##### 1.4.1. Abondance naturelle des dérivés de substitution de Mo(CO)<sub>6</sub>

La présence des éléments <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C, <sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O, et <sup>18</sup>O implique l'existence d'un certain nombre d'espèces moléculaires de substitution isotopique.

La composition moléculaire du monoxyde de carbone à partir des compositions isotopiques massiques des éléments donne 98,76 %  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  ; 1,02 %  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  ; 0,18 %  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  et 0,04 %  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ , les molécules  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  et  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  se trouvant en quantité négligeable.

La composition moléculaire d'un dérivé de substitution  $j$  est calculée à partir de la formule de l'analyse combinatoire :

$$P_j = n! \sum_{i=1}^{\ell} \frac{p_i^{n_i}}{n_i!}$$

où  $\sum_{i=1}^{\ell} p_i = 1$  et  $\sum_{i=1}^{\ell} n_i = n$

$n$  désigne la coordinence de l'atome central

$\ell$  le nombre de molécules substituantes isotopiques d'espèces différentes

$n_i$  le nombre de molécules appartenant à un isotope donné dans le dérivé de substitution.

$p_i$  la composition moléculaire d'une espèce substituante dans le mélange.

Pour la molécule  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  :

$$n = 6 ; \ell \leq 4 ; n_i \leq n$$

La distribution des dérivés de substitution ainsi que les groupes ponctuels de symétrie auxquels ils appartiennent, sont rassemblés dans le tableau III.9. Les courbes de distribution des dérivés de substitution dans le cas d'un mélange binaire ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ) sont représentées sur la figure III.23.



Dérivés de substitution	groupe ponctuel de symétrie	composition moléculaire (%)
$\text{Mo}({}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_6$	$O_h$	92,79
$\text{Mo}({}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_5({}^{13}\text{C}^{16}\text{O})$		5,75
$\text{Mo}({}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_5({}^{12}\text{C}^{18}\text{O})$	$C_{4v}$	1,01
$\text{Mo}({}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_5({}^{12}\text{C}^{17}\text{O})$		0,23
$\text{Mo}({}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_4({}^{13}\text{C}^{16}\text{O}) - \text{cis}$	$C_{2v}$	0,12
$\text{Mo}({}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_4({}^{13}\text{C}^{16}\text{O})_2 - \text{trans}$	$D_{4h}$	0,03
$\text{Mo}({}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_4({}^{13}\text{C}^{16}\text{O})({}^{12}\text{C}^{18}\text{O}) - \text{cis}$	$C_s$	0,015
$\text{Mo}({}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_4({}^{13}\text{C}^{16}\text{O})({}^{12}\text{C}^{18}\text{O}) - \text{trans}$	$D_{4h}$	0,015
$\text{Mo}({}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_3({}^{13}\text{C}^{16}\text{O})_3 - \text{cis}$	$C_{3v}$	0
$\text{Mo}({}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_3({}^{13}\text{C}^{16}\text{O})_3 - \text{trans}$	$C_{2v}$	0
autres dérivés polysubstitués		0,04

Tableau III.9 Distribution moléculaire des dérivés de substitution isotopique de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .

dérivés de substitution	fonction de distribution	groupe	$\nu^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$\nu^{13}\text{C}^{16}\text{O}$
$\text{Mo}(\text{}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_6$	$(1-p)^6$	$O_h$	$A_{1g}+E_g+F_{1u}^*$	—
$\text{Mo}(\text{}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_5(\text{}^{13}\text{C}^{16}\text{O})$	$6p(1-p)^5$	$C_{4v}$	$2A_1^*+B_1+E^*$	$A_1^*$
$\text{Mo}(\text{}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_4(\text{}^{13}\text{C}^{16}\text{O})_2\text{-cis}$	$12p^2(1-p)^4$	$C_{2v}$	$2A_1^*+B_1^*+B_2^*$	$A_1^*+B_1^*$
$\text{Mo}(\text{}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_4(\text{}^{13}\text{C}^{16}\text{O})_2\text{-trans}$	$3p^2(1-p)^4$	$D_{4h}$	$A_{1g}+B_{1g}+E_u^*$	$A_{1g}+A_{2u}^*$
$\text{Mo}(\text{}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_3(\text{}^{13}\text{C}^{16}\text{O})_3\text{-cis}$	$10p^3(1-p)^3$	$C_{3v}$	$A_1^*+E^*$	$A_1^*+E^*$
$\text{Mo}(\text{}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_3(\text{}^{13}\text{C}^{16}\text{O})_3\text{-trans}$	$10p^3(1-p)^3$	$C_{2v}$	$2A_1^*+B_1^*$	$2A_1^*+B_2^*$
$\text{Mo}(\text{}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_2(\text{}^{13}\text{C}^{16}\text{O})_4\text{-cis}$	$12p^4(1-p)^2$	$C_{2v}$	$A_1^*+B_1^*$	$2A_1^*+B_1^*+B_2^*$
$\text{Mo}(\text{}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_2(\text{}^{13}\text{C}^{16}\text{O})_4\text{-trans}$	$3p^4(1-p)^2$	$D_{4h}$	$A_{1g}+A_{2u}^*$	$A_{1g}+B_{1g}+E_u^*$
$\text{Mo}(\text{}^{12}\text{C}^{16}\text{O})(\text{}^{13}\text{C}^{16}\text{O})_5$	$6p^5(1-p)$	$C_{4v}$	$A_1^*$	$2A_1^*+B_1+E^*$
$\text{Mo}(\text{}^{13}\text{C}^{16}\text{O})_6$	$p^6$	$O_h$	—	$A_{1g}+E_g+F_{1u}^*$

Composition moléculaire :  $\text{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  1-p  
 $\text{}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  p

(\*) : modes actifs en infrarouge

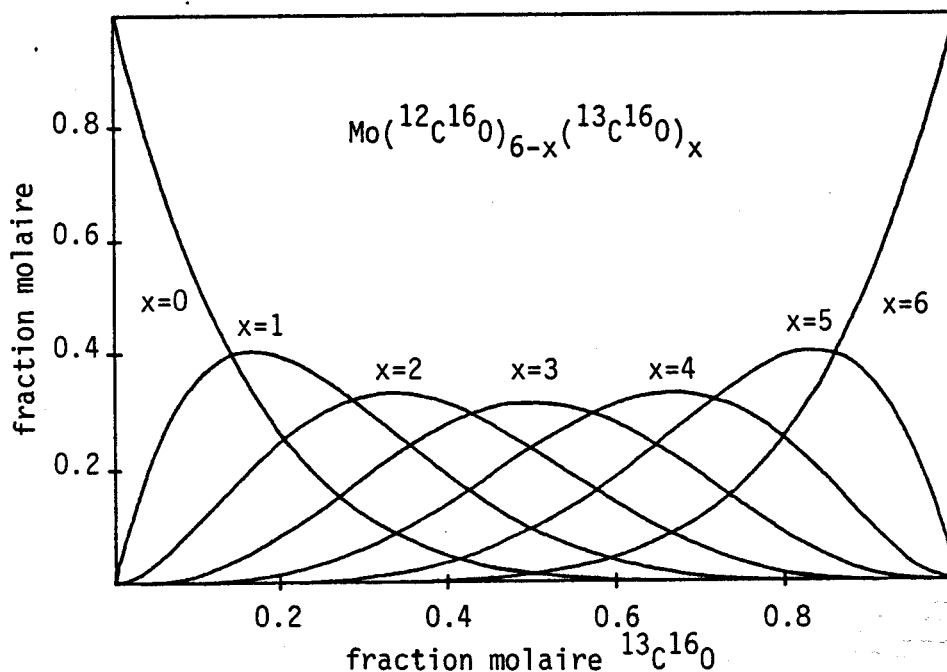


Figure III.23. Distribution des dérivés de substitution isotopique de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .

1.4.2. Diagrammes de corrélation

La perte de symétrie des espèces substituées entraîne une levée de dégénérescence totale ou partielle de certains modes de vibration selon le groupe de symétrie concerné. Cet effet est représenté par le diagramme de corrélation entre le groupe ponctuel  $O_h$  et ses sous-groupes dans le tableau III.10 pour les modes de vibration d'élongation des liaisons CO.

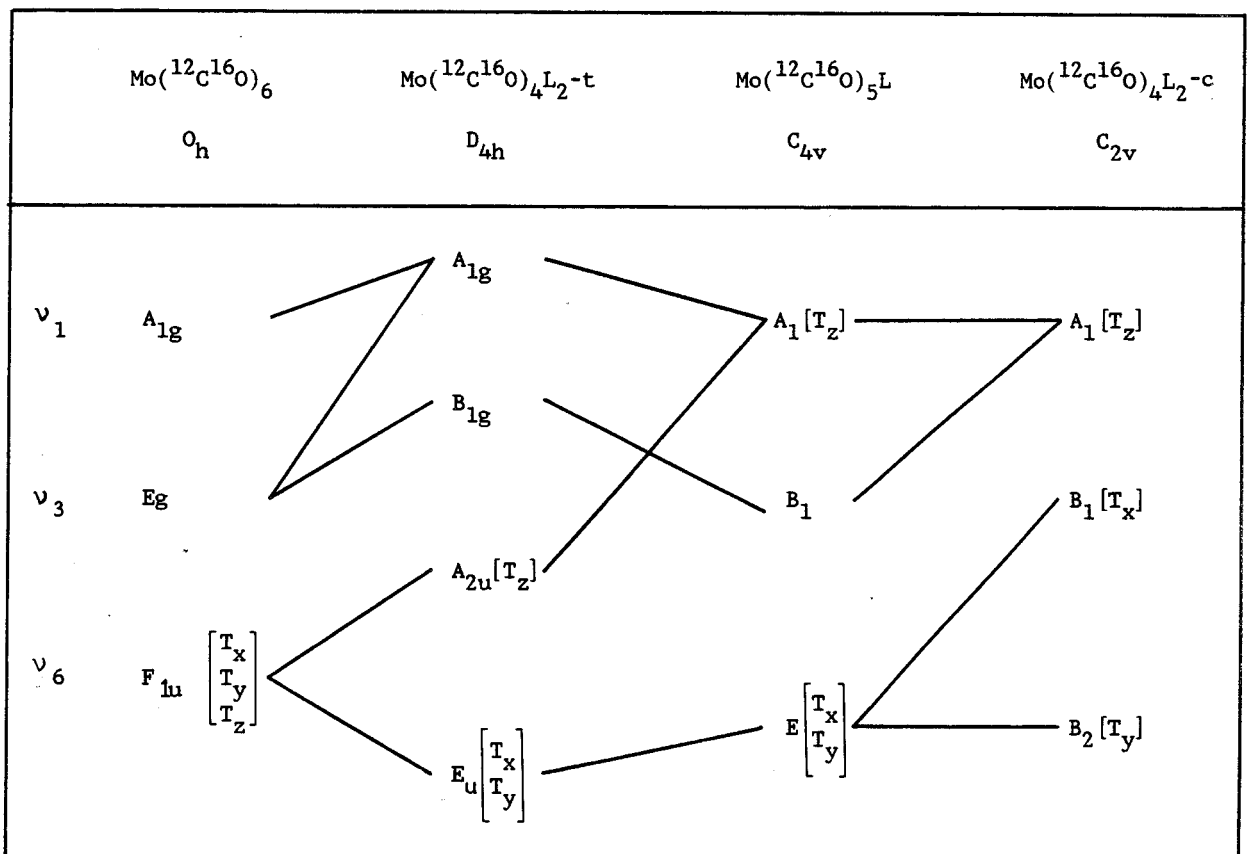


Tableau III.10 - Diagramme de corrélation relatif aux modes de vibration d'élongation des liaisons CO des dérivés de substitution de  $Mo(CO)_6$ .  
( $L = ^{13}C^{16}O, ^{12}C^{17}O$  ou  $^{12}C^{18}O$ ).

## 1.5. SPECTRE INFRAROUGE DANS LE DOMAINE DES VIBRATIONS D'ELONGATION DES LIAISONS C-O.

### 1.5.1. Structure rotationnelle en phase gazeuse

La molécule  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  est un rotateur sphérique de moment dipolaire nul : elle ne possède pas de spectre d'absorption dans le domaine des microondes.

Par contre, la rotation est mise en évidence dans le spectre de vibration relatif au mode  $F_{1u}$  dans l'infrarouge générant un moment dipolaire.

Les trois axes principaux d'inertie de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sont égaux. Dans le cas du rotateur déformable, l'expression de l'énergie de rotation d'une toupie sphérique est donnée par :

$$\frac{E_{\text{rot.}}}{hc} = B J(J + 1) - D J^2 (J + 1)^2$$

où  $J$  est le nombre quantique de rotation

$B$  la constante rotationnelle

$D$  la constante de distorsion centrifuge

La constante rotationnelle est liée au moment d'inertie par la relation :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$$

La règle de sélection relative au moment angulaire interne  $\ell$  pour un mode dégénéré est dictée par le nombre de quanta absorbés lors de la transition vibrationnelle.

La condition  $|\ell| = v, v-2, v-4, \dots, 1$  ou  $0$  selon que  $v$  est impair ou pair implique  $|\Delta\ell| = 1$  pour la transition vibrationnelle  $v = 0 \rightarrow v =$

Cette condition impose les règles de sélection sur  $J$  :

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

La bande de rotation-vibration possède donc une structure PQR.

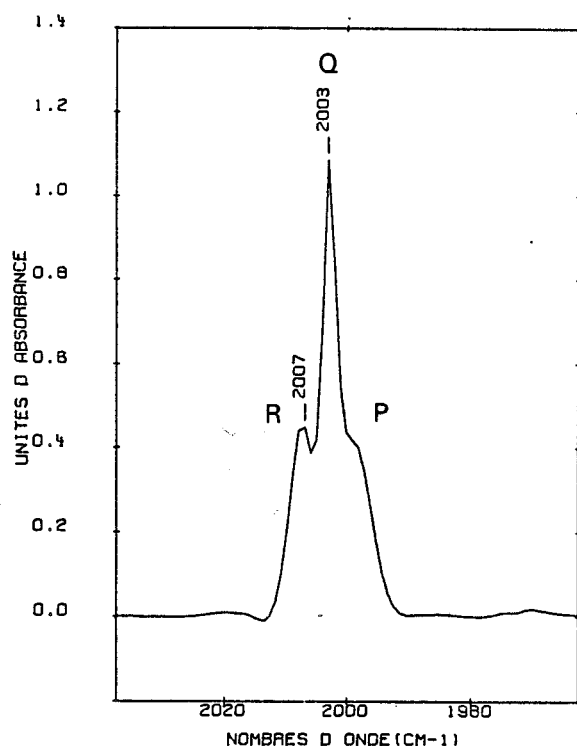


Figure III.24. Structure rotationnelle du mode  $\nu_6(F_{1u})$  de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$

Le calcul du moment d'inertie à partir des longueurs de liaisons donne :

$$I = 1,433 \cdot 10^{-37} \text{ g.cm}^2$$

qui conduit à la constante de rotation :

$$B = 0,0195 \text{ cm}^{-1}$$

L'écart entre 2 raies de rotation successives vaut :

$$2B \approx 0,04 \text{ cm}^{-1}$$

Cette valeur est faible et la séparation des raies ne peut être mise en évidence qu'avec des appareils de très haute résolution. Seuls trois massifs de bande sont observés compte tenu de la résolution utilisée ( $2 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondant aux branches  $P(\Delta J = +1)$ ,  $Q(\Delta J = 0)$  et  $R(\Delta J = -1)$  (figure III.24).

### 1.5.2. Population des niveaux vibrationnels

La loi de distribution de MAXWELL-BOLTZMANN permet d'évaluer le rapport des populations dans les différents états d'énergie.

Si l'on exprime la quantité de molécules se trouvant dans un état vibrationnel  $\nu_1$  correspondant à un mode donné par rapport au nombre total  $N$  de molécules distribuées dans tous les états possibles pour les  $(3N-6)$  modes normaux, on calcule la fonction de partition  $Z_\nu$  dans l'approximation harmonique :

$$Z_v = \sum_i \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\bar{\nu}_i}{kT/hc} \right) \right]^{-d_i}$$

où  $d_i$  désigne la dégénérescence du mode  $i$ .

Le quotient des populations, pour un état vibrationnel  $v$  du mode  $i$ , s'exprime par la relation :

$$\frac{N_{v_i}}{N} = \exp \left( - \frac{v_i \bar{\nu}_i}{kT/hc} \right) \sum_i \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\bar{\nu}_i}{kT/hc} \right) \right]^{d_i}$$

A 25°C, le terme  $\frac{kT}{hc}$  vaut 207,22  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour le mode  $F_{1u}$  à 2003  $\text{cm}^{-1}$  :

$$\frac{N_{v=1}}{N} \simeq 10^{-10}$$

Cette valeur très faible provient de la contribution des modes basse fréquence relativement nombreux dans la molécule  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  qui tendent à annuler le terme  $1 - \exp \left( - \frac{\bar{\nu}_i}{kT/hc} \right)$ .

Si on exprime, pour un mode de vibration donné, le quotient des populations du niveau  $v = 1$  au niveau  $v = 0$ , on aura :

$$\frac{N_{v_i=1}}{N_{v_i=0}} = \exp \left( - \frac{v_i \bar{\nu}_i}{kT/hc} \right)$$

soit, pour le mode  $\nu_6 (F_{1u})$  de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  :  $\frac{N_1}{N_0} = 6 \cdot 10^{-5}$ .

Cette valeur est suffisamment petite pour que des transitions vibrationnelles du niveau  $v = 1$  au niveau  $v = 2$  ne soient pas perceptibles sur les spectres dans ce domaine de fréquence (bande chaude).

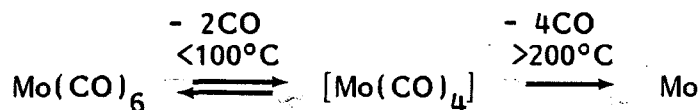
## 2. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ADSORBE

### 2.1. TRAVAUX REALISES SUR LE SYSTEME $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{NaY}$ [59-60]

Il n'existe, à notre connaissance, que quatre publications portant sur l'étude de l'adsorption de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sur NaY [59-60] et HY [38,61]. Des travaux ont été également menés sur l'adsorption de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sur alumine  $\gamma$  [62-63].

Les deux premières publications [59-60] rassemblent une étude expérimentale complète sur le système  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{NaY}$  et sur sa thermolyse avec, comme méthodes d'investigation, la thermogravimétrie, la microscopie électronique, la diffraction de rayons X, la résonance paramagnétique électronique et la spectrométrie infrarouge par transmission. Cette dernière technique met en oeuvre des pastilles de zéolithe pure pressée à 1 kbar et apporte la majeure partie des informations moléculaires.

La thermogravimétrie indique que deux molécules  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sont piégées à la saturation avec conservation de la stoechiométrie  $\text{CO}/\text{Mo} = 6$ . La thermolyse effectuée sur ce système met en évidence la perte de deux molécules CO par molybdène à  $100^\circ\text{C}$  ainsi que la réversibilité du processus selon le schéma :



Au-dessus de  $200^\circ\text{C}$ , la décarbonylation est totale et irréversible. Elle conduit, en l'absence d'oxygène, à des clusters métalliques de molybdène  $\text{Mo}_x$  dont la taille est en principe limitée par la dimension de la supercavité.

La microscopie électronique montre que la taille des particules de zéolithe est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$  ; elle ne varie pas de façon significative au cours de l'imprégnation de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .

### 2.2. ETUDE DE L'ADSORPTION DE $\text{Mo}(\text{CO})_6$ SUR $\text{Na}_{55}\text{Y}$ PAR DRIFTS.

Après déshydratation, la zéolithe  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  est perméable aux molécules de la taille de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  et la structure demeure inchangée.

L'imprégnation de la zéolithe par la vapeur de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  est réalisée sous flux de CO à température ambiante au moyen du dispositif décrit précédemment (figure II.21) avec des temps de contact variable.

Après l'introduction du composé, la cellule est dégazée sous vide puis placée sous atmosphère d'argon. Les spectres DRIFT sont alors enregistrés entre 4 500 et 1 500  $\text{cm}^{-1}$ . Les taux d'imprégnation sont estimés à partir d'une analyse élémentaire effectuée sur une zéolithe saturée dont le spectre DRIFT fait apparaître une seule bande n'écrêtant pas et qui permet l'estimation du taux d'imprégnation des zéolithes non saturées.

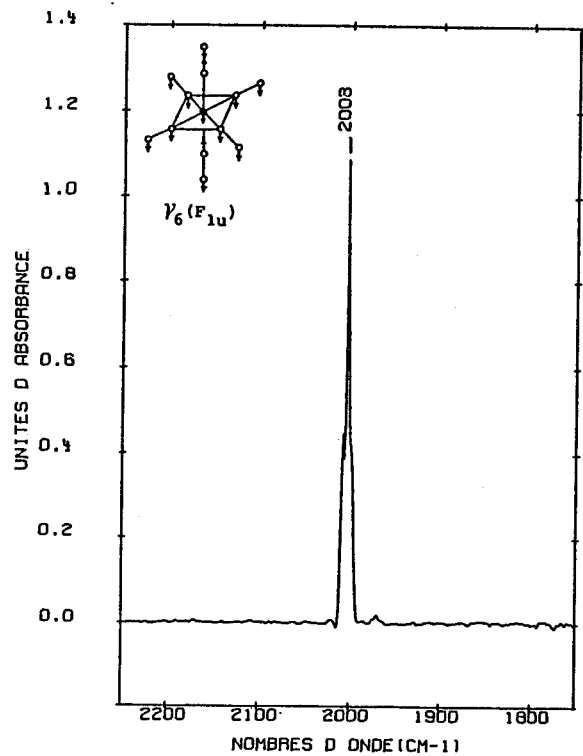
Le spectre DRIFT (0,04 molécule par supercavité), met en évidence plusieurs bandes dans la région des vibrations d'élongation  $\nu(\text{CO})$  (figure III.25 c). Toutes les bandes augmentent simultanément avec le taux d'adsorption et les intensités relatives ne varient pas de manière significative d'une expérience à une autre avant la saturation.

La décomposition spectrale réalisée au moyen d'un programme de calcul implanté dans le logiciel du spectromètre, fait apparaître cinq composantes entre 2 250 et 1 750  $\text{cm}^{-1}$ . La distribution des écarts entre le spectre expérimental et le spectre simulé est quasiment aléatoire comme le montre la figure III.25 c. Il est possible, cependant, que des bandes sous-jacentes de faible intensité existent.

L'origine de ces multiples composantes peut être attribuée à l'existence de deux types d'adsorption. En effet, pour des échantillons contenant plus de une molécule par supercavité, deux bandes provenant de la raie interdite  $\nu_1$  de la molécule libre sont distinguées à 2 122 et 2 116  $\text{cm}^{-1}$  (figure III.26).

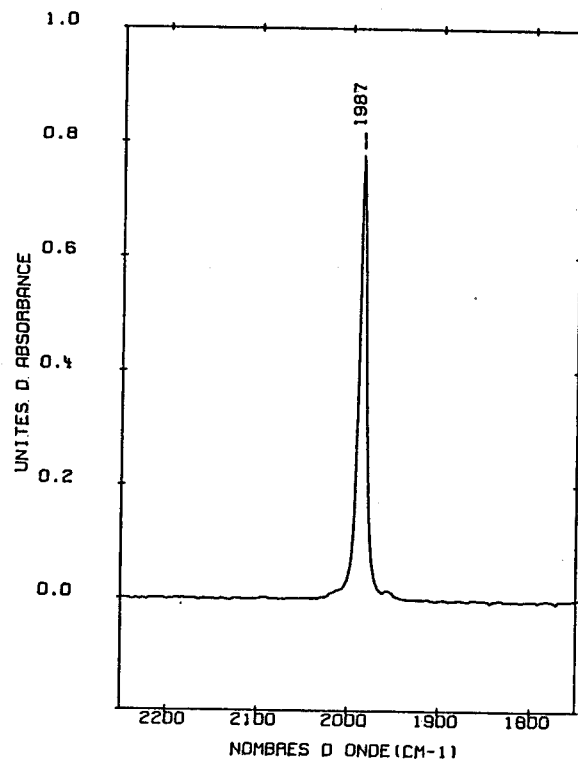
La mobilité de la molécule  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  est inférieure à l'échelle de temps de la vibration ( $\sim 10^{-13}$  s). La symétrie locale est caractéristique de l'environnement de la molécule dans son site. Ces observations suggèrent un équilibre entre deux sites d'adsorption fortement déplacés pour un type de site à faible taux d'imprégnation. A des taux d'adsorption proches de la saturation, l'équilibre est déplacé pour occuper les deux types de site.





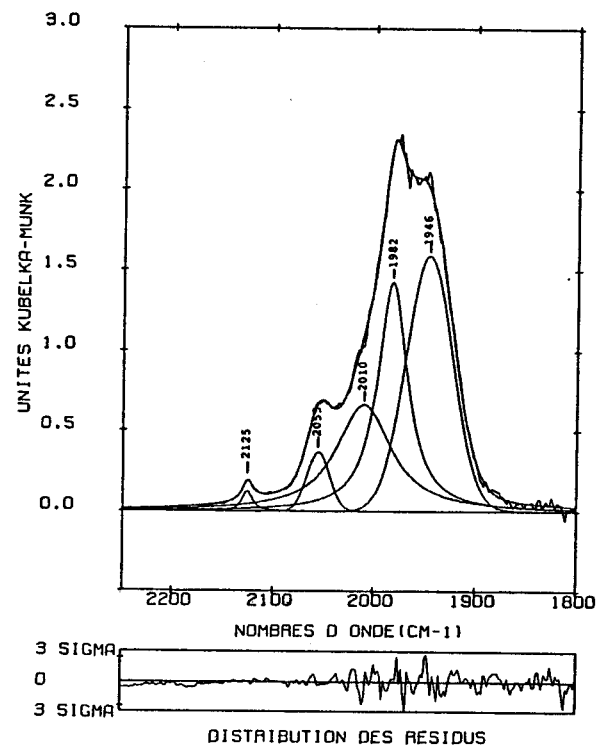
Spectre de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en phase gazeuse dans l'argon à  $25^\circ\text{C}$  (64 accumulations, rés.  $2\text{ cm}^{-1}$ )

a



Spectre de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en solution dans  $\text{CCl}_4$  à  $25^\circ\text{C}$  (64 accumulations, rés.  $2\text{ cm}^{-1}$ )

b



Spectre de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  dans  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  à  $25^\circ\text{C}$  par réflexion diffuse (256 accumulations, rés.  $2\text{ cm}^{-1}$ )

c

Figure III.25. Spectres infrarouges de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$

Il est donc raisonnable de baser la discussion sur un modèle statistique à deux sites si l'on tient compte des résultats obtenus pour l'adsorption de  $\text{CO}_2$  dans des zéolithes de type A. [64].

Sur la base des résultats de diffraction des rayons X sur poudre et des résultats de spectroscopie DRIFT, il est logique de supposer l'occupation d'un site de symétrie  $C_{3v}(3m)$  situé sur l'axe de symétrie d'ordre 3 du cristal cubique (groupe d'espace  $Fd3m$ ). Ces axes sont colinéaires aux directions équivalentes  $\langle 1,1,1 \rangle$  selon les diagonales principales du cube.

Quand  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  est dans son site d'adsorption, sa symétrie locale dépend de la symétrie du site et de l'orientation de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  dans son site. Le groupe de symétrie locale doit être un sous-groupe du groupe de symétrie moléculaire  $O_h$  et du groupe de symétrie de site  $C_{3v}$ .

La symétrie locale la plus haute compatible avec les 6 modes  $\nu_{\text{CO}}$  observés est  $C_s$ . Le tableau III.11 donne la corrélation entre les différentes espèces de symétrie des modes  $\nu(\text{CO})$  entre la molécule isolée et la molécule dans sa symétrie locale.

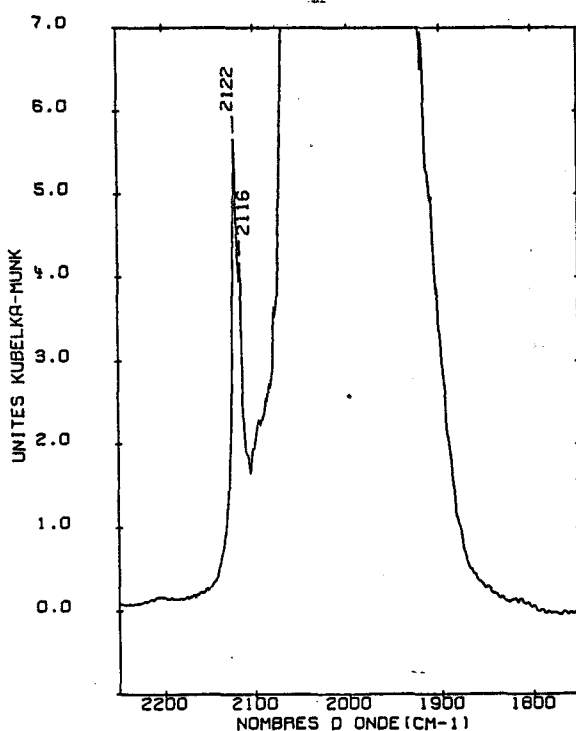


figure III.26. Spectre DRIFT de la molécule  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  piégée dans  $\text{Na}_{55}\text{Y}$ .

(2  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  par supercavité)

Molécule isolée		Symétrie de site		Symétrie locale	
$O_h$		$C_{3v}$		$C_s$ ou $C_1$	
$\nu_1$	2121	$A_{1g}$	$A_1$	$A'$	$\nu_1$ 2125
$\nu_3$	2025	$E_g$	$E$	$A''$	$\nu_{3a}$ 2055 $\nu_{3b}$ 2025
$\nu_6$	2003	$F_{1u}$	$E$	$A''$	$\nu_{6a}$ 1982 $\nu_{6b}$ 1975 $\nu_{6c}$ 1946
$A_{1g} + E_g + F_{1u}$		$2A_1 + 2E$		$4A' + 2A''$ 6A	
R R IR		IR R		IR R IR,R	

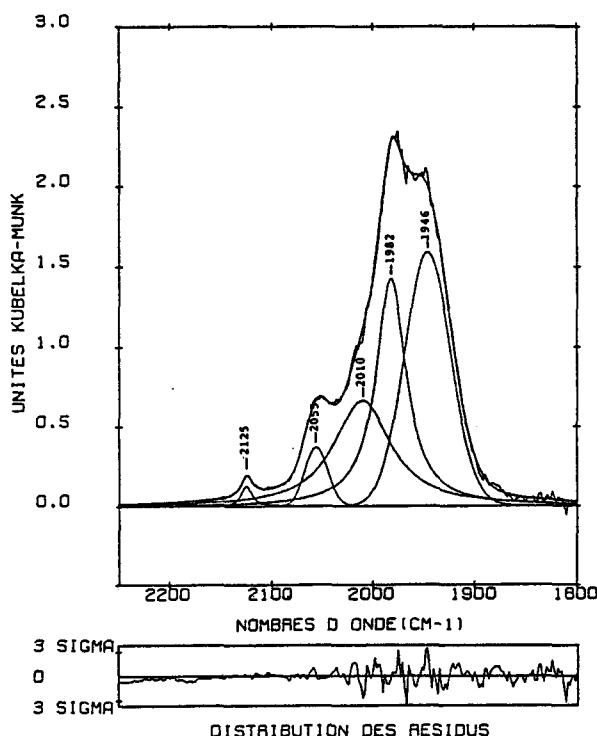
Tableau III.11. Diagramme de corrélation des espèces de symétrie relatives aux vibrations  $\nu$  (CO) entre la molécule  $Mo(CO)_6$  libre et la molécule piégée dans la supercavité de la zéolithe.

Le spectre par réflexion diffuse à faible taux d'imprégnation peut être comparé au spectre d'absorption infrarouge obtenu par transmission [59]. Le manque de résolution ( $5\text{ cm}^{-1}$ ) fait perdre toute information sur la symétrie locale de  $Mo(CO)_6$  dans la supercavité (figure III.27 b).

En matrice solide, il est possible de détecter des transitions vibrationnelles autres que les fondamentales qui procurent des informations supplémentaires sur la fonction potentielle.

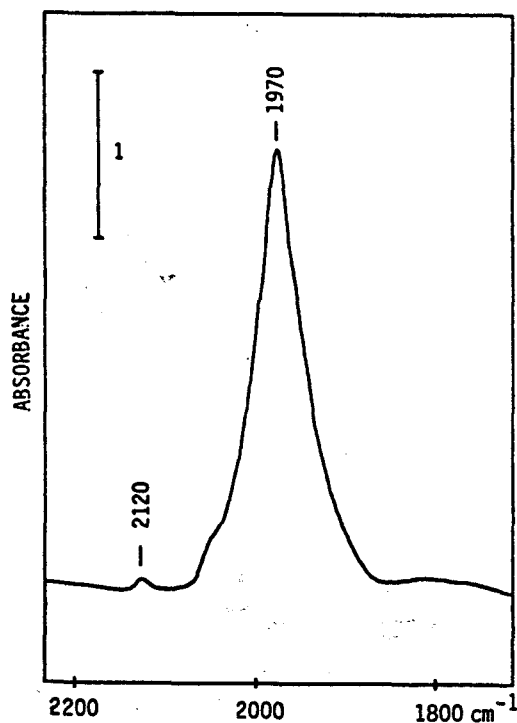
Dans ce cas, à l'expression de l'énergie des niveaux vibrationnels de la molécule libre doivent être ajoutés des termes qui tiennent compte des mouvements de translation et de libration de la molécule dans son site [65].

Cependant, les énergies de ces modes externes sont petites par rapport aux énergies des modes internes de  $Mo(CO)_6$  et elles peuvent être négligées.



Spectre DRIFT de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  dans  $\text{Na}_{55}\text{Y}$   
(256 accumulations, rés.  $2 \text{ cm}^{-1}$ )

a



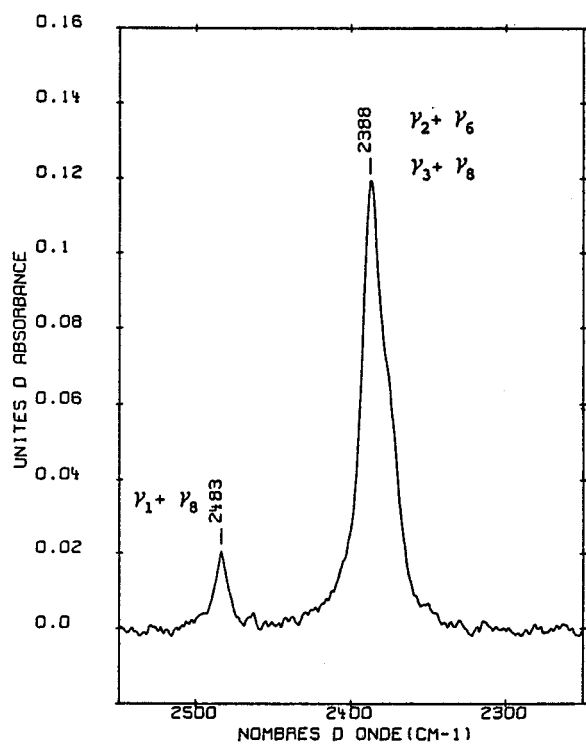
Spectre de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  dans  $\text{NaY}$   
réalisé par transmission [59]  
(résolution  $5 \text{ cm}^{-1}$ )

b

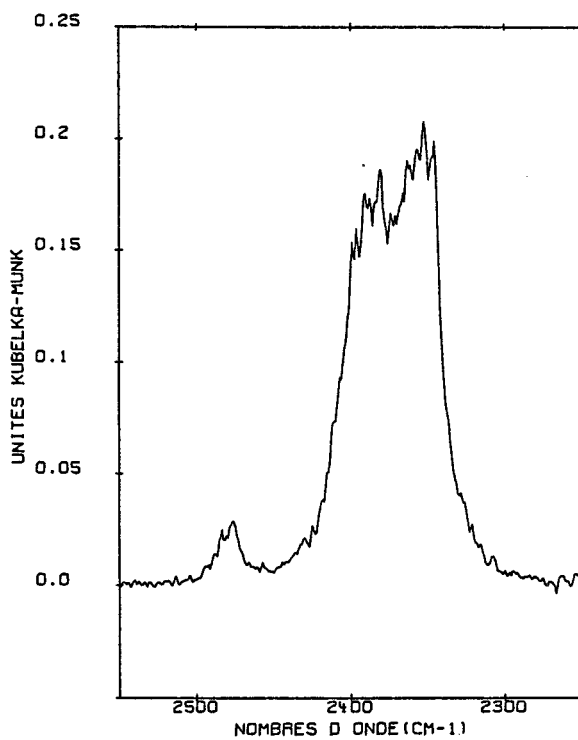
Figure III.27. Spectres infrarouges de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  dans  $\text{NaY}$ .

Les six modes fondamentaux  $\nu_1$ ,  $\nu_{3a}$ ,  $\nu_{3b}$ ,  $\nu_{6a}$ ,  $\nu_{6b}$ ,  $\nu_{6c}$  découlent respectivement des modes  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_6$  de la molécule isolée et ne sont pas dégénérés.

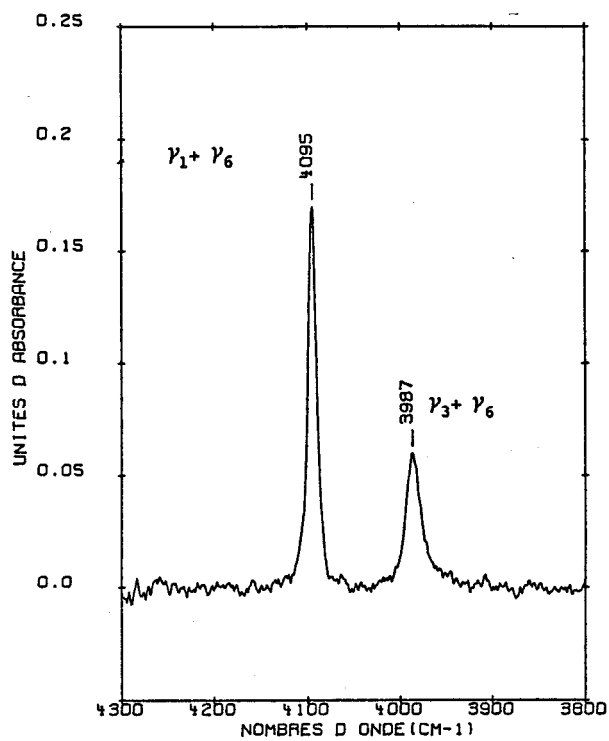
Les modes de combinaison binaire qui découlent des modes normaux observés pour la molécule isolée, sont détectés :  $\nu_1 + \nu_6$ ,  $\nu_3 + \nu_6$  dans la région  $4\ 300 - 3\ 800 \text{ cm}^{-1}$  ;  $\nu_1 + \nu_8$ ,  $\nu_2 + \nu_6$  et  $\nu_3 + \nu_8$  entre  $2\ 600$  et  $2\ 200 \text{ cm}^{-1}$  (figure III.28 b et d). Toutes les harmoniques et combinaisons binaires sont théoriquement visibles en infrarouge pour la molécule  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  piégée dans son site.



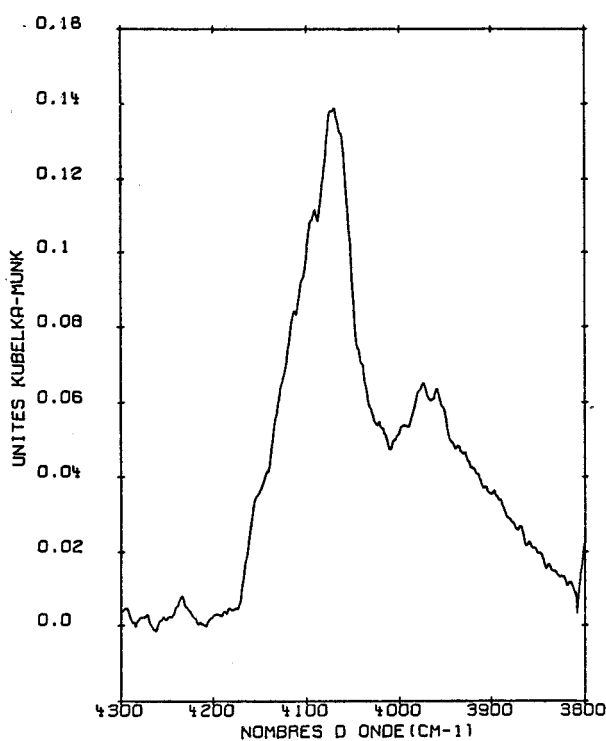
a



b



c



d

a et c : spectres de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en solution saturée à 25°C  
(fraction molaire :  $4,7 \cdot 10^{-3}$ )

b et d : spectres de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  dans  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  saturée à 25°C  
par réflexion diffuse

Figure III.28

Avec les résultats présentés dans ce travail, il n'est pas possible d'entreprendre des corrections d'anharmonicité, car elles nécessitent la connaissance de nombreuses constantes  $\bar{X}_{ij}$ .

Il n'est pas possible d'exploiter de la même mesure la zone 2 800 - 2 200  $\text{cm}^{-1}$  car les combinaisons mettent en jeu des modes fondamentaux non détectables sur les spectres DRIFT  $\nu_2$  et  $\nu_8$ .

L'anharmonicité des modes de vibration de la molécule piégée dans la supercavité est faible et comparable à celle de la molécule isolée.

Mode	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	$X_{ij}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	intensité	Transitions vibrationnelles						
				$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$	
$2 \nu_1$	4230	- 10	tf	2	0	0	0	0	0	0
$\nu_1 + \nu_{3a}$	4150	- 30	ép.	1	1	0	0	0	0	0
$\nu_1 + \nu_{3b}$	4125	- 25	ép.	1	0	1	0	0	0	0
								1	0	0
	4070		f	1	0	0	0	1	0	0
$\nu_1 + \nu_{6c}$				1	0	0	0	0	0	1
$\nu_{3b} + \nu_{6a}$						0	0	1	1	0
	3980		f			0	0	1	0	1
$\nu_{3b} + \nu_{6b}$						0	0	1	0	1
$\nu_{3b} + \nu_{6c}$	3960	- 11	f			0	0	1	0	0
$2 \nu_{6a}$	3950		ép.			0	0	0	2	0
$2 \nu_{6b}$	3930		ép.			0	0	0	0	2
$2 \nu_{6c}$	3 875		ép.			0	0	0	0	2

tf : très faible ; f : faible ; ép. : épaulement.

Tableau III.12. Modes harmoniques et de combinaisons binaires  $\nu(\text{CO})$  de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  piégé dans  $\text{Na}_{55}\text{Y}$ .

### 2.3. ETUDE DE L'ADSORPTION DE $\text{Mo}(\text{CO})_6$ SUR ZEOLITHE $\text{Na}_{55}\text{Y}$ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN.

L'obtention d'échantillons de zéolithe  $\text{NaY}$  déshydratée presque totalement exempts d'impuretés fluorescentes, a permis d'envisager pour la première fois, une étude par diffusion Raman de l'adsorption d'un métal carbonyl sur une zéolithe. Outre le fait d'être complémentaire de l'infrarouge, la diffusion Raman permet d'accéder aux modes de basses fréquences des adsorbats. Toutefois, la diffusion Raman est généralement moins sensible que l'absorption infrarouge, sauf quand on peut bénéficier de l'effet de résonance, par excitation, avec une lumière possédant une longueur d'onde commune avec une bande d'absorption électronique du produit étudié. La forte sensibilité des métaux carbonyles aux effets thermiques et photochimiques de la lumière excitatrice impose de travailler avec une irradiance très faible au niveau de l'échantillon, ainsi qu'avec un faible temps d'irradiation. La spectrométrie Raman multicanale qui utilise des détecteurs à haute sensibilité est indispensable pour obtenir des spectres significatifs ; elle doit être souvent combinée à l'utilisation d'une cellule tournante pour renouveler rapidement l'échantillon sous l'impact laser.

Le dispositif d'introduction de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sous  $\text{CO}$  dans les cavités de la zéolithe  $\text{NaY}$  est analogue à celui utilisé pour les études DRIFT. Après sublimation de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  les échantillons sont déposés sous vide primaire, puis remis en atmosphère d'argon ; la poudre est alors transférée sous argon dans un tube cylindrique qui est scellé sous faible pression. Les taux d'adsorption utilisés sont toujours supérieurs à 1  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  par supercavité. Les radiations excitatrices utilisées sont celles d'un laser à argon ionisé 457,9 nm ; 488,0 nm et 514,5 nm , utilisées avec une puissance maximale à l'échantillon de 10 mW. Ces longueurs d'onde sont suffisamment éloignées des bandes d'absorption UV de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  pour ne pas bénéficier de l'effet de résonance. Les temps d'illumination et d'acquisition ont été choisis à 4 s pour faire un compromis entre un bon rapport signal/bruit et la décomposition thermique. La résolution maximale compatible avec un bon rapport signal/bruit est environ de  $5 \text{ cm}^{-1}$  , ce qui rend illusoire la détermination des populations des deux sites d'adsorption dans la supercavité.

Les spectres obtenus dans la région des vibrations  $\nu(\text{CO})$  font apparaître quelques différences par rapport aux spectres de la molécule isolée tant en fréquence qu'en intensité.

Les bandes permises pour la molécule isolée possède des sections efficaces bien supérieures à celles provenant de bandes induites par l'effet du champ électrique régnant au sein de la supercavité et provenant du mode  $F_{1u}$ .

Les trois bandes visibles sur les spectres DRIFT ne sont pas résolues sur le spectre Raman ; par contre, les deux bandes intenses provenant du mode  $E_g$  sont beaucoup mieux perçues.

Les spectres de basse fréquence sont dominés par une bande intense provenant de l'élongation symétrique  $\nu_{Mo-C}$  ( $A_{1g}$ ) de la molécule isolée  $\nu_2$ . Les bandes provenant des modes  $\nu_4(E_g)$  et  $\nu_{10}(F_{2g})$  de la molécule isolée possèdent des intensités beaucoup plus faibles, ainsi que les modes induits par le champ de la zéolithe.

Le mode à  $510\text{cm}^{-1}$  provenant d'une déformation angulaire des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  dans la zéolithe est peu affecté en fréquence et en intensité par l'adsorption de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (Figure III.29).

Des modes autres que celui provenant de  $A_{1g}$  peuvent être distingués à 507 (f) 480 (f) , 460 (f) , 430 (f) et 360 (f) ; ils proviennent des modes observés en diffusion Raman,  $\nu_4(E_g)$   $381\text{cm}^{-1}$  et  $\nu_{10}(F_{2g})$   $477\text{cm}^{-1}$  en infrarouge  $\nu_7$  ,  $\nu_8$  et  $\nu_9$ . Les modes  $\nu_5$ ,  $\nu_{12}$  et  $\nu_{13}$  sont inactifs.

Théoriquement, les modes externes, c'est à dire les modes du réseau de la zéolithe et des cations  $\text{Na}^+$ , sont détectables au-dessous de  $100\text{cm}^{-1}$  ainsi que les modes de rotation et de translation de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  dans son site, mais nous n'avons pas essayer de pousser nos investigations pour interpréter des bandes faibles peu significatives.

#### 2.4. EFFET DU CHAMP ELECTRIQUE INTRACAVITE SUR $\text{Mo}(\text{CO})_6$

Le champ électrique intracavité créé par les charges des cations  $\text{Na}^+$  et les charges négatives portées par les oxygènes des tétraèdres  $\text{AlO}_4$  et  $\text{SiO}_4$  dépend de la position et de la charge des différents ions; ce champ, en un point M de la cavité, peut s'exprimer par :

$$\vec{E}(M) = - \text{grad} \left( \sum_i \frac{q_i}{r_i} \right)$$



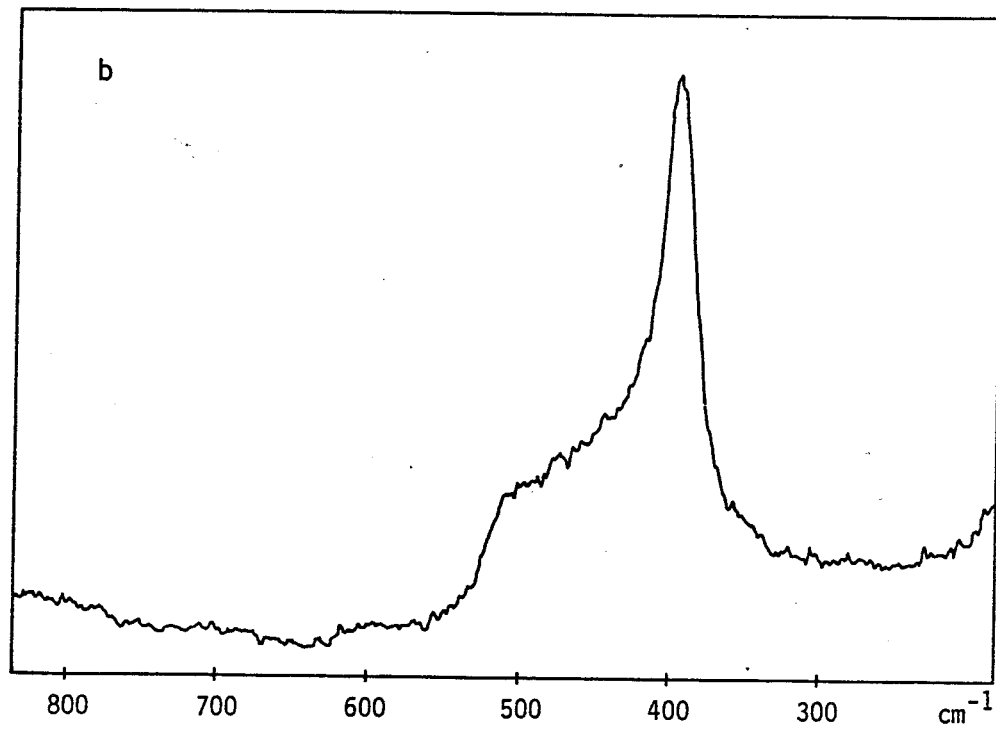
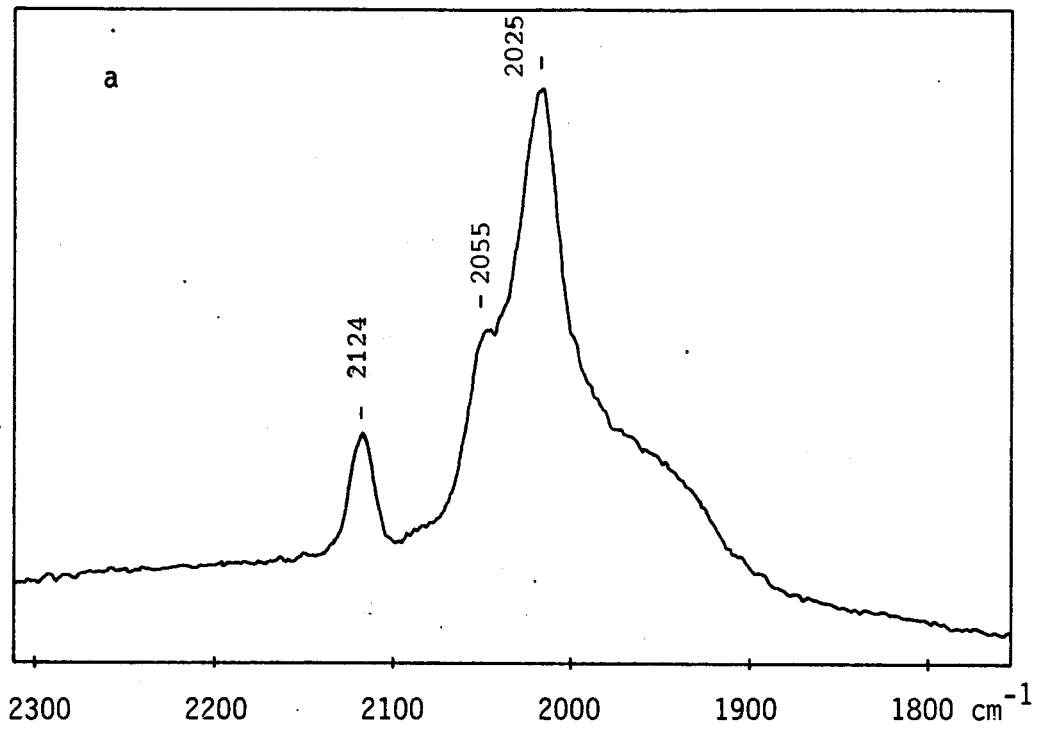


Figure III.29. Spectre Raman de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  adsorbée sur  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  avec  
2  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  par supercavité (radiation excitatrice  
514,5 nm; résolution 5  $\text{cm}^{-1}$ )

où  $q_i$  est la charge des ions et  $r_i$  la distance de la charge  $q_i$  au point M. Il n'est pas dans nos intentions d'exprimer le champ électrique en intensité et en direction dans tout l'espace de la supercavité.

Au centre de la cavité, le champ est nul ou très faible ; il devient d'autant plus intense que l'on se rapproche de la paroi de la cavité et, en particulier, des cations  $\text{Na}^+$  dont les sites sont bien connus pour la zéolithe déshydratée. Il faut considérer toutefois que les ions  $\text{Na}^+$  s'échangent, mais leur temps de résidence est bien supérieur à celui des vibrations intra et intermoléculaires [24].

Dans les sites  $C_{3v}$ , les molécules de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  s'orientent dans le champ induit. Les atomes d'oxygène des ligands CO sont à proximité d'un cation  $\text{Na}^+$ , de façon à minimiser le potentiel. Dans un gradient de champ, la symétrie locale de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  est un sous-groupe de la symétrie de site. L'analyse des résultats spectroscopiques de la molécule adsorbée fait apparaître deux types de site d'adsorption qui diffèrent entre eux vraisemblablement par une orientation peu différente dans le champ de la supercavité.

L'induction des modes interdits par les règles de sélection de la molécule isolée comme le mode  $\nu_1$  en absorption infrarouge est fonction de l'intensité du champ ; il en est de même de la levée de dégénérescence des modes  $\nu_3$  et  $\nu_6$  par exemple. Une étude quantitative est possible. Le principe est exposé brièvement ci-après, mais celle-ci est prématurée avec les résultats présentés ; une étude qualitative est par contre concevable.

On peut comparer les fréquences de vibration de la molécule adsorbée avec celles de la molécule libre en considérant que les déplacements des niveaux vibrationnels sont petits devant leur énergie ; l'effet du champ électrique dans la cavité agit comme une perturbation de l'énergie potentielle de la molécule :

$$V_{\text{adsorbée}} = V_{\text{libre}} + \vec{\mu} \cdot \vec{E}$$

avec  $\vec{\mu}$  le moment dipolaire de la molécule.

Quand la molécule est placée dans un champ électrique, la relation entre le moment induit  $\vec{\mu}$  et le champ électrique s'exprime par la relation :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + [\alpha] \vec{E}$$

où  $\vec{\mu}_0$  est le moment dipolaire en l'absence de champ,  $[\alpha]$  le tenseur de polarisabilité de la molécule.

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{lib}} + \vec{\mu}_0 \cdot \vec{E} + \vec{E} [\alpha] \vec{E}$$

Le potentiel peut alors s'exprimer en fonction des coordonnées de symétrie  $S_k$  de la molécule.

$$2V_{\text{ads}} = \sum_i \sum_j \left[ \left( \frac{\partial^2 V_L}{\partial S_i \partial S_j} \right)_0 + \left( \frac{\partial^2 \vec{\mu}_0}{\partial S_i \partial S_j} \right) \cdot \vec{E} + \vec{E} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial S_i \partial S_j} \right)_0 \vec{E} \right] S_i S_j$$

ou bien

$$2V_{\text{ads}} = \sum_i \sum_j (F_{ij} + \Delta F_{ij}) S_i S_j$$

$[F]$  est la matrice des constantes de forces de la molécule libre.  $\Delta F$  est la perturbation des constantes de forces due au champ  $\vec{E}$ .

Sous une forme condensée :

$$2V_{\text{ads}} = \vec{S} [F_{\text{ads}}] \vec{S}$$

$$2V_{\text{ads}} = \vec{S} [F] \vec{S} + \vec{S} [\Delta F] \vec{S}$$

Selon la méthode de Wilson, les fréquences de la molécule dans son site d'adsorption sont données par la résolution de l'équation séculaire :

$$|G(F + \Delta F) - \lambda I| = 0$$

avec  $I$  la matrice identité

L'intensité du mode induit par le champ est proportionnelle au carré du champ induit par la relation [66]:

$$A = \frac{\pi}{3c} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)^2 E^2$$

avec A intensité intégrée du mode en infrarouge ramenée à un vibreur, c la vitesse de la lumière et  $\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}$  la dérivée de la polarisabilité par rapport à la coordonnée normale  $q_i$ . S'il est difficile d'estimer les intensités absolues en spectrométries DRIFT et Raman, la valeur  $\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}$  est donnée par la valeur absolue de l'intensité du mode Raman; on peut toutefois estimer la valeur du champ électrique au site d'adsorption par les intensités relatives des modes induits et des modes permis par les règles de sélection pour la molécule isolée. L'amplitude des levées de dégénérescence des modes  $\nu_3$  et  $\nu_6$  est liée à l'intensité du champ électrique et à l'orientation de la molécule dans ce champ, mais n'est pas facilement interprétable qualitativement.

La molécule  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  garde une grande partie de son individualité moléculaire et ses interactions avec le support relève bien de la physisorption. Il est facile de s'en rendre compte en comparant la fréquence  $\nu_0$  du vibreur CO dans la molécule libre et dans la molécule adsorbée :

$$\nu_0^2 \text{lib} = 1/6 (\nu_1^2 + 2\nu_3^2 + 3\nu_6^2) \quad [67]$$

$$\nu_0 \text{lib} = 2030 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_0^2 \text{ads} = 1/6 (\nu_1^2 + \nu_{3a}^2 + \nu_{3b}^2 + \nu_{6a}^2 + \nu_{6b}^2 + \nu_{6c}^2)$$

$$\nu_0 \text{ads} = 2020 \text{ cm}^{-1}$$

## 2.5. THERMOLYSE DU SYSTEME $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Na}_{55} \text{ Y}$

La thermolyse de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  adsorbé sur Na Y va conduire par décarbonylations successives à la formation de clusters métalliques  $(\text{Mo})_x$  dont les tailles maximales sont, en principe, limitées par la dimension de la supercavité.

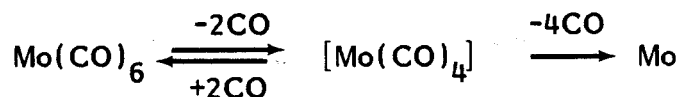
Les thermolyses des systèmes  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Na Y}$  [59-60] et  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{HY}$  [61] ont été déjà étudiées en particulier par spectrométrie infrarouge par transmission.

Dans ce paragraphe, nous avons repris l'étude du système  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Na Y}$  par DRIFTS et diffusion Raman, en s'appuyant sur les résultats thermogravimétriques précédemment publiés [59-60]. Nous avons également étudié la décarbonylation induite par laser par diffusion Raman.

### 2.5.1. Spectroscopie DRIFT

La thermolyse de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  adsorbé dans Na Y avec un taux d'occupation de 0,04  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  par supercavité a été effectué dans la cellule chauffante sous atmosphère d'argon peu de temps après l'adsorption.

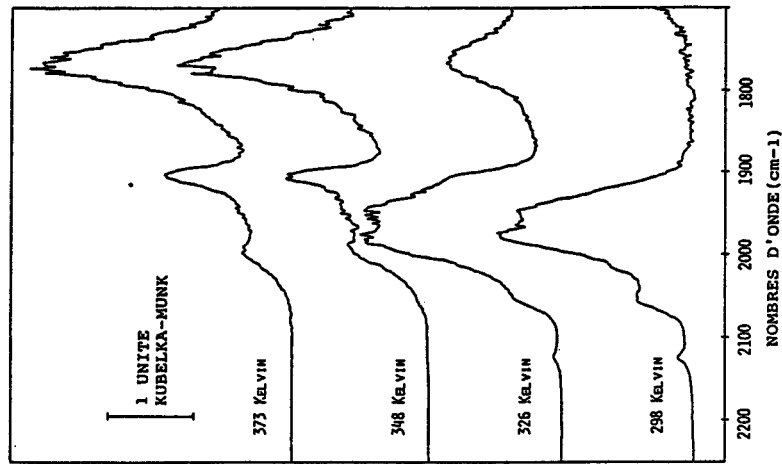
Les spectres ont été tracés à diverses températures après un temps de mise en équilibre après chaque montée en température. Des variations notables dans le spectre DRIFT sont constatées dès 50°C ; cette transformation parait totale vers 100°C. Le spectre alors obtenu (figure III.30) indique de fortes variations dans les bandes  $\nu(\text{CO})$ . L'effet le plus remarquable est la bande intense à 1770  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre obtenu à 100°C semble redevable à une espèce correspondant à l'entité  $[\text{Mo}(\text{CO})_4]$  [60]. La mise sous atmosphère de CO restitue à température ambiante le spectre initial correspondant à  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  adsorbé. Une thermolyse à une température supérieure à 100°C fait disparaître tout mode infrarouge dans la zone de fréquence étudiée



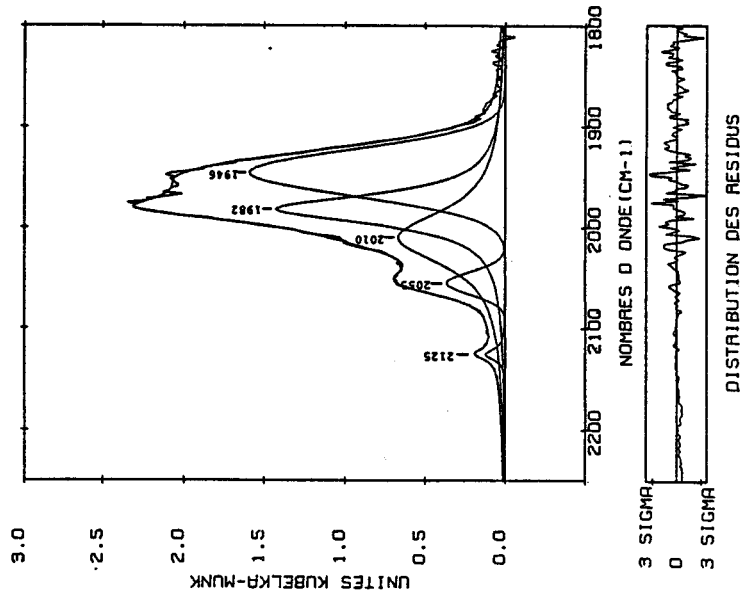
Les échanges solide-gaz apparaissent très rapides dans le cas des poudres très divisées.

### 2.5.2. Diffusion Raman

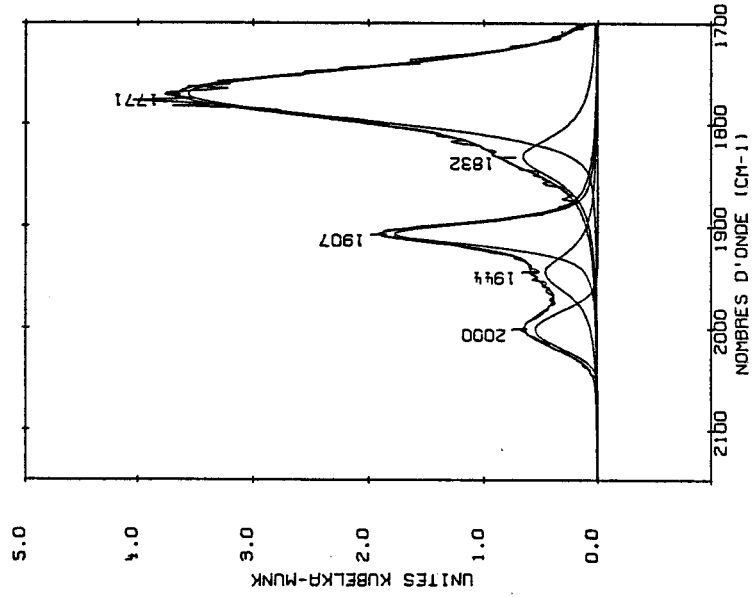
La thermolyse de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  adsorbé sur Na Y au taux de 2  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  par supercavité, a été suivie par spectrométrie Raman dans les moyennes et basses fréquences. Dès 60°C apparaît une transformation du



Thermolyse du système  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  /  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  suivie "in situ" a



Composantes spectrales relatives au système  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  /  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  à 25°C b



Composantes spectrales relatives au système  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  /  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  à 100°C c

Figure III.30

spectre dans la région des  $\nu(\text{CO})$  (figure III.31), des  $\nu(\text{MoC})$  (figure III.32) ainsi que dans la zone attribuée aux liaisons Mo-O (figure III.33). Parmi les modes  $\nu(\text{CO})$  de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  adsorbée, un mode à  $2075 \text{ cm}^{-1}$  apparaît nettement ; il est attribuable à une espèce intermédiaire entre  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  et  $\text{Mo}(\text{CO})_4$  correspondant vraisemblablement à la composition  $\text{Mo}(\text{CO})_5$ . Aux températures supérieures, la thermolyse évolue par le processus décrit dans le cas de l'étude DRIFT.

Il est à noter qu'aucune liaison métal-métal n'est clairement détectée ni dans les intermédiaires carbonyles, ni dans le produit final correspondant aux "clusters" de molybdène métallique. L'observation de bandes dans la région des liaisons Mo-O lors de la décarbonylation de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  par voie thermique semble indiquer une interaction de la paroi de la zéolithe avec l'espèce carbonyle correspondant à  $\text{Mo}(\text{CO})_5$  et  $\text{Mo}(\text{CO})_4$ . En effet, l'admission de CO fait disparaître cette bande qui ne semble pas due à une introduction accidentelle d'oxygène moléculaire.

La décomposition sous l'impact laser de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  est gênante pour l'observation des spectres Raman des espèces carbonyles ; par contre, elle peut être mise à profit pour décarbonyler  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  adsorbé sur zéolithe, et produire ainsi des clusters métalliques. L'irradiation est effectuée en continu avec les radiations excitatrices d'un laser à argon ionisé  $457,9 \text{ nm}$  ;  $488,0 \text{ nm}$  et  $514,5 \text{ nm}$ , avec une puissance allant de  $50$  à  $300 \text{ mW}$  à l'échantillon. Les spectres Raman sont pris en cours d'irradiation sur des échantillons de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  placés dans un tube scellé et mis en rotation rapide, de façon à avoir une épaisseur de poudre de  $0,5 \text{ mm}$  au maximum à la zone irradiée et analysée. Au cours de l'irradiation, en fonction du temps d'irradiation et de la puissance utilisée, on observe la disparition progressive des modes  $\nu(\text{CO})$  jusqu'à leur disparition totale ; les intermédiaires identifiés lors de la thermolyse n'ont pas été mis en évidence.

Toutefois, un massif large vers  $460 \text{ cm}^{-1}$  persiste après disparition des modes  $\nu(\text{CO})$ , ce mode pourrait être attribué à une espèce  $\text{Mo}_2$  ; d'autre part, une diffusion assez large dans la zone des basses fréquences pourrait provenir d'espèces métalliques issues de la condensation de  $\text{Mo}_2$  avec une distribution large. Il est à noter que l'espèce  $\text{Mo}_2$  a été mise en évidence lors de la photolyse éclair de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en phase gaz [68] par spectroscopie électronique rapide.

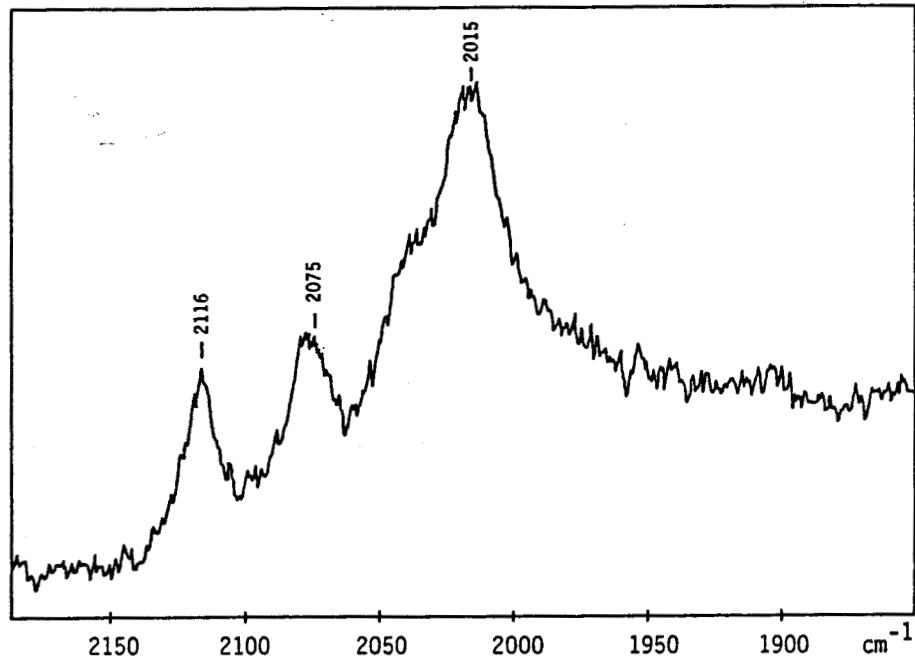


Figure III.31. Spectre Raman de  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Na}_{55}\text{Y}$  dans la région des vibrations  $\nu(\text{CO})$  (échantillon traité à  $60^\circ\text{C}$ )

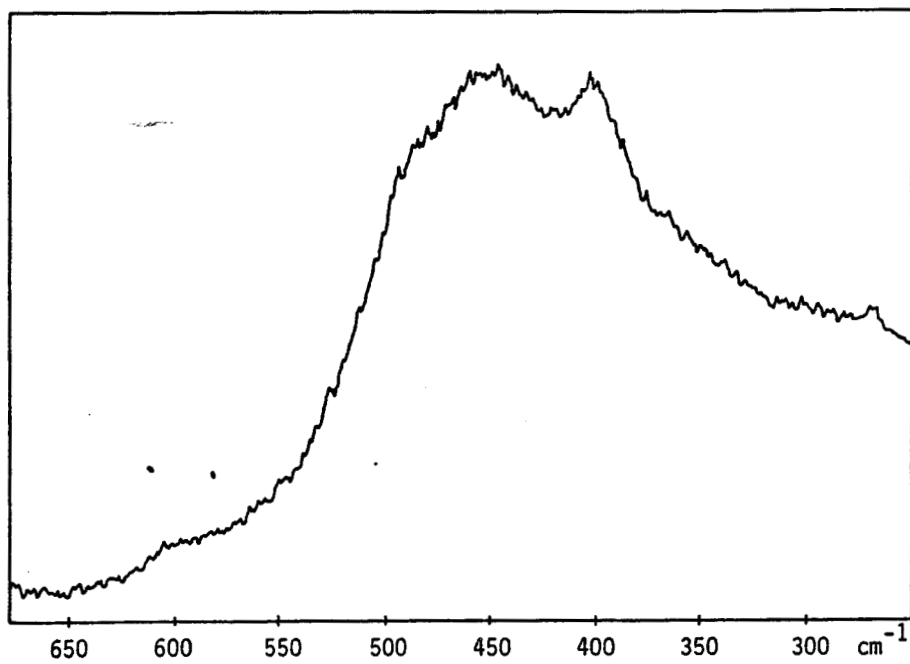


Figure III.32. Spectre Raman de  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Na}_{55}\text{Y}$  dans la région des vibrations  $\nu(\text{Mo-C})$  (échantillon traité à  $60^\circ\text{C}$ ).



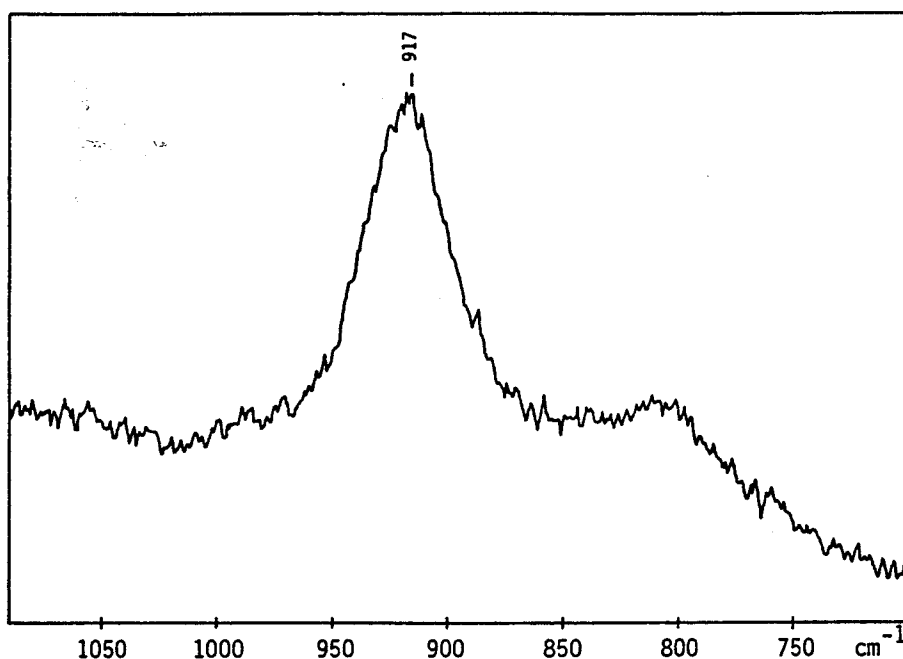


Figure III.33. Spectre Raman de  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Na}_{55}\text{Y}$  dans la région des vibrations  $\nu(\text{Mo-O})$  (échantillon traité à  $60^\circ\text{C}$ ).

Les espèces  $\text{Mo}_2$  et  $\text{Mo}_3$  ont été mises également en évidence et caractérisées par Raman de résonance en matrice d'argon. Mais, leur durée de vie avant condensation apparaît trop courte à température ambiante pour être observée correctement, même sous illumination permanente.

La décarbonylation sous laser apparaît néanmoins comme un procédé original pour accéder à des espèces métalliques très divisées.

A partir des résultats de spectrométrie infrarouge par transmission, la plupart des hypothèses possibles ont été suggérées dès 1983 [59-60] pour la nature, la structure et l'interaction avec le support des espèces carbonyles générées lors de la thermolyse. Les résultats présentés dans ce travail à partir des mesures DRIFTS et de diffusion Raman permettent de limiter ces hypothèses. Par exemple, aucun mode Raman ne peut être attribué à une liaison Mo - Mo. Ce type de liaison n'est connu pour le molybdène que dans des composés du type  $\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$  ou non seulement les modes infrarouges observés pour les espèces intermédiaires ne correspondent pas quant aux fréquences, mais encore, l'existence de telles espèces supposerait une étape ré-

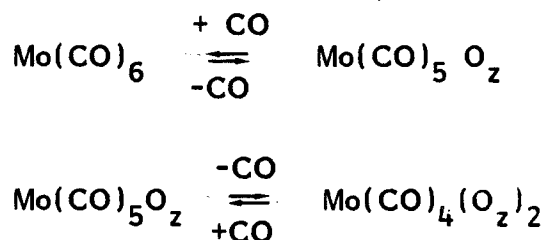
ductrice, ce qui est fort improbable. Une autre hypothèse concevable est la présence d'espèces polynucléaires possédant des ligands carbonyles cétoniques pouvant être représentés par la formule générale  $\text{Mo}_x(\text{CO})_{4x+2}$  dont les schémas sont représentés sur la figure III.34 dans le cas de dérivés dinucléaires et trinucéaires. On peut remarquer que le rapport CO/Mo tend vers 4 quand x devient grand, en accord avec les résultats expérimentaux [60].

Cependant, la structure alvéolaire des zéolithes de type faujasite qui s'apparente à celle du diamant, ne permet pas la formation de chaînes linéaires. La structure la plus favorable dans le cas du dérivé trinucéaire est représentée par le schéma de la figure III.34 c.

Quand le nombre de motifs élémentaires  $[\text{Mo}(\text{CO})_4]$  dans la chaîne devient grand, 2 groupements carbonyles terminaux et 2 groupements carbonyles cétoniques subsistent par molybdène. On s'attend donc à observer pour chaque espèce  $\text{O} \equiv \text{C}-$  et  $\text{O}=\text{C}<$  un mode d'élongation symétrique et un mode d'élongation antisymétrique. Cette hypothèse correspondrait au spectre obtenu.

Il est plus satisfaisant de supposer cependant une chimisorption comme dans le cas de l'adsorption de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sur l'alumine  $\gamma$  [62-63]. La perte d'un ligand CO s'accompagne dans la cavité de la zéolithe par une interaction du site de coordination vacant avec un oxygène de la paroi de la cavité  $\text{O}_z$ .

La chimisorption s'effectue selon le schéma suivant :



Les spectres infrarouges sont en accord avec des composés du type  $\text{Mo}(\text{CO})_5 \text{L}$  et  $\text{Mo}(\text{CO})_4 \text{L}_2$  de géométrie cis ou trans [69] quant à leurs nombres d'onde et leur intensité. Par contre, les fréquences et les

intensités des modes infrarouges et Raman des espèces observées dans la supercavité de la zéolithe sont totalement incompatibles avec celles des espèces  $\text{Mo}(\text{CO})_5$  et  $\text{Mo}(\text{CO})_4$  générées par photolyse en matrice d'argon [70] .

Pour l'espèce  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{O}_2$ , le dénombrement théorique des modes pour une symétrie idéale  $C_{4v}$  est :

$$\Gamma_{\nu_{\text{CO}}} = 2 A_1 (\text{IR}, \text{R}) \oplus B_1 (\text{R}) \oplus E (\text{IR}, \text{R})$$

Pour l'espèce  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{O}_2)_2$  cis ( $C_{2v}$ ), le dénombrement théorique des modes est :

$$\Gamma_{\nu_{\text{CO}}} = 2 A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \quad \text{actifs à la fois en infrarouge et en Raman.}$$

Pour l'espèce  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{O}_2)_2$  trans ( $D_{4h}$ ) qui n'est vraisemblablement pas prépondérante, le dénombrement donne  $A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus E_u$  . Seul le mode  $E_u$  est actif en infrarouge.

Pour l'espèce  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{O}_2)_2$  cis, la plus abondante et la mieux caractérisée, les modes observés sont tout à fait cohérents avec le dénombrement théorique ainsi qu'avec les modes observés pour la molécule modèle  $\text{Mo}(\text{CO})_4$  [71] .

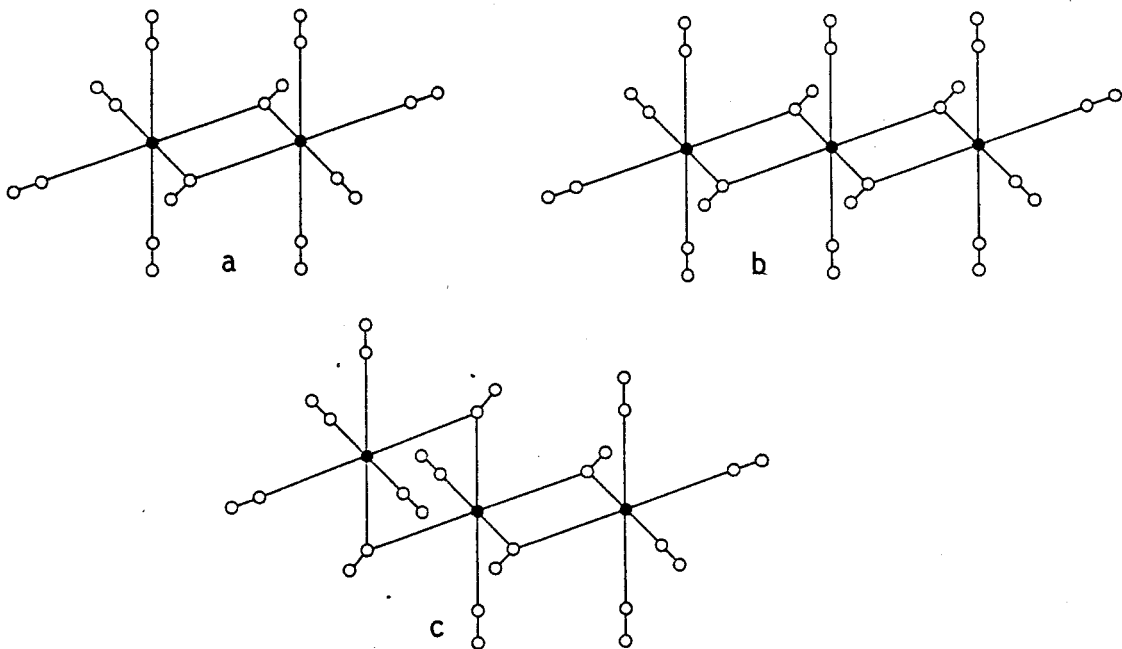


Figure III.34

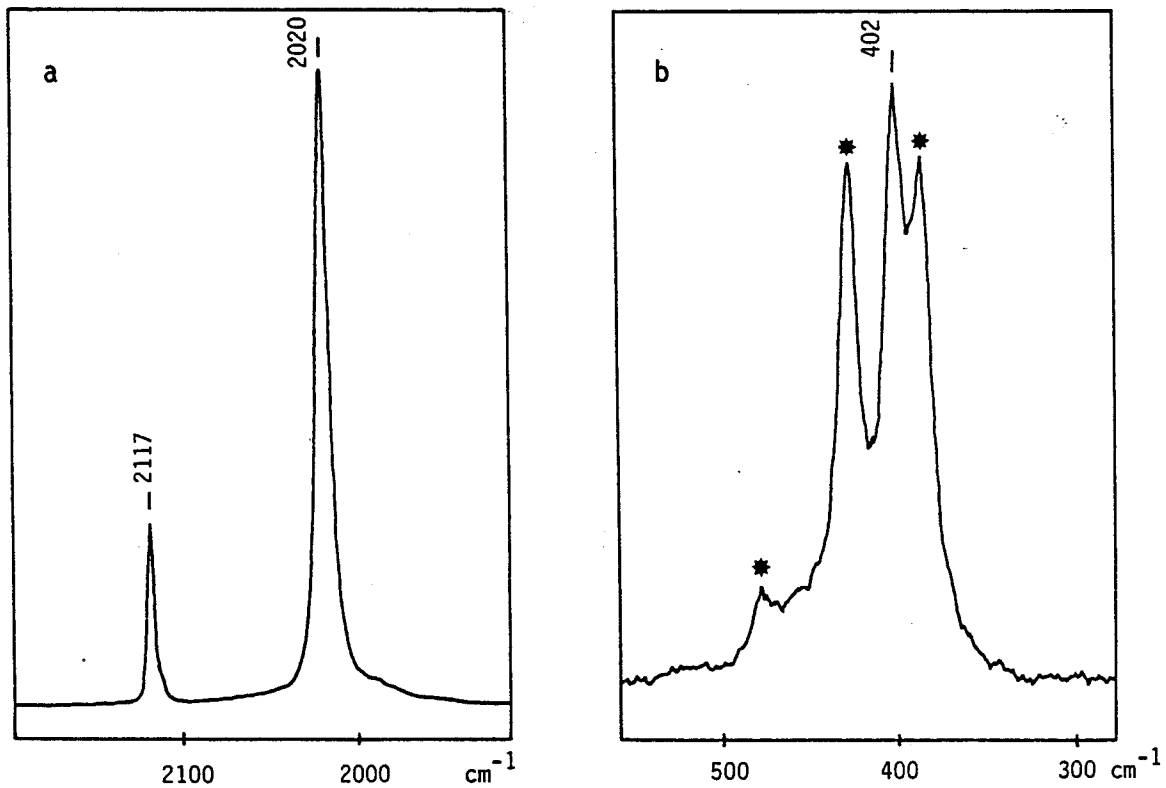


Figure III.35 Spectre Raman de Mo(CO)<sub>6</sub> en solution  
a) CCl<sub>4</sub>  
b) Cyclohexane (\*: bandes du solvant)

**CHAPITRE IV**

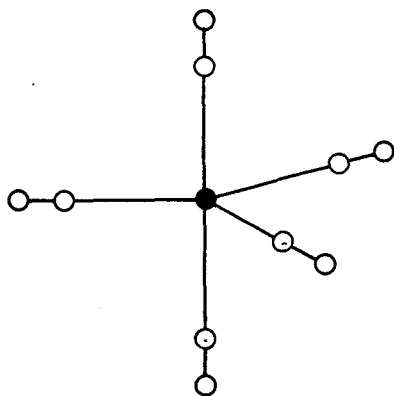
**ADSORPTION ET THERMOLYSE  
DU FER PENTACARBONYLE**

# 1. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE LA MOLECULE

## $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ISOLEE

### 1.1. STRUCTURE MOLECULAIRE

La molécule  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  appartient au groupe de symétrie ponctuel  $D_{3h}$ . Sa géométrie est une bipyramide à base trigonale.



Une étude par diffraction électronique indique que la liaison fer-carbone axiale est légèrement plus courte ( $1,806 \text{ \AA}$ ) que la liaison fer-carbone équatoriale ( $1,833 \text{ \AA}$ ). Par contre, les longueurs de liaison carbone-oxygène ne présentent pas de différence ( $1,145 \text{ \AA}$ ) [72].

Structure moléculaire  
de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

### 1.2. PROPRIETES PHYSIQUES ET CRISTALLINES

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  est un liquide visqueux à température ambiante. Incolore quand il est pur, il se décompose lentement sous l'action de la lumière ambiante en générant le dimère  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  selon la réaction :



La présence de ce composé donne au liquide une teinte jaune-orangée. La pression de vapeur saturante est de 25 torr à  $20^\circ\text{C}$ . Il se vaporise à  $10^\circ\text{C}$  sous 760 torr et se solidifie à  $-21^\circ\text{C}$ .

La maille cristalline est monclinique (groupe spatial  $C_{2/c} \equiv C_{2h}^6$ ) avec 4 molécules occupant les sites de symétrie  $C_2$ .

### 1.3. MODES NORMAUX DE VIBRATION DE $\text{Fe}(\text{CO})_5$

La molécule  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  possède 18 fréquences fondamentales de vibration dont la représentation est :

$$\Gamma_{\text{vib.}} = 4 A'_1 \oplus A'_2 \oplus 4 A''_2 \oplus 6 E' \oplus 3 E''$$

$\nu_1 - \nu_4$        $\nu_5$        $\nu_6 - \nu_9$        $\nu_{10} \nu_{15} \nu_{16} - \nu_{18}$

Les modes actifs en infrarouge sont donnés par :

$$\Gamma_{\text{IR}} = 4 A''_2 \oplus 6 E'$$

et ceux actifs en Raman :

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 4 A'_1 \oplus 6 E' \oplus 3 E''$$

Le mode  $\nu_5(A'_2)$  n'est actif ni en infrarouge ni en Raman.

La représentation associée aux fréquences de vibration d'élongation des liaisons carbone-oxygène s'écrit :

$$\Gamma_{\nu_{\text{CO}}} = 2 A'_1 \oplus A''_2 \oplus E'$$

$\nu_1 \nu_2$        $\nu_6$        $\nu_{10}$

Elle peut se décomposer elle-même en deux représentations relatives aux groupements carbonyles axiaux et équatoriaux :

$$\Gamma_{\nu_{\text{CO}}^{\text{ax.}}} = A'_1 \oplus A''_2$$

$\nu_1$        $\nu_6$

$$\Gamma_{\nu_{\text{CO}}^{\text{eq.}}} = A'_1 \oplus E'$$

$\nu_2$        $\nu_{10}$

Les deux modes  $\nu_6(A''_2)$  et  $\nu_{10}(E')$  sont actifs en absorption infrarouge. Le tableau IV.13 rassemble les attributions des fréquences observées ainsi que les types de vibration qui y sont attachés [73].

#### 1.4. MODES HARMONIQUES ET DE COMBINAISONS

4 modes de combinaison et 1 mode harmonique sont prévus dans la région  $4200-4000\text{ cm}^{-1}$ . Le dénombrement prévoit également 32 modes de combinaison entre  $2800$  et  $2080\text{ cm}^{-1}$ . Les figures IV.43 a et c montrent les fréquences de combinaison actives dans le spectre infrarouge de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  en phase gazeuse. Le tableau IV.41 rassemble les fréquences de combinaison théoriquement actives en infrarouge calculées à partir des fréquences fondamentales, les valeurs observées et les constantes d'anharmonicité qui en découlent.

#### 1.5. STRUCTURE ROVIBRATIONNELLE EN PHASE GAZEUSE

La molécule  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , de symétrie  $D_{3h}$ , appartient au groupe des rotateurs symétriques avec 2 moments d'inertie égaux :

$$I_{xx} = I_{yy} = 10,46 \cdot 10^{-38} \text{ g.cm}^2$$

et un moment d'inertie différent :

$$I_{zz} = 9,075 \cdot 10^{-38} \text{ g.cm}^2$$

L'énergie de rotation d'une toupie sphérique, en ne tenant pas compte de la vibration, est donnée par :

$$\frac{E_{\text{rot.}}}{hc} = B J(J + 1) + (A - B) K^2$$

où A et B sont les constantes de rotation.

J et K sont les nombres quantiques de rotation tels que  $|K| \leq J$



On trouve : 
$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_{zz}} = 0,031 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_{xx}} = 0,027 \text{ cm}^{-1}$$

Les règles de sélection pour la bande parallèle relative au mode  $A''_2$  sont données par :

$$\Delta J = \pm 1 ; \Delta K = 0 \quad \text{si } K = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 ; \Delta K = 0 \quad \text{si } K \neq 0$$

Pour la bande perpendiculaire de symétrie  $E$ , on a :

$$\Delta J = 0, \pm 1 ; \Delta K = \pm 1 \quad \text{avec } J \geq K$$

Les 2 bandes  $\nu_6(A''_2)$  et  $\nu_{10}(E')$  possèdent donc une structure PQR qui est mise en évidence sur la figure IV.36.

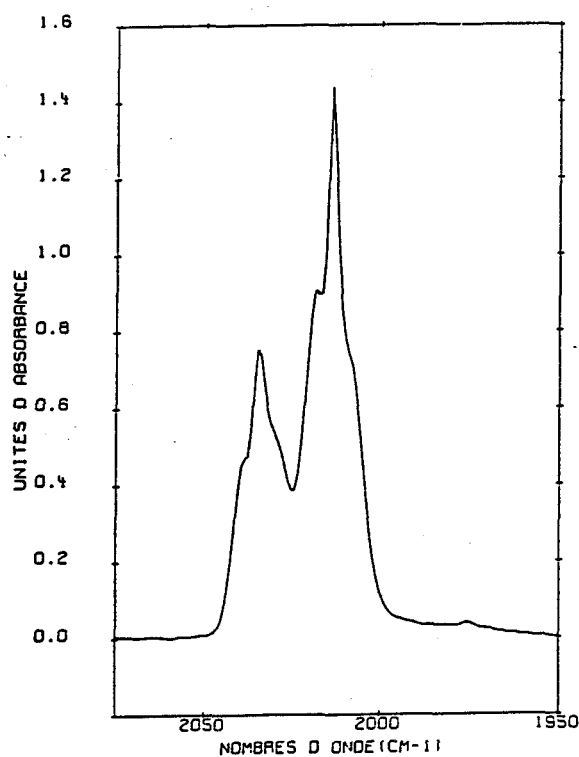


Figure IV.36. Spectre infrarouge de rotation-vibration dans la région des vibrations d'élongation C-O de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  gazeux.

### 1.6. EFFET DE SUBSTITUTION ISOTOPIQUE

La dissymétrie du pied de bande vers  $1970-1980 \text{ cm}^{-1}$  a pour origine l'existence des dérivés monosubstitués  $\text{Fe}(\text{}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_4(\text{}^{13}\text{C}^{16}\text{O})$  axial et équatorial. Le tableau IV.15 présente la distribution des principaux dérivés de substitution à l'équilibre. La figure IV.37 montre l'évolution des courbes de distribution en fonction de la composition moléculaire en  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  dans un mélange  $(^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O})$ .

TYPE DE SYMETRIE	FREQUENCE ( $\text{cm}^{-1}$ )	TYPE DE VIBRATION
A' 1	$\nu_1$ 2120,7	$\nu^{\text{ax}}(\text{CO})$
	$\nu_2$ 2041,7	$\nu^{\text{éq.}}(\text{CO})$
	$\nu_3$ 442,8	
	$\nu_4$ 413,4	
A' 2	$\nu_5$ 383	
A'' 2	$\nu_6$ 2034,0	$\nu^{\text{ax}}(\text{CO})$
	$\nu_7$ 618,8	
	$\nu_8$ 429,0	
	$\nu_9$ 100	
E'	$\nu_{10}$ 2013,3	$\nu^{\text{éq.}}(\text{CO})$
	$\nu_{11}$ 645,0	
	$\nu_{12}$ 542,5	
	$\nu_{13}$ 474,3	
	$\nu_{14}$ 104,9	
	$\nu_{15}$ 74,3	
E''	$\nu_{16}$ 488	
	$\nu_{17}$ 375	
	$\nu_{18}$ 97,3	

Tableau IV.13 Fréquences fondamentales observées pour  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  en phase gazeuse | 73 |

Harmoniques ou combinaisons	fréquence calculée (cm <sup>-1</sup> )	fréquence observée (cm <sup>-1</sup> )	constante d'anharmonicité (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_1 + \nu_6$	4155	4142	- 13
$\nu_1 + \nu_{10}$	4134	4127	- 7
$\nu_2 + \nu_6$	4076	4057	- 19
$\nu_2 + \nu_{10}$	4055	4047	- 8
$2\nu_{10}$	4027	4016	- 5,5
$\nu_1 + \nu_{11}$	2766	2762	- 4
$\nu_1 + \nu_7$	2740	2738	- 2
$\nu_2 + \nu_{11}$	2687	2686	- 1
$\nu_1 + \nu_{12}$	2663		
$\nu_2 + \nu_7$	2661	2658	
$\nu_{10} + \nu_{11}$	2658		
$\nu_1 + \nu_{13}$	2595	2594	- 1
$\nu_2 + \nu_{12}$	2584		
$\nu_{10} + \nu_{12}$	2556		
$\nu_1 + \nu_8$	2550		
$\nu_6 + \nu_{16}$	2522		
$\nu_2 + \nu_{13}$	2516		
$\nu_{10} + \nu_{13}$	2501	2498	- 3
$\nu_{10} + \nu_{13}$	2488		
$\nu_3 + \nu_6$	2477	2478	+ 1
$\nu_2 + \nu_8$	2471		
$\nu_3 + \nu_{10}$	2456		
$\nu_4 + \nu_6$	2447	2448	- 1
$\nu_4 + \nu_{10}$	2427	2426	- 1
$\nu_6 + \nu_{17}$	2409		
$\nu_5 + \nu_{10}$	2396		
$\nu_{10} + \nu_{17}$	2388		
$\nu_1 + \nu_{14}$	2226		
$\nu_1 + \nu_9$	2221	2222	
$\nu_1 + \nu_{15}$	2195		
$\nu_2 + \nu_{14}$	2147		
$\nu_2 + \nu_9$	2142	2143	
$\nu_6 + \nu_{18}$	2131	2127	- 4
$\nu_{10} + \nu_{14}$	2118		
$\nu_2 + \nu_{15}$	2116		
$\nu_{10} + \nu_{18}$	2111	2110	- 1
$\nu_{10} + \nu_{15}$	2088	2088	0

Tableau IV.14. Fréquences harmoniques et de combinaison  
de Fe(CO)<sub>5</sub> gazeux.

DERIVE DE SUBSTITUTION	GROUPE DE SYMETRIE	COMPOSITION MOLECULAIRE (%)
$\text{Fe}({}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O})_5$	$D_{3h}$	94,0
$\text{Fe}({}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O})_4({}^{13}\text{C}{}^{16}\text{O})$ -équat.	$C_{2v}$	2,9
$\text{Fe}({}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O})_4({}^{13}\text{C}{}^{16}\text{O})$ -axial	$C_{3v}$	1,9
$\text{Fe}({}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O})_4({}^{12}\text{C}{}^{18}\text{O})$ -équat.	$C_{2v}$	0,5
$\text{Fe}({}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O})_4({}^{12}\text{C}{}^{18}\text{O})$ -axial.	$C_{3v}$	0,3

Tableau IV.15. Abondance naturelle des espèces moléculaires monosubstituées  $\text{Fe}({}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O})_4({}^k\text{C}{}^l\text{O})$ .

dérivés de substitution	fonction de distribution	groupe	$\nu_{12C^{16}O}$	$\nu_{13C^{16}O}$
$Fe(^{12}C^{16}O)_5$	$(1-p)^5$	$D_{3h}$	$2A_1^* + A_2^{**} + E^*$	—
$Fe(^{12}C^{16}O)_4(^{13}C^{16}O)$ -équat.	$3p(1-p)^4$	$C_{2v}$	$2A_1^* + B_1^* + B_2^*$	$A_1^*$
$Fe(^{12}C^{16}O)_4(^{13}C^{16}O)$ -axial	$2p(1-p)^4$	$C_{3v}$	$2A_1^* + E^*$	$A_1^*$
$Fe(^{12}C^{16}O)_3(^{13}C^{16}O)_2$ -ax.éq.	$6p^2(1-p)^3$	$C_s$	$2A_1^* + A_2^{**}$	$2A_1^*$
$Fe(^{12}C^{16}O)_3(^{13}C^{16}O)_2$ -éq.éq.	$3p^2(1-p)^3$	$C_{2v}$	$2A_1^* + B_1^*$	$A_1^* + B_2^*$
$Fe(^{12}C^{16}O)_3(^{13}C^{16}O)_2$ -ax.ax.	$p^2(1-p)^3$	$D_{3h}$	$A_1^* + E^*$	$A_1^* + A_2^{**}$
$Fe(^{12}C^{16}O)_2(^{13}C^{16}O)_3$ -ax.éq.	$6p^3(1-p)^2$	$C_s$	$2A_1^*$	$2A_1^* + A_2^{**}$
$Fe(^{12}C^{16}O)_2(^{13}C^{16}O)_3$ -éq.éq.	$3p^3(1-p)^2$	$C_{2v}$	$A_1^* + B_2^*$	$2A_1^* + B_1^*$
$Fe(^{12}C^{16}O)_2(^{13}C^{16}O)_3$ -ax.ax.	$p^3(1-p)^2$	$D_{3h}$	$A_1^* + A_2^{**}$	$A_1^* + E^*$
$Fe(^{12}C^{16}O)(^{13}C^{16}O)_4$ -équat.	$3p^4(1-p)$	$C_{2v}$	$A_1^*$	$2A_1^* + B_2^*$
$Fe(^{12}C^{16}O)(^{13}C^{16}O)_4$ -axial	$2p^4(1-p)$	$C_{3v}$	$A_1^*$	$2A_1^* + E^*$
$Fe(^{13}C^{16}O)_5$	$p^5$	$D_{3h}$	—	$2A_1^* + A_2^{**} + E^*$

Composition moléculaire :  $^{12}C^{16}O$  1-p  
 $^{13}C^{16}O$  p

(\*) : modes actifs en infrarouge

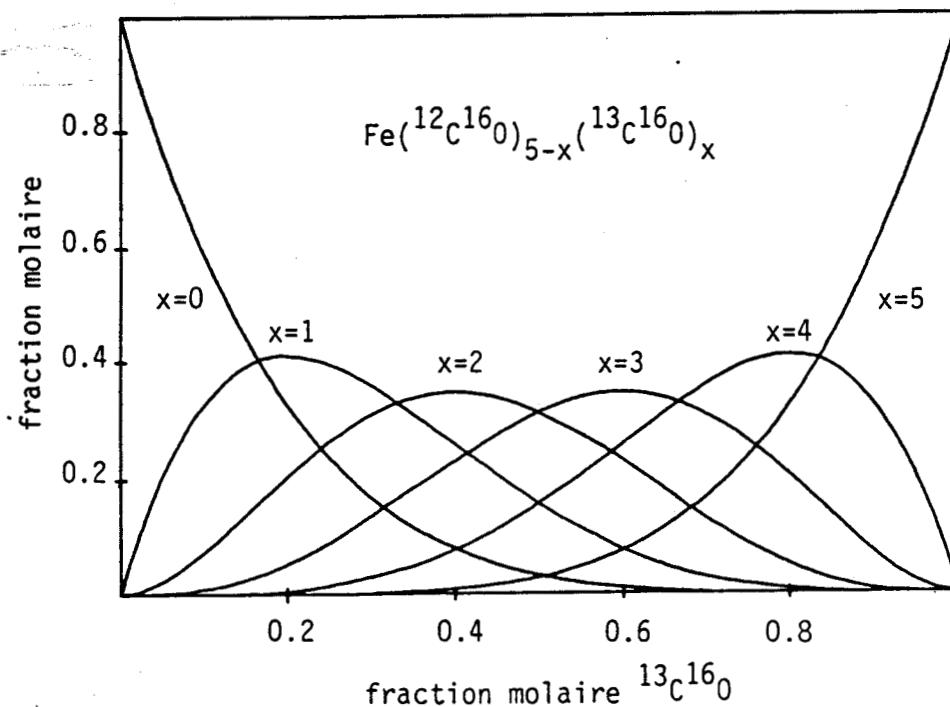


Figure IV.37. Distribution des dérivés de substitution isotopique de  $Fe(CO)_5$

## 2. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ADSORBE

### 2.1. TRAVAUX REALISES SUR LE SYSTEME $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{NaY}$ | 74-75 |

De nombreux travaux ont été réalisés sur  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  adsorbé sur des zéolithes | 74-77 |. Trois d'entr'elles méritent un intérêt particulier, car elles attachent une importance à la caractérisation des espèces moléculaires en évolution dans les zéolithes de types NaY et HY | 74-76 |.

Les isothermes d'adsorption à 20°C indiquent que la saturation de la zéolithe NaY est atteinte pour 29 % de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , ce qui correspond à environ 3 molécules par supercavité | 74 |.

La décarbonylation sous vide du système  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{NaY}$  a été étudiée "in situ" par spectrométrie infrarouge sur des pastilles pressées à 1 Kbar. Aucun intermédiaire n'est observé ; seule une décroissance proportionnelle simultanée de toutes les bandes se manifeste en fonction de la température. Aucune bande ne subsiste au-dessus de 65°C (température maintenue pendant 100 mn).

L'analyse thermogravimétrique indique une perte de masse pendant ce traitement qui est attribuée à une décarbonylation de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  concomitante avec une désorption | 74 |.

La décarbonylation du système  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{NaY}$  a été également étudiée sous flux d'hélium jusqu'à 200°C par spectrométrie infrarouge. Des modifications importantes du spectre sont observées entre 150 et 200°C pour la zéolithe saturée en  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Un élargissement considérable se manifeste entre 2100 et 1700  $\text{cm}^{-1}$ . A 200°C, seule subsiste une bande dissymétrique dont le maximum se situe à 1895  $\text{cm}^{-1}$ . La disparition de cette bande est observée après plusieurs heures à la même température.

La présence de la bande à 1895  $\text{cm}^{-1}$  suggère à l'auteur l'existence de groupements carbonyles cétoniques, associés à des espèces  $\text{Fe}(\text{CO})_x$  | 74 |.

### 2.2. ETUDE DE L'ADSORPTION DE $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sur $\text{Na}_{55}\text{Y}$ PAR DRIFTS

Un échantillon de zéolithe  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  est déshydraté dans la cellule

chauffante selon le protocole déjà utilisé dans le chapitre précédent. L'imprégnation de la zéolithe par la vapeur de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  est réalisée sous flux de CO. Le mélange gazeux contenant 30 torr de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  est transféré à une vitesse de 1l/h pendant des temps variables allant de 10 à 45 secondes. Après introduction de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , la cellule est dégazée sous vide primaire pendant 15 minutes, puis remise sous atmosphère d'argon. Les spectres DRIFT sont tous enregistrés dans les conditions décrites ci-dessus, entre 4500 et  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Les taux d'imprégnation sont estimés à partir d'une analyse élémentaire effectuée sur une zéolithe saturée en  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  dont le spectre DRIFT fait apparaître une seule bande qui n'écrête pas. Les taux d'imprégnation sont alors déduits de l'intensité de la bande à  $2120 \text{ cm}^{-1}$  dont l'intensité est quasi proportionnelle à la concentration d'espèce absorbante dans l'échelle de Kubelka Munk.

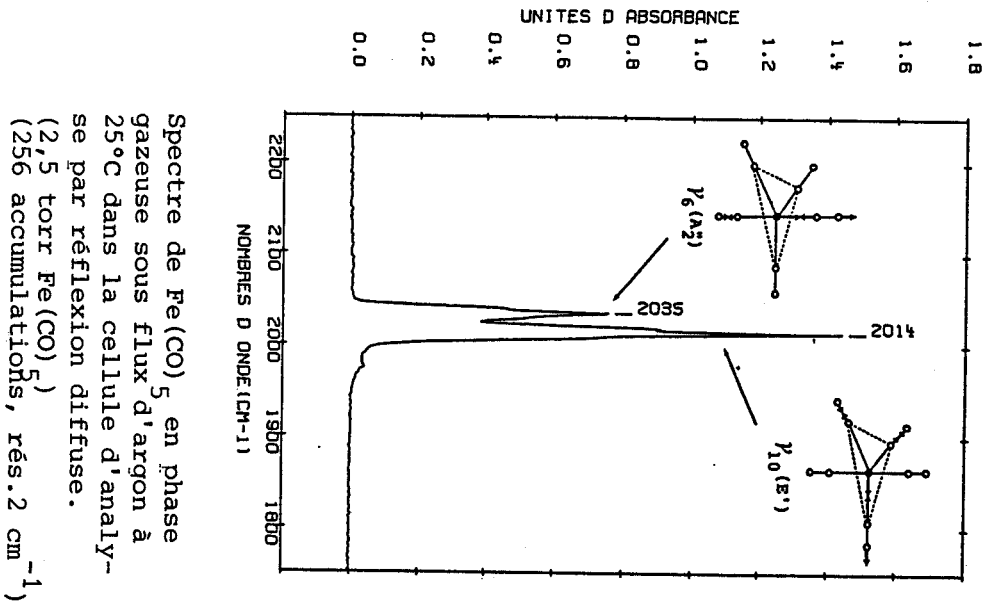
Le spectre DRIFT de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  piégé dans  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  à raison de 0,04 molécule par supercavité, met en évidence 7 composantes spectrales bien résolues à température ambiante dans la région des vibrations d'élongation  $\nu(\text{CO})$  (figure IV.38c).

Toutes les bandes augmentent simultanément avec le taux d'adsorption et les intensités relatives ne varient pas de manière significative d'une expérience à une autre avant la saturation des bandes fondamentales.

L'abaissement de symétrie du groupe  $D_{3h}$  vers  $C_1$  entre la molécule libre et la molécule piégée dans la zéolithe prévoit au maximum 5 composantes spectrales .

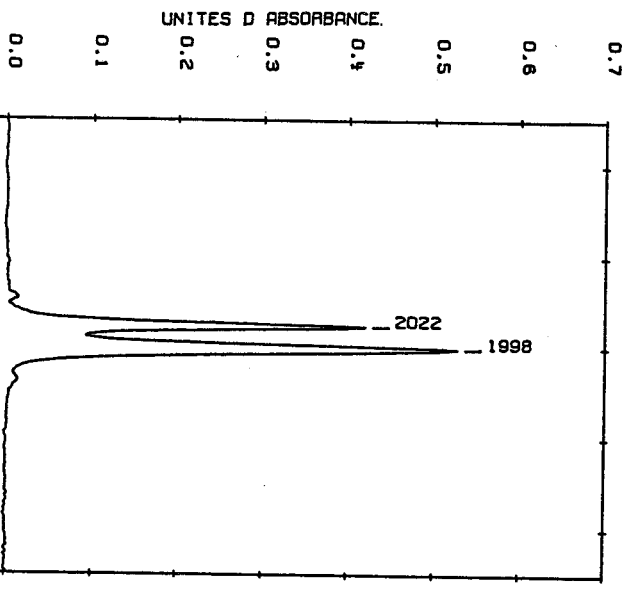
Les observations de l'adsorption de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sur  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  par DRIFTS sont compatibles comme dans le cas de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  avec un modèle d'adsorption à deux sites en équilibre entre eux, cet équilibre se déplaçant seulement aux forts taux d'adsorption.

La présence des deux types de sites a et b est peu perçue par l'intermédiaire du mode  $\nu_1$  aux forts taux d'adsorption (figure IV.39), toutefois un profil non symétrique de la bande est bien en accord avec deux types de site d'adsorption. Comme pour l'adsorption de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , il est raisonnable de supposer l'occupation de sites de symétrie  $C_{3v}$  ( $3_1$ ) situés sur l'axe  $C_3$  du cristal cubique en face d'un cation  $\text{Na}^+$ .



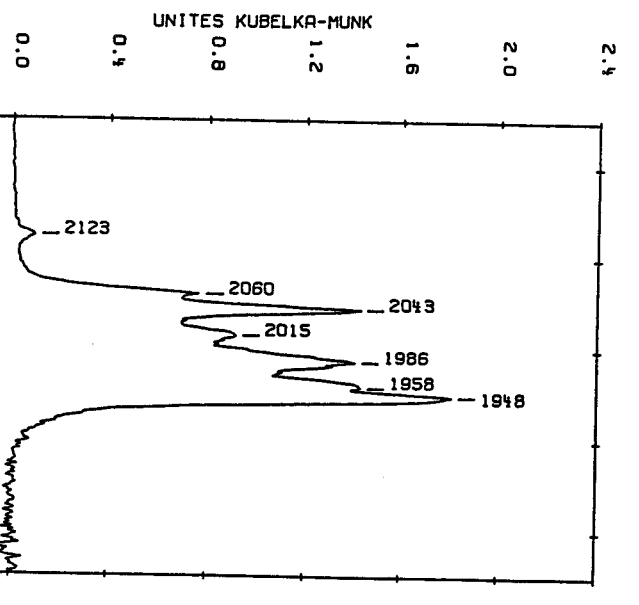
Spectre de  $Fe(CO)_5$  en phase gazeuse sous flux d'argon à 25°C dans la cellule d'analyse par réflexion diffuse. (2,5 torr  $Fe(CO)_5$ ) (256 accumulations, rés. 2  $cm^{-1}$ )

a



Spectre de  $Fe(CO)_5$  en solution dans  $CCl_4$  à 25°C. Cellule 500  $\mu m$  (64 accumulations, rés. 2  $cm^{-1}$ )

b



Spectre de  $Fe(CO)_5$  dans  $Na_5Y$  à 25°C par réflexion diffuse. (256 accumulations, rés. 2  $cm^{-1}$ )

c

Figure IV.38



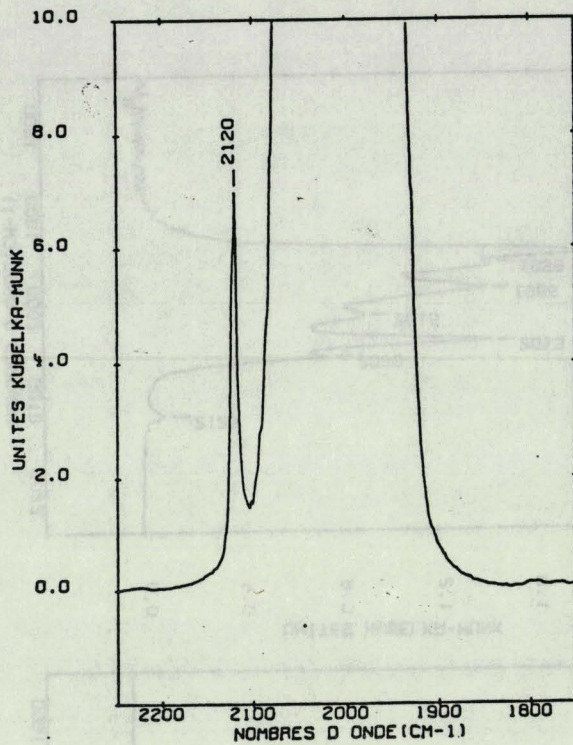


Figure IV.39. Spectre DRIFT de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  dans  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  à saturation.

Molécule isolée $D_{3h}$	Symétrie de site $C_{3v}$	Symétrie locale $C_s$ ou $C_1$	
$\nu_1$ 2121	$A'_1$	$A_1(T_z)$	2123
$\nu_2$ 2042	$A''_2(T_z)$	$A_1(T_z)$	2060
$\nu_6$ 2034	$A''_2(T_z)$	$A_1(T_z)$	2042
$\nu_{10}$ 2013	$E' \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix}$	$E \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix}$	2015
			1986
			1958
			1948
$2 A'_1 + A''_2 + E'$	$3 A_1 + E$	$4 A' + A''$	5A
R IR IR,R	IR,R	IR, R	IR,R

Tableau IV.15 bis. Diagramme de corrélation entre les modes de vibration  $\nu(\text{CO})$  de la molécule  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  isolée et de la molécule piégée dans la supercavité de la zéolithe  $\text{Na}_{55}\text{Y}$ .

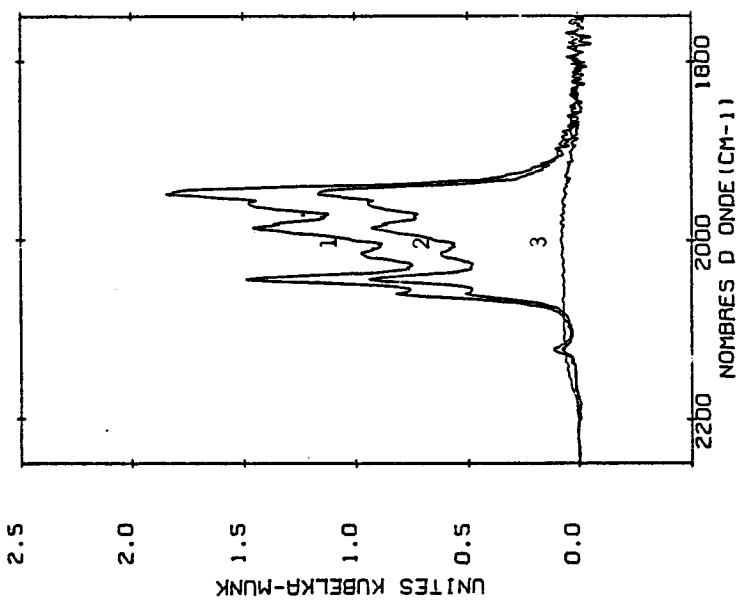
Les spectres DRIFT aux faibles taux d'imprégnation peuvent être comparés aux spectres d'absorption obtenus par transmission au travers d'une pastille [74]. Les spectres sont tout à fait analogues et l'écart en fréquence est inférieur à  $2 \text{ cm}^{-1}$  (figure IV.40).

Les modes harmoniques et de combinaison binaires des modes fondamentaux  $\nu(\text{CO})$  pour la molécule de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  adsorbée sont détectés vers  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à des fréquences et avec des intensités peu différentes de celles de la molécule isolée (figure IV.41 c et d). Les spectres sont très complexes puisque dans la symétrie locale  $C_1$  toutes les combinaisons sont actives en infra-rouge ; la complexité est encore accrue par l'existence de deux sites d'adsorption. Il est néanmoins possible de discerner que le mode harmonique  $2\nu_1$  comporte deux types de site. Les attributions et les constantes d'anharmonicité ne sont données dans le tableau IV.16 qu'à titre indicatif.

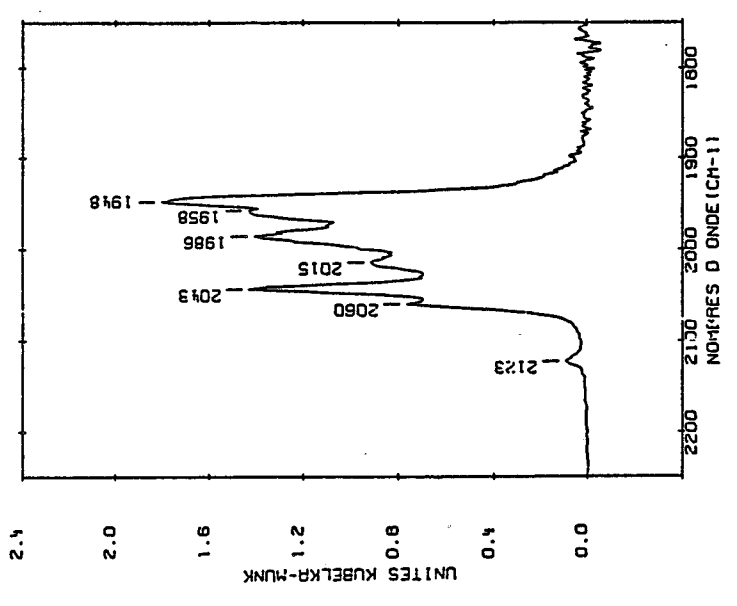
MODE	FREQUENCE ( $\text{cm}^{-1}$ )	$X_{ij}(\text{cm}^{-1})$	INTENSITE
$2\nu_1$	4235	- 5,5	f
$\nu_1 + \nu_6$	4142		F
$\nu_1 + \nu_{10}$	4128		F
	4105		F
	4066	- 10	F
	4017		F
	3972		m
	3913		m

F : forte ; m : moyenne ; f : faible

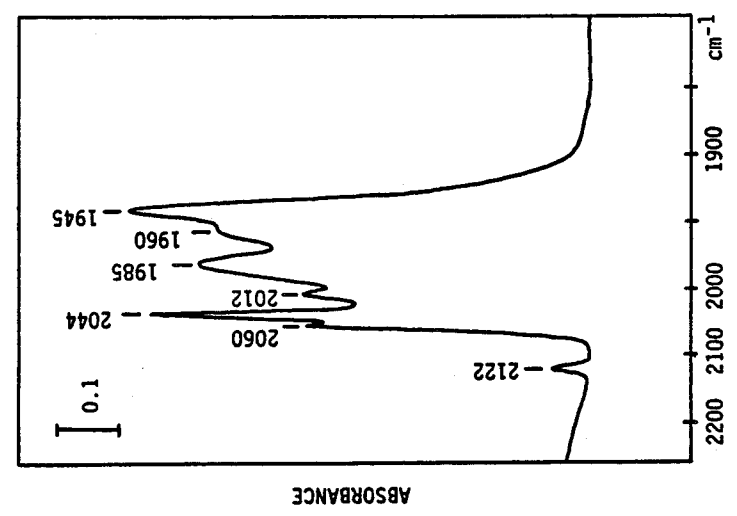
Tableau IV.16. Modes harmoniques et de combinaisons binaires  $\nu(\text{CO})$  les plus caractéristiques de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  piégé dans  $\text{Na}_{55}\text{Y}$ .



Thermolyse du système  $\text{Fe}(\text{CO})_5 / \text{Na}_{55}\text{Y}$  suivie "in situ" par DRIFTS (1:25°C; 2:50°C; 3:80°C).



Spectre d'absorption infrarouge par réflexion diffuse de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  dans  $\text{Na}_{55}\text{Y}$ . (256 accumulations, rés. 2  $\text{cm}^{-1}$ )



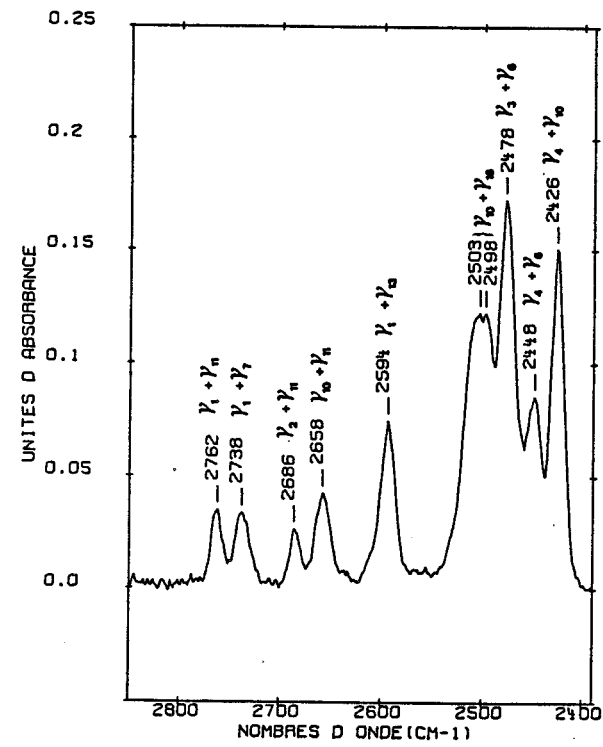
Spectre d'absorption infrarouge par transmission de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  dans  $\text{NaY}$  [75]

a

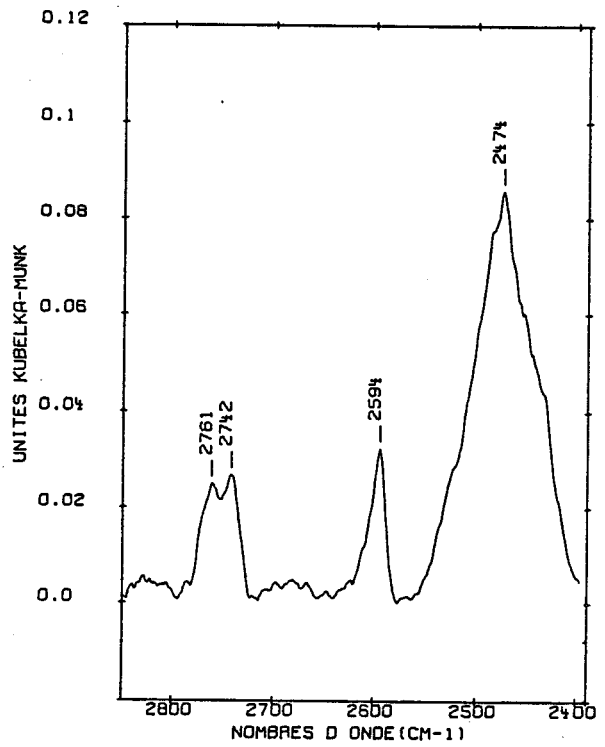
b

c

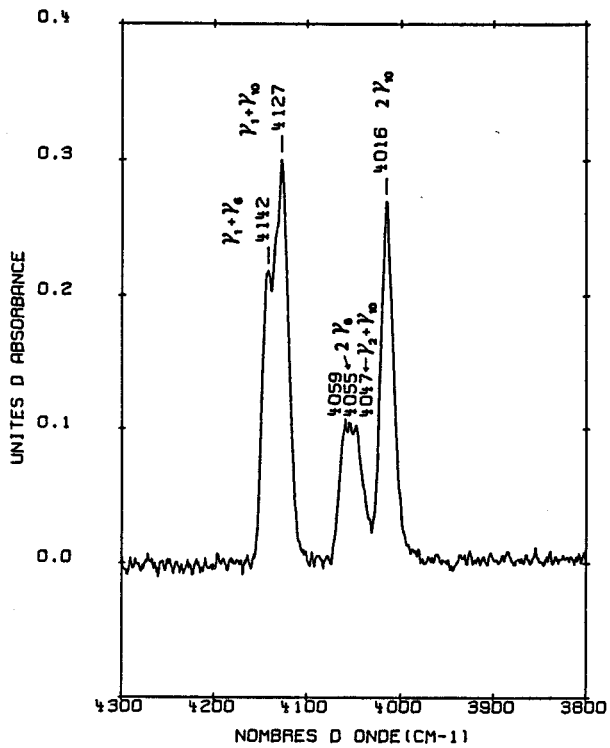
Figure IV.40



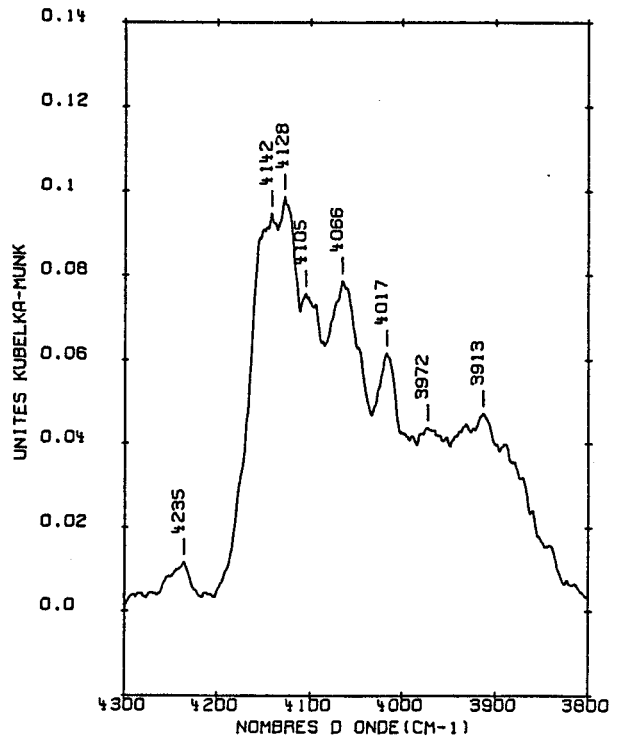
a



b



c



d

a et c : spectres de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  en phase gazeuse dans l'argon à 20°C (25 torr  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , cellule 13 cm).

b et d : spectres de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  dans  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  à 25°C par réflexion diffuse (64 accumulations, rés.  $2 \text{ cm}^{-1}$ )

Figure IV.41

Il n'est pas possible d'exploiter les modes de combinaisons binaires des modes fondamentaux  $\nu(\text{CO})$  et les modes de basses fréquences qui sont visibles entre 2800 et 2400  $\text{cm}^{-1}$  (figure IV.41 a et b). Il est à noter toutefois la disparition des bandes correspondant aux combinaisons issues de  $\nu_2 + \nu_{11}$  et  $\nu_{10} + \nu_{11}$  quand on passe de la molécule isolée à la molécule au sein de la supercavité.

### 2.3. ETUDE DE L'ADSORPTION DE $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sur $\text{Na}_{55}\text{Y}$ par DIFFUSION RAMAN.

Les spectres Raman de la molécule  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  isolée, en solution dans divers solvants ou à l'état liquide, ont été publiés [73,78] en signalant l'extrême sensibilité au rayonnement laser du composé. Aussi, seules les bandes les plus intenses ont été relevées.

La technique de préparation des échantillons de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  adsorbé sur zéolithe  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  est analogue à celle décrite pour  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Na}_{55}\text{Y}$  dans le chapitre précédent. Les taux d'adsorption utilisés sont toujours supérieurs à 1  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  par supercavité et les radiations excitatrices sont celles d'un laser à argon ionisé, à savoir 457,9, 488,0 et 514,5 nm. Afin de minimiser la décomposition sous laser, nous avons utilisé une puissance à l'échantillon très faible (< 5 mW) et des temps d'illumination choisis pour avoir le meilleur compromis entre un rapport signal/bruit acceptable et la décomposition sous laser. Malgré cela, nous n'avons pu obtenir que des spectres mal résolus et peu intenses et, qui plus est, compliqués par l'apparition de bandes non attendues attribuées à des produits de décomposition (figure IV.42).

Les spectres de haute et basse fréquences de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  adsorbé sur  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  sont bien caractéristiques de la molécule  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  par les modes à 2120, 2060, 2040, 2015, 1960  $\text{cm}^{-1}$  pour la région  $\nu(\text{CO})$  et 480, 449 et 414  $\text{cm}^{-1}$  pour la région  $\nu(\text{FeC})$  qui proviennent des modes  $\nu_3 (A'_1)$ ,  $\nu_4 (A'_1)$  et  $\nu_{13} (E'')$ , les plus intenses de la molécule isolée.

### 2.4. THERMOLYSE DU SYSTEME $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Na}_{55}\text{Y}$

La thermolyse de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  adsorbé sur  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  conduit à la formation de clusters métalliques de fer  $\alpha$ . Les thermolyses ont été étudiées ré-

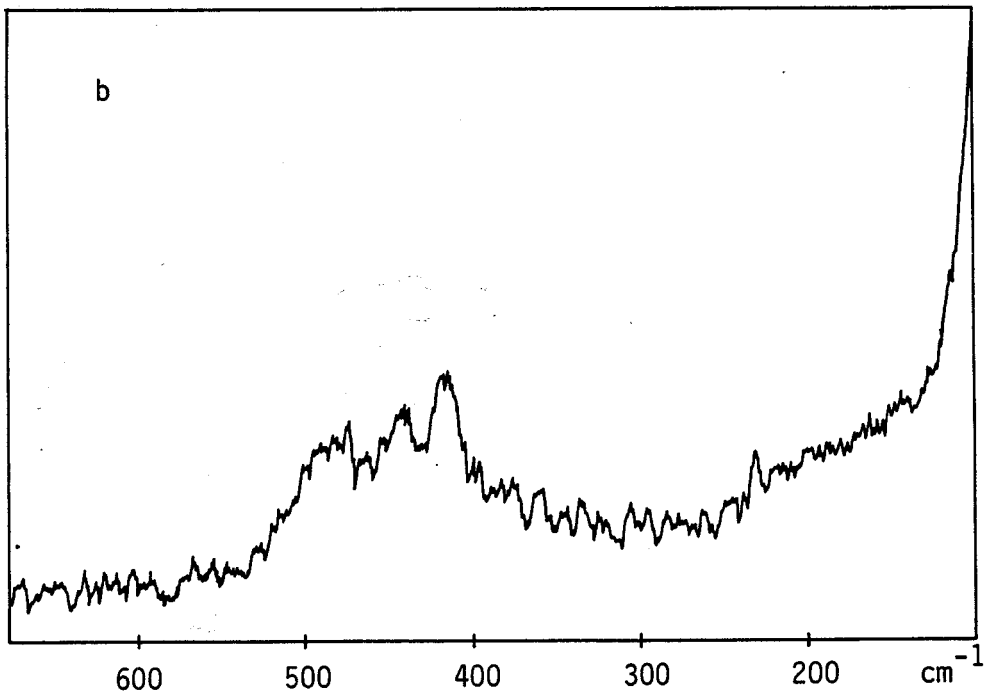
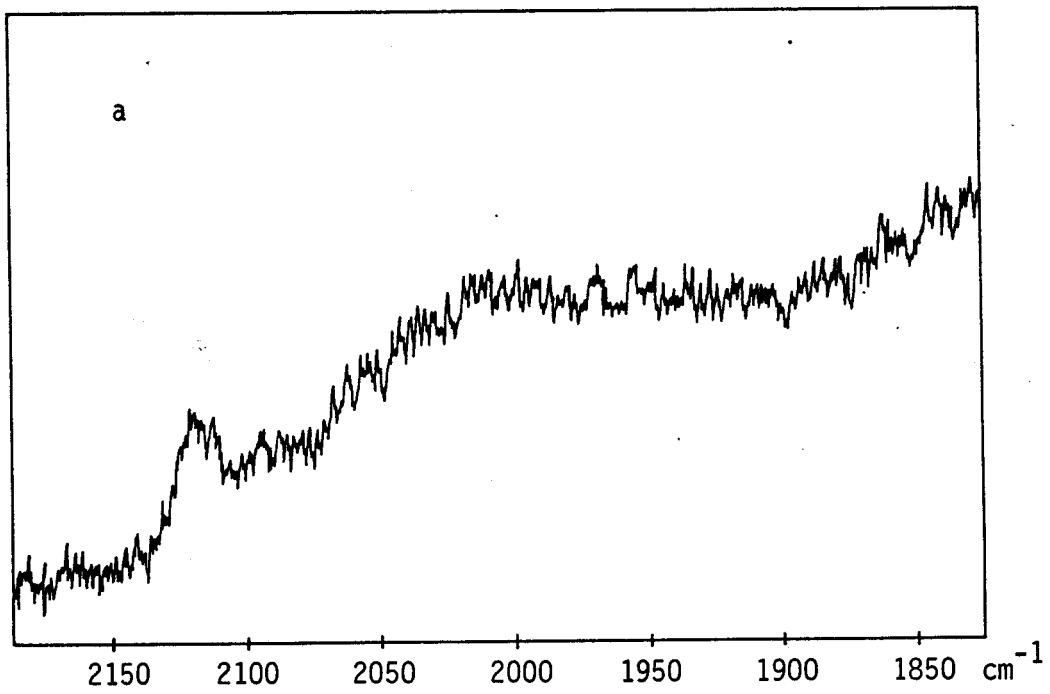


Figure IV.42. Spectre Raman de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  adsorbé sur  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  avec  $2 \text{ Fe}(\text{CO})_5$  par supercavité a) radiation excitatrice 514,5 nm, résolution  $10 \text{ cm}^{-1}$  ; b) radiation excitatrice 457,9 nm résolution  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

cemment par diverses techniques : thermogravimétrie, spectroscopie Mössbauer et spectroscopie de transmission infrarouge [ 74 ] .

Nous avons repris cette étude en suivant la thermolyse par les spectroscopies DRIFT et de diffusion Raman. Nous avons également étudié la décarbonylation induite par laser sous diffusion Raman.

#### 2.4.1. Spectroscopie DRIFT

La thermolyse de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  adsorbé sur  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  avec un taux d'occupation de 0,04  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  par supercavité a été effectuée dans la cellule chauffante sous vide et sous atmosphère d'argon, peu de temps après l'adsorption de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Les spectres ont été tracés à diverses températures après un temps de mise en équilibre, et après chaque montée en température. Une diminution proportionnelle de l'ensemble du spectre est constatée dès  $40^\circ\text{C}$  elle est totale à  $80^\circ\text{C}$  sous vide. Il n'est pas possible de distinguer par DRIFTS s'il s'agit d'une thermodésorption ou d'une décarbonylation. Si la thermolyse est réalisée sous argon, les résultats obtenus diffèrent peu de ceux obtenus sous vide, hormis un accroissement de la température de décomposition (figure IV.40 c). Les intermédiaires signalés précédemment lors de la thermolyse réalisée sous hélium n'ont pas été retrouvés [ 74 ] . Nous attribuons ce fait à la nature très pulvérulente de l'échantillonnage dans le cas du DRIFTS par rapport à un pastillage nécessaire pour obtenir les spectres infrarouge par transmission.

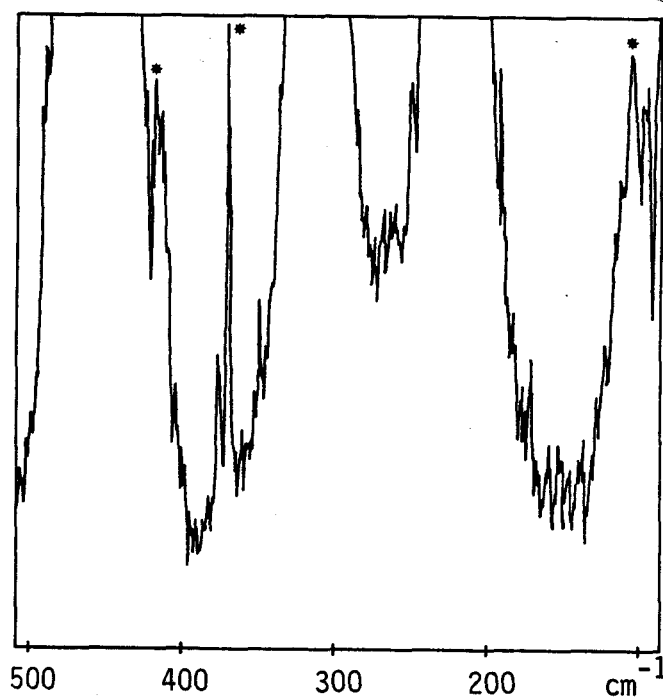
#### 2.4.2. Diffusion Raman

La décomposition sous l'impact laser de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  est gênante pour l'observation des spectres Raman des espèces carbonyles ; par contre, elle est mise à profit pour décarbonyler  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  adsorbé sur zéolithe et produire ainsi des clusters de fer  $\alpha$  .

L'irradiation est effectuée en continu avec les radiations excitatrices d'un laser à argon ionisé 457,9, 488,0 et 514,5 nm avec une puissance allant de 10 à 300 mW à l'échantillon. Les spectres Raman sont tracés au cours de l'irradiation sur des échantillons de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  adsorbé sur  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  au taux de 2 molécules par supercavité. Ils sont placés dans un tube scellé mis en rotation rapide, de façon à avoir une épaisseur de poudre

de 0,5 mm au maximum sur la zone irradiée. Même aux faibles puissances, on observe la disparition progressive des bandes caractéristiques de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ; toutefois, il est possible de discerner les modes à 2107 et 2090  $\text{cm}^{-1}$  qui pourraient provenir d'espèces  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{O}_2$  et  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{O}_2)_2$  où  $\text{O}_2$  représente un oxygène de la cavité de la zéolithe. En effet, des composés modèles  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PF}_3$  et  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_2$  possèdent des modes totalement symétriques d'élongation  $\nu(\text{CO})$  dans les domaines de fréquences des intermédiaires supposés.

Dans le domaine des basses fréquences, aucun mode Fe - Fe appartenant à des intermédiaires comme  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  et  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  ne sont mis en évidence. L'observation d'intermédiaires dans le cas de l'échantillonnage Raman tient aux faibles courants gazeux qui parcourent les cavités de la zéolithe.



(\* : bandes de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ )

Figure IV.43. Spectre Raman de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  en solution dans  $\text{CCl}_4$ .



CHAPITRE V

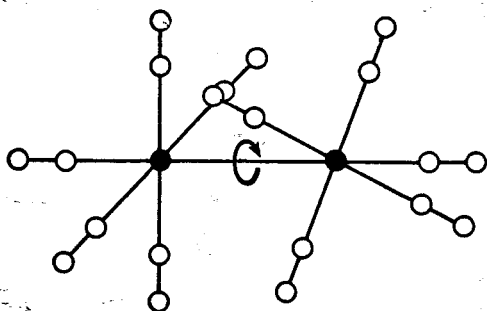
ADSORPTION ET THERMOLYSE  
DU DIMANGANESE DECACARBONYLE

# 1. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE LA MOLECULE

## Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> ISOLEE

### 1.1. STRUCTURE MOLECULAIRE

La molécule Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> est constituée de deux éléments Mn(CO)<sub>5</sub> liés entre eux par une liaison métal-métal. La rotation d'un groupe Mn(CO)<sub>5</sub> par rapport à l'autre est donc possible autour de cette liaison métallique, ce qui conduit à considérer deux groupes de symétrie ponctuelle limites :



Structure moléculaire de  
Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>

- D<sub>4d</sub> en position étoilée

- D<sub>4h</sub> en position éclipsée.

Le rotamère de symétrie D<sub>4d</sub> est thermodynamiquement majoritaire, tout au moins à basse température.

La barrière de rotation se situe à environ 8 kJ.mol<sup>-1</sup> [ 79 ]. La longueur de la liaison Mn-Mn déterminée par diffraction électronique est égale à 2,977 Å ; la distance C-O vaut 1,147 Å . Les longueurs des liaisons Mn - C<sub>ax</sub> et Mn - C<sub>éq.</sub> valent respectivement 1,803 et 1,873 Å [ 79 ].

La barrière de rotation se situe à environ 8 kJ.mol<sup>-1</sup> [ 79 ]. La longueur de la liaison Mn-Mn déterminée par diffraction électronique est égale à 2,977 Å ; la distance C-O vaut 1,147 Å . Les longueurs des liaisons Mn - C<sub>ax</sub> et Mn - C<sub>éq.</sub> valent respectivement 1,803 et 1,873 Å [ 79 ].

### 1.2. PROPRIETES PHYSIQUES ET CRISTALLINES

Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> est un composé jaune, stable à l'air, cristallisant dans le système monoclinique avec 4 formules par maille (groupe spatial I<sub>2/a</sub> = C<sub>2h</sub><sup>6</sup>). Les paramètres valent a = 14,1350 Å ; b = 7,0999 Å ; c = 14,6277 Å ; et β = 105,167° à 23°C ; la symétrie de site est décrite par le groupe C<sub>2</sub> [ 80 ]. Il se décompose au-dessus de 170°C avant d'atteindre la fusion [ 81 ].

### 1.3. MODES NORMAUX DE VIBRATION DE Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>

Dans le groupe de symétrie ponctuel D<sub>4d</sub>, la molécule Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> possède 38 fréquences fondamentales de vibration dont la représentation est :

$$\Gamma_{\text{vib.}} = 7 A_1 \oplus A_2 \oplus 2 B_1 \oplus 6 B_2 \oplus 8 E_1 \oplus 6 E_2 \oplus 8 E_3$$

$\nu_1 \nu_7 \quad \nu_8 \quad \nu_9 \quad \nu_{10} \quad \nu_{11} \nu_{16} \quad \nu_{17} \nu_{24} \quad \nu_{25} \nu_{30} \quad \nu_{31} \nu_{38}$

Les modes actifs en infrarouge sont donnés par :

$$\Gamma_{\text{IR}} = 6 B_2 \oplus 8 E_1$$

et ceux actifs en Raman :

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 7 A_1 \oplus 6 E_2 \oplus 8 E_3$$

Les modes  $\nu_8(A_2)$ ,  $\nu_9$  et  $\nu_{10}(B_1)$  ne sont actifs ni en infrarouge, ni en Raman.

La représentation associée aux fréquences de vibration d'élongation carbone-oxygène s'écrit :

$$\Gamma_{\nu_{\text{CO}}} = 2 A_1 \oplus 2 B_2 \oplus E_1 \oplus E_2 \oplus E_3$$

$\nu_1 \nu_2 \quad \nu_{11} \nu_{12} \quad \nu_{17} \quad \nu_{25} \quad \nu_{31}$

Elle peut se décomposer elle-même en deux représentations relatives aux groupements carbonyles axiaux et équatoriaux :

$$\Gamma_{\nu_{\text{CO}}}^{\text{ax}} = A_1 \oplus B_2$$

$$\Gamma_{\nu_{\text{CO}}}^{\text{éq}} = A_1 \oplus B_2 \oplus E_1 \oplus E_2 \oplus E_3$$

Les trois modes  $\nu_{11}$ ,  $\nu_{12}(B_2)$  et  $\nu_{17}(E_1)$  sont actifs en infrarouge.

Quelques études par spectrométrie de vibration sur  $Mn_2(CO)_{10}$  en solution ou dispersés dans KBr ont été réalisées aussi bien en infrarouge qu'en Raman [82-85]. Cependant, aucun de ces travaux n'a permis d'attribuer les différents types de vibration aux fréquences observées. Néanmoins, le composé homologue de  $Mn_2(CO)_{10}$ ,  $Re_2(CO)_{10}$ , a fait l'objet de nombreux travaux ayant abouti à l'attribution complète de tous les modes de vibration [82,83,86].

On trouve ainsi, par homothétie, que la fréquence  $\nu_{11}$  de symétrie  $B_2$  dérive de l'élongation de la liaison C-O équatoriale et la fréquence  $\nu_{12}$  ( $B_2$ ) de la liaison axiale. Le mode dégénéré  $\nu_{17}$  ( $E_1$ ) dérive évidemment de la liaison C-O équatoriale [86]. De même, le mode  $\nu_1$  ( $A_1$ ) appartient à la vibration d'élongation des groupements carbonyles équatoriaux et le mode  $\nu_2$  ( $A_1$ ) à l'élongation des groupes CO axiaux.

Dans ces conditions, les représentations correspondantes s'écrivent :

$$\Gamma_{\nu_{CO}}^{eq.} = A_1 \oplus B_2 \oplus E_1 \oplus E_2 \oplus E_3$$

$\nu_1$              $\nu_{11}$              $\nu_{17}$              $\nu_{25}$              $\nu_{31}$

$$\Gamma_{\nu_{CO}}^{ax.} = A_1 \oplus B_2$$

$\nu_2$              $\nu_{12}$

Le tableau V.17 résume les attributions qui viennent d'être discutées et les fréquences qui y sont associées.

Mode	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	
	Vapeur	Solution CCl <sub>4</sub>
A <sub>1</sub>	$\nu_1$ éq.	2116
	$\nu_2$ ax.	1993
B <sub>2</sub>	$\nu_{11}$ éq.	2052,5
	$\nu_{12}$ ax.	1992,4
E <sub>1</sub>	$\nu_{17}$ éq.	2025,0
E <sub>2</sub>	$\nu_{25}$ éq.	2024
E <sub>3</sub>	$\nu_{31}$ éq.	1975

Tableau V.17. Fréquences fondamentales associées aux modes d'élongation  $\nu$  (CO) de  $Mn_2(CO)_{10}$  gazeux et en solution [83,84].

### 1.4. MODES HARMONIQUES ET DE COMBINAISONS

10 modes de combinaison et 1 mode harmonique sont prévus entre 4200 et 3950  $\text{cm}^{-1}$ . Les figures V.46 a, b et c montrent les fréquences de combinaison actives dans le spectre infrarouge de  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  en solution dans  $\text{CCl}_4$ . Le tableau V.18 rassemble les fréquences de combinaison théoriquement actives en infrarouge calculées à partir des fréquences fondamentales, les valeurs observées et les constantes d'anharmonicité qui en découlent.

HARMONIQUES OU COMBINAISONS	FREQUENCE CALCULEE ( $\text{cm}^{-1}$ )	FREQUENCE OBSERVEE ( $\text{cm}^{-1}$ )	CONSTANTE d'ANHARMONICITE ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_1 + \nu_{11}$	4161	4156	- 5
$\nu_1 + \nu_{17}$	4129	4124	- 5
$\nu_1 + \nu_{12}$	4097	4092	- 5
$2\nu_{25}$	4048		
$\nu_2 + \nu_{11}$	4038		
$\nu_{17} + \nu_{25}$	4037		
$\nu_{11} + \nu_{31}$	4020		
$\nu_2 + \nu_{17}$	4006		
$\nu_{25} + \nu_{31}$	3999		
$\nu_{17} + \nu_{31}$	3988		
$\nu_2 + \nu_{12}$	3974		

Tableau V.18. Fréquences harmoniques et de combinaison de  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  en solution dans  $\text{CCl}_4$ .

### 1.5. STRUCTURE ROVIBRATIONNELLE EN PHASE GAZEUSE

Le spectre infrarouge de  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  en phase gazeuse ne fait pas apparaître de structure rotationnelle comme  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  ou  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . L'absence d'épaulements de part et d'autre de chaque raie centrale indique que la séparation des branches P et R est plus faible que dans le cas de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  ou  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . La figure V.45a montre l'allure du spectre de  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  enregistré à 55°C dans une cellule de 13 cm.

### 1.6. EFFET DE SUBSTITUTION ISOTOPIQUE

Le tableau V.19 présente la distribution des principaux dérivés de substitution  $Mn_2(^{12}C^{16}O)_{10-x} (^kC^{16}O)_x$  avec  $k = 12$  ou  $13$  et  $l = 16, 17$  ou  $18$ . Le tableau V.20 rassemble la liste des dérivés de substitution par  $^{13}C^{16}O$  pour  $x \leq 5$ . La figure V.46 montre l'évolution des courbes de distribution en fonction de la composition moléculaire en  $^{13}C^{16}O$  dans un mélange  $^{12}C^{16}O/^{13}C^{16}O$ .

DERIVE DE SUBSTITUTION	GROUPE DE SYMETRIE	COMPOSITION MOLECULAIRE (%)
$Mn_2(^{12}C^{16}O)_{10}$	$D_{4d}$	88,27
$Mn_2(^{12}C^{16}O)_9(^{13}C^{16}O)$ - équat.	$C_s$	7,29
$Mn_2(^{12}C^{16}O)_9(^{13}C^{16}O)$ - axial	$C_{4v}$	1,82
$Mn_2(^{12}C^{16}O)_9(^{12}C^{18}O)$ - équat.	$C_s$	1,29
$Mn_2(^{12}C^{16}O)_9(^{12}C^{18}O)$ - axial	$C_{4v}$	0,32

Tableau V.19. Abondance naturelle des espèces moléculaires monosubstituées  $Mn_2(^{12}C^{16}O)_9(^kC^{16}O)$ .

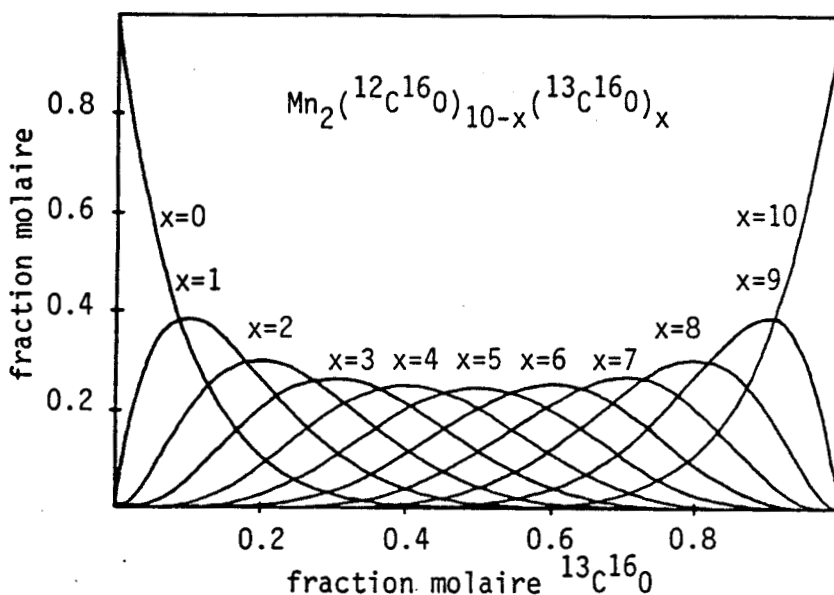


Figure V.44. Distribution des dérivés de substitution isotopique de  $Mn_2(CO)_{10}$ .

$Mn_2(^{12}C^{16}O)_{10}$		$(1-p)^{10}$
$Mn_2(^{12}C^{16}O)_9(^{13}C^{16}O)$	-equatorial	$8p(1-p)^9$
	-axial	$2p(1-p)^9$
$Mn_2(^{12}C^{16}O)_8(^{13}C^{16}O)_2$	-éq.éq.(cis)	$8p^2(1-p)^8$
	-ax.éq.	$8p^2(1-p)^8$
	-éq.éq.(trans)	$4p^2(1-p)^8$
$Mn_2(^{12}C^{16}O)_8(^{13}C^{16}O)(^{13}C^{16}O)$	-éq.éq.	$16p^2(1-p)^8$
	-éq.éq.(cis)	$8p^2(1-p)^8$
	-ax.éq.	$8p^2(1-p)^8$
	-ax.ax.	$p^2(1-p)^8$
$Mn_2(^{12}C^{16}O)_7(^{13}C^{16}O)_3$	-éq.éq.éq.	$8p^3(1-p)^7$
	-ax.éq.éq.(cis)	$8p^3(1-p)^7$
	-ax.éq.éq.(trans)	$4p^3(1-p)^7$
$Mn_2(^{12}C^{16}O)_7(^{13}C^{16}O)_2(^{13}C^{16}O)$	-éq.éq.éq:	$48p^3(1-p)^7$
	-ax.éq.éq:	$32p^3(1-p)^7$
	-éq.éq.ax:	$12p^3(1-p)^7$
	-ax.éq.ax:	$8p^3(1-p)^7$
$Mn_2(^{12}C^{16}O)_6(^{13}C^{16}O)_4$	-ax.éq <sup>3</sup>	$8p^4(1-p)^6$
	-éq <sup>4</sup>	$2p^4(1-p)^6$
$Mn_2(^{12}C^{16}O)_6(^{13}C^{16}O)_3(^{13}C^{16}O)$	-éq <sup>3</sup> éq:	$32p^4(1-p)^6$
	-ax.éq <sup>2</sup> éq:(cis)	$32p^4(1-p)^6$
	-ax.éq <sup>2</sup> éq:(trans)	$16p^4(1-p)^6$
	-éq <sup>3</sup> ax:	$8p^4(1-p)^6$
	-ax.éq <sup>2</sup> ax:(cis)	$8p^4(1-p)^6$
	-ax.éq <sup>2</sup> ax:(trans)	$4p^4(1-p)^6$
$Mn_2(^{12}C^{16}O)_6(^{13}C^{16}O)_2(^{13}C^{16}O)_2$	-ax.éq.éq: <sup>2</sup> (cis)	$32p^4(1-p)^6$
	-ax.éq.éq: <sup>2</sup> (trans)	$16p^4(1-p)^6$
	-ax.éq.ax:éq:	$16p^4(1-p)^6$
	-éq <sup>2</sup> éq: <sup>2</sup> (cis,cis')	$16p^4(1-p)^6$
	-éq <sup>2</sup> éq: <sup>2</sup> (trans,cis')	$16p^4(1-p)^6$
	-éq <sup>2</sup> éq: <sup>2</sup> (trans,trans')	$4p^4(1-p)^6$
$Mn_2(^{12}C^{16}O)_5(^{13}C^{16}O)_5$	-ax.éq <sup>4</sup>	$2p^5(1-p)^5$
$Mn_2(^{12}C^{16}O)_5(^{13}C^{16}O)_4(^{13}C^{16}O)$	-ax.éq <sup>3</sup> éq:	$32p^5(1-p)^5$
	-ax.éq <sup>3</sup> ax:	$8p^5(1-p)^5$
	-éq <sup>4</sup> éq:	$8p^5(1-p)^5$
	-éq <sup>4</sup> ax:	$2p^5(1-p)^5$
$Mn_2(^{12}C^{16}O)_5(^{13}C^{16}O)_3(^{13}C^{16}O)_2$	-éq <sup>3</sup> ax:éq:	$32p^5(1-p)^5$
	-ax.éq <sup>2</sup> éq: <sup>2</sup> (cis,cis')	$32p^5(1-p)^5$
	-ax.éq <sup>2</sup> ax:éq:(cis)	$32p^5(1-p)^5$
	-éq <sup>3</sup> éq: <sup>2</sup> (cis')	$32p^5(1-p)^5$
	-éq <sup>3</sup> éq: <sup>2</sup> (trans')	$16p^5(1-p)^5$
	-ax.éq <sup>2</sup> ax:éq:(trans)	$16p^5(1-p)^5$
	-ax.éq <sup>2</sup> éq: <sup>2</sup> (cis,trans')	$16p^5(1-p)^5$
	-ax.éq <sup>2</sup> éq: <sup>2</sup> (trans,cis')	$16p^5(1-p)^5$
	-ax.éq <sup>2</sup> éq: <sup>2</sup> (trans,trans')	$8p^5(1-p)^5$

Tableau V.20. Distribution des dérivés de substitution de  $Mn_2(CO)_{10}$  par  $^{13}C^{16}O$

## 2. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE $Mn_2(CO)_{10}$ ADSORBE

### 2.1. ETUDE DE L'ADSORPTION DE $Mn_2(CO)_{10}$ sur $Na_{55}Y$ PAR DRIFTS

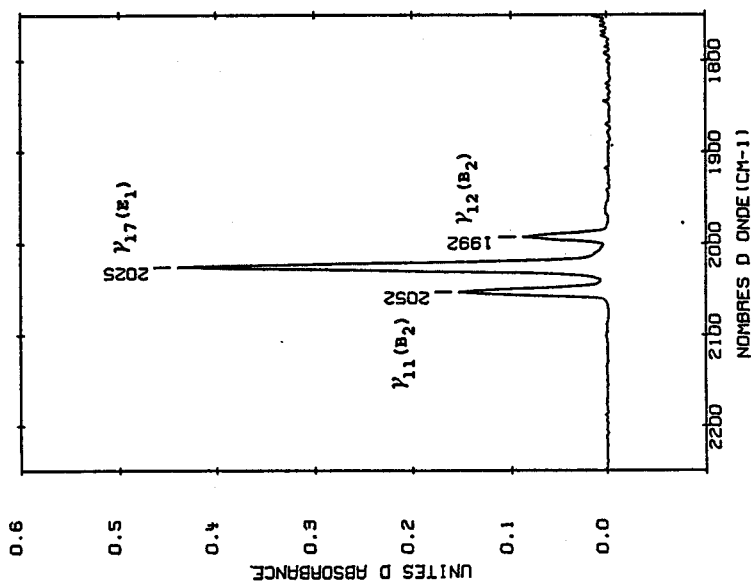
Il n'existe pas, à notre connaissance, de publications relatives à  $Mn_2(CO)_{10}$  adsorbé sur zéolithes et alumines. Par contre, des travaux ont été entrepris sur le composé homologue  $Re_2(CO)_{10}$  [38,87] par thermogravimétrie, diffraction des rayons X sur poudre et absorption infrarouge par transmission. La thermolyse de  $Re_2(CO)_{10}$  conduit à des espèces métalliques par des intermédiaires carbonyles.

Pour l'étude par DRIFTS de la molécule  $Mn_2(CO)_{10}$  piégée dans la supercavité d'une zéolithe  $Na_{55}Y$ , la méthode d'imprégnation est analogue à celle utilisée pour  $Mo(CO)_6$  et  $Fe(CO)_5$  dans les chapitres précédents.

Après déshydratation sous vide, la zéolithe est mise en contact avec la vapeur de  $Mn_2(CO)_{10}$  portée à  $60^\circ C$  dans un courant de CO. Le temps de contact peut durer plusieurs heures, compte tenu de la faible tension de vapeur de  $Mn_2(CO)_{10}$ . Après dégazage pendant 15 minutes à température ambiante, les spectres DRIFT sont tracés sous atmosphère d'argon pour des taux d'imprégnation de l'ordre de 0,05 mole par supercavité déterminés par rapport à une analyse élémentaire (figure V.45c). Le massif observé dans la région des  $\nu(CO)$  est très complexe, mais on peut toutefois discerner une enveloppe correspondant à l'allure du spectre infrarouge de la molécule libre ainsi que l'apparition des modes interdits en absorption infrarouge. Ces derniers modes sont peu intenses en particulier le mode à  $2120\text{ cm}^{-1}$ . Ces observations semblent indiquer que l'effet du champ électrique à l'intérieur de la supercavité est faible et que la molécule  $Mn_2(CO)_{10}$  est plus éloignée des parois que les composés mononucléaires. Une conclusion analogue a été proposée antérieurement à partir de résultats radiocristallographiques sur poudre pour  $Re_2(CO)_{10}$  [87]. Le rapport des intensités des modes totalement symétriques associés aux groupements carbonyles axiaux et équatoriaux devrait donner une indication sur le degré de perturbation de ces deux modes, et donc de prévoir si le cation  $Na^+$  est plus en interaction avec un CO axial qu'avec un CO équatorial. La complexité des spectres ne permet pas une telle analyse. Le tableau V.21 donne la corrélation entre les modes  $\nu(CO)$  de la molécule isolée et la molécule au sein de la cavité.

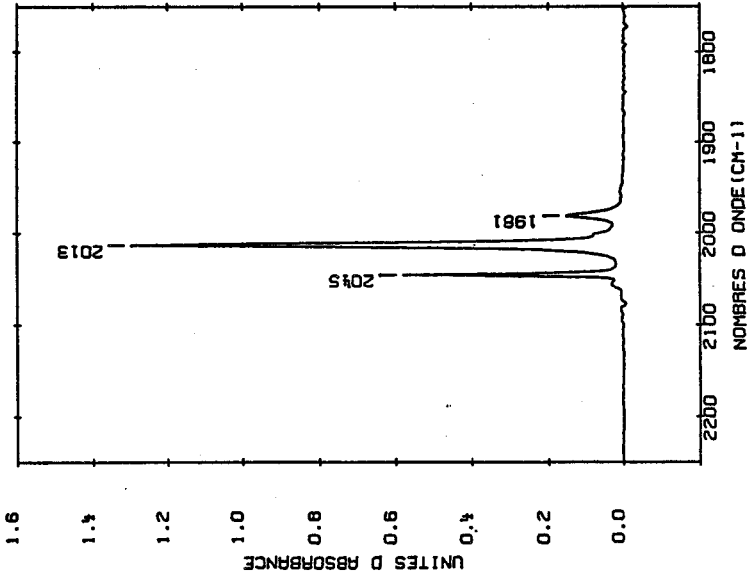






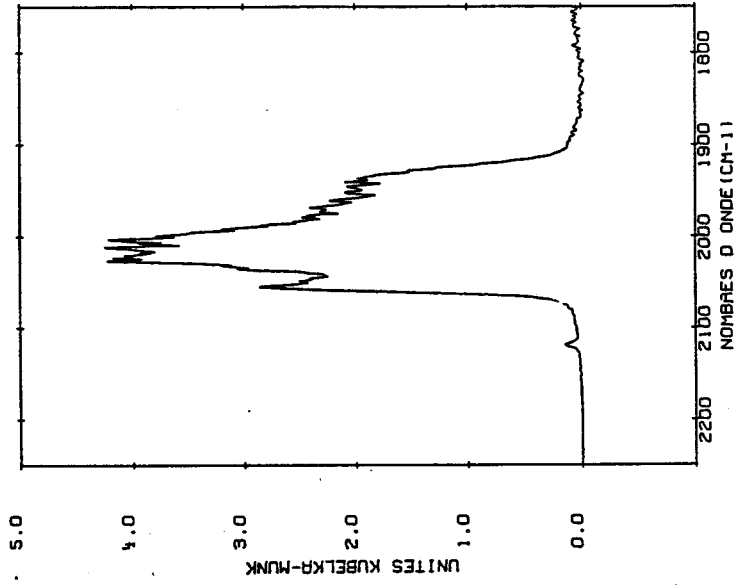
Spectre de  $Mn_2(CO)_{10}$  en phase gazeuse dans l'argon à 55°C (64 accu., rés.  $2\text{ cm}^{-1}$ , cellule 13 cm).

a



Spectre de  $Mn_2(CO)_{10}$  en solution dans  $CCl_4$  à 25°C (64 accu., rés.  $2\text{ cm}^{-1}$ , cellule 500  $\mu m$ ).

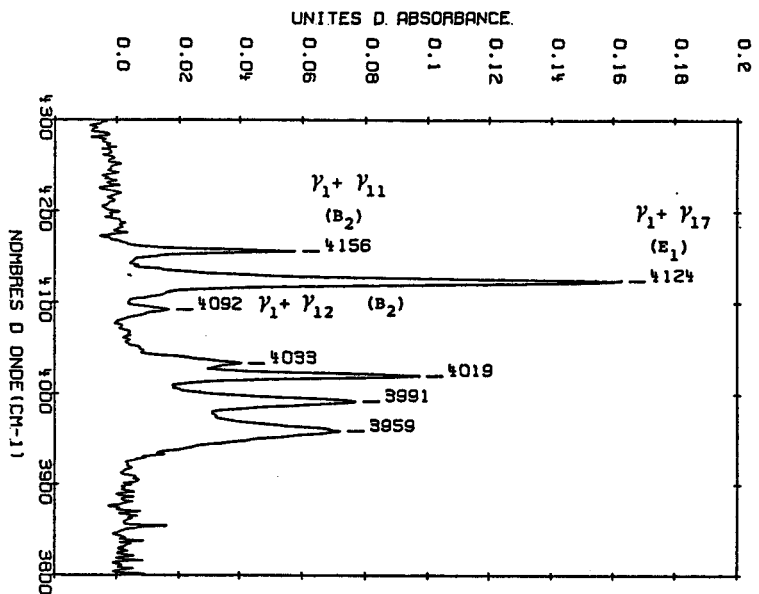
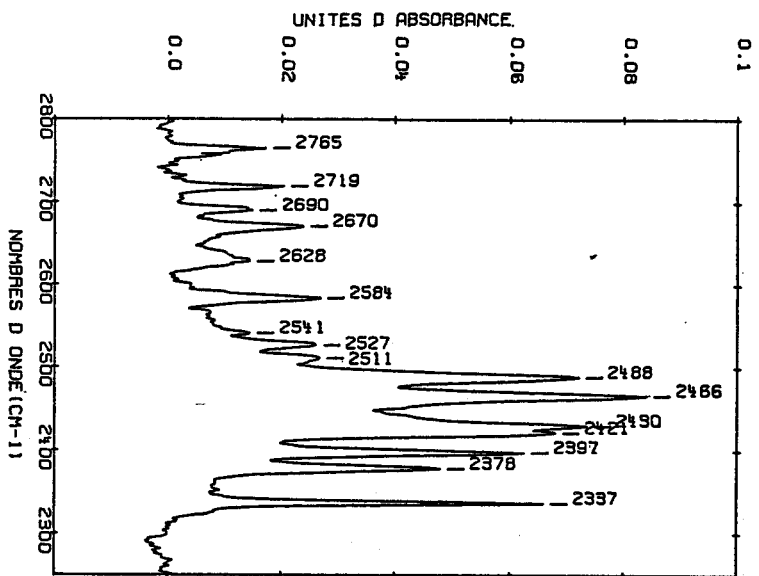
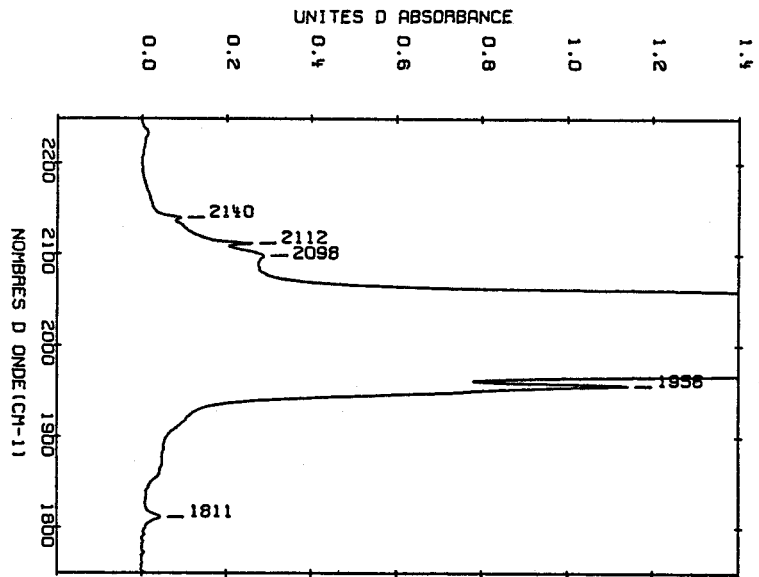
b



Spectre de  $Mn_2(CO)_{10}$  dans  $Na_{55}Y$  à 25°C par réflexion diffuse (256 accumulations, rés.  $2\text{ cm}^{-1}$ )

c

Figure V.45



Spectres de  $Mn_2(CO)_{10}$  dans  $CCl_4$  à  $25^\circ C$   
(fraction molaire :  $10^{-2}$ )  
(64 accumulations, résolution  $2\text{ cm}^{-1}$ )

Figure V.46

Molécule isolée $Mn_2(CO)_{10}$	Site	Symétrie locale
$D_{4d}$	$C_S$ ou $C_1$	$C_S$ ou $C_1$
2116 1993 2045 1981 2013 2024 1975	$A_1$ $B_2$ $E_1$ $E_2$ $E_3$	2120 2054 2031 2023 2004 1990 1973 1956 1935
$2 A_1 + 2 B_2 + E_1 + E_2 + E_3$		$7 A' + 3 A$ $10 A$
R      IR    IR    R    R		IR,R      IR,R

Tableau V.21. Diagramme de corrélation des espèces de symétrie relatives aux vibrations  $\nu(CO)$  entre la molécule  $Mn_2(CO)_{10}$  libre et la molécule piégée dans la supercavité de la zéolithe.

## 2.2. ETUDE DE L'ADSORPTION DE $Mn_2(CO)_{10}$ sur $Na_{55}Y$ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Les spectres Raman de la molécule  $Mn_2(CO)_{10}$  en solution sont bien connus et leur interprétation a fait l'objet de publications antérieures à nos travaux [84,88,89]. Dans la région des vibrations  $\nu_1(A_1)$  à  $2116 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2(A_1)$  à  $1993 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{25}(E_2)$  à  $2024 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{31}(E_3)$  à  $1975 \text{ cm}^{-1}$  (figure V.47), les spectres Raman de la molécule  $Mn_2(CO)_{10}$  adsorbée sur zéolithe montrent la même complexité que les spectres infrarouges (figure V.49a). L'échantillonnage pour les expériences Raman a été conduit de la même manière que pour  $Mo(CO)_6$  et  $Fe(CO)_5$ . Le nombre de molécules par supercavité est proche de 1 pour les expériences Raman. L'allure générale des spectres de moyennes fréquences est analogue à ceux de la molécule isolée, ce qui est en accord avec une molécule peu perturbée par le champ électrique à l'intérieur de la supercavité. Dans la zone des

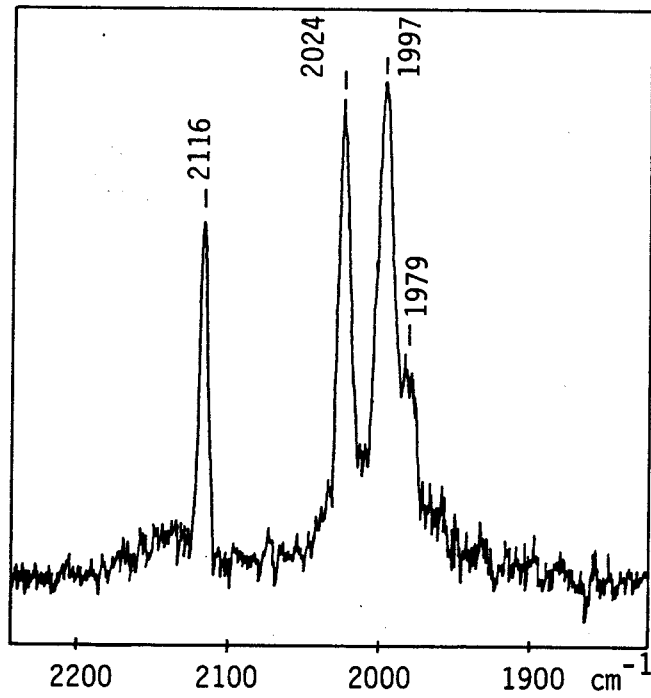


Figure V.47

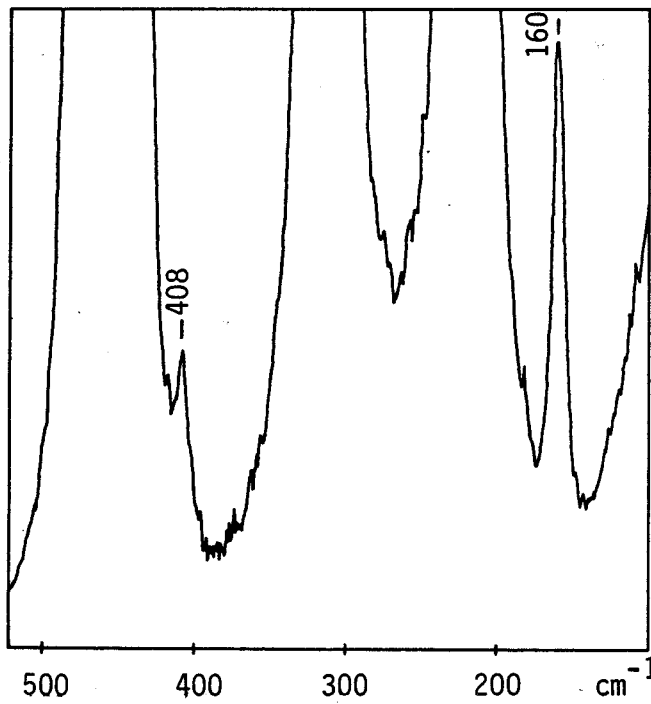


Figure V.48

Figures V.47 et 48 . Spectre Raman de  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  en solution dans  $\text{CCl}_4$  à 25°C.

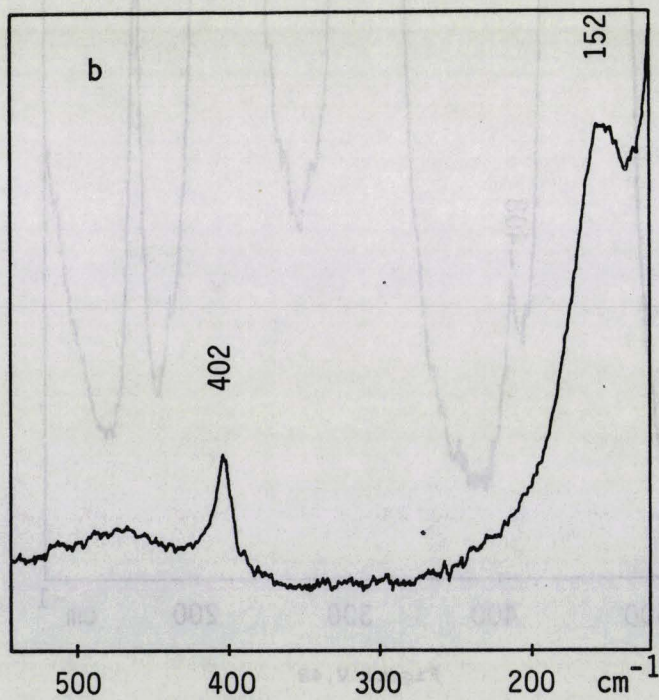
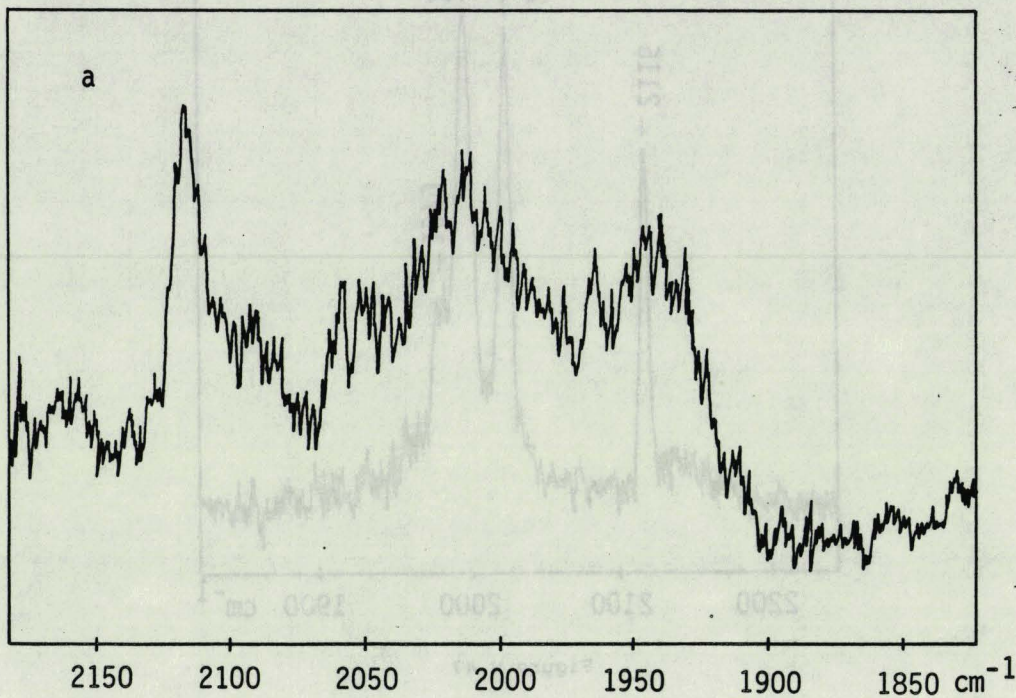


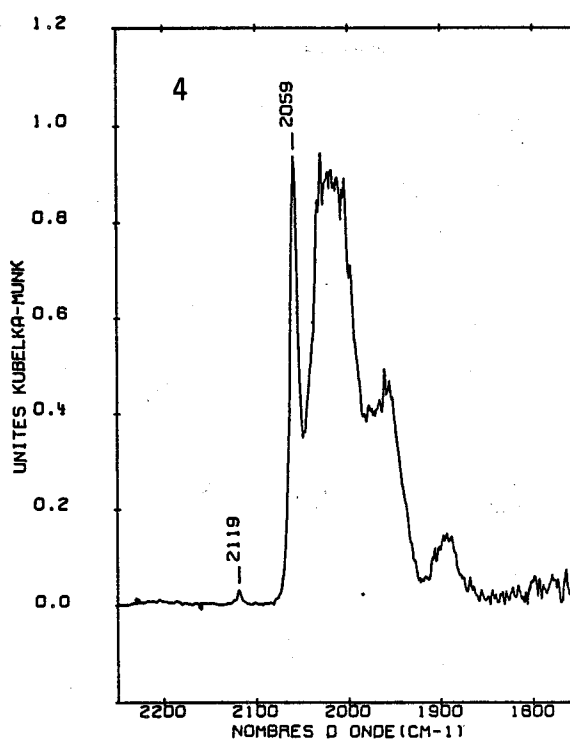
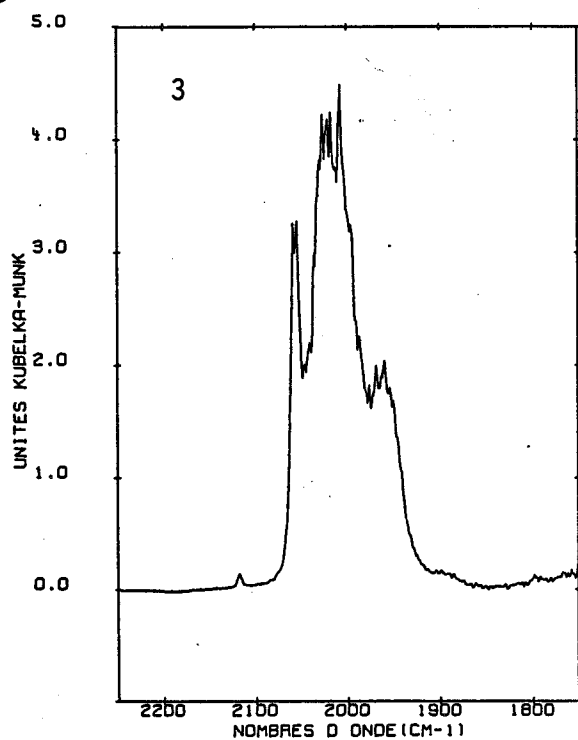
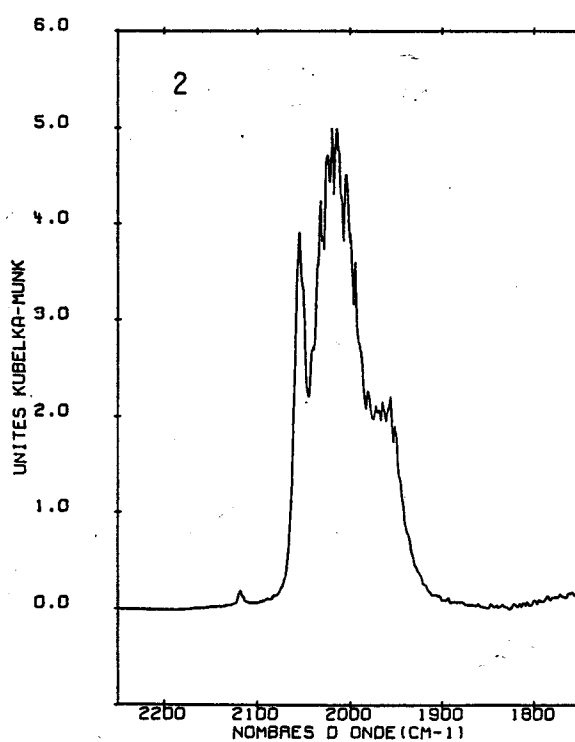
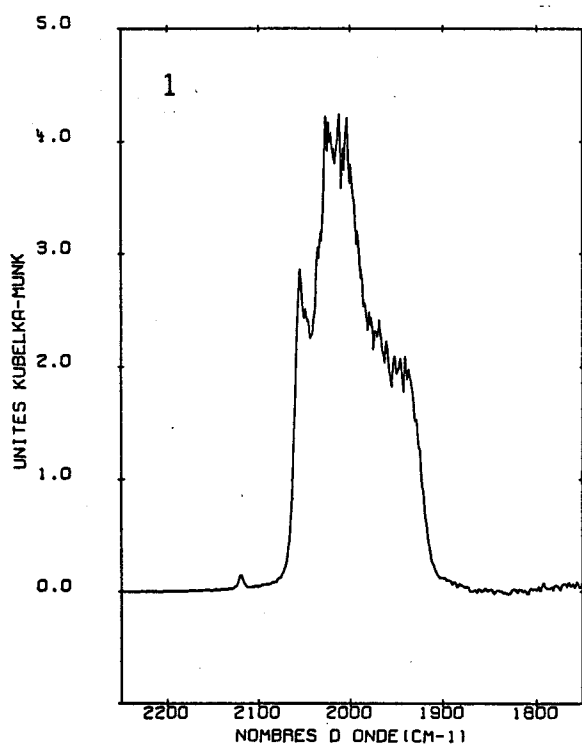
Figure V.49. Spectre Raman de  $Mn_2(CO)_{10}$  dans  $Na_{55}Y$  à  $25^{\circ}C$ .

basses fréquences, le spectre Raman de la molécule isolée est dominée par deux bandes intenses attribuées à une élévation  $\nu(\text{Mn} - \text{C})(A_1)$  à  $408 \text{ cm}^{-1}$  d'une part, et à l'élévation  $\nu(\text{Mn} - \text{Mn})(A_1)$  à  $160 \text{ cm}^{-1}$  d'autre part (figure V. 48). L'élévation métal-métal présente une section efficace très importante en diffusion Raman. Un caractère de prérésonance lui a été attribuée [84]. Le spectre Raman de la molécule  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  piégée dans la supercavité de la zéolithe  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  est peu différent de celui de la molécule isolée ; un léger élargissement des bandes est observé, ainsi qu'un faible glissement vers les basses fréquences  $\nu(\text{Mn} - \text{C})$  à  $482 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu(\text{Mn} - \text{Mn})$  à  $154 \text{ cm}^{-1}$  (figure V.49b).

La diffusion Raman est donc la technique la plus appropriée pour la caractérisation des composés possédant des liaisons métal-métal. Les sections efficaces en diffusion Raman des modes  $\nu(\text{M} - \text{M})$  sont bien supérieures à celles du réseau de la zéolithe ainsi qu'aux modes de déformation MCO et CMC qui sont observables dans cette région de nombres d'onde.

### 2.3. THERMOLYSE DU SYSTEME $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{Na}_{55}\text{Y}$

La décarbonylation a été réalisée sous argon dans la cellule adaptée à la réflexion diffuse jusqu'à une température de  $200^\circ\text{C}$ . Les figures V.50a, b, c et d montrent l'évolution du spectre DRIFT en fonction de la température. On peut remarquer la résolution accrue du massif vers  $2054 \text{ cm}^{-1}$  qui évolue d'abord vers un doublet à  $100^\circ\text{C}$  puis à une bande unique à  $200^\circ\text{C}$ . Cette observation est compatible avec une mobilité accrue de la molécule dans la supercavité qui n'est plus soumise qu'à l'action d'un champ moyen dans la supercavité. Il est à signaler qu'un massif à  $1900 \text{ cm}^{-1}$  à peine perceptible à  $100^\circ\text{C}$  est nettement visible à  $200^\circ\text{C}$ . Une élévation ultérieure de température entraîne la disparition complète des modes  $\nu(\text{CO})$ . On peut admettre que la bande située à  $1895 \text{ cm}^{-1}$  est le témoin d'une espèce moléculaire partiellement décarbonylée. La réactivité différente de  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  par rapport à  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  [87] ne permet pas de transposer les résultats thermogravimétriques de  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  à  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  et de supposer l'existence d'une entité correspondant à  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_7]$ .



1 : 25°C; 2 : 90°C; 3 : 110°C; 4 : 200°C

Figure V.50 Thermolyse du système  $Mn_2(CO)_{10}/Na_{55}Y$   
suivie "in situ" par DRIFTS.  
(256 accumulations, rés.  $2\text{ cm}^{-1}$ )

**CHAPITRE VI**

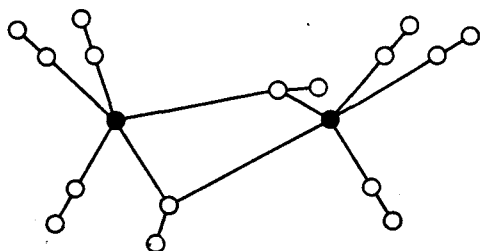
**ADSORPTION ET THERMOLYSE  
DU DICOBALT OCTACARBONYLE**



# 1. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE LA MOLECULE $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ISOLEE

## 1.1. STRUCTURE MOLECULAIRE

La géométrie de la molécule  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  a fait l'objet de nombreuses discussions sur la base des spectres infrarouges en solution [ 90-95 ] .



Structure moléculaire de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Son instabilité sous pression réduite ne permet pas la détermination de sa structure moléculaire par diffraction électronique. Par contre, des études par diffraction des rayons X ont permis de caractériser sa structure à l'état solide, proche de la symétrie  $\text{C}_{2v}$ . Chaque atome de cobalt est lié à un groupe terminal CO axial et à deux groupes terminaux CO équatoriaux. Les deux atomes métalliques sont liés entre eux par l'intermédiaire

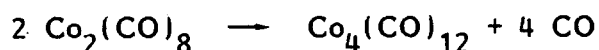
de deux groupes CO de type cétone. Les distances moyennes déterminées à  $-173^\circ\text{C}$  sont présentées dans le tableau VI.22.

LONGUEURS DE LIAISON		ANGLES	
Co - Co'	2,528 Å	Co - C <sup>C</sup> - Co'	81,38°
Co - C <sup>t</sup> axial	1,815 Å	C <sup>C</sup> - Co - C' <sup>C</sup>	86,13°
Co - C <sup>t</sup> équatorial	1,832 Å	C <sup>éq.</sup> - Co - C' <sup>éq.</sup>	93,32°
Co - C <sup>C</sup>	1,939 Å	C <sup>C</sup> - Co - C	95,11°
C - O axial	1,138 Å	Co - C <sup>ax.</sup> - O <sup>ax.</sup>	178,81°
C - O équatorial	1,134 Å	Co - C <sup>éq.</sup> - O <sup>éq.</sup>	176,89°
C - O cétonique	1,167 Å	C <sup>ax.</sup> - Co - C <sup>éq.</sup>	105,08°

Tableau VI.22. Valeurs moyennes des distances interatomiques et des angles dans  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

## 1.2 PROPRIETES PHYSIQUES ET CRISTALLINES

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$  est un composé orange cristallisant dans le système monoclinique (groupe spatial  $P 2_1/m \equiv C_{2h}^2$ ) avec 4 formules par maille | 96-97 |. Les paramètres calculés à la température ambiante sont :  $a = 6,632 \text{ \AA}$  ;  $b = 15,630 \text{ \AA}$  ;  $c = 11,336 \text{ \AA}$  et  $\beta = 90,52^\circ$  | 97 |. Instable en l'absence de pression partielle suffisante de CO, il se décompose selon le schéma réactionnel :



Il fond à  $52^\circ\text{C}$  en se décomposant ; sa pression partielle est d'environ 100 mtorr à  $25^\circ\text{C}$ . La molécule possède un moment dipolaire non nul orienté suivant l'axe d'ordre 2.

## 1.3. MODES NORMAUX DE VIBRATION

Dans l'hypothèse de la symétrie moléculaire  $C_{2v}$  pour la molécule isolée, 48 fréquences fondamentales sont dénombrées, dont la représentation est :

$$\Gamma_{\text{vib.}} = 15 A_1 \oplus 10 A_2 \oplus 12 B_1 \oplus 11 B_2$$

$\nu_1 - \nu_{15} \quad \nu_{16} - \nu_{25} \quad \nu_{26} - \nu_{37} \quad \nu_{38} - \nu_{48}$

Tous les modes sont actifs en Raman. Seuls les modes  $A_1$ ,  $B_1$  et  $B_2$  sont actifs en infrarouge.

Les représentations associées aux fréquences d'élongation des liaisons carbone-oxygène s'écrivent :

$$\Gamma_{\nu_{\text{CO}}}^{\text{ax}} = A_1 \oplus B_1$$

$$\Gamma_{\nu_{\text{CO}}}^{\text{éq.}} = A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$$

$$\Gamma_{\nu_{\text{CO}}}^{\text{cét.}} = A_1 \oplus B_2$$

Les modes  $A_1$  et  $B_1$  des  $\nu(\text{CO})$  axiaux, les modes  $A_1$ ,  $B_1$  et  $B_2$  des  $\nu(\text{CO})$  équatoriaux et les modes  $A_1$  et  $B_1$  des  $\nu(\text{CO})$  cétoniques sont actifs en infrarouge. Le spectre d'absorption doit être constitué de sept raies, décomposables en deux groupes de cinq et deux raies associés respectivement aux groupements carbonyles terminaux et cétoniques.

#### 1.4. SPECTRE INFRAROUGE EN PHASE GAZEUSE

Il n'existe, à notre connaissance, qu'une seule publication relative au spectre infrarouge de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en phase gazeuse [ 90 ].

Le spectre d'absorption réalisé dans notre étude a été enregistré dans une cellule de 13 cm de longueur à 25° C sous flux d'argon (figure VI.52a). Le tableau VI.23. permet de comparer les valeurs des fréquences observées à celles données par la littérature [ 90 ].

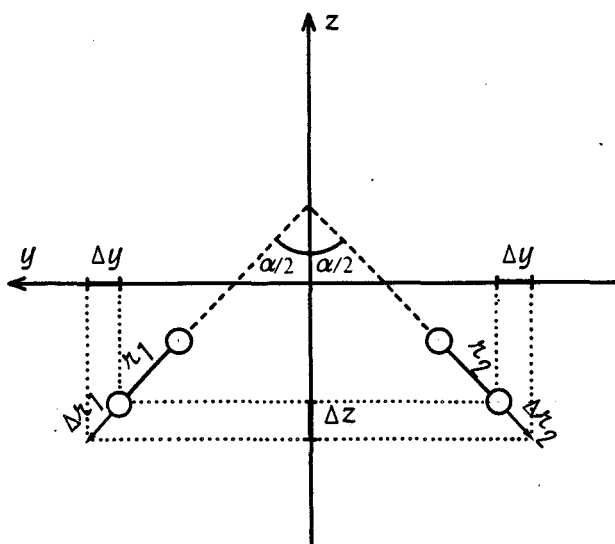
FREQUENCE ( $\text{cm}^{-1}$ )	
spectre IRTF	spectre (FRIEDEL, 1955)
2077	2079
2054	2053
2035	2037
1869	1876

Tableau VI.23. Comparaison des fréquences du spectre infrarouge de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  gazeux (figure VI.52a) avec celles de la littérature [ 90 ].

Le monoxyde de carbone, reconnaissable à sa structure de rotation-vibration centrée à  $2143 \text{ cm}^{-1}$ , témoigne de la décomposition partielle de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  à cette température.

L'examen du spectre fait apparaître 3 bandes entre 2030 et  $2080 \text{ cm}^{-1}$  et 1 bande à  $1869 \text{ cm}^{-1}$ . Ces observations ne sont pas en accord avec les prévisions faites sur la base de la symétrie moléculaire  $C_{2v}$ .

En conservant cependant l'hypothèse de cette symétrie, il est possible de donner une estimation des intensités relatives des modes  $A_1$  et  $B_2$  pour les vibrations  $\nu(\text{CO})$  des groupes  $\text{O} = \text{C} <$ . L'intensité d'absorption étant proportionnelle au carré de la variation du moment dipolaire par rapport à une coordonnée normale associée au mode considéré, on peut écrire en première approximation :



$$I(A_1) \sim \cos^2 \frac{\alpha}{2}$$

$$I(B_2) \sim \sin^2 \frac{\alpha}{2}$$

Le rapport des intensités varie comme :

$$\frac{I(B_2)}{I(A_1)} = \tan^2 \frac{\alpha}{2}$$

Le calcul de  $\alpha$  à partir des données cristallographiques donne | 97 | :

$\alpha = 133^\circ$

Le rapport calculé est donc :  $\frac{I(B_2)}{I(A_1)} = 5,3$

On peut donc attribuer sans ambiguïté le mode  $B_2$  antisymétrique à la fréquence  $1869 \text{ cm}^{-1}$  observée. Un calcul similaire peut être appliqué aux groupements carbonyles terminaux, axiaux et équatoriaux. On montrerait, de la même façon, que le mode  $A_1 \nu(\text{CO})$  axial symétrique est plus intense que le mode  $B_1$  antisymétrique, l'angle entre la liaison C-O axiale et l'axe  $C_2$  étant de  $22^\circ$  environ.

En ce qui concerne les groupements carbonyles équatoriaux, l'angle par rapport à l'axe joignant les atomes de cobalt est de  $37^\circ$ , ce qui correspond à un rapport d'intensité de l'ordre de 2.

Ce modèle simplifié, basé sur la géométrie de la molécule et de l'orientation de ses liaisons par rapport à un référentiel, rend compte en moyenne du spectre observé (figure VI.52a). Notons que dans le cas limite où les deux groupes CO cétoniques sont dans un même plan, les positions relatives des autres groupements restant inchangées, la molécule garde la symétrie  $C_{2v}$  mais paradoxalement le mode  $A_1$  n'entraîne aucune variation du moment dipolaire. Dans ce cas extrême, il convient de considérer une géométrie minimisant l'énergie totale de la molécule. Une symétrie  $C_{2h}$  possédant un centre d'inversion fait apparaître trois composantes relatives aux groupes CO terminaux et une composante associée à la vibration antisymétrique des groupes CO cétoniques.

Il est difficile, compte tenu des résultats présents, de savoir quelle est la structure la plus favorable à l'état gazeux. Un examen détaillé dans la zone située entre  $2035$  et  $2054 \text{ cm}^{-1}$  met en évidence une dissymétrie de la bande à  $2035 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que sur la composante à  $1869 \text{ cm}^{-1}$ . Ces observations associées aux résultats obtenus par diffraction RX sont des arguments en faveur de la géométrie  $C_{2v}$ . De plus, le spectre de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en solution dans  $\text{CCl}_4$  fait disparaître la structure rotationnelle des bandes, mettant en évidence 5 bandes entre  $2000$  et  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , ainsi que 2 bandes entre  $1800$  et  $1900 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci laisse supposer une diminution de l'angle entre les deux groupes CO cétoniques contribuant à faire apparaître la composante symétrique  $A_1$ . D'autres hypothèses ont été émises, suggérant en particulier l'existence d'un équilibre entre deux isomères dont l'un ne contiendrait pas de groupe  $\text{O} = \text{C} \angle 93^\circ$ .

### 1.5. EFFET DE SUBSTITUTION ISOTOPIQUE

Les dérivés isotopiques monosubstitués  $\text{Co}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_7(^k\text{C}^{16}\text{O})$  sont responsables du massif peu intense situé entre  $1950$  et  $2020 \text{ cm}^{-1}$  (figure VI.52a). Le tableau VI.24. présente la distribution des principaux dérivés de substitution à l'équilibre. La liste des dérivés polysubstitués par  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  est rassemblée dans le tableau VI.25 pour  $x \leq 3$ . La figure VI.51 montre l'évolution des courbes de distribution avec la composition moléculaire en  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  dans un mélange  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ .

$\text{Co}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_8$		$(1-p)^8$
$\text{Co}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_7(^{13}\text{C}^{16}\text{O})$	équatorial	$4p(1-p)^7$
	axial	$2p(1-p)^7$
	cétonique	$2p(1-p)^7$
$\text{Co}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_6(^{13}\text{C}^{16}\text{O})_2$	ax.éq.	$4p^2(1-p)^6$
	ax.éq!	$4p^2(1-p)^6$
	ax.cét.	$4p^2(1-p)^6$
	éq.cét.(cis)	$4p^2(1-p)^6$
	éq.cét.(trans)	$4p^2(1-p)^6$
	éq.éq.	$2p^2(1-p)^6$
	éq.éq!(cis)	$2p^2(1-p)^6$
	éq.éq!(trans)	$2p^2(1-p)^6$
	ax.ax!	$p^2(1-p)^6$
	cét.cét.	$p^2(1-p)^6$
$\text{Co}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_5(^{13}\text{C}^{16}\text{O})_3$	éq.cét.cét.	$4p^3(1-p)^5$
	éq.éq.cét.	$4p^3(1-p)^5$
	ax.ax!éq!	$4p^3(1-p)^5$
	éq.éq.éq!	$4p^3(1-p)^5$
	éq.ax!éq!(cis)	$4p^3(1-p)^5$
	éq.ax!éq!(trans)	$4p^3(1-p)^5$
	ax.cét.éq!(cis)	$4p^3(1-p)^5$
	ax.cét.éq!(trans)	$4p^3(1-p)^5$
	ax.éq.cét.(cis)	$4p^3(1-p)^5$
	ax.éq.cét.(trans)	$4p^3(1-p)^5$
	éq.cét.éq!(cis,trans)	$4p^3(1-p)^5$
	éq.cét.éq!(cis)	$2p^3(1-p)^5$
	éq.cét.éq!(trans)	$2p^3(1-p)^5$
	ax.cét.ax!	$2p^3(1-p)^5$
	ax.éq!éq!	$2p^3(1-p)^5$
	ax.éq.éq.	$2p^3(1-p)^5$
	ax.cét.cét.	$2p^3(1-p)^5$

Tableau VI.25. Distribution des dérivés polysubstitués de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

DERIVES DE SUBSTITUTION	GROUPE PONCTUEL DE SYMETRIE	COMPOSITION MOLECULAIRE (%)
$\text{Co}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_8$	$\text{C}_{2v}$	90,50
$\text{Co}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_7(^{13}\text{C}^{16}\text{O})$ - équat.	$\text{C}_1$	3,74
$\text{Co}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_7(^{13}\text{C}^{16}\text{O})$ - axial	$\text{C}_s$	1,87
$\text{Co}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_7(^{13}\text{C}^{16}\text{O})$ - cétonique	$\text{C}_s$	1,87
$\text{Co}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_7(^{12}\text{C}^{18}\text{O})$ - équat.	$\text{C}_1$	0,66
$\text{Co}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_7(^{12}\text{C}^{18}\text{O})$ - axial.	$\text{C}_s$	0,33
$\text{Co}_2(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_7(^{12}\text{C}^{18}\text{O})$ - cétonique	$\text{C}_s$	0,33

Tableau VI.24. Distribution moléculaire des dérivés de substitution isotopique de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

## 2. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ADSORBE

### 2.1. TRAVAUX REALISES SUR LE SYSTEME $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{NaY}$

L'étude de l'adsorption de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  sur différents supports (alumines, zéolithes, ...) a été exploitée depuis une dizaine d'années [ 98-103 ]. L'intérêt porté à ce système chimique vient en grande partie des applications catalytiques des systèmes à base de cobalt, notamment dans la réaction de FISCHER-TROPSCH.

Le système  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{NaY}$  a fait l'objet de travaux expérimentaux qui utilisent la spectrométrie d'absorption infrarouge par transmission, ainsi que la thermogravimétrie et l'analyse des gaz. Nous avons repris l'étude de l'adsorption de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  sur  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  par DRIFTS et diffusion Raman en nous appuyant sur les analyses des gaz et les résultats gravimétriques des travaux antérieurs [ 99,100,103 ].

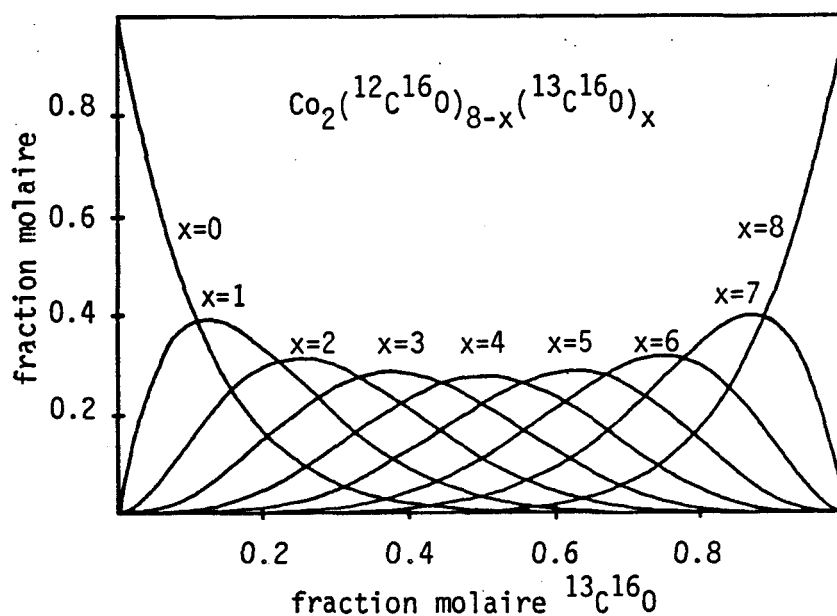


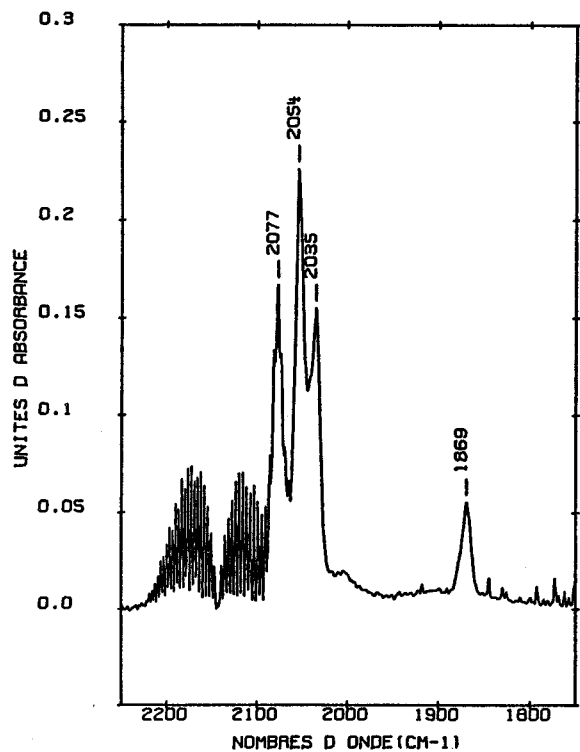
Figure VI.51. Courbes de distribution des dérivés de substitution isotopique de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

## 2.2. ETUDE DE L'ADSORPTION DE $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sur $\text{Na}_{55}\text{Y}$ par DRIFTS

L'échantillon de zéolithe préalablement déshydraté dans la cellule est mis en contact avec la vapeur de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  portée à  $40^\circ\text{C}$  sous flux de monoxyde de carbone, selon un protocole déjà décrit dans les chapitres précédents. Il n'a pas été possible d'obtenir un spectre DRIFT sous atmosphère de CO, la structure de rotation-vibration masquant la majeure partie du spectre de l'adsorbat. Si le transfert de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  est effectué sous argon, on obtient le spectre de la figure VI.52c qui est analogue à celui effectué sous CO après dégazage. La structure rotationnelle de CO peut être observée entre  $2200$  et  $2100\text{ cm}^{-1}$ , témoignant de la libération de CO au cours de l'adsorption au sein de la zéolithe.

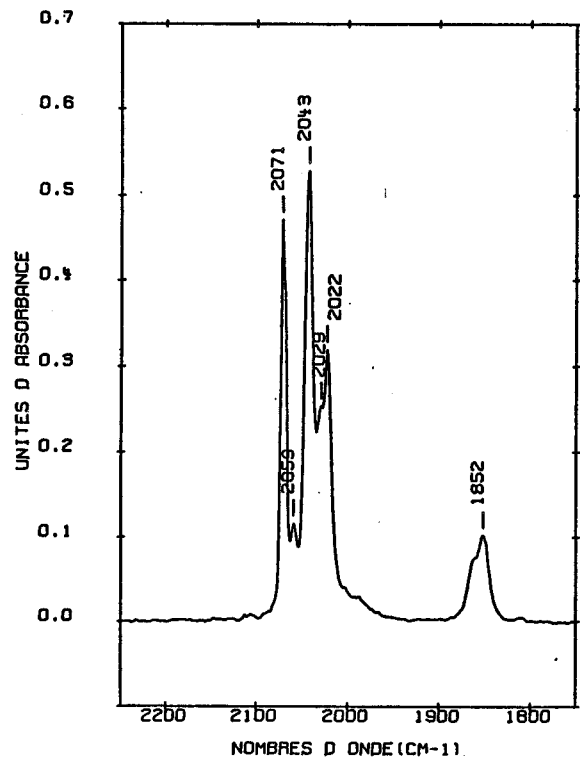
Le spectre DRIFT met en évidence 3 massifs distincts entre  $2100$  et  $2000\text{ cm}^{-1}$ ,  $2000$  et  $1850\text{ cm}^{-1}$  et  $1850 - 1750\text{ cm}^{-1}$ . Après introduction de faibles quantités d'oxygène, l'ensemble des bandes entre  $2000$  et  $1850\text{ cm}^{-1}$





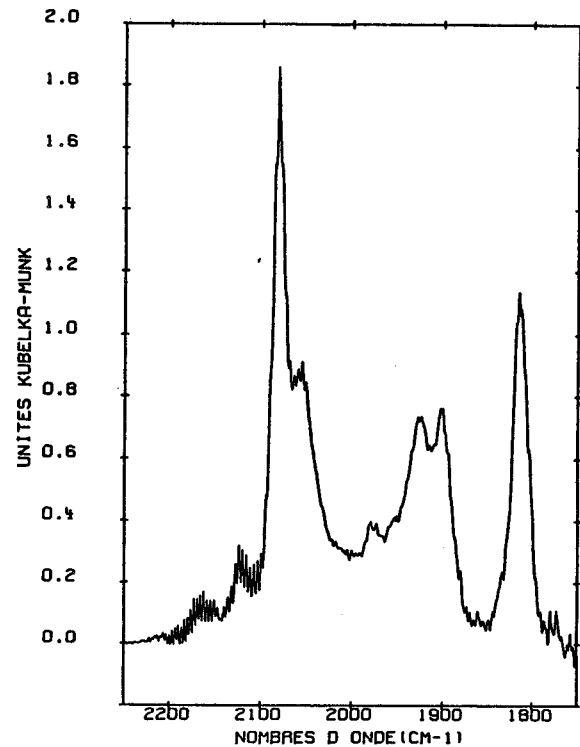
Spectre de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en phase gazeuse dans l'argon à  $25^\circ\text{C}$  (64 accu., rés.  $2\text{ cm}^{-1}$ , cellule 13 cm).

a



Spectre de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  resublimé en solution dans  $\text{CCl}_4$  à  $25^\circ\text{C}$  (64 accu., rés.  $2\text{ cm}^{-1}$ , cellule  $500\ \mu\text{m}$ ).

b



Spectre de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dans  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  à  $25^\circ\text{C}$  par réflexion diffuse (256 accumulations, rés.  $2\text{ cm}^{-1}$ )

c

Figure VI.52

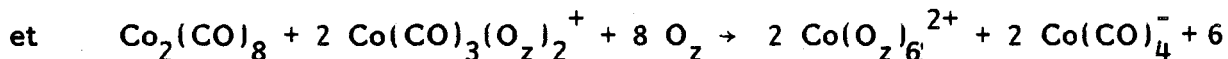
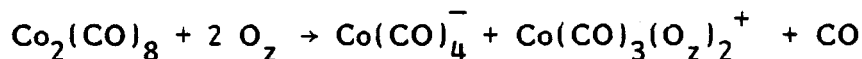
disparaît, attribué à des espèces carbonyles mononucléaires chargées négativement. Les processus qui conduisent à ces deux espèces ont été décrits dans des travaux antérieurs [ 99,100 ] .

Deux réactions intrazéolithes indépendantes se produisent au cours de l'adsorption de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  sur  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  :

- condensation avec dégagement de CO :



- dismutation :

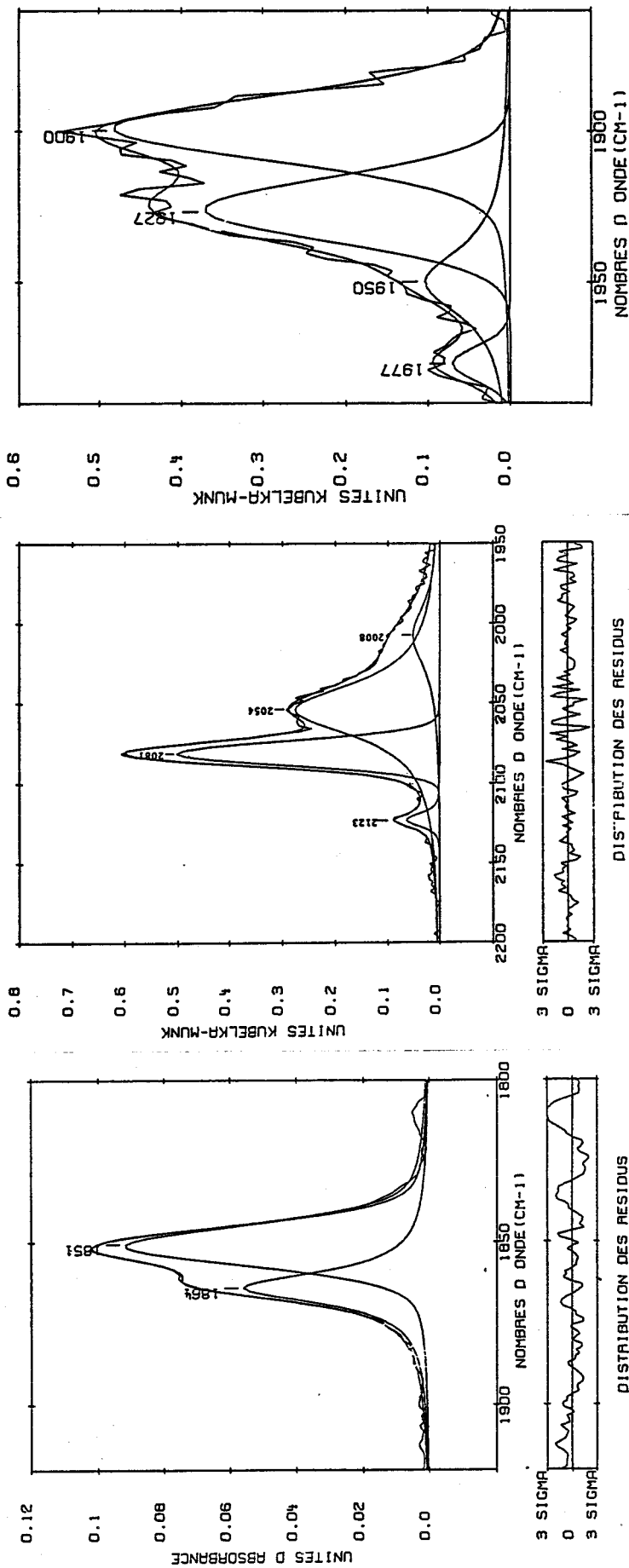


Le symbole  $\text{O}_z$  représentant un oxygène de la supercavité de la zéolithe.

Toutes les espèces, hormis  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  sont oxydées par l'oxygène moléculaire en faibles traces. Le spectre DRIFT correspondant à  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  adsorbé sur zéolithe  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  est représenté par la figure VI.53b. La région située entre 1850 et 1750 est identique à celle observée sur la figure VI.52c.

La région attribuée à  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  entre 2000 et 1850  $\text{cm}^{-1}$  est constituée de 4 composantes (figure VI.53c). La proportion de dismutation dépend de la nature du support. Elle est plus importante pour une zéolithe de type NaX [99] que pour la zéolithe NaY. Elle est minime dans le cas des zéolithes HY, CaY et LaY où seul  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  est formé dans les supercavités [100]. Il est à noter qu'un résultat analogue est obtenu au cours de l'adsorption de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  sur silice et alumine  $\gamma$  [98].

La tendance croissante à la dismutation de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  et  $\text{Co}^{2+}$  semble dépendre de la basicité du support. Les spectres DRIFT de  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  contenant environ 0,03 molécule par supercavité sont analogues à ceux obtenus par la technique de transmission [99,100] et peuvent être comparés à celui de  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  en solution (figure VI.54).



Décomposition spectrale de la bande associée aux vibrations d'élongation O=C< de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en solution dans  $\text{CCl}_4$ .<sup>-1</sup> (64 accumulations, rés. 2  $\text{cm}^{-1}$ )

a

Spectre de  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  dans  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  formé à partir de la décomposition de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  "in situ".<sup>-1</sup> (256 accumulations, rés. 4  $\text{cm}^{-1}$ )

b

Spectre de  $\text{Co}(\text{CO})_4$  dans  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  observé avant la décomposition de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ .<sup>-1</sup> (256 accumulations, rés. 4  $\text{cm}^{-1}$ )

c

Figure VI.53

La structure moléculaire de  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  est décrite par le groupe de symétrie  $C_{3v} |104|$ .

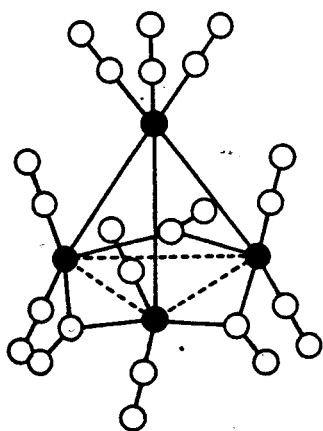
La représentation associée aux modes de vibration  $\nu(\text{CO})$  terminaux de la molécule isolée est :

$$\Gamma_{\nu_{\text{CO}}^t} = 3 A_1 \oplus 3 E$$

et celle associée aux modes  $\nu(\text{CO})$  cétoniques :

$$\Gamma_{\nu_{\text{CO}}^c} = A_1 \oplus E$$

Les modes  $A_1$  et  $E$  sont actifs à la fois en infrarouge et en Raman. On peut remarquer toutefois que le nombre de bandes apparaissant sur la figure VI.54 est inférieur à celui prévu par la théorie des groupes. Cette différence peut être expliquée de la même façon que celle qui a été développée pour  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  au début de ce chapitre.



Structure moléculaire de  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

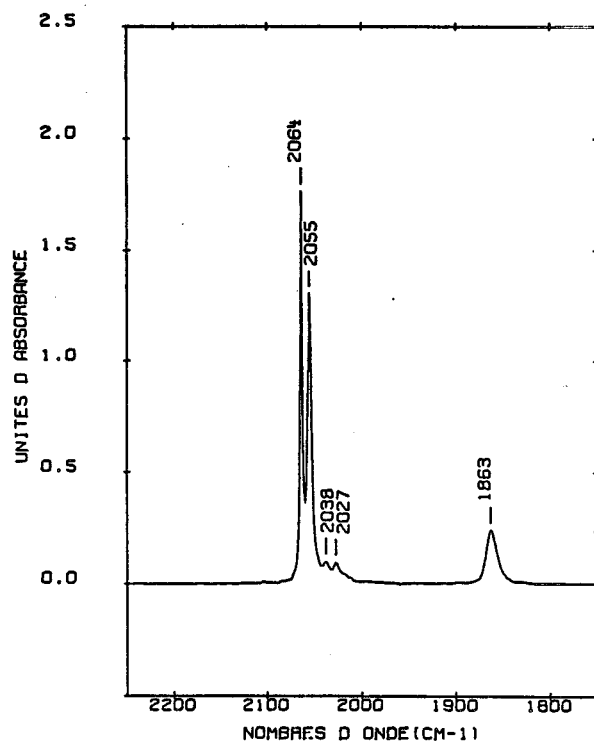


Figure VI.54. Spectre de  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  en solution saturée dans  $\text{CCl}_4$  (fraction molaire :  $6.10^{-5}$ )

Le spectre DRIFT de  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  dans la zéolithe  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  apparaît peu modifié dans son ensemble, hormis un élargissement des bandes et des glissements de fréquences. La décomposition spectrale ne met en évidence que quatre bandes  $\nu(\text{CO})$  terminaux (tableau VI.26). Toutefois, la largeur des bandes à  $2054$  et  $2008 \text{ cm}^{-1}$  laisse supposer une structure sous-jacente. L'effet du champ de la zéolithe dans la supercavité ne semble pas modifier beaucoup la symétrie de la molécule piégée. Il est donc raisonnable de supposer l'occupation de sites  $\text{C}_{3v}$  par  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  | 99 | avec toutefois une rota-

Molécule $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ isolée		Symétrie de site	Symétrie locale
$\text{C}_{3v}$		$\text{C}_{3v}$	$\text{C}_3$
2064	$(\text{T}_z) \text{A}_1$	$\text{A}_1$	$\text{A}(\text{T}_z)$
2055			
2038	$\begin{bmatrix} \text{T}_x \\ \text{T}_y \end{bmatrix} \text{E}$	$\text{E}$	$\text{E} \begin{bmatrix} \text{T}_x \\ \text{T}_y \end{bmatrix}$
2027			
1863			

2123 }  
 2081 }  
 2054 }  
 2008 }  
 1815 }

}

$\text{O} \equiv \text{C}$   
 $|$   
 $\text{O} = \text{C}$   
 $\diagup \quad \diagdown$

Tableau VI.26. Diagramme de corrélation entre les modes  $\nu(\text{CO})$  de la molécule isolée  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  et de la molécule piégée dans la supercavité de la zéolithe  $\text{NaY}$ .

tion de la molécule autour de l'axe  $\text{C}_3$  de la supercavité qui abaisse la symétrie locale  $\text{C}_{3v}$  à  $\text{C}_3$ .

La taille de  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  est trop importante pour qu'il puisse être transféré par sublimation dans le réseau de la zéolithe. La synthèse de  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  à partir de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  au sein de la zéolithe apparaît donc comme la seule méthode pour obtenir  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  à l'intérieur du réseau.

Les quatre bandes situées entre 2000 et 1850  $\text{cm}^{-1}$  ont été attribuées précédemment à  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  qui est isostructural de  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  dont la géométrie est tétraédrique à l'état isolé (groupe ponctuel  $T_d$ ).

La représentation associée aux modes de vibration  $\nu(\text{CO})$  est donnée par :

$$\Gamma_{\nu\text{CO}} = A_1 \oplus F_2$$

$\nu_1 \quad \nu_5$

Les modes  $A_1$  et  $F_2$  sont tous deux actifs en Raman ; seul le mode  $F_2$  est actif en infrarouge.

Sous l'action du champ électrostatique dans la supercavité, la symétrie locale est abaissée, ce qui entraîne l'éclatement du mode triplement dégénéré  $F_2$  en trois composantes et l'apparition du mode totalement symétrique  $A_1$ . Le spectre DRIFT peut être comparé aux spectres concernant l'ion libre  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  | 105 | (tableau VI.27.).

ion isolé $\text{Co}(\text{CO})_4^-$		Symétrie de site	Symétrie locale
$T_d$		$C_{3v}$	$C_s$ ou $C_1$
2002	$\nu_1 \quad A_1$	$A_1(T_z)$	$A'$
			1977
			1950
			1927
1890	$\nu_5 \quad F_2 \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \\ T_z \end{bmatrix}$	$E \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix}$	$A''$
			1900

Tableau VI.27. Diagramme de corrélation entre les modes  $\nu(\text{CO})$  de l'ion libre  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  et de l'ion piégé au sein de la supercavité de  $\text{Na}_{55}\text{Y}$ .

Sur la base d'une publication très récente, l'effet du champ de la zéolithe  $\text{NaY}$  est analogue à celui exercé sur  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  | 106,107 |.

### 2.3. ETUDE DE L'ADSORPTION DE $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sur $\text{Na}_{55}\text{Y}$ par SPECTROSCOPIE RAMAN.

Il n'existe pas de publications relatives aux spectres Raman de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  et  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  dans la région des  $\nu(\text{CO})$ . Cela tient à la faible intensité des modes Raman dans cette région de nombres d'ondes et à la sensibilité extrême des espèces carbonyles  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  et  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  à l'état dissous et cristallin.

Le spectre Raman de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  adsorbé sur  $\text{Na}_{55}\text{Y}$  ne montre qu'une bande d'intensité significative à  $2120 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'une espèce  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  adsorbée (figure VI.55a).

Le spectre Raman basse fréquence est plus significatif malgré la faible puissance utilisée et la résolution moyenne (figure VI.55b). Des bandes situées entre  $300$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques des modes  $\nu(\text{Co-C})$ , sont observées à côté de la bande de déformation de l'angle OTO de la zéolithe ( $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$ ). De plus, un mode assez intense est détecté à  $245 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de l'élongation Co-Co dans  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  par rapport à celui observé à  $185 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  [108].

Le spectre de la molécule piégée dans la supercavité (figure VI.55b) peut être comparé à ceux des espèces obtenues en solution ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  et  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ) (figures VI.56a et b).

### 2.4. THERMOLYSE DU SYSTEME $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Na}_{55}\text{Y}$

La décarbonylation est effectuée sous argon pour un échantillon de zéolithe imprégné de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dans la cellule de réflexion diffuse juste après l'imprégnation.

L'évolution des spectres en fonction de la température jusqu'à  $80^\circ\text{C}$  ne fait pas apparaître de variations très caractéristiques dans l'allure du spectre DRIFT. Une composante mal résolue apparaît cependant vers  $1815 \text{ cm}^{-1}$  (figure VI.57).

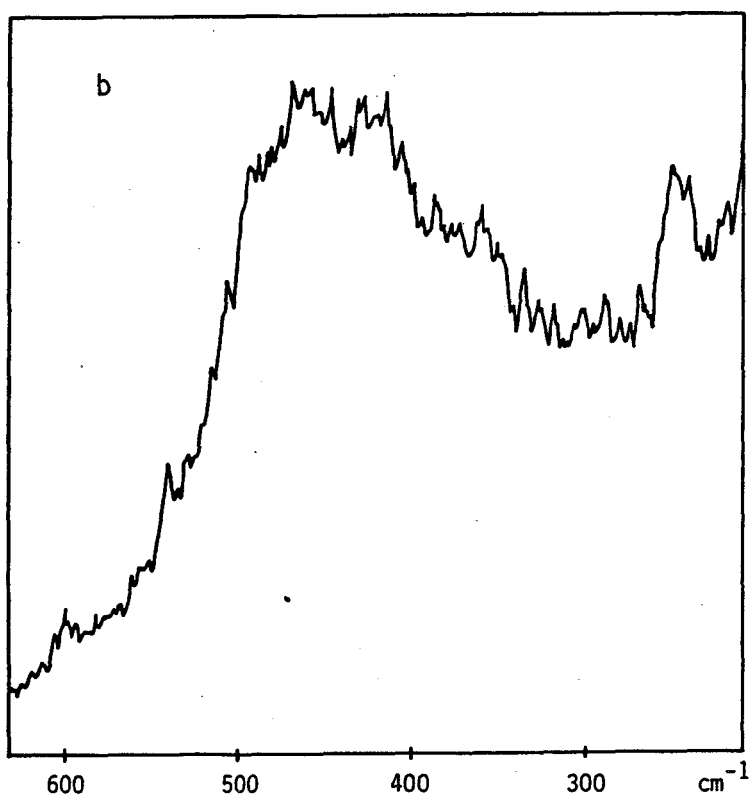
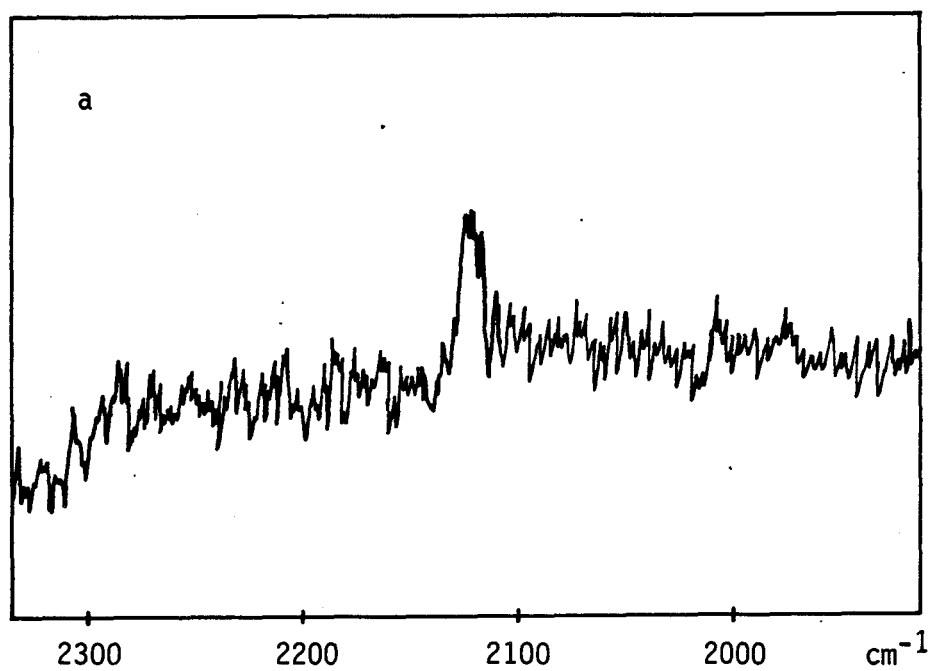


Figure VI.55 Spectre Raman de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dans  $\text{Na}_{55}\text{Y}$



Il semble donc qu'aucune transformation chimique s'opère jusqu'à 80°C, hormis une réorientation de  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  dans la supercavité.

L'intensité globale du spectre DRIFT diminue fortement dès 50°C ; aucune bande ne subsiste au-dessus de 80°C. L'admission de CO dans la cellule ne régénère pas le spectre initial.

La nature très pulvérulente de l'échantillon n'est pas un facteur favorable pour observer des intermédiaires carbonyles, du fait de la rapidité des échanges solide-gaz. De plus, la faible proportion en cobalt utilisée dans les études DRIFTS rend toujours possible une oxydation des espèces métalliques par l'oxygène résiduel.

La décomposition sous laser des espèces carbonyles de cobalt adsorbées sur zéolithe est très aisée et génère, dès les faibles puissances, un dépôt métallique sous l'impact laser. Il n'a pas été possible, jusqu'à présent, de caractériser le ou les clusters métalliques intermédiaires par diffusion Raman générés par la décarbonylation sous laser. Il est probable que leur durée de vie soit très courte avant leur agglomération en nodules métalliques. Une étude en temps résolu est envisagée pour la suite du travail.

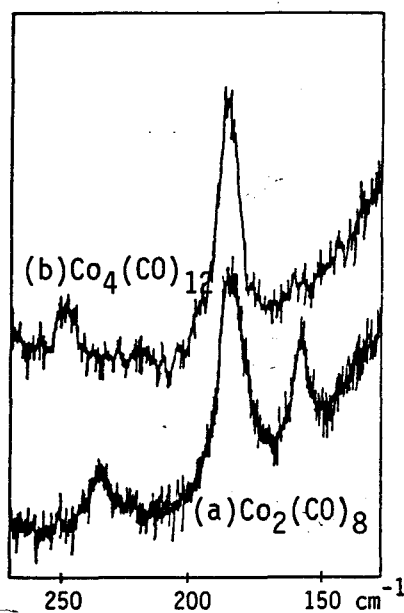


Figure VI.56. Spectre Raman de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  et  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  dans l'acétone. [108]

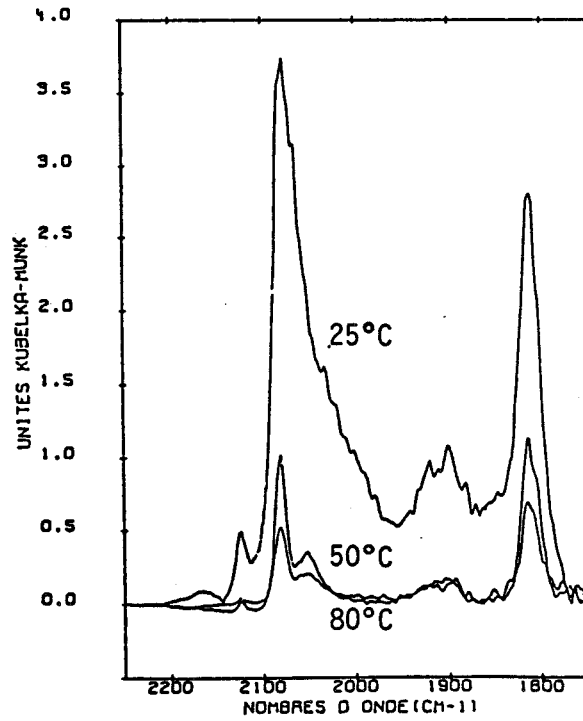


Figure VI.57. Thermolyse du système  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Na}_{55}\text{Y}$  suivie "in situ" par DRIFT.

**CHAPITRE VII**  
**SPECTROSCOPIE**  
**PAR**  
**REFLEXION DIFFUSE**

## 1. RAPPEL SUR LA SPECTROMETRIE PAR TRANSMISSION

### 1.1. METHODE D'ECHANTILLONNAGE

La simplicité de mise en oeuvre des spectrométries d'absorption ultraviolette, visible et infrarouge a largement contribué au développement des études structurales des molécules à l'état gazeux et condensé.

Une cuve, constituée de deux faces parallèles transparentes au rayonnement utilisé, et placée entre une source radiative et un récepteur photoélectrique, permet d'analyser les gaz, les liquides et les composés dissous dans un solvant. L'étude des composés solides est réalisée par dispersion dans un émulsifiant (Nujol, Fluorolube, ...) ou par pastillage du composé pur ou mélangé à une matrice non-absorbante au moyen d'une presse hydraulique.

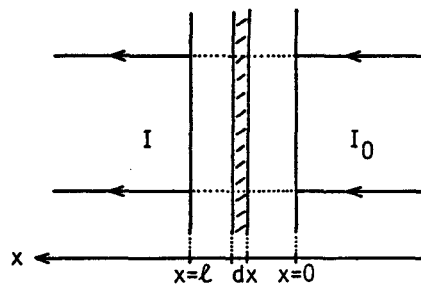
### 1.2. LOI D'ABSORPTION - LIMITES DE LA METHODE

L'absorption d'une radiation monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  par un milieu matériel obéit à la loi bien connue de BEER et LAMBERT :

$$- d I_{\lambda} = \varepsilon C I_{\lambda} dx$$

qui, par intégration, conduit à :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \frac{\varepsilon \ell C}{2,303}$$



- où
- A désigne l'absorbance ou densité optique de l'échantillon
  - $I_0$  l'intensité du faisceau incident
  - I l'intensité du faisceau recueilli
  - $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire
  - $\ell$  l'épaisseur du milieu traversé par le faisceau
  - C la concentration de l'espèce absorbante

Cette loi n'est valable que dans un domaine restreint de concentrations. D'autre part, la méthode d'analyse par transmission ne convient pas pour des échantillons très absorbants et les solides ne supportant pas des pressions élevées nécessaires au pastillage (induction de phases métastables, catalyseurs sensibles au frittage, ...). En outre, la dispersion dans une matrice non-absorbante telle que KCl, KBr, etc... peut favoriser des échanges d'ions. De plus, les composés pastillés font apparaître des effets parasites (effet CHRISTIANSEN) donnant des lignes de base très pentues et des déformations de profils de raies préjudiciables à une bonne qualité des spectres.

## 2. METHODES D'ANALYSE PAR REFLEXION

La rencontre d'un rayonnement incident avec une surface séparant deux milieux d'indices différents s'accompagne toujours des phénomènes de transmission et de réflexion du faisceau. L'évolution de l'intensité des faisceaux transmis et réfléchis avec la longueur d'onde du rayonnement est liée aux caractéristiques du matériau étudié (coefficient d'absorption et indice de réfraction).

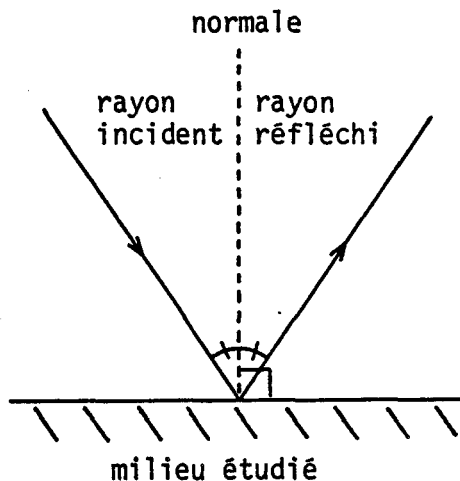
Dans le cas du rayonnement réfléchi, deux cas limites se présentent suivant l'état de la surface étudiée :

- les surfaces "polies" : le phénomène qui se produit est la réflexion spéculaire (ou réflexion régulière),
- les surfaces "mattes" : elles se caractérisent par le phénomène de réflexion diffuse.

En pratique, les deux phénomènes coexistent quel que soit l'état de la surface étudiée. Il est possible cependant de privilégier l'un par rapport à l'autre.

### 2.1. REFLEXION SPECULAIRE

C'est le phénomène qui se produit quand une onde rencontre un miroir métallique. La réflexion spéculaire obéit aux lois de Fresnel :



- le rayon incident, la normale à la surface et le rayon réfléchi appartiennent à un plan unique appelé plan d'incidence.
- les angles d'incidence et de réflexion sont égaux.

Le rapport de l'intensité réfléchie à l'intensité incidente définit la réflectivité  $R$  du matériau. L'évolution de cette quantité avec la fréquence du rayonnement incident

constitue un spectre de réflectivité pouvant présenter un certain nombre de minimas. Cependant, ce spectre n'est pas représentatif des fréquences de vibration des molécules du milieu étudié.

Pour accéder au spectre dont les fréquences soient corrélables avec les fréquences de vibration des molécules constituant le matériau, une transformation mathématique est nécessaire.

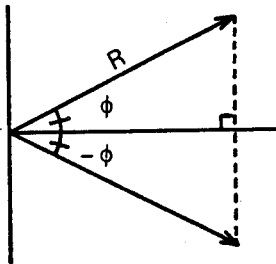
Les deux expressions :

$$\left\{ \begin{array}{l} k(\omega) = \frac{\pm 2 \cdot R(\omega) \sin \phi(\omega)}{1 - 2 \sqrt{R(\omega)} \cos \phi(\omega) + R(\omega)} \\ n(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 - 2 \sqrt{R(\omega)} \cos \phi(\omega) + R(\omega)} \end{array} \right. \quad \omega = 2\pi\nu = 2\pi c\bar{\nu}$$

constituent les relations de KRAMERS et KRONIG.

La première relation permet d'accéder au coefficient d'absorption du matériau en fonction de la fréquence, donc au spectre de vibration. La seconde décrit les variations de l'indice avec la fréquence.  $n$  et  $k$  sont respectivement les parties réelle et imaginaire de l'indice complexe  $\bar{n} = n - ik$  qui est lié au coefficient de réflexion complexe par la relation de Fresnel :

$\bar{r} = \frac{\bar{n} - 1}{\bar{n} + 1}$  avec  $\bar{r} = R e^{i\phi}$ .  $\phi(\omega)$  est le déphasage introduit par la réflexion. Il est lié à la réflectivité  $R$  par la relation :



$$\phi(\omega) = \frac{\omega_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\text{Log } R(\omega) - \text{Log } R(\omega_0)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega$$

### Limites de la méthode

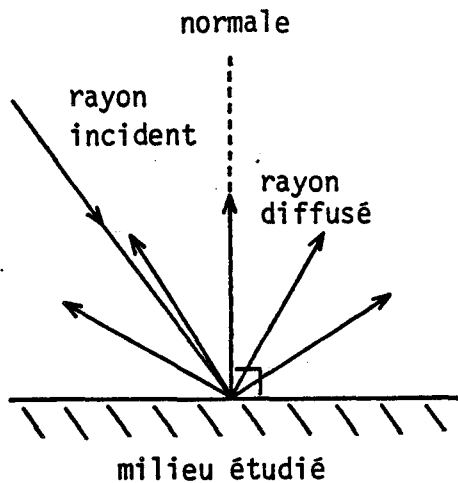
Les bornes de l'intervalle d'intégration des fréquences  $]0, +\infty[$  nécessitent la connaissance des variations de la réflectivité dans un intervalle spectral aussi grand que possible.

En pratique, la plage fréquentielle est limitée par le spectre d'émission de la source, la bande passante du détecteur et de la chaîne d'amplification, etc... Dès distorsions peuvent alors apparaître dans les valeurs des fréquences de vibration et des profils de bande.

Néanmoins, la réflexion spéculaire a permis l'obtention de spectres dans le domaine infrarouge sur des matériaux comme les monocristaux dont les fréquences de vibration coïncident avec celles déterminées par d'autres méthodes (diffusion Raman) | 109 |.

Une étude générale par réflexion spéculaire a été réalisée récemment au laboratoire | 110 |.

## 2.2. REFLEXION DIFFUSE



A l'opposé de la réflexion spéculaire qui se produit dans une direction privilégiée de l'espace, le phénomène de réflexion diffuse intervient dans toutes les directions. Il concerne les surfaces dites "rugueuses" où chaque aspérité joue le rôle d'un miroir élémentaire disposé de manière aléatoire. Les corps dont la surface est "matte" ou se présentant sous forme de poudre sont classés dans cette catégorie.

Le rayonnement incident subit une multitude de réflexions, réfractions et diffractions au sein du matériau pour enfin émerger à la surface de manière diffuse.

## 3. FONDEMENTS DE LA THEORIE DE LA REFLEXION DIFFUSE

Plusieurs modèles ont été développés |111,112| dont le point de départ est l'équation de transfert radiatif décrivant la variation d'intensité d'un faisceau rayonnant de longueur d'onde donnée dans un milieu de longueur  $d\ell$  :

$$-dI = \kappa \rho I d\ell - j \rho d\ell$$

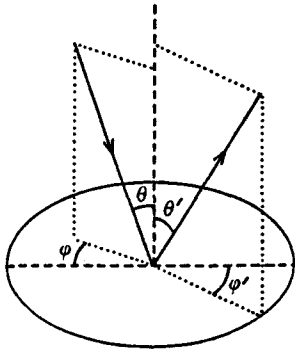
où  $\kappa$  désigne le coefficient d'atténuation correspondant à la perte de radiation due à la fois à l'absorption et à la diffusion.

$\rho$  la densité du milieu

$j$  est la fonction de diffusion définie par :

$$j(\theta, \varphi) = \frac{\kappa}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} I(\theta', \varphi') p(\theta, \varphi; \theta', \varphi') d\omega'$$

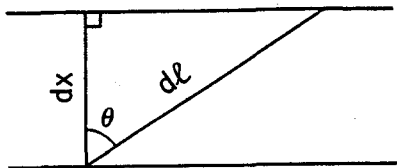
où  $p(\theta, \varphi; \theta', \varphi')$  désigne la fonction de phase.



C'est une mesure de l'intensité diffusée dans l'angle solide  $d\omega' = \sin \theta' d\theta' d\varphi'$  pour un faisceau incident dans la direction  $(\theta, \varphi)$  rencontrant un élément de matière du milieu considéré.

La validité du modèle réside dans l'expression de la fonction de phase.

Un cas particulier concerne l'étude des couches planes.



Le faisceau incident faisant un angle  $\theta$  avec la normale, l'équation de transfert s'écrit :

$$-\cos\theta \frac{dl(x, \theta, \varphi)}{\kappa \rho dx} = I(x, \theta, \varphi) - \frac{j(x, \theta, \varphi)}{\kappa}$$

où  $\varphi$  est l'angle azimuthal par rapport à un axe choisi arbitrairement.

En posant :  $d\tau \equiv \kappa \rho dx$

$\mu \equiv -\cos\theta \rightarrow d\mu \equiv \sin\theta d\theta$

l'équation de transfert s'écrit en définitive :

$$\mu \frac{dI(\tau, \mu, \varphi)}{d\tau} = I(\tau, \mu, \varphi) - \frac{1}{4\pi} \int_{-1}^{+1} \int_0^{2\pi} I(\tau, \mu', \varphi') p(\mu, \varphi; \mu', \varphi') d\mu' d\varphi'$$

$d\mu' d\varphi' \equiv d\omega'$ : angle solide

Dans le cas le plus général, c'est à dire pour une diffusion anisotrope, la fonction de phase  $p(\cos\theta)$  peut être représentée par une série de polynômes de Legendre :



$$p(\cos \theta) = \sum_{i=0}^{\infty} \omega_i P_i(\cos \theta)$$

où  $P_i(\cos \theta) = \frac{1}{i! 2^i} \frac{d^i}{d \cos^i \theta} (\cos^2 \theta - 1)^i$

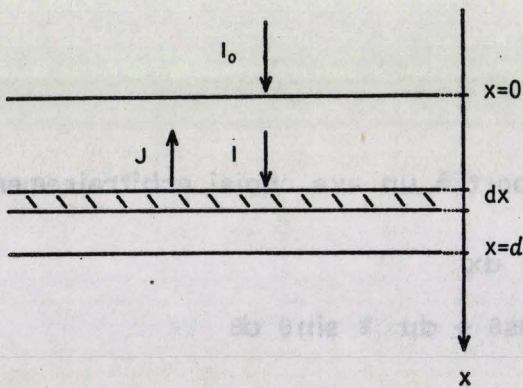
Si chaque élément de matière diffuse de manière isotrope, la fonction de phase est indépendante de  $\theta$  et s'écrit :

$$p(\cos \theta) = \int_0^{4\pi} p(\cos \theta) \frac{d\omega'}{4\pi} = \text{constante} \equiv \omega_0$$

$\omega_0$  est appelé albedo. C'est une mesure de la diffusion totale dans toutes les directions.

Dans ce cas, l'équation de transfert prend la forme :

$$\mu \frac{dl(\tau, \mu)}{d\tau} = l(\tau, \mu) - \frac{\omega_0}{2} \int_{-1}^{+1} l(\tau, \mu') d\mu'$$



Si on désigne par  $I$  le flux radiatif dans la direction positive de  $x$  et par  $J$  celui dans la direction négative, l'équation se sépare en deux parties :

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{2} \frac{dI}{d\tau} &= I - \frac{\omega_0}{2} (I + J) \\ \frac{1}{2} \frac{dJ}{d\tau} &= J - \frac{\omega_0}{2} (I + J) \end{aligned} \right\}$$

$$I + J = \int_{-1}^{+1} l(\tau, \mu') d\mu'$$

$\omega_0 = \frac{\sigma}{a + \sigma}$  par définition où  $\sigma$  est le coefficient de diffusion  
 $a$  le coefficient d'absorption vrai.

En posant :  $k \equiv \frac{2a}{a + \sigma}$  et  $s \equiv \frac{\sigma}{a + \sigma} = \omega_0$

on obtient le système d'équations différentielles :

$$\begin{cases} \frac{dI}{d\tau} = - (k + s) I + s J \\ \frac{dJ}{d\tau} = - s I + (k + s) J \end{cases}$$

dont la solution générale est décrite par les équations :

$$\begin{cases} I = A_1 e^{\alpha\tau} + B_1 e^{-\alpha\tau} \\ J = A_2 e^{\alpha\tau} + B_2 e^{-\alpha\tau} \end{cases}$$

où  $\alpha \equiv k(k + 2s)$  et  $A_1, A_2, B_1, B_2$  sont des constantes déterminées par les conditions initiales ( $I_{\tau=0} = I_0$ ).

La réflectance de l'échantillon est définie par :  $R = \frac{J}{I_0}$

Expérimentalement, on collecte le flux rétrodiffusé  $J$  au-dessus de l'échantillon.

Pour un milieu semi-infini ( $\tau \rightarrow \infty$ ), la réflectance à la position  $\tau = 0$  s'exprime par la relation :

$$R_{\infty} = \frac{J_{\tau=0}}{I_0} = \frac{1 - \beta}{1 + \beta} \quad \text{où} \quad \beta = \frac{k}{k + 2s}$$

En réarrangeant cette dernière expression, on obtient l'équation :

$$\boxed{\frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{k}{s}}$$

connue sous le nom d'équation de KUBELKA-MUNK qui relie les constantes d'absorption et de diffusion de l'échantillon.

La figure VII.58 traduit l'évolution du rapport  $\frac{k}{s}$  en fonction de  $R_{\infty}$ .

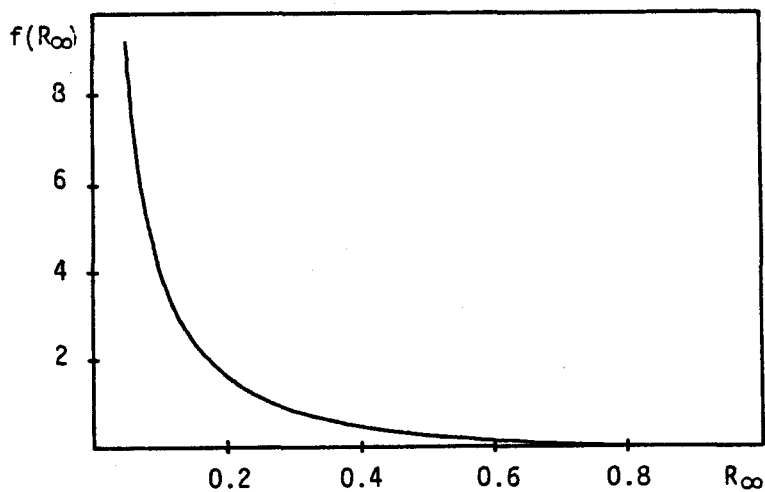


Figure VII. 58 . Variation du rapport  $k/s$  en fonction de  $R_{\infty}$ .

#### 4. ASPECT QUANTITATIF

##### 4.1. RELATION AVEC LA CONCENTRATION DE L'ESPECE ABSORBANTE

L'expérience montre que la constante d'absorption  $k$  dépend de la concentration  $c$  de l'espèce absorbante selon la loi :

$$k = \varepsilon' c \text{ où } \varepsilon' \text{ est une constante de proportionnalité.}$$

L'équation de KUBELKA-MUNK peut alors s'écrire :

$$\frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{\varepsilon' c}{s}$$

Si la constante de diffusion  $s$  ne varie pas dans le domaine de concentrations étudié,

$$\frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} \text{ est proportionnel à } c.$$

#### 4.2. CHOIX DU DOMAINE D'ANALYSE

De petites fluctuations sur la réflectance  $R_\infty$ , accessible expérimentalement, entraîne des variations relatives sur le rapport  $\frac{k}{s}$  qui varient en fonction de la valeur de  $R_\infty$ .

L'analyse de ces variations montre qu'il existe un domaine où les fluctuations de  $\frac{k}{s}$  sont minimales.

L'expression :

$$\frac{\Delta f(R_\infty)}{f(R_\infty)} = \left( \frac{2}{1 - R_\infty} + \frac{1}{R_\infty} \right) \Delta R_\infty \quad \text{où} \quad f(R_\infty) \equiv \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty}$$

traduit l'évolution des variations relatives de  $f(R_\infty)$  en fonction de  $R_\infty$  pour une fluctuation  $\Delta R_\infty$  donnée.

$\frac{\Delta f}{f}$  est minimal pour  $R_\infty = 0,41$  ( $= f(R_\infty)$ ).

Ce rapport est multiplié par 2 pour  $R_\infty = 0,11$  et  $0,81$ .

Le domaine optimal d'analyse quantitative se situe donc dans l'intervalle  $0,02 < f(R_\infty) < 4$ .

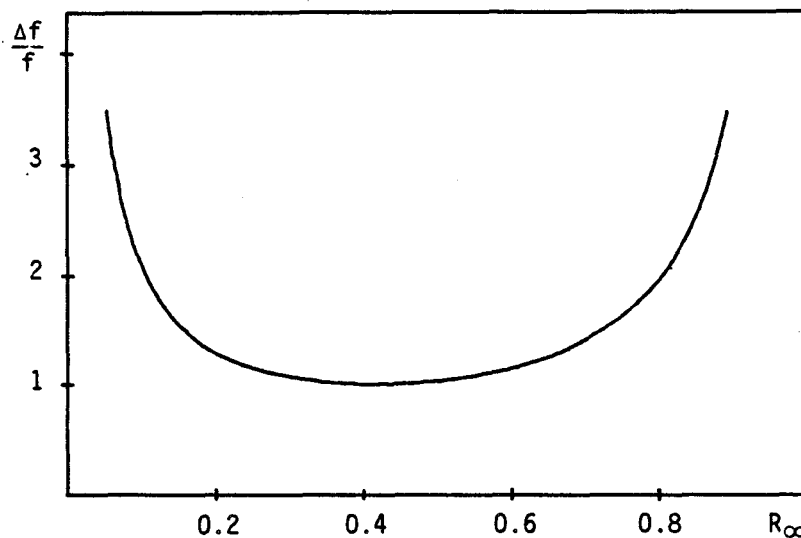


Figure VII.59 . Evolution des variations relatives  $\frac{\Delta f}{f}$  avec  $R_\infty$   
 ( $\frac{\Delta f}{f}$  est posé égal à 1 au minimum de la courbe).

5. INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES

L'équation de KUBELKA-MUNK :  $\frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty} = \frac{\epsilon'c}{s}$  présente une analogie avec la loi de BEER-LAMBERT :

$A = \frac{\epsilon'c}{2,303}$  . Ceci n'est vrai que si  $s$  est constant dans le domaine de concentration étudié à une longueur d'onde donnée. De plus, la détermination des intensités intégrées à partir de profils de raies connus (gaussiens, lorentziens, ...) impose l'invariance de  $s$  avec la fréquence. Une correction s'impose si tel n'est pas le cas.

Des expériences ont montré que la constante de diffusion  $s$  est largement tributaire de la taille des particules. Des études dans le domaine ultraviolet [113] portant sur des échantillons ayant une distribution granulométrique étroite ont révélé la dépendance de  $s$  en raison inverse de la taille moyenne  $\bar{d}$  :

$$s \propto \frac{1}{\bar{d}}$$

Cette relation n'est vérifiée que si  $\bar{d}$  est plus grand que la longueur d'onde du rayonnement.

Il existe d'autre part une dépendance de  $s$  vis à vis de la longueur d'onde.

La théorie et l'expérience font apparaître quatre domaines. La théorie de la diffusion Rayleigh concerne les particules de dimensions beaucoup plus petites que la longueur d'onde du rayonnement excitateur, en particulier les molécules d'un gaz. L'intensité diffusée et, par conséquent, la constante de diffusion, varie avec la quatrième puissance de la fréquence  $\nu$  ( $s \propto \nu^4$ ). Cette loi constitue une limite qui n'est pas toujours atteinte dans l'étude de particules très petites

D'une manière générale,  $s$  varie selon une loi du type :

$$s \propto \nu^n$$

Le tableau VII.28 rassemble les valeurs de  $n$  en fonction du rapport  $d/\lambda$  ou  $\lambda$  désigne la longueur d'onde et  $d$  la taille des particules.

$d/\lambda$	$n$	constante de diffusion s/constante
$\ll \frac{1}{10}$	4	$v^4$ (Rayleigh)
$< \frac{1}{10}$	3	$v^3$
$\sim 1$	1	$v$
$> 10$	0	1

Tableau VII.28 . DEPENDANCE DE  $s$  VIS A VIS DE  $d/\lambda$  [113] .

## 6. INSTRUMENTATION EN REFLEXION DIFFUSE INFRAROUGE

L'utilisation de sphères d'intégration dans le domaine UV-visible permet d'accéder, en principe, à la valeur de  $R_\infty$  qui est une mesure de l'intensité diffusée dans le demi-espace au-dessus du milieu étudié. L'analyse du rayonnement est facilitée par le pouvoir de diffusion intrinsèque élevé dans ce domaine spectral.

Dans l'infrarouge, la technologie employée a longtemps limité les études dans ce domaine pour différentes raisons :

- pouvoir de diffusion intrinsèque faible
- absence de détecteur suffisamment sensible
- collecte partielle du flux diffusé imposée par la géométrie des miroirs.

L'évolution technologique de l'interférométrie (accumulation du signal, multiplexage) et la construction d'éléments photosensibles fonctionnant à basse température a permis de contourner ces inconvénients et de donner une nouvelle dimension à la spectroscopie infrarouge par réflexion diffuse.

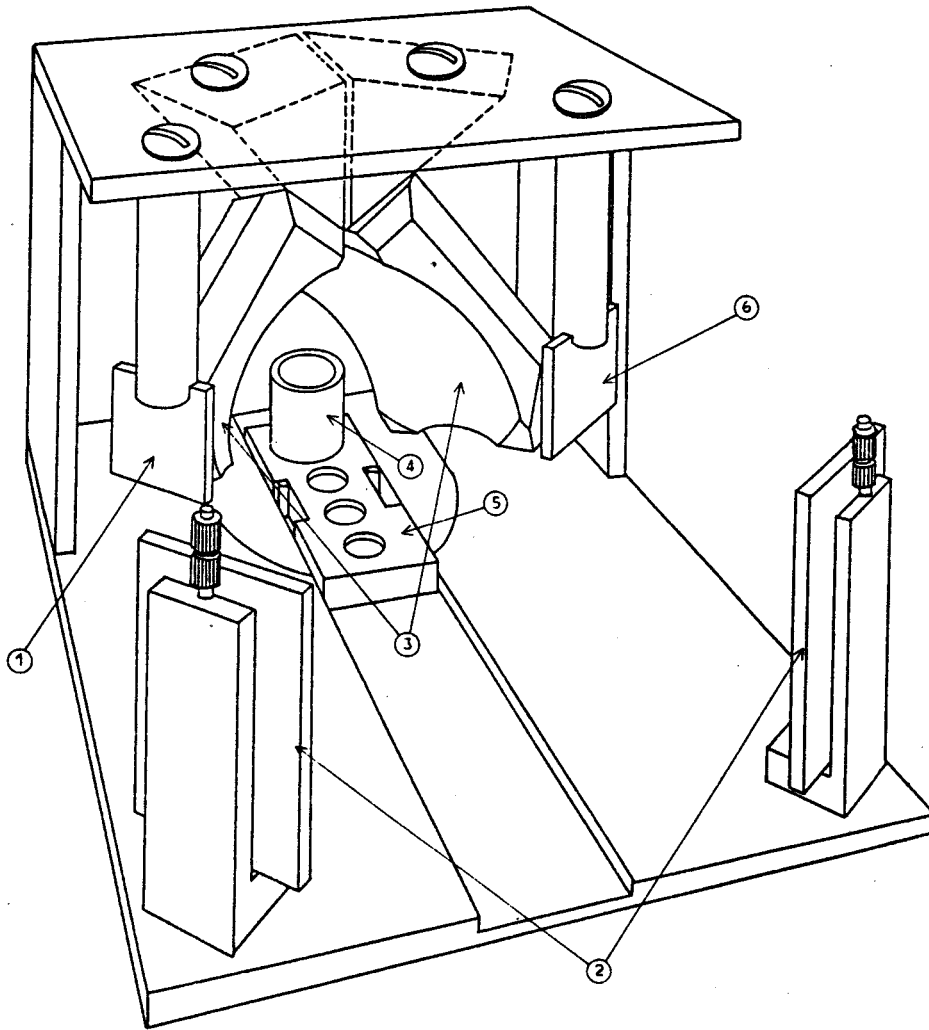
### Description du dispositif de réflexion diffuse

Il s'agit d'un équipement commercialisé par HARRICK SCIENTIFIC CORPORATION [114] d'encombrement réduit (190 x 156 x 142 mm) se posant

directement dans le compartiment du spectromètre. Il est constitué d'un socle supportant un accessoire porte-échantillon. Deux miroirs d'entrée mobiles et un miroir ellipsoïdal fixe assurent la focalisation du faisceau sur l'échantillon. Un second miroir ellipsoïdal symétrique au premier et deux autres miroirs mobiles placés en sortie dirigent le faisceau diffusé sur l'élément photosensible du détecteur.

La géométrie du miroir ellipsoïdal permet d'éviter les distorsions d'image de l'échantillon au niveau du récepteur. Cependant, elle ne permet pas de collecter la totalité du flux diffusé. Cet inconvénient est contourné en rapportant le spectre de l'échantillon simple faisceau au spectre d'un échantillon standard de référence n'absorbant pas dans le domaine spectral considéré enregistré dans les mêmes conditions.

Un certain nombre de modifications ont été apportées au montage commercial afin de faciliter le réglage optique | 115 |.



HARRICK SCIENTIFIC CORPORATION DRA-2CI

- 1 Miroir d'entrée
- 2 Miroirs de focalisation
- 3 Miroirs ellipsoïdaux
- 4 Coupelle échantillon
- 5 Socle porte-échantillon.
- 6 Miroir de sortie

Figure VII. 60 Dispositif d'analyse par réflexion diffuse.



## CONCLUSION

Parmi les différentes techniques spectroscopiques utilisées pour caractériser des espèces adsorbées dans des zéolithes (RMN, RPE, XPS, EXAFS, diffusion de neutrons et de rayons X, etc...), la spectrométrie de vibration possède sa spécificité et apparaît à l'heure actuelle comme la mieux adaptée aux études "in situ".

Afin de s'affranchir des contraintes d'échantillonnage inhérentes à la spectrométrie infrarouge par transmission, nous nous sommes intéressés tout d'abord dans le chapitre II à la faisabilité des techniques de réflexion diffuse infrarouge associée à la spectrométrie par transformée de Fourier (DRIFTS) et de la diffusion Raman adaptées à l'étude des solides pulvérulents.

Dans le cas particulier de la caractérisation des métaux carbonyles piégés dans des zéolithes de type faujasite NaY, la spectrométrie DRIFT apporte une grande sensibilité aux interactions avec l'environnement. L'étude réalisée a permis de lever les doutes qui pouvaient subsister au sujet de la validité des fréquences et des profils de bande observés. De plus, cette technique apporte une détectivité accrue par rapport aux méthodes par transmission et se trouve bien adaptée à l'étude des échanges solide-gaz dans les conditions "in situ" par l'utilisation d'un matériel adéquate. Toutefois, la faiblesse des signaux diffusés nécessite des détecteurs à haute sensibilité fonctionnant à basse température.

L'intérêt porté à la spectrométrie Raman pour l'étude de la chimie intrazéolithe a été longtemps limité par la présence d'impuretés dans le support dont la forte fluorescence masque la diffusion Raman des adsorbats. L'intérêt du travail présenté a été de trouver un traitement chimique des zéolithes non préjudiciable aux adsorptions ultérieures qui amène la fluorescence parasite à un seuil acceptable pour le traitement du signal. La grande sensibilité des métaux carbonyles au faisceau laser a nécessité l'emploi de spectromètres Raman à détection multicanale permettant de minimiser le temps d'irradiation des échantillons. Nous avons pu ainsi obtenir les premiers spectres Raman des métaux carbonyles piégés dans des supercavités des zéolithes NaY.

Dans les chapitres III, IV, V et VI, les spectrométries DRIFT et Raman permettent de suivre "in situ" l'activation des échantillons de zéoli-

the, la dynamique de l'adsorption des métaux carbonyles  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  et  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dans la zéolithe et la thermolyse des systèmes ainsi constitués au sein du réseau.

Les spectrométries DRIFT et Raman sont des techniques complémentaires l'une de l'autre qui permettent d'avoir accès par les propriétés vibrationnelles à la dynamique de l'adsorption dans une échelle de temps inférieure à la pico-seconde. Cette échelle de temps est inférieure au temps de résidence des espèces carbonyles dans les sites d'adsorption proches des cations sodium de la supercavité et permet de caractériser l'espèce adsorbée dans le champ électrostatique du réseau. L'adsorption des métaux carbonyles adsorbés sur zéolithe est du type physisorption.

Lors de la thermolyse des métaux carbonyles adsorbés dans la zéolithe, il a été possible de suivre les transformations qui s'opèrent au sein de la supercavité avant la décarbonylation totale. Les espèces intermédiaires présentent des déficits en site de coordination qui sont compensés par les atomes d'oxygène du réseau zéolithique. L'adsorption des espèces décarbonylées est du type chimisorption.

Il n'a pas été possible toutefois de caractériser par diffusion Raman les petits clusters métalliques qui se forment vraisemblablement dans la supercavité après la décarbonylation totale et avant leur agglomération en nodules métalliques de taille trop importante pour exister dans la supercavité.

Ces espèces intermédiaires à courte durée de vie seront vraisemblablement mieux caractérisées en associant la décarbonylation sous laser en impulsion avec la spectrométrie Raman rapide.

## BIBLIOGRAPHIE GENERALE

- D.W. BRECK, Zeolite Molecular Sieves, 1974 (Wiley-Interscience).
- I.E. MAXWELL, Advances in Catalysis, 1982, 31, 1 (Academic Press).
- K.NAKAMOTO, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 1978, 3ème édition (Wiley-Interscience).
- D.M. ADAMS, Metal-Ligand and Related Vibrations, 1981 (Arnold Publishers).
- D.S. SCHONLAND, La symétrie moléculaire, 1971 (Gauthier-Villars).
- P. BARCHEWITZ, Spectroscopie atomique et moléculaire, tome 2, 1971 (Masson).
- J.M. HOLLAS, High Resolution Spectroscopy, 1982 (Butterworths).
- P.C. CROSS, J.C. DECIUS, E.B. WILSON, Molecular Vibrations, 1955 (Mc Graw-Hill).
- G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, 1950, 2<sup>nd</sup> édition (Van Nostrand).
- H.C. ALLEN, Molecular Vib-Rotors, 1963 (Wiley).
- G. TURRELL, Infrared and Raman Spectra of Crystals, 1972 (Academic Press).
- G. KORTÜM, Reflectance Spectroscopy, 1969 (Springer-Verlag).
- P.R. GRIFFITHS, Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy, 1975 (Wiley-Interscience).
- J. LENOBLE, Energie du rayonnement, cours DEA Physique.
- G. JOURNEL, Traitement du signal, cours M.M.C.

## BIBLIOGRAPHIE SPECIALISEE

- 1 | R.M. BARRER, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1945, 64, 130
- 2 | W.M. MEIER, *Advan. Chem. Ser.*, 1971, 101, 155
- 3 | D.W. BRECK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 5972
- 4 | P.A. HOWELL, *Acta Cryst.*, 1960, 13, 737
- 5 | R.Y. YANAGIDA, *J. Phys. Chem.*, 1973, 77, 805
- 6 | W.M. MEIER, *Z. Kryst.*, 1961, 115, 439
- 7 | L.V.C. REES, *Trans. Farad. Soc.*, 1966, 62, 2103
- 8 | F. RAATZ, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, 1983, 79, 2299
- 9 | J.L. SCHLENKER, *Mater. Res. Bull.*, 1979, 14, 751
- 10 | G.T. KOKOTAILO, *Nature*, 1978, 272, 437
- 11 | L. BROUSSARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 1041
- 12 | G.R. EULENBERGER, *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, 1812
- 13 | J.V. SMITH, *Advan. Chem. Ser.*, 1971, 101, 171
- 14 | P. GALLEZOT, *J. Phys. Chem.*, 1974, 78, 1550
- 15 | D. DELAFOSSE, *J. Chim. Phys.*, 1986, 83, 791
- 16 | E.M. FLANIGEN, *Advan. Chem. Ser.*, 1971, 101, 201
- 17 | J.W. WARD, *Zeolite Chem. Catal., IR Stud. Zeol. Surf.*, 1976, 118
- 18 | W.M. BUTLER, *J. Phys. Chem.*, 1977, 81, 2061
- 19 | M.S. JOSHI, *Ind. J. Pure et Appl. Phys.*, 1981, 19, 560
- 20 | C. PEUKER, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, 1981, 77, 2079
- 21 | C. PEUKER, *J. Mol. Struct.*, 1984, 114, 215
- 22 | M. D. BAKER, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 1985, 27, 591
- 23 | G.E. WALRAFEN, *J. Chem. Phys.* 1964, 40, 3749
- 24 | J.C. CARRU, *Thèse d'état*, 1986, Lille
- 25 |

- | 26 | C.L. ANGELL, J. Phys. Chem., 1965, 69, 3463
- | 27 | C.L. ANGELL, J. Phys. Chem., 1973, 77, 222
- | 28 | W. PILZ, Z. Phys. Chem., 1983, 264, 117
- | 29 | T.A. EGERTON, J. Catal., 1974, 32, 343
- | 30 | D. VANHOVE, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979, 605
- | 31 | H.H. NIJS, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 180
- | 32 | D. BALLIVET, Fund. Res. Hometen. Catal., 1979, 3, 257
- | 33 | D. BALLIVET, Stud. Surf. Sci. Catal., 1980, 5, 309
- | 34 | D. BALLIVET, Symp. Met. Clust. Catal., 1980, 755
- | 35 | D. GUTSCHICK, J. Catal., 1985, 94, 297
- | 36 | M. IWAMOTO, J. Phys. Chem., 1986, 90, 5244
- | 37 | T. KOMATSU, J. Mol. Catal., 1987, 40, 83
- | 38 | G. COUDURIER, C.R. Acad. Sci. Paris, 1976, 282, C311
- | 39 | D. BALLIVET, Inorg. Chem., 1979, 18, 558
- | 40 | J.J. VERDONCK, J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1, 1980, 76, 403
- | 41 | D. BALLIVET, Stud. Surf. Sci. Catal., 1982, 12, 123
- | 42 | F. HUGUES, J. Phys. Chem., 1982, 86, 5136
- | 43 | P. GALLEZOT, Stud. Surf. Sci. Catal., 1982, 12, 167
- | 44 | S.L. SUIB, J. Catal., 1984, 89, 20
- | 45 | N.I. JAEGER, Stud. Surf. Sci. Catal., 1984, 18, 299
- | 46 | F. LEFEBVRE, Stud. Surf. Sci. Catal., 1984, 18, 257
- | 47 | F. SEEL, Z. Anorg. Allg. Chem., 1986, 99, 498
- | 48 | R.P. ZERGER, J. Catal., 1986, 99, 498
- | 49 | T. BEIN, J. Phys., 1986, 47, 277
- | 50 | G. BERGERET, Zeolites, 1986, 6, 392
- | 51 | S.P. ARNESEN, Acta Chem. Scand., 1966, 20, 2711
- | 52 | H.B. GRAY, J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 2922
- | 53 | L.H. JONES, J. Chem. Phys., 1962, 36, 2375
- | 54 | J.H. JONES, Spectrochim. Acta, 1963, 19, 329

- | 55 | R.L. AMSTER, *Spectrochim. Acta*, 1963, 19, 1489
- | 56 | J.M. SMITH, *J. Mol. Spectr.*, 1966, 20, 248
- | 57 | C.W.F.T. PISTORIUS, *J. Mol. Spectr.*, 1959, 3, 621
- | 58 | L.H. JONES, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2349
- | 59 | R.F. HOWE, *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 1713
- | 60 | R.F. HOWE, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, 1986, 82, 2887
- | 61 | G. COUDURIER, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1976, 282, C311
- | 62 | R.F. HOWE, *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 486
- | 63 | A. ZECCHINA, *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 102
- | 64 | Y. DELAVAL, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, 1981, 77, 879
- | 65 | J.C. DECIUS, *Molecular Vibrations in Crystals*, 1977 (Mc Graw-Hill)
- | 66 | F. COHEN de LARA, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, 1978, 76, 60
- | 67 | F.A. COTTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 4432
- | 68 | Y.M. EFREMOV, *J. Mol. Spectr.*, 1978, 73, 430
- | 69 | C. BARBEAU, *Can. J. Chem.*, 1976, 54, 1603
- | 70 | R.N. PERUTZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 4800
- | 71 | C.S. KRAIHANZEL, *Inorg. Chem.*, 1963, é, 533
- | 72 | B. BEAGLEY, *Acta Cryst.*, 1969, B25, 737
- | 73 | L.H. JONES, *J. Chem. Phys.*, 1972, 57, 2050
- | 74 | T. BEIN, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1982, 12, 111
- | 75 | T. BEIN, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, 1983, 79, 1819
- | 76 | F. SEEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1986, 534, 159
- | 77 | D. BALLIVET, *Inorg. Chem.*, 1979, 18, 558
- | 78 | M. BIGORGNE, *J. Organomet. Chem.*, 1970, 24, 211
- | 79 | A. ALMENNINGEN, *Acta Chem. Scand.*, 1969, 23, 685
- | 80 | M.R. CHURCHILL, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 1609
- | 81 | L.M. FILLMAN, *Themochim. Acta*, 1984, 75, 71
- | 82 | N. FLITCROFT, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 1123
- | 83 | D. J. PARKER, *Spectrochim. Acta*, 1983, 39A, 463
- | 84 | C.O. QUICKSALL, *Inorg. Chem.*, 1970, 70, 1031

- | 85 | M. ARIF, *J. Chem. Phys.*, 1979, 70, 1031
- | 86 | P.D. HARVEY, *Can. J. Chem.*, 1985, 63, 1510
- | 87 | P. GALLEZOT, *Mol. Sieves II. ACS*, 1977, 144 (Katzer)
- | 88 | D.M. ADAMS, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1970, 1188
- | 89 | D.M. ADAMS, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 71
- | 90 | R.A. FRIEDEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 3951
- | 91 | G. BOR, *Spectrochim. Acta*, 1959, (9), 747
- | 92 | F.A. COTTON, *J. Chem. Soc.*, 1960, 1882
- | 93 | K. NOACK, *Spectrochim. Acta*, 1963, (19), 1925
- | 94 | G. BOR, *Spectrochim. Acta*, 1963, (19), 1209
- | 95 | G. BOR, *Spectrochim. Acta*, 1963, (19), 2065
- | 96 | G.G. SUMNER, *Acta Cryst.*, 1964, 17, 732
- | 97 | P.C. LEUNG, *Acta Cryst.*, 1983, B39, 535
- | 98 | R.L. SCHNEIDER, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 4593
- | 99 | R.L. SCHNEIDER, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 4600
- | 100 | R. ALVES, *Bull. Soc. Chim. France*, 1985, 3, 386
- | 101 | S.I. WOO, *J. Mol. Catal.*, 1985, 29, 209
- | 102 | S.I. WOO, *J. Mol. Catal.*, 1985, 29, 231
- | 103 | M.C. CONNAWAY, *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 1445
- | 104 | C.H. WEI, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2384
- | 105 | W.F. EDGEELL, *J. Chem. Phys.*, 1970, 52, 4329
- | 106 | T. BEIN, *J. Phys.*, 1986, 47, C8, 227
- | 107 | T. BEIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 1801
- | 108 | S. ONAKA, *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 915
- | 109 | D.M. ADAMS, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 240
- | 110 | C. DEPECKER, D.E.A. Lille, 1983
- | 111 | A. SCHUSTER, *Astrophys. J.*, 1905, 21, 1
- | 112 | P. KUBELKA, F. MUNK, *Z.Tech.Physik*, 1931, 12, 593
- | 113 | G. KORTÜM, *Reflectance Spectroscopy*, 1969 (Springer-Verlag)
- | 114 | N.R. SMYRL, *Appl. Spectr.*, 1983, 37, 38
- | 115 | C. DEPECKER, Thèse de Doctorat, 1988, Lille.

A N N E X E S

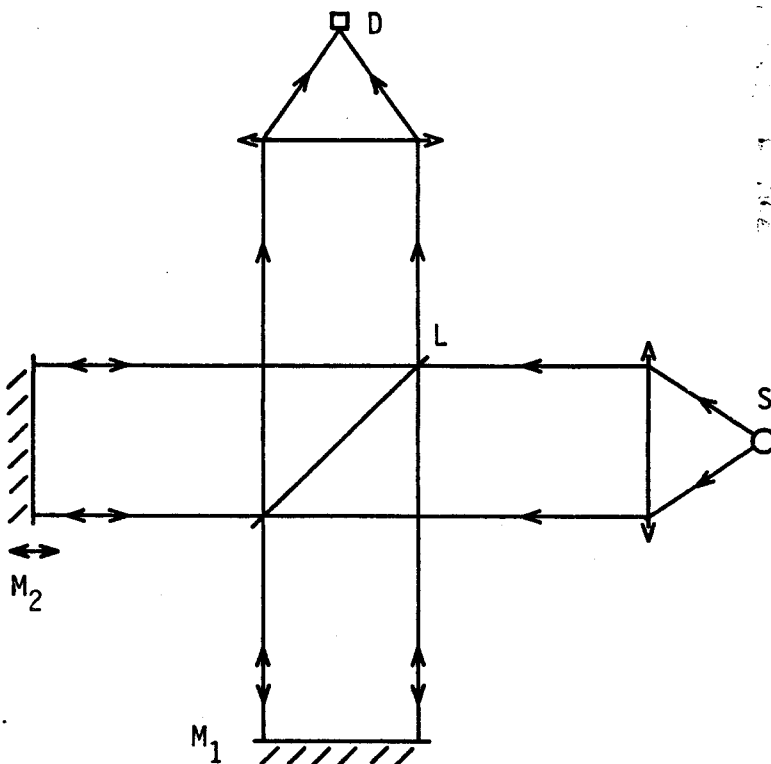


# SPECTROMETRIE INFRAROUGE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER

## 1. PRINCIPES THEORIQUES

Un faisceau parallèle polychromatique issu d'une source S est séparé en deux par une lame séparatrice L idéale (coefficients de réflexion et de transmission égaux à 0,5). Le faisceau réfléchi est envoyé sur un miroir fixe  $M_1$  et le faisceau transmis est dirigé vers un miroir mobile  $M_2$  créant ainsi un déphasage avec le rayonnement réfléchi. Les deux faisceaux sont recombinaés et dirigés vers un détecteur D.

Ce dispositif constitue un interféromètre classique de Michelson.



L'onde issue de la source peut être représentée sous la forme complexe par son champ électrique à une fréquence donnée :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t} e^{i\varphi_0} \quad (\varphi_0 : \text{déphasage initial}).$$

L'amplitude de l'onde réfléchie au niveau du détecteur s'écrit :

$$\vec{E}_r = \frac{1}{2} \vec{E}_0 e^{i\omega t}$$

L'onde transmise aura un retard de phase  $\varphi$  par rapport à l'onde réfléchie :

$$\vec{E}_t = \frac{1}{2} \vec{E}_0 e^{i\omega t} e^{-i\varphi}$$

L'onde résultante s'écrit alors :  $\vec{E}_s = \frac{1}{2} \vec{E}_0 e^{i\omega t} (1 + e^{-i\varphi})$

L'intensité du faisceau pour l'onde monochromatique aura donc pour expression :

$$I = \vec{E}_s \cdot \vec{E}_s^* = \frac{E_0^2}{2} (1 + \cos \varphi) \quad (\vec{E}^* : \text{complexe conjugué de } \vec{E})$$

ou encore :  $I = I_0 \cos^2 \frac{\varphi}{2}$

Le déphasage entre les deux ondes est lié à la différence de marche  $x$  :

$$\varphi = \frac{2\pi x}{\lambda} = 2\pi \bar{\nu} x$$

où  $\lambda$  et  $\bar{\nu}$  sont respectivement la longueur d'onde et le nombre d'onde. L'intensité de l'onde, à une fréquence donnée, s'écrit en définitive :

$$I(\bar{\nu}) = I_0(\bar{\nu}) \cos^2 \pi \bar{\nu} x$$

L'intensité du faisceau polychromatique s'obtient par intégration sur tout le domaine de fréquences :

$$I(x) = \int_0^{\infty} I_0(\bar{\nu}) \cos^2 \pi \bar{\nu} x \, d\bar{\nu}$$

ou encore : 
$$I(x) = \underbrace{\frac{1}{2} \int_0^{\infty} I_0(\bar{\nu}) \, d\bar{\nu}}_{\equiv I(0)} + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} I_0(\bar{\nu}) \cos 2\pi \bar{\nu} x \, d\bar{\nu}$$

$I(0)$  ne dépendant pas de la différence de marche  $x$ , on définit la fonction interférogramme par :

$$F(x) = I(x) - \frac{1}{2} I(0) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} I_0(\bar{\nu}) \cos 2\pi \bar{\nu} x \, d\bar{\nu}$$

$F(x)$  est la transformée de Fourier de  $I_0(\bar{\nu})$ .

$I_0(\bar{\nu})$  est proportionnel à la luminance de la source  $B(\bar{\nu})$ , donc au spectre.

La formule de réciprocité permet d'écrire :

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \cos 2\pi \bar{\nu} x \, dx$$

Cette fonction est symétrique par rapport à  $x = 0$ .

D'où : 
$$B(\bar{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} F(x) \cos 2\pi \bar{\nu} x \, dx$$

L'intégration sur toutes les valeurs de  $x$  conduit au spectre de fréquences,  $B(\bar{\nu})$ .

## 2. APODISATION

En pratique, le déplacement du miroir mobile est limité à un intervalle fini  $[-L, +L]$ . Cela revient à multiplier  $F(x)$  par une fonction rectangulaire  $\delta(x)$  telle que :

$$\delta(x) = 1 \text{ pour } -L < x < +L$$

$$\delta(x) = 0 \text{ pour } x < -L \text{ et } x > +L$$

La fonction mesurable est en fait :

$$B_1(\bar{\nu}) = 2 \int_0^L F(x) \delta(x) \cos 2\pi \bar{\nu} x \, dx$$

Cette troncature a pour inconvénient de faire apparaître des maxima secondaires de part et d'autre du pic effectivement observé. Ce problème est pratiquement supprimé si on multiplie l'intégrand par une fonction d'apodisation  $A(x)$ . L'expression analytique la plus simple est la fonction triangulaire :

$$A(x) = 1 - \left| \frac{x}{L} \right|$$

En définitive, la fonction spectre s'écrit :

$$B_2(\bar{\nu}) = 2 \int_0^L F(x) A(x) \cos 2\pi \bar{\nu} x \, dx$$

L'apodisation entraîne une perte de résolution spectrale. Elle passe de  $\frac{1}{2L}$  pour la fonction rectangulaire à  $\frac{1}{L}$  pour la fonction triangulaire.

## 3. APPAREILLAGE ET CONDITIONS D'UTILISATION

L'appareil utilisé est un spectromètre IFS113V "BRUKER" auquel est associé un ordinateur de 48 Ko de 24 bits permettant de piloter les différents organes de l'appareil, d'exécuter le traitement des données et de gérer les fichiers. Un disque fixe de 64 Mo, un disque mobile de 13 Mo et un système de disque souple permettent la mémorisation permanente des données.

L'entrée des informations est exécutée sur un pupitre et la sortie des données est enregistrée sur un oscilloscope ou une table traçante.

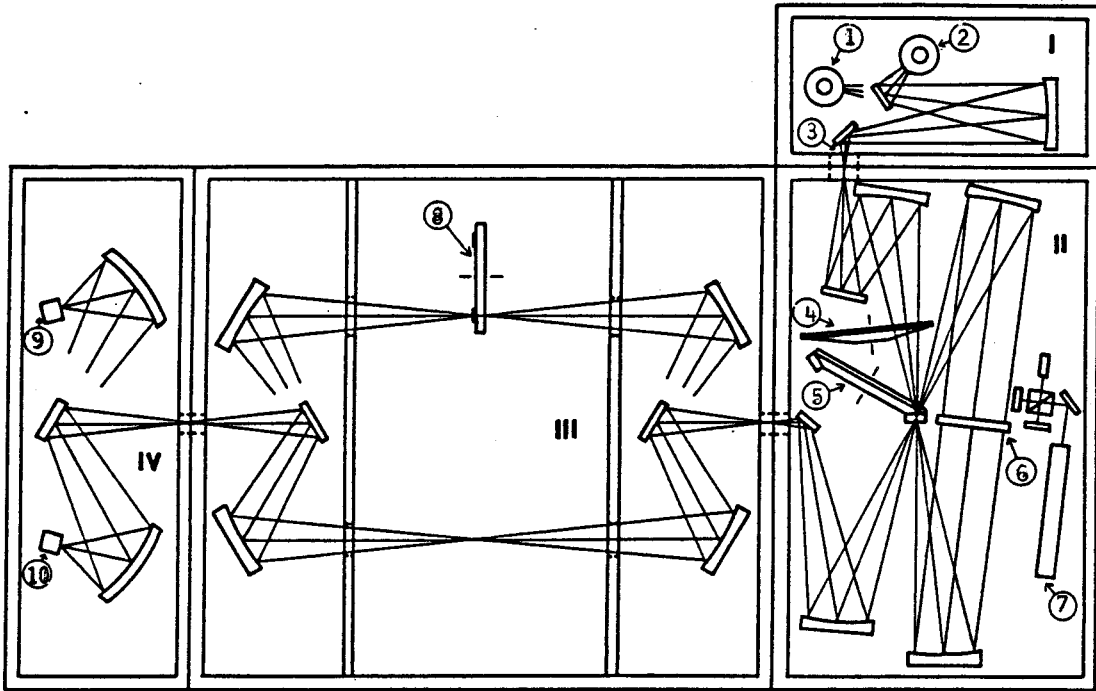
Le spectromètre proprement dit est constitué de quatre compartiments :

- le compartiment source I dont l'une est un Global constitué d'un bâtonnet en carbure de silicium de diamètre 6 mm porté à une température de 1200°C émettant dans l'infrarouge entre 1 et 40  $\mu\text{m}$  et l'autre une lampe à vapeur de mercure pour l'infrarouge lointain entre 15 et 1000  $\mu\text{m}$ .

- le compartiment interféromètre II comprenant une tourelle de lames séparatrices (Ge-KBr pour l'infrarouge moyen) et un miroir mobile entre deux miroirs fixes. Ce montage permet, par rapport à l'interféromètre classique de Michelson, un déplacement du miroir deux fois plus faible pour une même résolution (montage Happ-Genzel).

- les compartiments échantillon III dont l'un peut recevoir un passeur automatique d'échantillons pastillés et l'autre différents accessoires optiques.

- le compartiment détecteurs IV dont l'un est couplé au global (détecteur mercure-cadmium-tellure à fenêtre KRS-5 fonctionnant à la température de l'azote liquide) ; l'autre, couplé à la source à vapeur de mercure, est un détecteur DTGS (diméthyltriglycinesulfate) à fenêtre de polyéthylène fonctionnant à température ambiante.



- 1 Source à vapeur de mercure
- 2 Source GLOBAR
- 3 Diaphragme
- 4 Filtre
- 5 Séparatrice
- 6 Miroir mobile
- 7 Laser Hélium-Néon
- 8 Passeur automatique d'échantillons
- 9 Détecteur IR moyen
- 10 Détecteur IR lointain

SPECTROMETRE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

IFS 113 V "BRUKER"

# SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE

Ce système d'analyse est fondé sur la détection simultanée de toutes les longueurs d'onde diffusées par un milieu moléculaire, excité par une source de forte puissance (laser). Le rayonnement diffusé est collecté par une optique de transfert et focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre. Le faisceau est ensuite dispersé par un réseau holographique plan et envoyé sur une fente intermédiaire ayant pour rôle de supprimer la raie intense de diffusion Rayleigh. Un second réseau et un jeu de miroirs dirigent le faisceau vers la fente de sortie de l'appareil. Une paire de réseaux de même nature que les précédents discriminent définitivement chaque longueur d'onde diffusée et une lentille de focalisation dirige l'ensemble sur le détecteur. Celui-ci est constitué d'un assemblage de barettes de photodiode dont chacune donne une information sur l'intensité de la fréquence qu'elle reçoit. Un tube intensificateur suivi d'une amplification électronique permet l'enregistrement des données qui sont ensuite digitalisées pour être traitées informatiquement.

## APPAREILLAGE

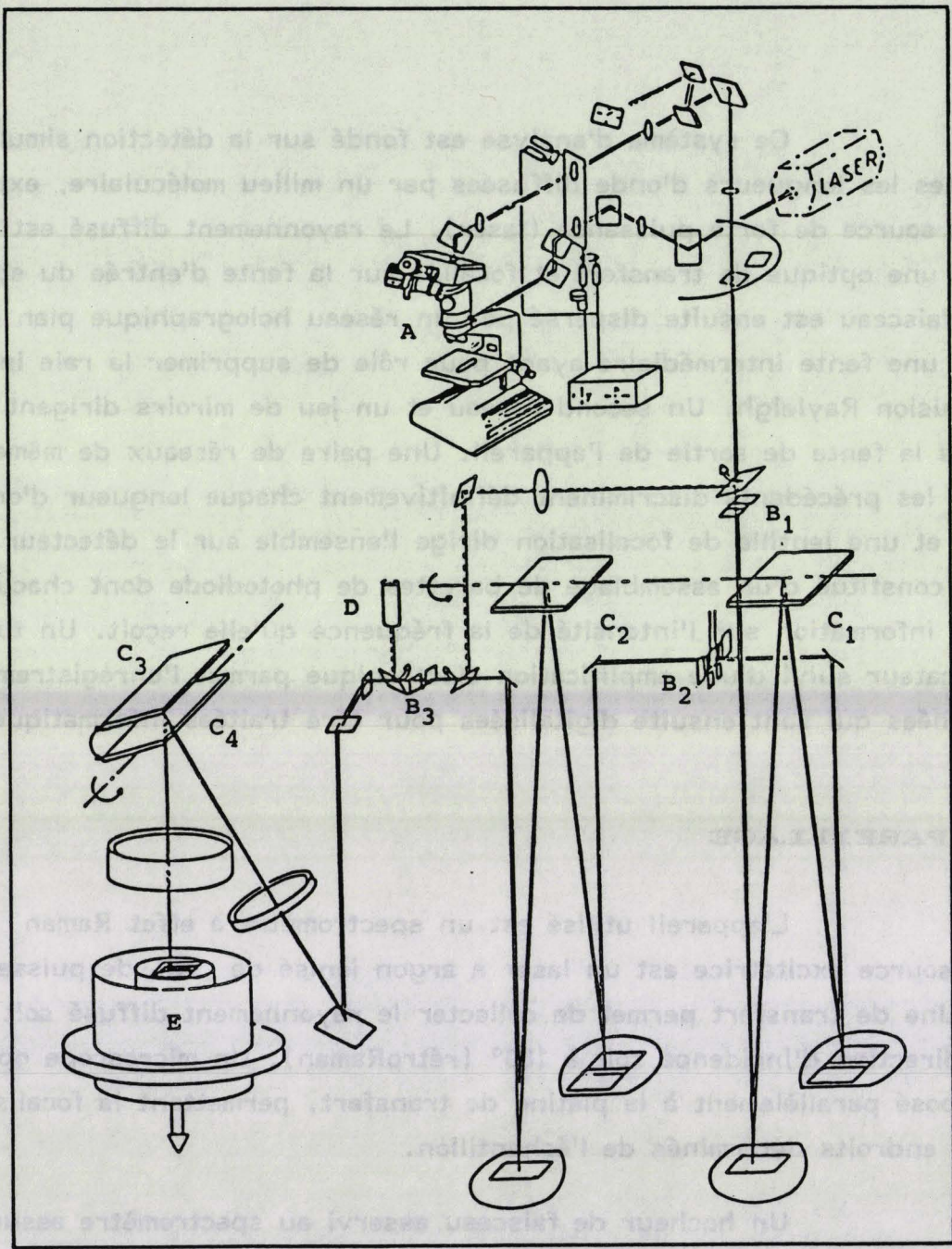
L'appareil utilisé est un spectromètre à effet Raman MICROMARS. La source excitatrice est un laser à argon ionisé de 1W de puissance. Une platine de transfert permet de collecter le rayonnement diffusé soit à 90° de la direction d'incidence soit à 180° (rétroRaman). Un microscope optique est disposé parallèlement à la platine de transfert, permettant la focalisation à des endroits déterminés de l'échantillon.

Un hacheur de faisceau asservi au spectromètre assure des temps d'exposition contrôlés sous le laser et minimise ainsi la destruction photochimique de l'échantillon pour les composés instables.

Le détecteur multicanal est constitué de 512 barettes de photodiodes juxtaposées. Une détection monocanale à photomultiplicateur refroidi à - 30°C est prévue dans l'appareil pour les études en Raman conventionnel.

Un microordinateur IBM-PC permet la visualisation en temps réel des spectres ; ceux-ci peuvent être accumulés pour en accroître le rapport signal-sur-bruit.

SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE



BU  
LILLE

- A            Microscope optique
- B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>B<sub>3</sub>    Fentes spectrales
- C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>C<sub>4</sub> Réseaux holographiques
- D            Photomultiplicateur
- E            Détecteur

SPECTROMETRE MULTICANAL A EFFET RAMAN

# SOMMAIRE

## REMERCIEMENTS

## INTRODUCTION

1

## CHAPITRE I - STRUCTURES ET PROPRIETES DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES

1. DESCRIPTION GENERALE	3
2. ZEOLITHE DE TYPE A	4
3. ZEOLITHE DE TYPE MORDENITE	6
4. ZEOLITHE DE TYPE ZSM-5	7
5. ZEOLITHES DE TYPES X et Y	8

## CHAPITRE II - METHODOLOGIE DE L'ADSORPTION MOLECULAIRE DANS LES ZEOLITHES

1. METHODES D'ETUDES SPECTROSCOPIQUES "IN SITU"	14
2. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION	15
2.1. Attribution des modes normaux de vibration dans les zéolithes	15
2.2. Activation des échantillons étudiés par transmission	16
2.3. Etude "in situ" par réflexion diffuse infrarouge associée à la spectrométrie par transformée de Fourier (DRIFTS)	17
2.3.1. Cellule d'analyse utilisée en réflexion diffuse infrarouge	18
2.3.2. Déshydratation thermique de la zéolithe de type faujasite	19
2.3.2.1. Conditions expérimentales d'études	20
2.3.2.2. Conditions d'acquisition des spectres	20
2.3.2.3. Discussion	21
2.4. Diffusion Raman	25
2.4.1. Spectre de fluorescence	26
2.4.2. Inhibition de la fluorescence	28
2.4.3. Spectres de diffusion Raman	29
3. ADSORPTION MOLECULAIRE	32
3.1. Montages expérimentaux pour la spectrométrie DRIFT	33



3.1.1. Dispositif de transfert à partir de composés aisément sublimables	33
3.1.2. Dispositif de transfert à partir de composés difficilement sublimables	34
3.1.3. Conditionnement des échantillons pour la spectrométrie Raman	34

### CHAPITRE III - ADSORPTION ET THERMOLYSE DU MOLYBDENE HEXACARBONYLE

1. SPECTROSCOPIE DE LA MOLECULE $\text{Mo}(\text{CO})_6$	37
1.1. Propriétés physiques et cristallines	37
1.2. Modes normaux de vibration	37
1.2.1. Vibrations d'élongation	38
1.2.2. Attribution des fréquences observées	39
1.2.3. Energie vibrationnelle anharmonique de la molécule	39
1.3. Activités des modes harmoniques et de combinaison	41
1.4. Effet de substitution isotopique	43
1.4.1. Abondance naturelle des dérivés de substitution de $\text{Mo}(\text{CO})_6$	43
1.4.2. Diagrammes de corrélation	47
1.5. Spectre infrarouge dans le domaine des vibrations d'élongation des liaisons C-O	48
1.5.1. Structure rotationnelle en phase gazeuse	48
1.5.2. Population des niveaux vibrationnels	49
2. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ADSORBE	51
2.1. Travaux réalisés sur le système $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{NaY}$	51
2.2. Etude de l'adsorption de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sur $\text{Na}_{55}\text{Y}$ par DRIFTS	51
2.3. Etude de l'adsorption de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sur $\text{Na}_{55}\text{Y}$ par spectroscopie Raman	59
2.4. Effet du champ électrique intracavité sur $\text{Mo}(\text{CO})_6$	60
2.5. Thermolyse du système $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Na}_{55}\text{Y}$	64
2.5.1. Spectroscopie DRIFT	65
2.5.2. Diffusion Raman	65

### CHAPITRE IV - ADSORPTION ET THERMOLYSE DU FER PENTACARBONYLE

1. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE LA MOLECULE $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ISOLEE	73
1.1. Structure moléculaire	73

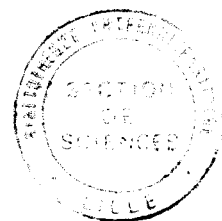
1.2. Propriétés physiques et cristallines	73
1.3. Modes normaux de vibration de $\text{Fe}(\text{CO})_5$	74
1.4. Modes harmoniques et de combinaisons	75
1.5. Structure rovibrationnelle en phase gazeuse	75
1.6. Effet de substitution isotopique	77
2. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ADSORBE	81
2.1. Travaux réalisés sur le système $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Na}_{55}\text{Y}$	81
2.2. Etude de l'adsorption de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sur $\text{Na}_{55}\text{Y}$ par DRIFTS	81
2.3. Etude de l'adsorption de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sur $\text{Na}_{55}\text{Y}$ par diffusion Raman	88
2.4. Thermolyse du système $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Na}_{55}\text{Y}$	88
2.4.1. Spectroscopie DRIFT	90
2.4.2. Diffusion Raman	90

## CHAPITRE V - ADSORPTION ET THERMOLYSE DU DIMANGANESE DECARBONYLE

1. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE LA MOLECULE $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ISOLEE	92
1.1. Structure moléculaire	92
1.2. Propriétés physiques et cristallines	92
1.3. Modes normaux de vibration de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	92
1.4. Modes harmoniques et de combinaisons	95
1.5. Structure rovibrationnelle en phase gazeuse	95
1.6. Effet de substitution isotopique	96
2. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ADSORBE	98
2.1. Etude de l'adsorption de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ sur $\text{Na}_{55}\text{Y}$ par DRIFTS	98
2.2. Etude de l'adsorption de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ sur $\text{Na}_{55}\text{Y}$ par spectroscopie Raman	101
2.3. Thermolyse du système $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{Na}_{55}\text{Y}$	104

## CHAPITRE VI - ADSORPTION ET THERMOLYSE DU DICOBALT OCTACARBONYLE

1. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE LA MOLECULE $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ISOLEE	106
1.1. Structure moléculaire	106
1.2. Propriétés physiques et cristallines	107



1.3. Modes normaux de vibration	107
1.4. Spectre infrarouge en phase gazeuse	108
1.5. Effet de substitution isotopique	110
2. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ADSORBE	112
2.1. Travaux réalisés sur le système $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{NaY}$	112
2.2. Etude de l'adsorption de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sur $\text{Na}_{55}\text{Y}$ par DRIFTS	113
2.3. Etude de l'adsorption de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sur $\text{Na}_{55}\text{Y}$ par spectroscopie Raman	120
2.4. Thermolyse du système $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Na}_{55}\text{Y}$	120

## CHAPITRE VII - SPECTROSCOPIE PAR REFLEXION DIFFUSE

1. RAPPEL SUR LA SPECTROMETRIE PAR TRANSMISSION	124
1.1. Méthodes d'échantillonnage	124
1.2. Loi d'absorption - Limites de la méthode	124
2. METHODES D'ANALYSE PAR REFLEXION	125
2.1. Réflexion spéculaire	125
2.2. Réflexion diffuse	127
3. FONDEMENTS DE LA THEORIE DE LA REFLEXION DIFFUSE	127
4. ASPECT QUANTITATIF	131
4.1. Relation avec la concentration de l'espèce absorbante	131
4.2. Choix du domaine d'analyse	132
5. INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES	133
6. INSTRUMENTATION EN REFLEXION DIFFUSE INFRAROUGE	134

CONCLUSION 137

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

BIBLIOGRAPHIE SPECIALISEE

ANNEXES

. SPECTROMETRIE INFRAROUGE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER

. SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE

SOMMAIRE

## RESUME

Une étude de faisabilité de techniques de spectroscopie vibrationnelle les plus adaptées aux échantillons pulvérulents dans des conditions "in situ" a été appliquée à l'analyse de la dynamique d'adsorption par voie gazeuse de métaux carbonyles tels que  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  et  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dans des zéolithes de type faujasite. En particulier, la réflexion diffuse infrarouge associée à la spectrométrie par transformée de Fourier (DRIFTS) et la spectrométrie Raman multicanale ont permis d'analyser les espèces présentes dans le réseau zéolithique et celles qui sont issues de la décomposition thermique des métaux carbonyles au sein des supercavités de la zéolithe NaY.

La spectrométrie DRIFT apporte une détectivité accrue par rapport aux techniques infrarouges par transmission; elle se trouve particulièrement adaptée bien à l'étude des interactions solide-gaz dans des conditions de pression et de température contrôlées.

L'inhibition de la fluorescence parasite des supports par oxydation à haute température a permis d'obtenir les premiers spectres Raman de métaux carbonyles adsorbés sur zéolithe.

La diffusion Raman est un outil efficace pour apporter des informations structurales sur les composés polymétalliques adsorbés, notamment par les modes d'élongation métal-métal.

## MOTS CLEF

Zéolithe , métaux carbonyles , réflexion diffuse , absorption infrarouge , diffusion Raman