

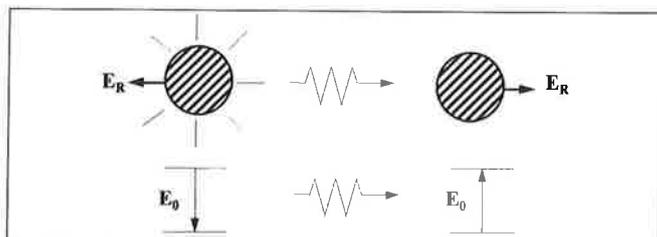
Spectroscopie Mössbauer

Application à la catalyse hétérogène

La spectroscopie Mössbauer de par sa haute spécificité et la richesse en informations qu'elle procure est très utile pour caractériser des catalyseurs. Si elle présente le désavantage de n'être applicable facilement qu'à peu de métaux (Fe, Sn), elle présente en revanche l'avantage important d'être utilisable *in situ*.

Principe

L'effet Mössbauer consiste en l'absorption résonnante de rayons γ émis lors d'une transition nucléaire d'un élément appelé source, par des noyaux d'atomes d'un solide. L'énergie apportée par un photon à un noyau du même isotope que celui de la source, porte ce noyau de l'état fondamental à un état excité. Les photons γ émis lors d'une transition nucléaire présentent une définition en énergie remarquable. Par exemple, la largeur relative de la distribution énergétique des photons pour la transition de 14,4 keV du ^{57}Fe est de l'ordre de 10^{-12} eV.



Pour des atomes libres ou faiblement liés, l'énergie de recul (E_R) associée à l'absorption d'un photon est supérieure à cette largeur et la résonance n'est pas observée. Cette spectroscopie n'est donc applicable qu'aux solides.

Obtention des spectres

Les déplacements des niveaux nucléaires sont de l'ordre de grandeur de la largeur de la transition. Le problème de discriminer des photons de plusieurs keV avec une précision de 10^{-12} eV ne pouvant être résolu techniquement, il est contourné en modulant par effet Doppler l'énergie (E_0) des photons émis en appliquant une vitesse variable à la source :

$$E_{\text{émission}} = E_{\text{transition}} \left(1 \pm \frac{v}{c}\right)$$

Au moyen d'un vibreur, on anime la source d'un mouvement avec une accélération constante et donc une vitesse variable (quelques mm/s) puis on fait un comptage des impulsions pour chaque vitesse. L'obtention de spectres est aussi liée à l'existence de sources émettant les photons γ désirés, c'est-à-dire dont le schéma de désintégration comprend le passage de l'état excité à l'état fondamental de l'élément étudié.

Sources pour les principaux éléments étudiés en catalyse

Isotope étudié	^{57}Fe	^{119}Sn	^{121}Sb	^{99}Ru	^{193}Ir	^{195}Pt
Isotope source	^{57}Co	$^{119\text{m}}\text{Sn}$	$^{121\text{m}}\text{Sn}$	^{99}Rh	^{193}Os	^{195}Au
Energie (keV)	14,4	23,9	37,2	90,0	73,0	98,8

Dans un solide, la seule cause importante de perturbation à l'absorption résonnante des photons γ est l'excitation de phonons. Il existe une probabilité finie f (facteur de Lamb-Mössbauer) pour que la transition se fasse sans excitation de phonons.

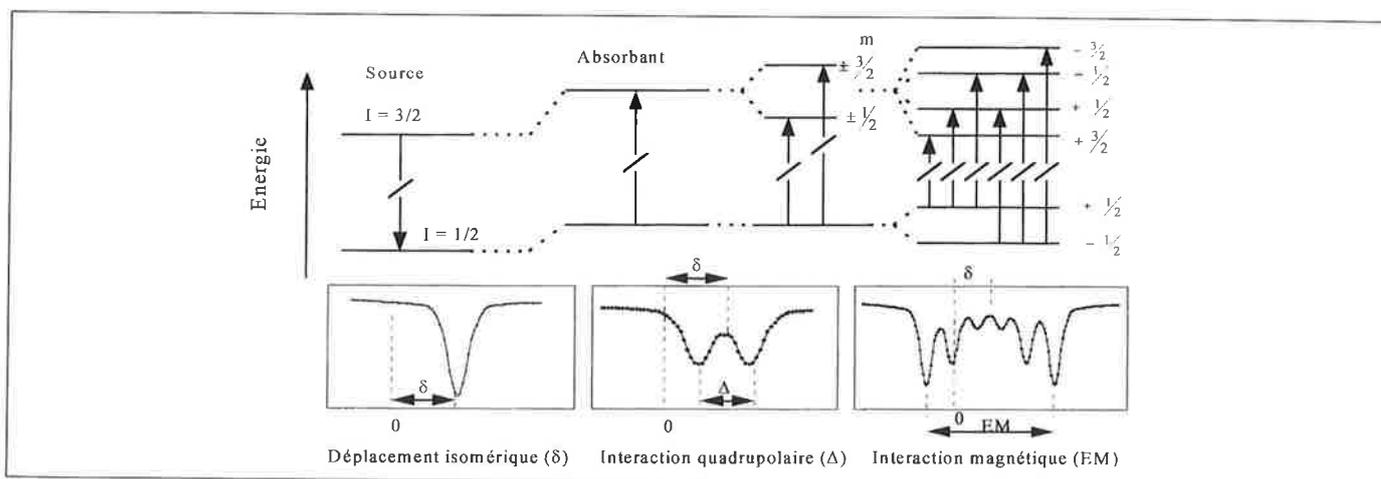


Figure 1 - Action des interactions hyperfines sur les niveaux nucléaires dans le cas d'une transition entre des états de spins 3/2 et 1/2 et leur effet sur les spectres (cas du ^{57}Fe). EM est proportionnel au champ magnétique hyperfin.

Cette probabilité, qui détermine si la technique est applicable, est fonction de paramètres comme la masse du noyau, la température de Debye du solide, l'énergie de la transition et surtout la température. Ainsi si à basse température (4,2 K) la technique s'applique à une cinquantaine d'éléments, à température ambiante ou en conditions de catalyse, seuls Fe, Sn, Eu, Sm, Dy et Ta sont étudiables. A ces éléments on peut ajouter Co s'il est utilisé comme source. Le catalyseur étudié est alors préparé avec l'élément radioactif ^{57}Co .

Paramètres mesurés

On distingue 3 paramètres caractérisant les interactions électromagnétiques entre les distributions de charges nucléaires et électroniques (figure 1).

Le déplacement isomérique (δ)

Il correspond à un décalage entre les raies d'absorption et d'émission dont les niveaux fondamentaux et excités sont déplacés du fait d'une interaction électrique entre la charge du noyau et les charges électroniques environnantes. Il dépend de la densité électronique au noyau qui est liée principalement à celles des couches s, modifiées indirectement par les variations de population des autres couches par effet d'écran. La valeur du déplacement isomérique caractérise l'état d'oxydation de l'atome résonnant.

L'effet quadrupolaire (Δ)

Les électrons au site du noyau créent un gradient de champ électrique qui lève la dégénérescence de chaque niveau de spin I ($I \geq 1$), les $2I+1$ niveaux apparaissant étant caractérisés par les $2I+1$ valeurs du nombre quantique magnétique m . Dans le cas du fer de niveau excité de spin $3/2$ et de niveau fondamental de spin $1/2$, on obtient 2 transitions permises ($m = \pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ et $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$) et donc 2 raies (1 doublet) dont la différence de position est appelée séparation quadrupolaire. L'effet quadrupolaire, influencé par ce qui modifie le gradient de champ électrique au noyau, permet de caractériser des défauts ponctuels et des déformations (orientations préférentielles).

L'effet d'interaction magnétique (EM)

La troisième interaction hyperfine accessible est l'interaction dipolaire magnétique résultant de l'interaction entre le moment magnétique nucléaire m du noyau et un champ magnétique interne (ou externe) au solide. Ce dernier lève la dégénérescence des niveaux de spin I dégénéré ($2I+1$) fois. Dans le cas du fer on aura six transitions permises qui donneront chacune une raie sur le spectre (un sextet). La mesure du champ magnétique au site nucléaire renseigne sur la délocalisation des spins et leur arrangement spatial. Elle permet une caractérisation approfondie du solide.

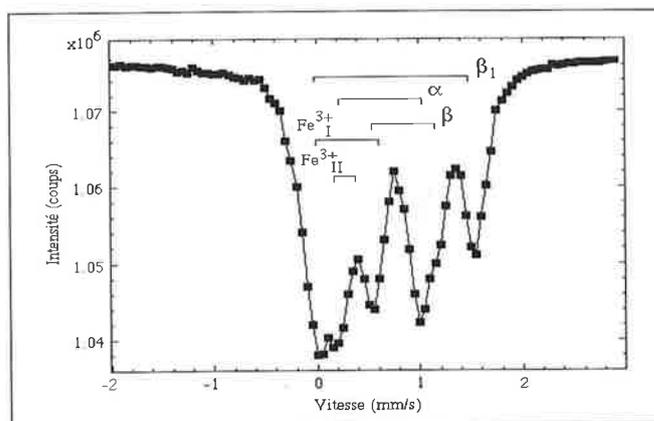
Application à l'étude des catalyseurs

La spectroscopie Mössbauer a montré son efficacité pour caractériser des catalyseurs à base de métaux, d'oxydes, de sulfures ou de composés organométalliques. Ses principales applications pour l'étude des catalyseurs sont :

- l'identification et la quantification relative de phases,
- la détermination des degrés d'oxydation des éléments étudiés,
- l'obtention d'informations structurales,
- la détermination de taille de particules.

Caractérisation *in situ* de catalyseurs à base de molybdates

Un des avantages de la technique pour l'étude des catalyseurs est qu'elle peut être utilisée *in situ*. Le spectre d'un catalyseur multiphasique (FeCoBiMoO) pour l'oxydation du propène en acroléine est présenté ci-dessous.



Le spectre, enregistré à 415 K sous un flux de $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ s'ajuste avec 5 doublets caractéristiques d'ions Fe^{2+} dans $\beta(\text{Co,Fe})\text{MoO}_4$ (β_1 et β_2), d'ions Fe^{2+} dans $\alpha(\text{Co,Fe})\text{MoO}_4$ (α), d'ions Fe^{3+} dans $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Fe^{3+}_I) et d'ions Fe^{3+} en solution solide dans $(\text{Co,Fe})\text{MoO}_4$ (Fe^{3+}_{II}). Toutes les phases contenant du fer ont ainsi été identifiées et quantifiées. Il a été montré que la phase $\alpha(\text{Co,Fe})\text{MoO}_4$ était stabilisée dans le mélange ($\alpha/(\alpha+\beta) = 0,29$) et que, par comparaison avec une étude de catalyseurs sans bismuth, la présence de la phase $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ évitait la réduction du fer dans la solution solide ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+} = 0,17$). A partir d'un seul spectre, il est ainsi possible de déterminer :

- la nature des phases formées contenant du fer,
- le degré d'oxydation du fer dans ces phases,
- la proportion relative de ces phases formées,

L'obtention des mêmes résultats aurait nécessité l'utilisation de plusieurs techniques (XPS, EXAFS, STEM EDX etc.) et n'aurait dans la plupart des cas pas pu être faite dans les conditions de catalyse.

Cette fiche a été préparée avec le concours de **J.M.M. Millet**

Pour en savoir plus :

Imelik B., Védrine J., *Les techniques physiques d'études des catalyseurs*, Ed. Technip, Paris, 1988.

Janot C., *L'effet Mössbauer et ses applications*. Collection de monographies de physique, Masson, 1972.

