



**HAL**  
open science

**Étude de la réactivité du dimère hétéronucléaire PdTi  
avec le monoxyde de carbone et du titane atomique avec  
CO et H<sub>2</sub>O en matrice d'argon et par spectroscopie  
vibrationnelle FTIR**

Mohamad Ibrahim

► **To cite this version:**

Mohamad Ibrahim. Étude de la réactivité du dimère hétéronucléaire PdTi avec le monoxyde de carbone et du titane atomique avec CO et H<sub>2</sub>O en matrice d'argon et par spectroscopie vibrationnelle FTIR. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS643 . tel-03349186

**HAL Id: tel-03349186**

**<https://theses.hal.science/tel-03349186>**

Submitted on 20 Sep 2021

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

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

THÈSE DE DOCTORAT DE  
SORBONNE UNIVERSITÉ - CAMPUS PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

**Chimie-Physique**

École doctorale chimie physique et chimie analytique de Paris centre

ED 388 Présentée par

**Mohamad Ibrahim**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ**

Sujet de thèse:

**"Étude de la réactivité du dimère hétéronucléaire PdTi avec le monoxyde de carbone et du titane atomique avec CO et H<sub>2</sub>O en matrice d'argon et par spectroscopie vibrationnelle FTIR "**.

Soutenance le 20 septembre 2019 devant le jury composé de:

M. Alexis MARKOVITS	Président de Jury
M. Stéphane COUSSAN	Rapporteur
M <sup>me</sup> . Joëlle MASCETTI	Rapporteur
M. Lahouari KRIM	Examineur
M <sup>me</sup> . Claire PIRIM	Examineur
M. Benoît TREMBLAY	Directeur de thèse



## Dédicace

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك و لا يطيب النهار إلا بطاعتك ...  
بعد حمد الله على توفيقه و تسديده...

لا بد لنا و نحن نخطو خطواتنا الأخيرة من الحياة الجامعية من وقفة نعود إلى أعوام قضيناها :

بدءاً " بأمي ينبوع الصبر و التفاؤل و الأمل ، التي كانت و ما زالت زادي و أماني و ملاكي  
الحارس رغم بعد المسافات ، لقد كنت أنيسني في كل خطوة

إلى من احمل اسمك بكل فخر ، إلى من تعب لأجلنا ليقدّم لنا السعادة و يمهد لي هذه الطريق إلى  
سندي و قوتي أخص بهذا أبي

إلى أخوتي و أحبائي الذين كانوا عضدي و قوتي.

إلى أختي الصغيرة التي كانت نعم الصديقة و الأييسة .

بعد أهلي أتوجه إلى توأم روحي و رفيقة دربي، صديقتي و حبيبتي ، إلى من رافقتني  
منذ سنوات الجامعة الأولى و سرت معها درب الغربة خطوة بخطوة. إلى نبض قلبي و قلبي ربي

أخيراً أتوجه بالشكر و الامتنان و الحب إلى الذين حملوا أقدس رسالة في الحياة ، إلى الذين  
مهدوا لنا طريق العلم و الحياة ، أقصد هنا شهداء بلادي لكم مني الف تحية.

أحبكم جميعاً"



## **Remerciements**

En premier lieu, je voudrais remercier ma famille, spécialement ma mère et mon père pour avoir été un soutien indéfectible durant toutes ces années de thèse en ayant un grand souci pour mon bien-être et pour m'avoir toujours encouragé malgré les distances. Un grand merci pour ma belle Roba qui m'a soutenu tout le long de ma thèse. Merci d'être là à côté de moi, pour ta patience et pour ton écoute, merci pour ton sourire qui est rempli de bonheur.

Ensuite, je voudrais remercier vivement mon directeur de thèse Monsieur Benoît TREMBLAY qui m'a amplement guidé et soutenu tout au long de ces trois années. Pour la confiance qu'il m'a accordée, pour sa disponibilité dans les discussions et pour son enthousiasme communicatif, je le remercie chaleureusement. Je remercie Madame Pascale Soulard pour sa participation précieuse dans ce travail de recherche, pour sa coopération, sa gentillesse et pour les échanges aussi bien personnels que scientifiques.

Je remercie Monsieur Esmail ALIKHANI pour sa collaboration constructive, sa disponibilité pour toutes les discussions scientifiques ainsi que pour les conseils les plus amicaux qu'il a su me donner.

Je remercie tous les membres de mon jury pour avoir accepté de juger mon travail, particulièrement Dr. Stéphane Coussan et Dr. Joëlle MASCETTI pour avoir accepté d'être les rapporteurs.

Ce travail a été effectué dans le groupe CIRS au laboratoire Monaris de Sorbonne Université (Pierre et Marie Curie) dont je remercie le Directeur le professeur Christophe Petit et le chef d'équipe le professeur Lahouari KRIM pour m'avoir accueilli au sein de cette équipe et de ce laboratoire exemplaire.

Je remercie également toute l'équipe de MONARIS pour leur gentillesse et leur présence, ce fut un plaisir de travailler parmi vous.



## Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 Rappels Spectroscopiques et Approche Expérimentale</b>	<b>7</b>
1.1 Introduction	7
1.2. Les molécules diatomiques	8
1.3. Les vibrations des molécules polyatomiques	12
1.4. Les modes de vibrations	13
1.4.1. Les élongations	14
1.4.2. Les déformations dans et hors du plan	14
1.5. Les harmoniques et les combinaisons	15
1.6. Apport de la théorie	16
1.7. Approche expérimentale	18
1.7.1. La technique d'isolation en matrice	18
1.7.1.1. Propriétés physiques des matrices de gaz rare	19
1.7.1.2. Effets des matrices	20
1.7.2. Dispositif expérimental	21
1.7.2.1. Cryogénérateur à tube pulsé:	22
1.7.2.2. Système d'injection des gaz	22
1.7.2.3. Four de vaporisation des métaux	23
1.7.2.4. Dispositifs d'irradiation	24
1.7.2.5. Spectromètre à transformée de Fourier	25
1.7.3. Synthèse des échantillons et acquisition des spectres	27
1.7.4. Etapes expérimentales et outils de caractérisation des espèces	30
1.7.4.1. Effets de concentration	30
1.7.4.2. Effet de substitution isotopique	30
1.7.4.3. Effet de recuit	31
1.7.4.4. Effet de photochimie	32
<b>Chapitre 2 Réaction hétérodimère Pd+Ti+CO</b>	<b>35</b>
2.1. Pourquoi Ar et non pas Ne ?	38
2.2. Protocole expérimental	39
2.3. Etude expérimentale	40
2.3.1. Etude préliminaire	40
2.3.2. Effet de la photochimie	44
2.3.3. Etude Théorique	45
2.4. Etude de la réaction Pd + Ti + CO	46
2.4.1. Effet de concentration de CO et de recuit	48
2.4.2. Effet de concentration des métaux	50
2.4.3. La substitution isotopique	52

2.4.4. Effet de la photochimie	55
2.4.5. Spectre dans l'infrarouge lointain	59
2.5. Etude Théorique	60
2.5.1. Complexes obtenus par la réaction PdTi +CO	60
2.5.2. Complexes PdTi(CO) <sub>2</sub> et PdTi(CO) <sub>3</sub>	62
2.5.3. Nature de la liaison chimique	63
2.6. Analyse vibrationnelle	68
2.7. Conclusion	74
Bibliographie	76
<b>Chapitre 3 . Réaction Ti+CO+H<sub>2</sub>O</b>	<b>81</b>
Introduction	81
3.2. Protocole expérimental	84
3.3. Résultats expérimentaux	85
3.3.1. Ti+H <sub>2</sub> O	85
3.3.1.1. Effet de concentration	89
3.3.1.2. Effet de photochimie et de recuit	93
3.3.2. Pd+H <sub>2</sub> O	97
3.3.3. Pd+Ti+H <sub>2</sub> O	101
3.3.4. Ti/CO/H <sub>2</sub> O/Ar	104
3.3.4.1. Effet de concentration de Ti	108
3.3.4.2. Effet de concentration de CO et de l'eau	110
3.3.4.3. Effet de recuit et des irradiations	116
3.3.4.4. Effet des substitutions isotopiques	118
3.3.4.5. Conclusion	121
3.3.4.6. Partie Théorique	122
3.3.4.7. Analyse Vibrationnelle	127
3.3.4.8. Conclusion	130
<b>Conclusions générales et perspectives</b>	<b>135</b>
Annexes	139

## Résumé français

Le sujet de cette thèse est l'étude de la réactivité de métaux de transition avec les ligands CO et H<sub>2</sub>O en utilisant la technique d'isolation en matrices d'argon à 12 K et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Nous avons étudié la réaction du dimère hétéronucléaire PdTi avec le CO et nous avons pu identifier les molécules PdTi-CO, TiPd-CO, PdTi(CO)<sub>2</sub> et PdTi(CO)<sub>3</sub>. L'irradiation dans le visible permet de convertir la molécule PdTi-CO avec un CO lié au Ti à la molécule TiPd-CO avec un CO lié au Pd.

Dans la deuxième partie de cette thèse nous avons étudié la réaction du titane atomique avec deux ligands différents, le CO et H<sub>2</sub>O. Cette réaction est spontanée et nous avons ainsi caractérisé les molécules HTiOH-CO et HTiOH-(CO)<sub>2</sub>, essentiellement à l'aide des molécules isotopiques du CO et de H<sub>2</sub>O.

Des calculs ont été effectués avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La comparaison entre les données théoriques et expérimentales nous a permis de déterminer les paramètres géométriques et électroniques des espèces étudiées.

**Mots clés :** Isolation matricielle, Palladium, Titane, Eau, Monoxide de carbone, réactivité, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.



## Abstract

The purpose of this thesis is the study of transition metal atoms reactivity with the CO and H<sub>2</sub>O ligands using argon matrix isolation at 12 K and the Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

We have studied the reaction between the heteronuclear PdTi dimer with CO and we have identified the PdTi-CO, TiPd-CO, PdTi(CO)<sub>2</sub>, and PdTi(CO)<sub>3</sub> molecules. Irradiation in the visible leads to the conversion from PdTi-CO with a Ti-CO bond to TiPd-CO with a Pd-CO bond.

In the second part of this thesis, we have studied the reaction between the atomic titanium and the CO and H<sub>2</sub>O ligands. This is a spontaneous reaction and we have characterized the HTiOH-CO and HTiOH-(CO)<sub>2</sub> molecules essentially with the help of the isotopic CO and H<sub>2</sub>O molecules.

Calculations have been made with the density functional theory (DFT). The comparison between theoretical and experimental data allowed us to determine the geometric and electronic parameters of the studied species.

**Key words:** Matrix isolation, Palladium, Titanium, Water, Carbon Monoxide, Reactivity, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR).



### Introduction générale

Grâce à leurs propriétés physiques particulières, les métaux de transition sont fréquemment utilisés dans le domaine de l'industrie comme les ferrites en informatique et les grenats dopés pour l'émission laser. Ils peuvent aussi servir comme un centre actif pour des systèmes biologiques et dans le domaine de la catalyse<sup>1</sup>. Les nombreuses applications des éléments de transition et de leurs dérivés en font ainsi des matériaux d'une importance économique essentielle et cela explique qu'ils ont été l'objet de nombreuses recherches.

Depuis les années 1970, un nouveau domaine de la recherche sur la chimie des métaux de transition est apparu, connu sous le nom « la chimie des agrégats des métaux de transition ». Ce domaine étudie d'un point de vue théorique et expérimental la réactivité des métaux de transition<sup>2</sup>.

Dans le domaine de la chimie des agrégats des métaux de transition, les chimistes s'intéressent à la détermination de propriétés générales comme la structure, la longueur des liaisons et la stabilité thermodynamique. Mais comprendre les différents mécanismes de formation et la fonction exacte des centres métalliques, à toutes les échelles, impose de pouvoir observer les complexes intermédiaires et de pouvoir étudier leurs structures et leur réactivité. Ces petits agrégats sont très difficiles à observer en phase gazeuse, à l'équilibre thermodynamique, à cause de leur forte réactivité ou instabilité. Les expériences doivent être réalisées en milieu hors d'équilibre tels que des jets moléculaires, des décharges électriques ou des plasmas<sup>3</sup>. Ces méthodes couplées à des techniques spectroscopiques adéquates ont permis de contribuer à l'amélioration des connaissances sur ces systèmes. Des études par spectroscopie de masse<sup>4</sup> ou encore par spectroscopie de photoelectrons<sup>5</sup> sont également venues apporter des informations importantes sur ces complexes. Pour la plupart des cas, les synthèses en phase gazeuse sont encore trop délicates et l'élaboration d'autres techniques en phase condensée qui permettrait l'observation prolongée des agrégats moléculaires est nécessaire.

## Introduction

---

Un moyen de contourner les difficultés déjà énumérées est la technique d'isolation matricielle. Elle a été proposée indépendamment en 1954 par Norman et Porter<sup>6</sup> ainsi que par Whittle et al.<sup>7</sup>, puis développée par le groupe de Pimentel<sup>8,9,10</sup>. Globalement, l'un des avantages les plus importants de la technique d'isolation en matrice est qu'elle permet d'isoler des molécules dans des solides inertes afin qu'elles ne soient plus en contact avec d'autres atomes que ceux de la matrice. Elle permet ainsi de piéger les espèces dans un état analogue à la phase gazeuse, en première approximation, ce qui signifie que la comparaison des données obtenues sur ces espèces hautement réactives avec des calculs théoriques est relativement facile. Cette technique présente d'autres avantages, notamment travailler à basse température ce qui permet de piéger les molécules dans leur état fondamental, réduisant ainsi la complexité des données spectroscopiques.

Le métal est vaporisé par chauffage d'un filament ou par ablation laser puis cette vapeur se dépose sur la surface de dépôt, en même temps que le ligand dilué dans l'argon. Etant donné que la vapeur métallique est essentiellement atomique, des dimères et très rarement des polymères du métal sont susceptibles de se former au moment du dépôt ou lors de recuit. Ceci permet de mener des études sur les étapes intermédiaires du chemin réactionnel et d'obtenir des renseignements à la fois sur les réactifs, les produits, leurs structures respectives, leur état énergétique au moment de la réaction et les mécanismes réactionnels.

La spectroscopie optique est l'une des méthodes la plus directes pour sonder la structure d'une molécule. Dans le cadre de nos travaux, les études ont été menées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Cette technique s'applique très bien à l'analyse de petits systèmes isolés en matrice de gaz rares car elle permet une étude purement vibrationnelle et de discuter des structures des produits isolés pour les petites molécules (3-10 atomes).

Les réactions entre un atome métallique et un ligand simple ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques au laboratoire. Nous nous proposons de continuer dans cette voie en introduisant un paramètre supplémentaire : la vaporisation simultanée de deux atomes métalliques différents. En effet, dans le domaine de la catalyse, les particules hétéronucléaires sont particulièrement intéressantes puisqu'elles peuvent avoir une réactivité différente en comparaison avec celle d'un même métal<sup>11.a</sup>. Le système de vaporisation actuel

offre la possibilité de faire un double dépôt puisque dès sa conception, quatre électrodes ont été montées dans le four de façon à pouvoir placer deux filaments distincts et ainsi évaporer des métaux différents à des flux différents.

Des travaux récents effectués au laboratoire MONARIS ont montré que le titane atomique ne réagit pas avec la molécule de monoxyde de carbone à l'état fondamental, tandis que la réaction du dimère  $Ti_2$  débute par la formation du complexe  $Ti_2(CO)$  qui se réarrange pendant le dépôt ou par photochimie pour donner le produit d'insertion  $OTi_2C$ . D'autre part, le Pd atomique réagit spontanément avec le CO. Donc, la première réaction étudiée sera le système  $Pd + Ti + CO$ . Nous pouvons alors nous poser les questions suivantes :

- Les précurseurs réagissent-ils à l'état fondamental, ou est-il nécessaire de porter l'un d'entre eux, ou plusieurs, dans un état électronique excité pour que la réaction se fasse ?
- Quels sont les différents produits de réaction ? Quels sont leurs structures et laquelle d'entre elles est la plus stable ?
- Si plusieurs produits sont observés, peut-on passer d'un produit à un autre par photoexcitation, et si c'est le cas avec quelle énergie ?
- Est-ce que la molécule de CO va se dissocier, comme dans la réaction  $Ti_2 + CO$  ?

D'autre part, l'hydrogène est un vecteur énergétique dans le sens où bien qu'il soit l'un des éléments les plus abondants sur Terre, il n'est pas disponible sous la forme moléculaire  $H_2$  dans la nature. On ne le trouve que sous forme combinée (dans l'eau, dans les hydrocarbures  $C_nH_m$ , etc). Il est donc nécessaire, pour produire du dihydrogène, de dépenser de l'énergie, avant de pouvoir l'utiliser. L'un des modes de production qui a été proposé est celui de la réaction de métaux de transition avec l'eau dans le but de libérer de l'hydrogène <sup>11.b</sup>. Dans la plupart des cas, l'étude de la réaction entre l'eau et un seul centre métallique  $M + H_2O$  montre la formation d'un complexe de van der Waals  $M \cdots H_2O$  qui peut se réarranger par irradiation pour former un produit d'insertion HMOH. Dans ce but nous avons proposé d'étudier la réaction du dimère hétéronucléaire PdTi avec l'eau pour vérifier si le dimère avait une réactivité différente. Nous avons voulu étendre ce travail en additionnant un deuxième ligand à notre système, et nous avons choisi le monoxyde de carbone afin d'étudier la réaction

## Introduction

---

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  qui est appelée en anglais « water gas shift » [ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ], et qui a été largement utilisée dans la production industrielle d'hydrogène<sup>12</sup>. Finalement, n'obtenant pas de résultats nouveaux avec PdTi, nous avons étudié la réactivité de Ti atomique avec  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  dans une matrice d'argon.

La plupart des travaux dans ce domaine est le fruit d'une collaboration fructueuse entre l'expérience et la théorie. On peut alors compléter les données expérimentales sur les espèces par la détermination des paramètres géométriques et le calcul de fréquences de vibration, ainsi que par l'analyse de la nature de la liaison chimique ou des chemins réactionnels en construisant des surfaces d'énergie potentielle. Notons que la partie de modélisation et des calculs de chimie quantique ont été entièrement menés par le Professeur Esmail Alikhani.

### **Structure du manuscrit**

Le premier chapitre est divisé en deux parties. Dans un premier temps, nous présentons un rappel général de la spectroscopie vibrationnelle, puis la deuxième partie décrit la technique d'isolation en matrice et le dispositif expérimental couplé au spectromètre à transformée de Fourier que nous avons utilisé.

Le second chapitre présente les résultats obtenus avec la double vaporisation des deux métaux Pd et Ti et de la réaction du dimère PdTi avec la molécule CO. Nous présentons une étude expérimentale détaillée et une comparaison avec les résultats théoriques.

Le dernier chapitre est divisé en deux parties : une première partie concerne la réactivité de Ti, Pd et Pd+Ti avec l'eau, et la deuxième est consacrée à la réactivité du Ti atomique avec deux ligands différents CO et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Enfin une conclusion générale sur les résultats obtenus pour les différentes espèces observées est présentée ainsi que des perspectives à ce travail.

---

**Bibliographie**

- <sup>1</sup> L. Que Jr., 'BIOINORGANIC CHEMISTRY: Oxygenase Pathways: Oxo, Peroxo, and Superoxo', *Science* 292, no. 5517 (27 April 2001): 651–53, <https://doi.org/10.1126/science.1059941>.
- <sup>2</sup> E. P. Kundig, M. Moskovits, and G. A. Ozin, 'Transition Metal Atoms in the Synthesis of Binuclear Complexes', *Angewandte Chemie International Edition* 14 (1975): 292–303.
- <sup>3</sup> R.S. Ram, C.N. Jarman, and P.F. Bernath, 'Fourier Transform Infrared Emission Spectroscopy of a New A4Πi-X4Δi System of CoO', *Journal of Molecular Spectroscopy* 160, no. 2 (August 1993): 574–84, <https://doi.org/10.1006/jmsp.1993.1203>.
- <sup>4</sup> G. Balducci, G. Gigli, and M. Guido, 'Identification and Stability Determinations for the Gaseous Titanium Oxide Molecules Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>', *The Journal of Chemical Physics* 83, no. 4 (15 August 1985): 1913–16, <https://doi.org/10.1063/1.449378>.
- <sup>5</sup> Hongbin Wu and Lai-Sheng Wang, 'A Study of Nickel Monoxide (NiO), Nickel Dioxide (ONiO), and Ni(O<sub>2</sub>) Complex by Anion Photoelectron Spectroscopy', *The Journal of Chemical Physics* 107, no. 1 (July 1997): 16–21, <https://doi.org/10.1063/1.474362>.
- <sup>6</sup> Irwin Norman and George Porter, 'Trapped Atoms and Radicals in a Glass "Cage"', *Nature* 174, no. 4428 (September 1954): 508–9, <https://doi.org/10.1038/174508a0>.
- <sup>7</sup> E. Whittle, D. A. Dows, and G.C. Pimentel, 'Matrix Isolation Method for the Experimental Study of Unstable Species', *The Journal of Chemical Physics* 22, no. 11 (November 1954): 1943–1943, <https://doi.org/10.1063/1.1739957>.
- <sup>8</sup> Edwin D. Becker and George C. Pimentel, 'Spectroscopic Studies of Reactive Molecules by the Matrix Isolation Method', *The Journal of Chemical Physics* 25, no. 2 (August 1956): 224–28, <https://doi.org/10.1063/1.1742860>.
- <sup>9</sup> G. C. Pimentel, 'Matrix Technique and Its Application in the Field of Chemical Physics', *Pure and Applied Chemistry* 4, no. 1 (1 January 1962): 61–70, <https://doi.org/10.1351/pac196204010061>.
- <sup>10</sup> G. C. Pimentel and S. W. Charles, 'Infrared Spectral Perturbations in Matrix Experiments', *Pure and Applied Chemistry* 7, no. 1 (1 January 1963): 111–24, <https://doi.org/10.1351/pac196307010111>.
- <sup>11</sup> a-Francesca Baletto, 'Structural Properties of Sub-Nanometer Metallic Clusters', *Journal of Physics: Condensed Matter* 31, no. 11 (20 March 2019): 113001, <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aaf989>; b- L. Zhang, M. Zhou, L. Shao, W. Wang, K. Fan, and Q. Qin 'Reactions of Fe with H<sub>2</sub>O and FeO with H<sub>2</sub>. A Combined Matrix Isolation FTIR and Theoretical Study', *The Journal of Physical Chemistry A* 105, no. 29 (July 2001): 6998–7003, <https://doi.org/10.1021/jp010914n>.
- <sup>12</sup> B. Smith R J, M. Loganathan, and M. S. Shantha, 'A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics', *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8, no. 1 (30 January 2010), <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2238>.



# Chapitre 1 Rappels Spectroscopiques et Approche Expérimentale

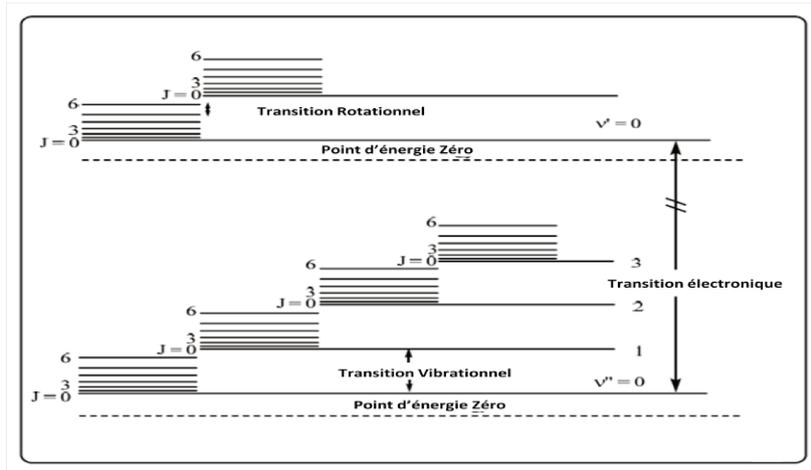
Ce chapitre introduit l'approche expérimentale en matrice de gaz rare pour l'étude de la réactivité des différents systèmes. Je commencerai par présenter les rappels sur les vibrations moléculaires.

## 1.1 Introduction

L'origine des spectres moléculaires est basée sur l'interaction du rayonnement électromagnétique avec une molécule. Cependant, cela ne se produira que lorsque la condition de fréquence de Bohr sera satisfaite:  $\Delta E = h \nu$ , où  $\Delta E$  est l'énergie entre deux états quantifiés,  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence du photon. Une molécule peut donc absorber et émettre de l'énergie selon cette relation.

L'énergie d'une molécule peut être divisée en trois composantes différentes; l'énergie de rotation, l'énergie de vibration et l'énergie associée au mouvement de ses électrons. La **Figure 1.1** illustre les niveaux d'énergie d'une molécule diatomique. Les niveaux d'énergie de rotation sont très rapprochés et les transitions rotationnelles se situent dans la région des micro-ondes. Les niveaux d'énergie de vibration, qui sont discutés plus loin dans ce chapitre, sont plus espacés et les transitions vibrationnelles sont dans le domaine de l'infrarouge. Les niveaux d'énergie électronique sont très éloignés les uns des autres et les transitions requièrent de l'énergie dans la région du visible ou de l'UV.

L'énergie globale d'une molécule à l'état fondamental résulte d'une énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle, ces états d'énergie ne peuvent avoir que des valeurs spécifiques, comme le montre la **Figure 1.1**. Dans cette thèse on s'intéresse à la spectroscopie vibrationnelle et plus particulièrement à la spectroscopie infrarouge que l'on peut diviser en trois régions: le proche IR ( $4000-13\ 000\text{ cm}^{-1}$ ), le moyen IR ( $500-4000\text{ cm}^{-1}$ ) et le lointain IR ( $30 - 500\text{ cm}^{-1}$ ).



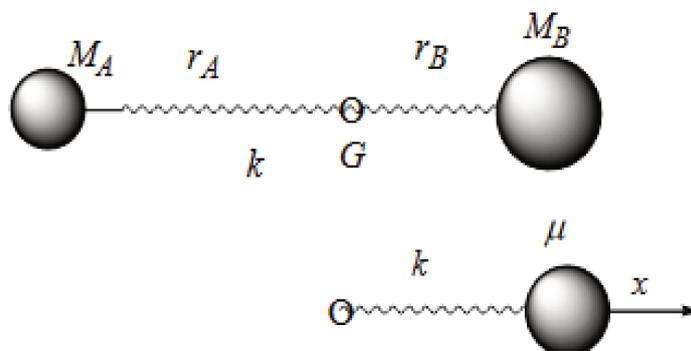
**Figure 1.1** Niveaux d'énergie pour une molécule diatomique.

## 1.2. Les molécules diatomiques

Le système le plus simple pour illustrer les vibrations moléculaires est celui des molécules diatomiques. On utilise souvent l'approximation harmonique qui consiste à considérer qu'au voisinage de la distance internucléaire d'équilibre  $r_e$  l'énergie potentielle varie de façon quadratique:

$$V(x) = \frac{1}{2}k(x)^2 \text{ Avec } x = r - r_e \text{ Équation 1}$$

La molécule diatomique A-B se modélise (**Figure 1.2**) par deux masses  $M_A$  et  $M_B$ , à distances respectives  $r_A$  et  $r_B$  de leur centre de masse G, reliées par un ressort de constante de force  $k$ .



**Figure 1.2** Modèle mécanique de la molécule diatomique et modèle équivalent de la masse réduite.

Les niveaux d'énergie vibrationnelle d'une molécule diatomique dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique sont donnés par:

$$E_v = hv \left( v + \frac{1}{2} \right) = hc\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \text{ Avec } v \in N \quad \text{Équation 2}$$

où  $c = 3.10^8 \text{ m/s}$  est la célérité de la lumière, et  $\omega_e$  le nombre d'onde de vibration de l'oscillateur harmonique. Classiquement, la fréquence de vibration  $\nu$  est reliée à la masse réduite  $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$  par:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Il est de coutume en spectroscopie infrarouge d'utiliser l'unité  $\text{cm}^{-1}$  pour exprimer les niveaux d'énergie vibrationnelle et d'utiliser le terme fréquence même si rigoureusement il s'agit du nombre d'onde. La valeur des niveaux d'énergie est donnée par une grandeur dite terme spectral vibrationnel exprimé par la relation suivante:

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Équation 3}$$

Dans l'approximation harmonique, les niveaux vibrationnels sont espacés de la même énergie  $\omega_e$ . On associe évidemment à ces énergies des fonctions d'ondes nucléaires  $\Psi'_v$ . La probabilité d'une transition entre deux niveaux vibrationnels décrits respectivement par les fonctions  $\Psi'_{v=i}$  et  $\Psi'_{v=j}$  est lié au moment de transition entre ces deux niveaux. Son expression est:

$$R_{i \rightarrow j} = \langle \Psi'_{v=i} | \mathbf{M} | \Psi'_{v=j} \rangle \quad \text{Équation 4}$$

Le moment dipolaire  $\mathbf{M}$  est nul pour une molécule diatomique homonucléaire, ce qui conduit à  $R_{i \rightarrow j} = 0$  et toutes les transitions vibrationnelles sont interdites. Pour une molécule hétéronucléaire,  $\mathbf{M}$  est non nul et varie avec  $x$ . Si l'on développe l'expression de  $\mathbf{M}$  en fonction du déplacement  $x$  en série de Taylor par rapport à la position d'équilibre on a :

$$\mathbf{M}(x) = \mathbf{M}_e + \left( \frac{d\mathbf{M}}{dx} \right)_e x + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2\mathbf{M}}{dx^2} \right)_e x^2 + \dots \quad \text{Équation 5}$$

où l'indice « e » correspond à la configuration d'équilibre. Le moment de transition devient alors :

$$R_{i \rightarrow j} = M_e \langle \Psi'_{v=i} | \Psi'_{v=j} \rangle + \left(\frac{dM}{dx}\right)_e \langle \Psi'_{v=i} | x | \Psi'_{v=j} \rangle + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2M}{dx^2}\right)_e \langle \Psi'_{v=i} | x^2 | \Psi'_{v=j} \rangle + \dots$$

### Équation 6

Les fonctions propres d'un même hamiltonien sont orthogonales entre elles donc le premier terme est nul. Le terme d'ordre 1 est non nul qu'entre les niveaux vibrationnels voisins c'est-à-dire  $\Delta v = \pm 1$ . En absorption, ce ne peut être que  $\Delta v = +1$ . Dans le cas de l'oscillateur harmonique où les espacements des niveaux sont tous les mêmes, toutes les transitions obéissant à cette règle de sélection sont en coïncidence.

Les courbes d'énergies potentielles ne peuvent en fait être approximées par des paraboles (approximation harmonique) qu'autour de la géométrie d'équilibre, c'est-à-dire pour des niveaux d'énergie de nombre quantique  $v$  petit et donc pour des petites variations de  $x$ . Lorsque l'on s'éloigne de la géométrie d'équilibre, vers des niveaux avec  $v$  plus élevé, les formules ci-dessus sont de moins en moins fiables et ceci est lié aux propriétés anharmoniques du potentiel.

Il y a deux sources d'anharmonicité qui ont des effets différents. L'anharmonicité dite « électrique » est due au fait que les termes en  $x^2$  et plus dans le développement du moment dipolaire ne sont plus négligeables. Les règles de sélection sont alors modifiées et les transitions pour  $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$  sont alors actives. On les appelle les harmoniques. L'anharmonicité « mécanique » provient du fait que la fonction potentielle (les niveaux d'énergie vibrationnelle et les fonctions d'ondes) ne suivent pas un potentiel harmonique (**Equation 1**).

Lorsque  $r$  s'éloigne de  $r_e$ , intuitivement on sait qu'aux grandes valeurs de  $r$ , la molécule se dissocie, les fragments n'interagissent plus entre eux et la distance interatomique peut augmenter jusqu'à l'infini sans variation de l'énergie potentielle  $V$ . Avec cet effet, la notion de constante de force n'a plus de sens physique, puisqu'on s'éloigne de la position d'équilibre. Réciproquement, aux petites valeurs de  $r$ , les charges positives des noyaux causent une répulsion mutuelle qui s'oppose de plus en plus à leur approche. Par conséquent, la courbe d'énergie potentielle est plus abrupte que pour un oscillateur harmonique. Les changements de profil de la courbe d'énergie potentielle sont dus à l'anharmonicité mécanique.

Par ailleurs, l'anharmonicité mécanique modifie la valeur des termes vibrationnels et des fonctions d'onde. Les valeurs de terme spectral sont également modifiées par rapport au terme de l'oscillateur harmonique de l'équation 3,  $G(v)$  s'exprime par:

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 \dots \quad \text{Équation 7}$$

où  $\omega_e$  est le nombre d'onde de vibration harmonique qu'un oscillateur classique aurait pour un déplacement infinitésimal par rapport à l'équilibre.  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$  ... sont des constantes anharmoniques. Le signe négatif du deuxième terme du développement est arbitraire et choisi ainsi pour que  $\omega_e x_e$  soit toujours positif dans le cas des diatomiques. Les termes suivant du développement peuvent être négatifs ou positifs. L'effet de la valeur positive de  $\omega_e x_e$  est de rapprocher les niveaux d'énergie vibrationnelle quand  $v$  croît.

En 1929, Morse propose une expression mathématique du potentiel intramoléculaire qui tient compte de façon plus réaliste des conditions aux limites que l'approximation harmonique. Le potentiel de Morse (**Figure 1.3**) s'écrit:

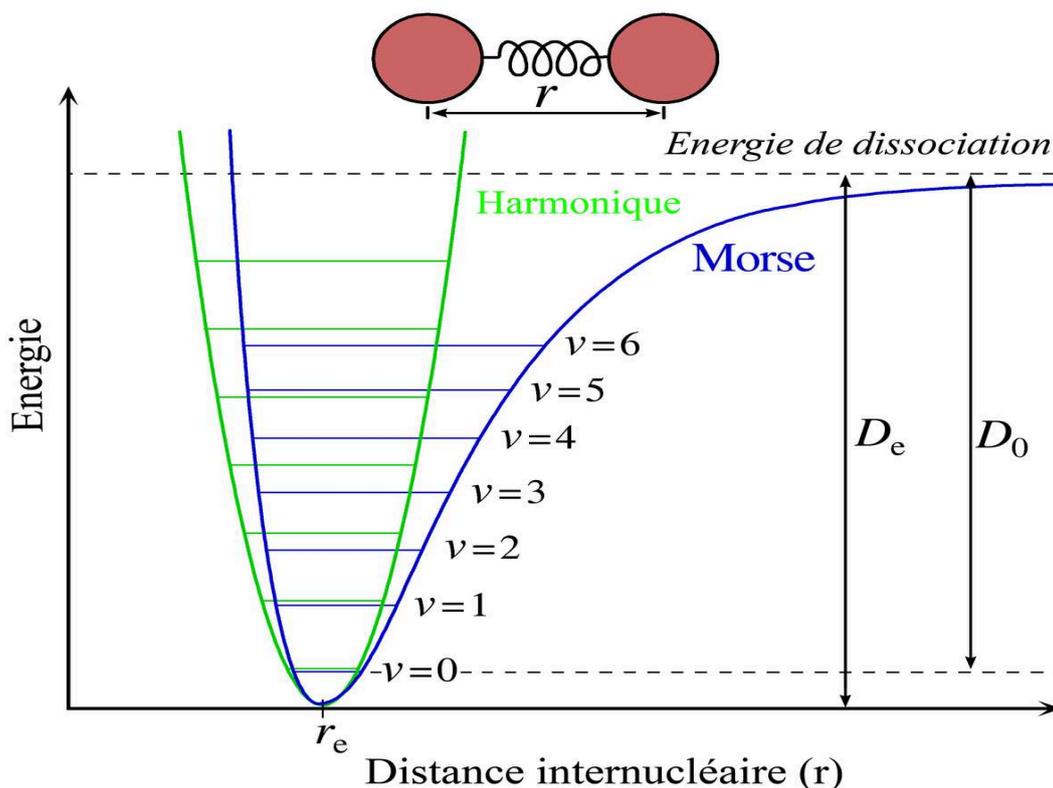
$$V(x) = D_e [1 - \exp(-ax)]^2 \quad \text{Équation 8}$$

Avec  $x = r - r_e$  et  $a = 2.423 \cdot 10^7 \sqrt{\mu \omega_e x_e}$ ,  $r_e$  est la distance interatomique à l'équilibre (Å),  $\mu$  est la masse réduite (u.m.a) et  $\omega_e x_e$  est l'anharmonicité ( $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>13</sup>

Il fournit une expression approchée de l'énergie de dissociation ( $D_e$ ) et du terme spectral  $G(v)$  qui ne comporte qu'un seul coefficient d'anharmonicité:

$$D_e \approx \omega_e^2 / 4 \omega_e x_e \text{ et } G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2.$$

De même que l'anharmonicité électrique, l'anharmonicité mécanique modifie la règle de sélection vibrationnelle en  $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ , mais cette contribution reste faible et les intensités des harmoniques et des combinaisons sont en général bien plus faibles que celle des fondamentales.



**Figure 1.3** Courbe d'énergie potentielle calculée (en vert) dans l'hypothèse harmonique et la correction obtenue en utilisant une courbe de Morse (en bleu).

### 1.3. Les vibrations des molécules polyatomiques

Pour les molécules polyatomiques, la description de l'énergie vibrationnelle devient plus compliquée car plusieurs noyaux sont maintenant présents, chacun avec ses propres oscillations. Chaque atome a trois degrés de liberté. Si  $N$  atomes constituent une molécule, il y a  $3N$  degrés de liberté de mouvement. Trois de ces degrés - les translations- impliquent le déplacement simultané de tous les atomes dans la même direction, parallèlement aux axes d'un système de coordonnées cartésiennes. Trois autres degrés de liberté ne modifient pas non plus la distance entre les atomes puisqu'ils décrivent des rotations. Pour une molécule à  $N$  atomes, le nombre de vibrations est donc  $3N - 6$  ( $3N - 5$  pour les molécules linéaires). La molécule est alors définie par ses longueurs de liaisons, ses angles triatomiques et ses angles dièdres. Pour un état électronique donné, la surface de potentiel est une fonction définie dans cet espace à  $3N - 6$  (ou 5) dimensions.

Les valeurs des termes vibrationnels vont évidemment changer également puisqu'il faut tenir compte des combinaisons entre vibrations fondamentales et donc introduire des anharmonicités croisées. L'expression des termes vibrationnels pour un ensemble de  $n$  oscillateurs anharmoniques polyatomiques est donnée par :

$$\sum_{i=1,n} G(v_i) = \sum \omega_i(v_i + d_{ij}/2) + \sum_{i \leq j} x_{ij} \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right) \left(v_j + \frac{d_j}{2}\right) + \dots \text{Équation 9}$$

$d_i$  est le degré de dégénérescence de niveau  $i$ . Les termes  $x_{ij}$  représentent l'anharmonicité croisée. Pour un même mode, c'est-à-dire lorsque  $i = j$ ,  $x_{ii}$  correspond à l'anharmonicité  $-\omega_e x_e$ .

## 1.4. Les modes de vibrations

Lorsque la molécule est dans son état fondamental, les atomes sont quasiment figés dans leur position d'équilibre. En revanche, par l'absorption d'un photon, les atomes ont la possibilité de vibrer autour de leur position d'équilibre.

Les vibrations moléculaires dépendent de la géométrie de la molécule, des atomes qui la composent et de la nature des liaisons entre les atomes. En étudiant ces vibrations, on est par conséquent capable d'extraire des informations sur la nature des atomes impliqués dans une vibration donnée. Ceci forme la base de la spectroscopie vibrationnelle.

Les vibrations moléculaires sont appelées modes normaux de vibration et sont indépendants les uns des autres, chacun d'entre eux impliquant des vibrations simultanées des différentes parties de la molécule.

Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes : les vibrations d'élongation (stretching en anglais) et les vibrations de déformation (bending en anglais) et qui peuvent être classées en fonction de leur symétrie.

### 1.4.1. Les élongations

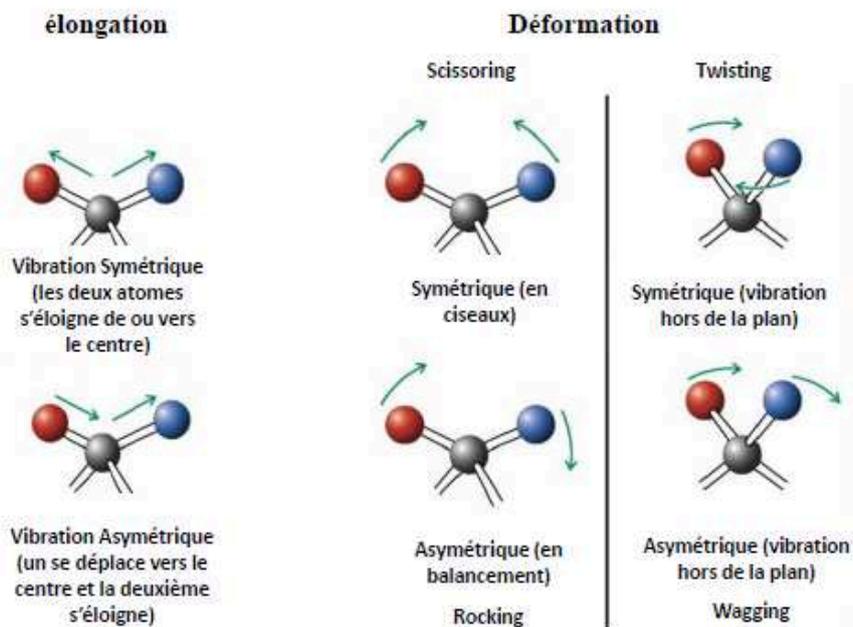
Ce mode concerne la vibration de la molécule le long de l'axe des liaisons et implique une variation de la distance interatomique. Les vibrations d'élongation sont représentées par « $\nu$ » et elles se situent en général dans la région du spectre allant de 4000 à 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Si deux oscillateurs sont reliés à un même atome, ce mode de vibration peut être symétrique ou asymétrique (**Figure 1.4**):

1. Vibration symétrique ( $\nu_s$ ) : c'est une vibration avec conservation de la symétrie moléculaire.
2. Vibration asymétrique ( $\nu_{as}$ ): c'est une vibration avec une perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule ce qui exige plus d'énergie.

### 1.4.2. Les déformations dans et hors du plan

En plus de la vibration d'élongation, l'angle des liaisons peut varier : il y a flexion ou déformation. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées ou hors du plan. La **Figure 1.4** présente les modes de vibrations fréquemment rencontrés en spectroscopie vibrationnelle.

Les vibrations de déformations sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins.



**Figure 1.4.** Les modes de vibrations moléculaires

## 1.5. Les harmoniques et les combinaisons

Les règles de sélection nous apprennent que seuls les modes normaux résultant de vibrations qui provoquent un changement du moment dipolaire seront observés en infrarouge. Dans les conditions idéales, les molécules sont toutes à l'état fondamental et seules les transitions vers des niveaux adjacents sont possibles, soit en absorption  $\Delta v = +1$ . On qualifie celles-ci de transitions fondamentales et on les note  $v_1 \leftarrow v_0$ . Les vibrations n'étant pas parfaitement harmoniques, on observe des transitions supplémentaires pour  $\Delta v > 1$ .  $v_2 \leftarrow v_0$  (nommée première harmonique),  $2v$ ,  $v_3 \leftarrow v_0$  (nommée seconde harmonique),  $3v$ , etc. Puisque la probabilité de transition décroît très rapidement, il est donc rare de voir plus d'une harmonique sur un spectre et d'autant plus à de faibles concentrations comme dans des échantillons dilués en phase solide.

Dans les molécules polyatomiques, les vibrations peuvent également impliquer plusieurs vibrations différentes. Les bandes résultantes de ces excitations simultanées de modes normaux se nomment mode de combinaison et se notent  $v_i + v_j$  ( $i$  et  $j$  étant des entiers naturels,

$v_i$  et  $v_j$  correspondant à deux modes normaux de la molécule)<sup>14</sup>. Les combinaisons comme les harmoniques sont généralement des bandes peu visibles et n'apparaissent qu'à fortes concentrations moléculaires à cause de leur faible intensité d'absorption.

## 1.6. Apport de la théorie

La connaissance des caractéristiques structurales des molécules à partir des seules techniques expérimentales reste limitée, surtout pour des données uniquement vibrationnelles, et nécessite souvent l'aide de modèles afin d'obtenir, en plus de la géométrie d'équilibre, l'état de spin, le mécanisme réactionnel et la nature des liaisons établies entre le métal et le ligand.

Des calculs théoriques ont été faits par le professeur Esmâïl Alikhani. Nous allons présenter succinctement la méthode utilisée, la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT).

En 1964, Hohenberg et Kohn ont démontré que l'énergie d'un système, dans son état fondamental, est complètement déterminée par sa densité électronique  $\rho(r)$ . Cela ramène le problème à  $n$  électrons dans l'espace de dimension 3, au lieu de l'espace de dimension  $3n$  de la fonction d'onde<sup>15</sup>. Ceci réduit énormément le temps de calcul et représente un avantage majeur.

La densité d'un système à  $n$  électrons associée à une fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$  s'écrit :

$$\rho(r) = \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_1, r_2, \dots, r_n$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur deux théorèmes<sup>16</sup>:

- Le premier théorème d'Hohenberg et Kohn démontre que la connaissance d'un potentiel externe  $V$  (distribution coulombienne des noyaux sur les électrons) implique l'unicité de  $\rho$  et de  $\Psi$  pour un système atomique ou moléculaire.
- Le deuxième théorème affirme que l'énergie exacte de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique exacte.

$$E = E[\rho] = E[\rho(r)]$$

Ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental non dégénéré. Sans tenir compte du spin, la fonctionnelle d'énergie s'écrit sous la forme suivante:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(r)V(r)dr$$

où le potentiel  $V(r)$  est le potentiel créé par les noyaux,  $T[\rho]$  est la fonctionnelle d'énergie cinétique et  $V_{ee}[\rho]$  est la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn démontrent l'existence de la fonctionnelle  $E[\rho]$  mais n'en donnent pas une forme analytique.

L'équation qui nous permet de trouver la densité électronique est l'équation de Kohn-Sham. Elle permet de décrire l'énergie de l'état fondamental d'un système à  $n$  électrons:

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

où  $T_S[\rho]$  est l'énergie cinétique des électrons,  $E_{Ne}[\rho]$  décrit l'attraction noyau-électron,  $J_{ee}[\rho]$  est la répulsion purement coulombienne entre les électrons et  $E_{xc}[\rho]$  est l'énergie d'échange-corrélation. C'est une fonctionnelle qui prend en compte toutes les interactions non classiques entre les électrons.

L'énergie DFT ( $E_{DFT}$ ) pourrait atteindre l'énergie exacte si et seulement si le terme  $E_{xc}$  (énergie d'échange-corrélation) était calculé exactement. Pour chaque  $V_{ext}(r)$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité  $\rho(r)$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $\rho_0$  de l'état fondamental. Dans la pratique,  $E_{xc}$  peut être séparée en deux parties, échange et corrélation

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho)$$

Différentes approches ont été proposées pour tenir compte de l'énergie d'échange et/ou de corrélation (on ne le présente pas).

Pour une description détaillée des méthodes DFT, le lecteur pourra se reporter au livre de J. Labanowski et J. Andzelm<sup>17</sup>.

## 1.7. Approche expérimentale

L'étude de molécules réactives en phase gazeuse a toujours été un challenge depuis la naissance de la spectroscopie. En effet, l'étude d'espèces instables, de radicaux ou d'ions dont les durées de vies sont parfois de l'ordre de la femtoseconde sont très difficiles, voire impossibles à observer en phase gazeuse avec des techniques d'acquisition classique puisque la phase gazeuse n'offre aucun moyen d'empêcher leur décomposition ou leur recombinaison avec d'autres composés. De la même manière, les espèces intermédiaires sont difficilement accessibles, compliquant ainsi la détermination des chemins réactionnels.

Le développement de la technique d'isolation en matrice a permis de contourner une bonne partie de ces problèmes puisque les molécules sont piégées pendant un temps très long et il est alors facile d'enregistrer le spectre infrarouge. Cet avantage entraîne cependant la perte de l'information rotationnelle puisque la rotation des molécules est presque toujours bloquée dans une matrice.

### 1.7.1. La technique d'isolation en matrice

La technique d'isolation en matrice consiste à isoler des espèces moléculaires neutres ou chargées dans des solides inertes, généralement à basse température, pour que les espèces ne soient plus en contact avec d'autres atomes que ceux de la matrice. Depuis les premiers travaux de Pimentel <sup>7</sup>, il y a une soixantaine d'années, cette technique a connu un grand développement dans le but d'étudier des composés instables à température ambiante, des composés stables mais très réactifs, et les interactions des composés avec le solide matriciel. Plusieurs espèces instables ou faiblement liées sont étudiées par cette méthode: des éléments métalliques à l'état d'atomes ou d'agrégats, des radicaux<sup>18,19</sup>, des ions<sup>20</sup>, des complexes de van der Waals<sup>21</sup> et à liaisons hydrogène.

### 1.7.1.1. Propriétés physiques des matrices de gaz rare

Du fait de leur configuration électronique, les gaz rares sont des éléments très stables chimiquement. Comme leur dernière couche électronique est saturée, ils n'ont pas tendance à perdre ou à gagner des électrons pour former un lien chimique avec d'autres atomes. C'est pour cette raison qu'on les trouve sous forme de gaz atomique dans la nature. Le plus abondant des gaz rares est l'argon qui constitue environ 1% de l'air. Les autres gaz rares ne se trouvent qu'à de très faibles concentrations dans l'air, d'où leur nom de «gaz rares».

Une matrice est donc constituée d'un gaz chimiquement inerte, qui peut également être l'azote moléculaire  $N_2$ , en grand excès et un ou plusieurs dopants. Il nous est possible de condenser tous les gaz rares, à part l'hélium, qui réclame une température bien plus basse et une haute pression que nous ne pouvons atteindre. De façon générale, nos études ont été menées dans l'argon qui est l'un des deux gaz matriciels, avec le néon, le moins polarisable et le moins susceptible de perturber les produits isolés. Des études par diffraction de rayons X<sup>22,23,24</sup> et diffraction électronique<sup>25</sup> ont montré que les gaz rares cristallisent en général dans le système cubique face centré (CFC). L'argon et le néon possèdent des paramètres de maille respectifs de 3.755 et 3.156 Å<sup>26</sup>.

De plus, la transparence du gaz solide est une propriété importante. L'épaisseur de la matrice et sa cristallinité peuvent affecter la diffusion de la lumière. Par conséquent, des facteurs doivent être pris en compte tels que le débit de gaz, la température de dépôt et le temps de dépôt lors de la réalisation d'une expérience matricielle. Par exemple, dans des conditions équivalentes de synthèse, les pertes par diffusion dans l'argon sont considérables en comparaison avec celle dans le néon qui reste plus transparent et permet une meilleure détectivité, surtout dans le proche IR et le visible.

Une autre propriété importante est la rigidité de la matrice, la température est le facteur le plus important. Pimentel<sup>8</sup> a étudié et a proposé la règle selon laquelle pour qu'un matériau de matrice soit suffisamment rigide, le point de fusion ( $T_m$ ) doit au moins être égal au double de la température à laquelle le matériau doit être utilisé. Le manque de rigidité permet aux espèces de se déplacer plus facilement dans la matrice. Par exemple, le néon est plus « mou » que l'argon et donne lieu à une forte migration des espèces lors de la synthèse. Il faut donc

réduire les concentrations de plus d'un ordre de grandeur pour ne pas former que des gros agrégats.

Enfin, on constate qu'en général les fréquences de vibration dans le néon sont plus proches de celles de la phase gazeuse que ne le sont celles dans l'argon<sup>27</sup>. La perturbation induite par le milieu sur les fréquences de vibration et les énergies électroniques est estimée à moins de 1%<sup>28</sup>. Par exemple, la fréquence de vibration de la molécule  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  est de  $2138,4\text{ cm}^{-1}$  en matrice d'argon, de  $2140,7\text{ cm}^{-1}$  dans le néon et de  $2143,3\text{ cm}^{-1}$  en phase gazeuse.

Avec toutes ces propriétés énumérées ci-dessus, il est facile de voir pourquoi les meilleurs choix pour un matériau de matrice sont les gaz rares et l'azote. Ils sont chimiquement inertes, transparents aux rayonnements IR et dans le cas de l'azote et de l'argon, les plus couramment utilisés, ils sont relativement peu coûteux. Le **Tableau 1.1** donne les propriétés thermiques de matériaux matriciels couramment utilisés.

<b>Matériau</b>	<b>Point de Fusion (K)</b>	<b>Point d'ébullition (K)</b>	<b>Polarisibilité (<math>10^{-24}\text{ cm}^3</math>)</b>
Ne	24.6	27.1	0.4
Ar	83.3	87.3	1.64
Kr	115.8	119.8	2.48
Xe	161.4	165	4.01
N <sub>2</sub>	63.2	77.4	

**Tableau 1.1.** Les propriétés thermiques et physiques des gaz rares et du N<sub>2</sub>

### 1.7.1.2. Effets des matrices

Il convient de discuter comment l'environnement matriciel peut accueillir une espèce et comment cela peut affecter les résultats des expériences. Il existe des effets qui peuvent contribuer à la modification de l'intensité de la bande observée et de sa fréquence de vibration. Ces effets doivent être pris en compte lors de l'interprétation des spectres expérimentaux et les plus pertinents sont résumés ci-dessous:

1. L'échantillon est refroidi à une température de l'ordre de quelques kelvins, par conséquent seul l'état fondamental du dopant est peuplé. Ainsi les spectres vibrationnels sont réduits aux seules transitions issues de cet état. De plus, la rotation du dopant est bloquée et l'information rotationnelle n'est donc pas accessible ( $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HCl}$  sont des molécules suffisamment petites pour tourner dans les cages matricielles).
2. L'interaction entre le gaz matriciel et les espèces perturbent leurs niveaux d'énergie de vibration et déplacent ainsi les fréquences des transitions par rapport à la phase gazeuse. Ces déplacements sont relativement faibles et dépendent de la polarisabilité du gaz matriciel choisi. Par conséquent, avec le néon ou l'argon, on obtient une interaction moins importante qu'avec le krypton et, en particulier, qu'avec le xénon hautement polarisable (**Tableau 1.1**)
3. Le troisième effet est « l'effet de site ». Les dopants occupent bien plus de place que ce que les sites interstitiels ou substitutionnels des cristaux peuvent permettre. Avec cet effet, la structure cristalline de la matrice est localement altérée et les atomes de gaz rares s'organisent sans ordre prévisible autour des produits. La conséquence de ce phénomène est qu'une même espèce peut se retrouver piégée dans plusieurs sites différents, ce qui va se traduire par un éclatement de ses bandes d'absorptions en plusieurs composantes, chacune propre à un site. Ce phénomène est très courant en matrice<sup>29</sup> et est indépendant de la stabilité des molécules puisque le  $\text{CO}_2$  présente, par exemple, deux sites dans une matrice d'argon pour son mode  $\nu_3$ .

### 1.7.2. Dispositif expérimental

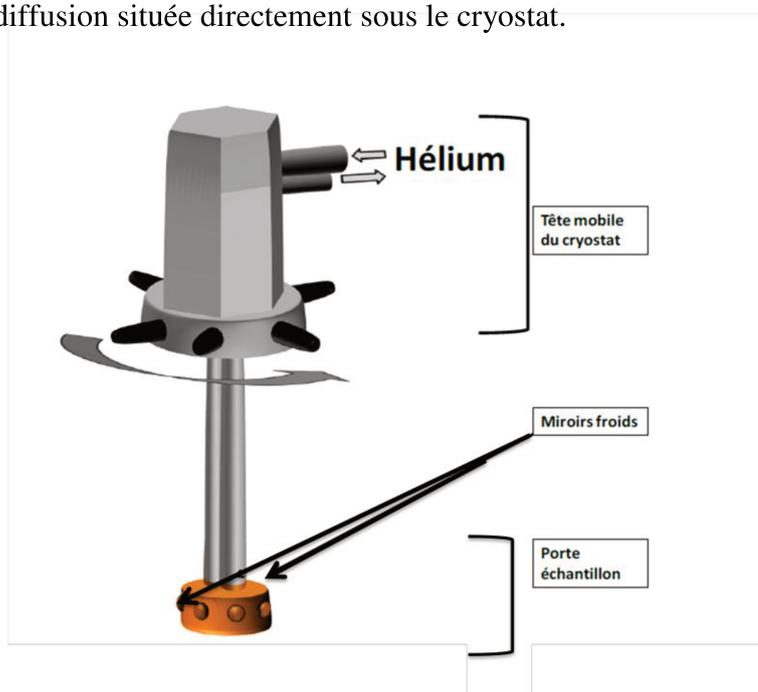
Le dispositif expérimental utilisé est composé des éléments suivants:

- Un cryogénérateur à tube pulsé, une chambre à vide et un système de pompage,
- Les rampes de préparation et d'injection des gaz,
- Un four de vaporisation des métaux,
- Des dispositifs d'irradiation,
- Un spectromètre à transformée de Fourier.

### 1.7.2.1. Cryogénérateur à tube pulsé

Le cryostat, modèle PT405 de la compagnie Cryomech, est schématisé dans la **Figure 1.5**. Il atteint une température de 2.8 K. Un compresseur assure l'alimentation d'hélium gazeux en haute pression et le retour en basse pression, par des tubes flexibles. Le porte échantillon est constitué de six miroirs en cuivre, polis et rhodiés par dépôt électrochimique.

Une résistance placée sur la tête froide permet de réchauffer de façon contrôlée les miroirs pour les stabiliser à une température précise, soit lors de la synthèse des échantillons, soit pour effectuer des recuits. L'enceinte est maintenue sous vide secondaire ( $\approx 10^{-7}$  mbar) grâce à une pompe à diffusion située directement sous le cryostat.

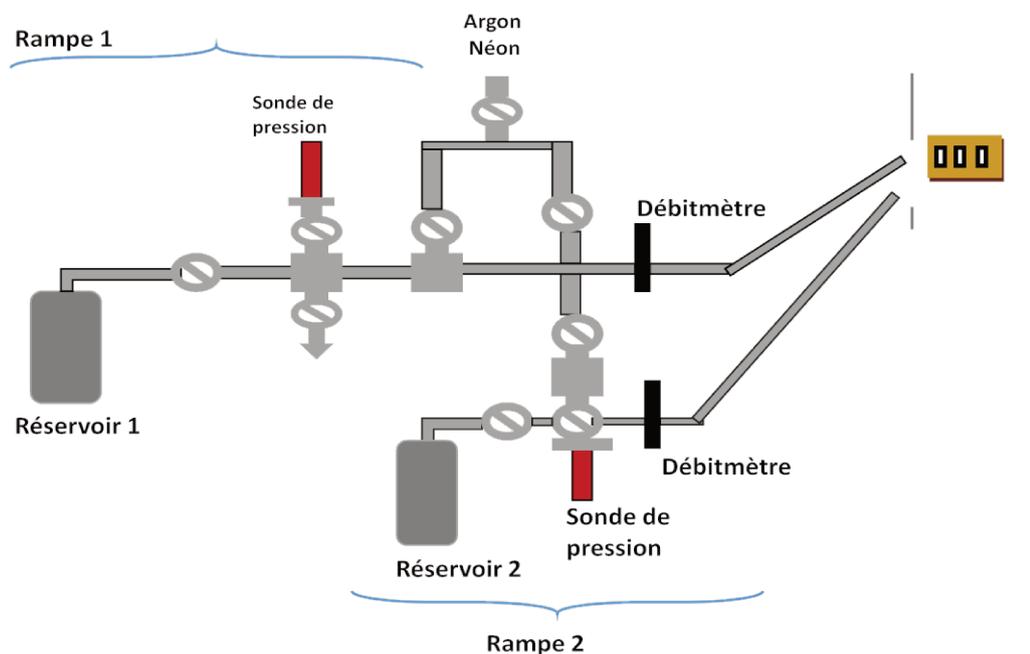


**Figure 1.5.** Schéma du cryostat.

### 1.7.2.2. Système d'injection des gaz

Le mélange ligand/argon est préparé à l'aide d'une rampe à vide en inox. Dans notre montage il existe deux rampes (**Figure 1.6**). L'une des deux rampes est utilisée seulement pour les mélanges  $H_2O/Ar$  en raison de la difficulté à pomper efficacement la vapeur d'eau qui s'accroche sur les parois de la rampe. Des débitmètres ont été placés sur chaque rampe de façon à réguler précisément la quantité de gaz envoyée. Il est très important d'éliminer toute source de fuite dans les rampes afin d'éviter la contamination des mélange gazeux qui rendrait

les échantillons inutilisables. Les rampes sont pompées par le même système à vide que le four et peuvent être pompées en vide secondaire.

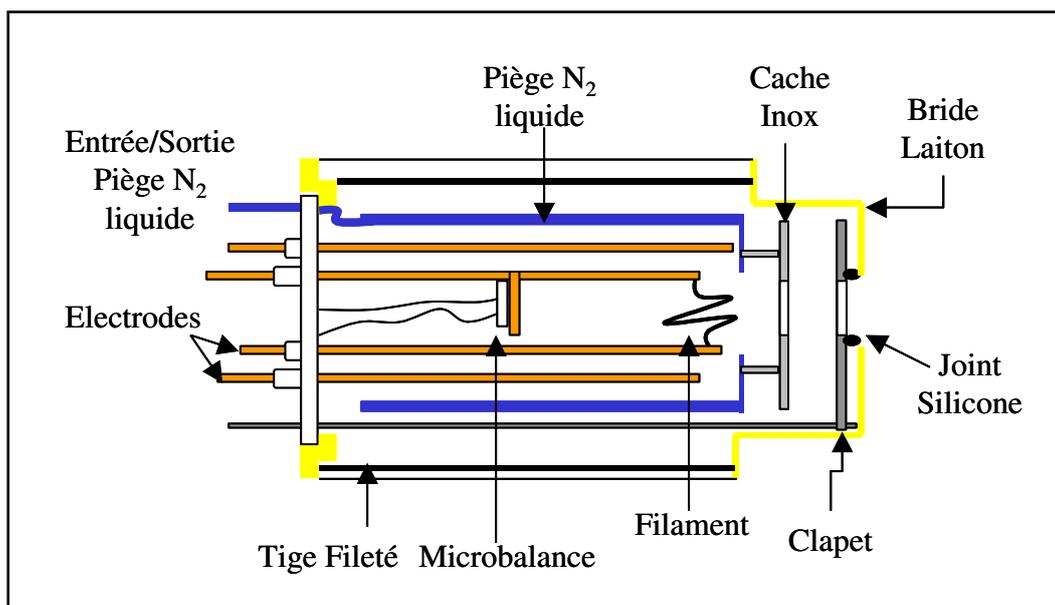


**Figure 1.6.** Schéma de principe des rampes d'injection de gaz.

### 1.7.2.3. Four de vaporisation des métaux

Lors de la construction du four de vaporisation (présenté dans la **Figure 1.7**), la possibilité de faire un double dépôt métallique pour de futures études a été envisagée, et c'est pourquoi quatre électrodes ont été montées dans le four de façon à pouvoir placer deux filaments distincts et ainsi évaporer deux métaux à des flux différents.

Les atomes métalliques sont produits par évaporation thermique. Dans notre travail, nous avons utilisé un filament en titane-molybdène, pour vaporiser le titane, et un deuxième de tungstène (ou tantale) de 1 mm d'épaisseur recouvert d'un fil de palladium de 0.5 mm de diamètre et d'une pureté de 99.9%. Ces deux filaments sont fixés séparément sur deux électrodes de cuivre qui sont refroidies par un circuit d'eau et soumis à un courant électrique ajustable grâce à un alternostat et un transformateur basse tension (0-6V, 0-1000 A).



**Figure 1.7.** Schéma du four de vaporisation des métaux.

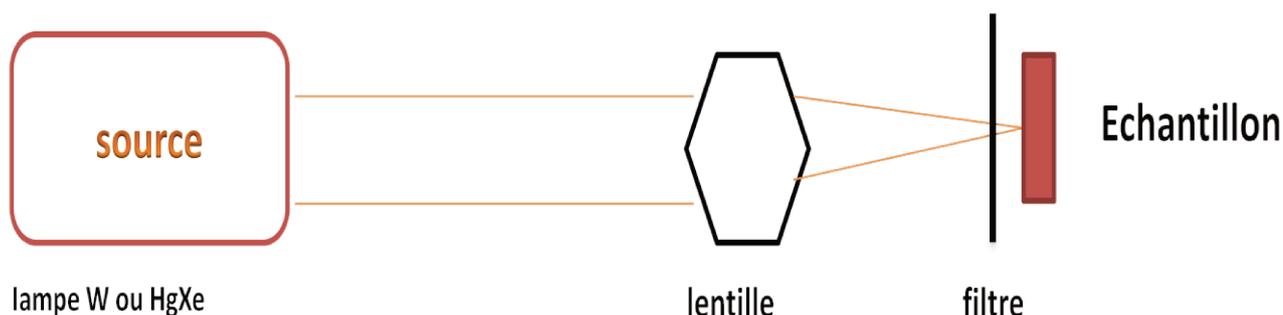
Le débit de vapeur métallique est mesuré à l'aide d'une microbalance à quartz piézo-électrique qui est placée derrière les filaments et qui est constituée de deux oscillateurs à cristaux de quartz. Un des deux est utilisé comme un quartz de référence et l'autre est exposé au dépôt métallique. Le dépôt de métal abaisse la fréquence de vibration et la différence de fréquence  $\Delta f$  (Hz) entre le quartz de référence et le quartz de dépôt est mesurée grâce à un circuit intégré. Le clapet indiqué dans la **Figure 1.7** sert à séparer le four de la partie du montage renfermant la tête froide, ce qui nous permet de fixer le débit des métaux avant de les déposer.

#### 1.7.2.4. Dispositifs d'irradiation

La photolyse sélective des espèces isolées en matrice apporte des informations précieuses. Pour pouvoir irradier la matrice, une fenêtre en  $\text{CaF}_2$  a été placée en face du support matriciel. Nous plaçons une lampe et une lentille convergente qui focalise la lumière sur l'échantillon, en prenant soin d'irradier la totalité de la surface de ce dernier. Des filtres ont été utilisés et placés devant la fenêtre (**Figure 1.8**).

Nous avons utilisé deux sources pour irradier nos échantillons:

- 1°) Une lampe halogène, rayonnant dans le proche IR et le début du visible, d'une puissance d'environ  $1 \text{ W/cm}^2$  au niveau de l'échantillon
- 2°) Une lampe à arc à haute pression HgXe, produisant des raies d'émission très intenses du mercure sur un fond d'émission continu produit par le xénon, allant du visible à l'UV.



**Figure 1.8.** Schéma du système d'irradiation photochimique

### 1.7.2.5. Spectromètre à transformée de Fourier

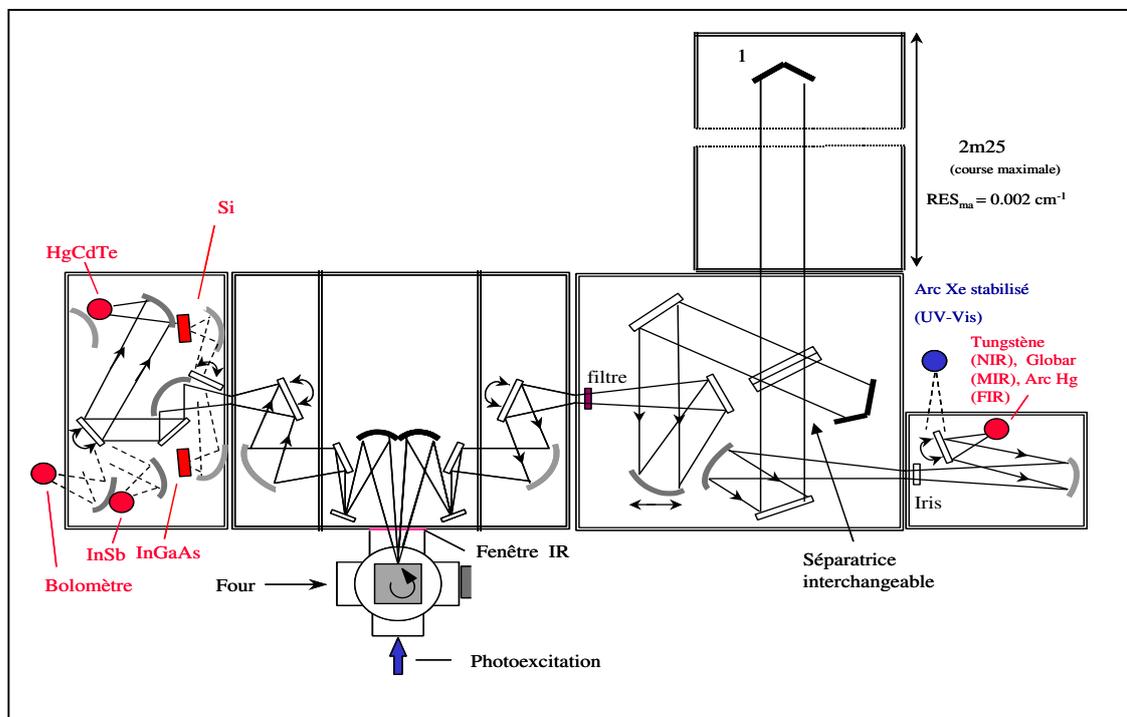
Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés avec un spectromètre à Transformée de Fourier (Bruker IFS 120) à haute résolution (**Figure 1.9**)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé et comme son nom l'indique, elle exploite le concept d'espace de Fourier. C'est la technique de choix pour mesurer un spectre infrarouge, de l'infrarouge lointain ( $30 \text{ cm}^{-1}$ ) jusqu'aux limites du visible (environ  $14\,000 \text{ cm}^{-1}$ ).

Le spectromètre est constitué principalement de trois éléments: une source, un interféromètre de Michelson et un détecteur.

L'interféromètre de Michelson constitue la partie principale du spectromètre, il est constitué, comme nous montre la **Figure 1.9**, d'une séparatrice, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile. La source émet de la lumière qui passe par la séparatrice et est scindée en deux faisceaux: l'un vers le miroir fixe, l'autre vers le miroir mobile dont la position varie de façon continue pour créer une différence de marche entre les deux faisceaux et générer des interférences constructives et destructives lors de leur recombinaison. Le faisceau continue

son trajet, traverse l'échantillon et atteint un détecteur. La transformée de Fourier de l'interférogramme qui représente l'intensité lumineuse en fonction du déplacement du miroir mobile, donnera le spectre d'absorption dans l'espace des nombres d'ondes.



**Figure 1.9.** Schéma du Spectromètre Bruker 120 couplé à l'enceinte cryostatique.

Pour sonder les différents domaines spectraux, il suffit de combiner sources, séparatrices et détecteurs de façons différentes pour optimiser la détectivité sur un domaine précis. De plus, le spectromètre est maintenu sous vide ( $\approx 10^{-3}$  mbar) ce qui nous permet de nous affranchir des absorptions atmosphériques résiduelles ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ).

- **Les sources**

La source doit émettre de façon continue dans le domaine du rayonnement infrarouge. Pour couvrir le plus grand domaine spectral possible, nous utilisons une source qui émet de 50 à  $6500 \text{ cm}^{-1}$ . Cette source, appelée globar, est un bâtonnet de carbure de silicium ( $\text{SiC}$ ) porté à  $1000^\circ\text{C}$  environ. Pour observer le domaine du proche infrarouge, nous utilisons une lampe à filament de tungstène qui émet de  $1800$  à  $9000 \text{ cm}^{-1}$ .

- **Détecteurs et séparatrices**

Nous avons utilisé trois types de détecteur pour nos expériences:

- ✓ Le **bolomètre**, détecteur thermique, qui fonctionne à la température de l'hélium liquide et détecte dans le lointain IR entre 30 et 650  $\text{cm}^{-1}$ .
- ✓ Le détecteur **HgCdTe** ou **MCT**, photoconducteur, qui fonctionne à la température de l'azote liquide et détecte entre 500 et 5000  $\text{cm}^{-1}$ .
- ✓ le détecteur **InSb**, photovoltaïque, fonctionne à la température de l'azote liquide et détecte entre 2000 et 9000  $\text{cm}^{-1}$ .

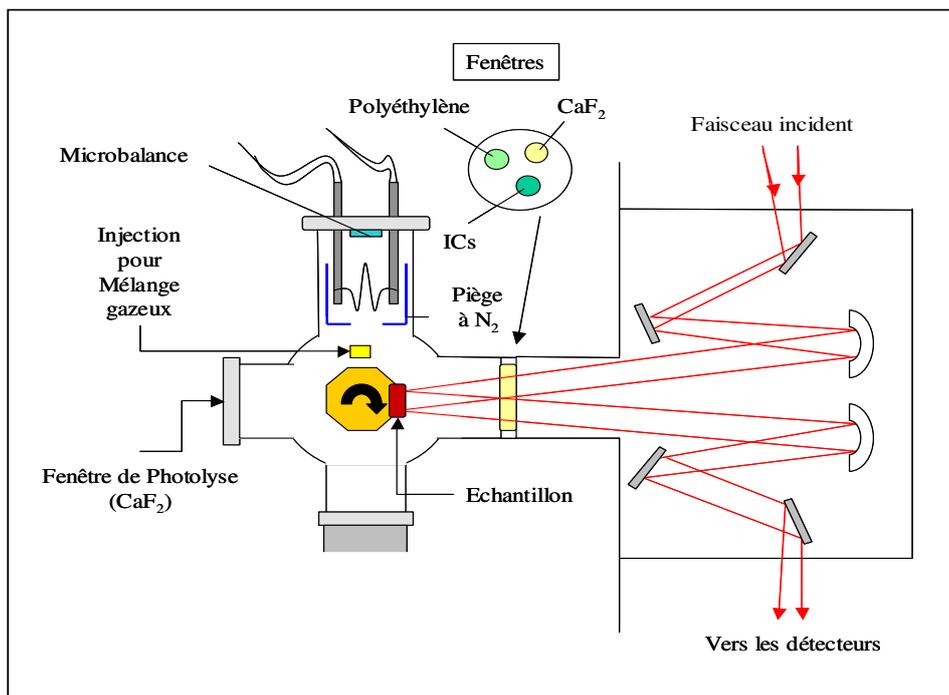
Les séparatrices utilisées sont:

- ✓ Une composite (Silicium sur Mylar) pour le domaine 30-650  $\text{cm}^{-1}$ .
- ✓ Une en KBr/Ge pour la région 380-5000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 1.7.3. Synthèse des échantillons et acquisition des spectres

Le métal sous forme gazeuse est obtenu par évaporation thermique. L'avantage de cette technique, par rapport à celle de l'ablation laser, est qu'on obtient des atomes majoritairement dans l'état fondamental et sans excès d'énergie cinétique.

Dans le cadre de cette thèse, il s'agit du titane et du palladium. Les échantillons sont formés en co-déposant les atomes de titane et de palladium et le mélange gazeux contenant le ligand (CO, H<sub>2</sub>O, CO+H<sub>2</sub>O) dans un excès d'argon sur un des six miroirs refroidis à 12 K. Le vide pendant le dépôt est d'environ  $5 \times 10^{-4}$  mbar et à cette pression le libre parcours moyen des atomes et des molécules est de plus de 500 m. La distance entre les filaments et le miroir de dépôt n'est que de 0.11 m, donc les collisions en phase gazeuse avant d'atteindre la cible sont très peu probables. Les réactions de formation des espèces se font ainsi à la surface du miroir au moment de la formation de la matrice.



**Figure 1.10.** Schéma en coupe du dispositif expérimental du trajet optique

Il existe plusieurs paramètres contrôlables qui nous permettent d’optimiser les propriétés optiques de l’échantillon. Une élévation de la température pendant le dépôt permet d’obtenir des échantillons bien plus transparents et homogènes, et donc moins de perte en transmission par diffusion lumineuse. De plus elle permet une meilleure diffusion des espèces dans la matrice et favorise ainsi les molécules de plus grande taille. Mais en réalité, nous préférons maintenir la température basse (12 K) dans un premier temps, afin de limiter la formation des gros agrégats. Enfin, le temps de dépôt doit être un bon compromis entre l’accumulation suffisante de molécules et une bonne transparence de l’échantillon.

Une fois le dépôt terminé, le cryostat est tourné de  $90^\circ$  afin de placer la matrice devant le rayonnement du spectromètre (**Figure 1.10**). Les spectres sont alors enregistrés en mode transmission-réflexion. La résolution maximale du spectromètre est de  $2.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , mais pour les études en matrice, il n’est pas nécessaire d’utiliser une telle résolution car, de façon générale, la largeur des signaux varie de  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  à plusieurs  $\text{cm}^{-1}$ .

La **Figure 1.11** montre les étapes de l’acquisition du spectre infrarouge. Dans un premier temps, l’enregistrement d’un spectre dit «de référence» est nécessaire. Il est préalablement enregistré sur un miroir propre, c’est-à-dire un miroir sur lequel aucun dépôt n’a été fait. Il fournit  $I_0(\nu)$ .

Après le dépôt de l'échantillon, un second spectre est enregistré, qui donne  $I_s(\nu)$ , le spectre d'absorbance peut alors être calculé :

$$Abs(\nu) = -\log\left(\frac{I_s(\nu)}{I_0(\nu)}\right)$$

Une dernière opération est effectuée pour corriger l'effet de la diffusion de la lumière incidente par les cristallites de la matrice: le fond continu d'absorption est ramené à la densité optique nulle, ce qui permet de présenter plus commodément les résultats.

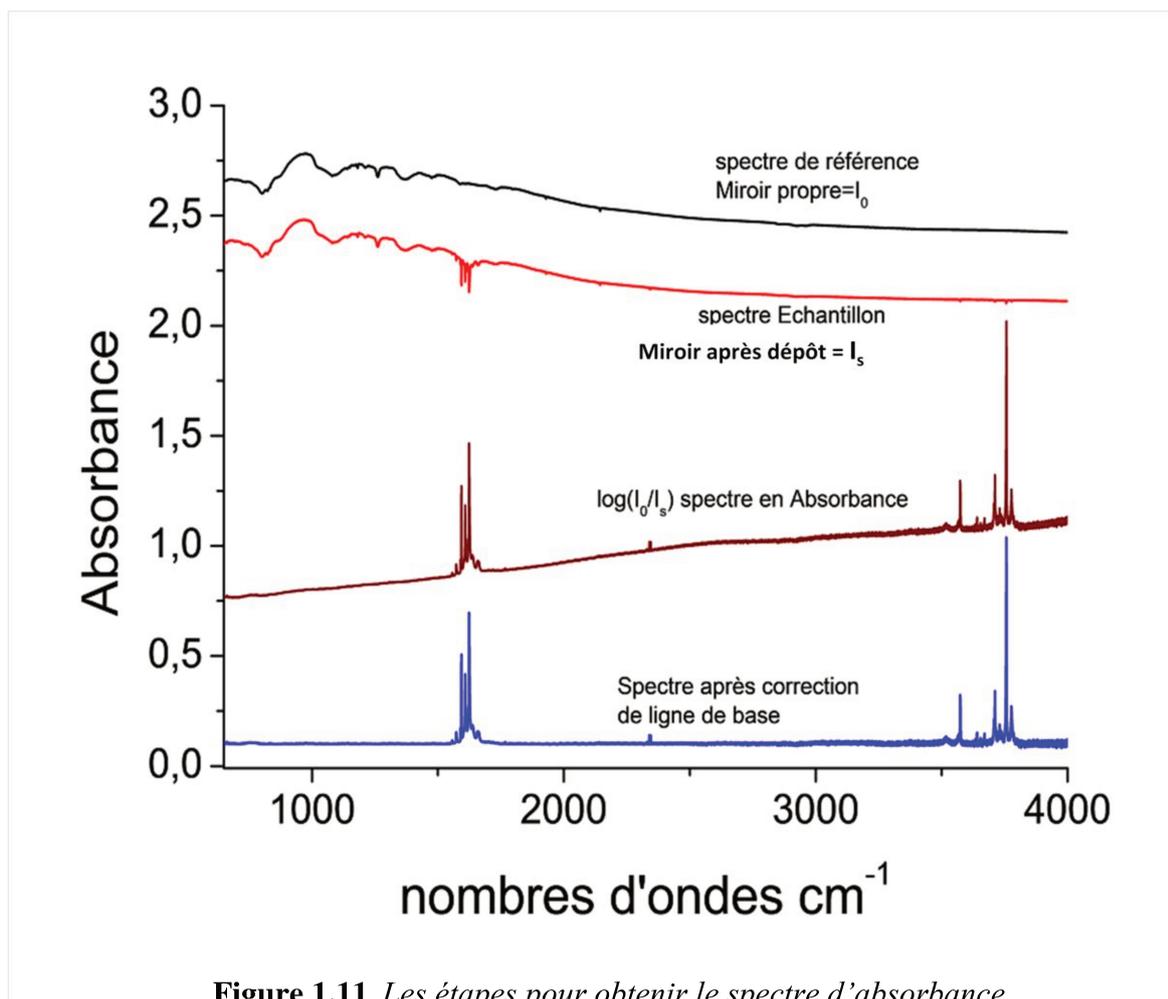


Figure 1.11. Les étapes pour obtenir le spectre d'absorbance.

## **1.7.4. Etapes expérimentales et outils de caractérisation des espèces**

Lorsque les atomes ou molécules des différents dopants se rencontrent il se forme un certain nombre d'espèces. Afin d'en connaître la nature et la stœchiométrie, il faut faire une série d'expériences mettant en jeu différents paramètres telles que la variation des rapports de concentration des métaux et du ligand, l'effet de recuit, l'irradiation de la matrice et l'effet des substitutions isotopiques.

### **1.7.4.1. Effets de concentration**

En faisant varier la concentration de métal ou de ligand dans la matrice on peut obtenir des informations sur la stœchiométrie des espèces observées. Pour former des espèces pauvres en métal et riches en ligand, il nous suffit de diminuer la quantité du métal et d'augmenter celle du ligand dans le mélange gazeux. Il faut noter qu'en général les concentrations des dopants gazeux sont de quelques % dans l'argon. Inversement, pour des échantillons concentrés en métal et dilués en ligand, il suffit d'augmenter le courant et par conséquent augmenter le débit de métal évaporé, ce qui conduit à former des espèces riches en métal. Les intensités relatives des pics donnent des informations sur la dépendance des espèces en métal et en ligand. On peut donc associer les pics observés à une formule brute. Pour préciser la structure, il faut pousser l'analyse plus loin en étudiant par exemple les effets des substitutions isotopiques.

### **1.7.4.2. Effet de substitution isotopique**

La substitution isotopique est un outil primordial pour la caractérisation des molécules que nous étudions. En remplaçant, dans le mélange gazeux, le dopant par un de ses isotopes un déplacement des bandes d'absorption est observé. En remplaçant un atome par un isotope plus lourd, cela provoque un déplacement des bandes vers les basses fréquences. Le décalage nous renseigne sur la nature des modes de vibration et peut nous aider à déterminer la présence ou non de ligand dans les structures des espèces formées. Ainsi, il nous renseigne sur la structure de la molécule, les perturbations induites par les couplages entre les modes de vibration et la force de certaines liaisons.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé plusieurs ligands, dans un premier temps le monoxyde de carbone, et dans un second temps l'eau.

Dans le cas du CO, nous avons en recours à cinq types de mélange :

1. Un mélange avec  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  qui est l'isotope de CO avec la plus forte abondance naturelle (99.5%).
2. Un mélange avec  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ , qui contient 92% d'isotope  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  et 8% de  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ .
3. Un mélange avec  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  (98%  $^{18}\text{O}$ ).
4. Un mélange constitué de 50% de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  et de 50% de  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ . L'intensité se répartit sur les bandes du multiplet isotopique et elle est donc plus faible.
5. Un mélange constitué de 60% de  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  et de 40% de  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ .

Dans le cas de l'eau, nous avons eu recours à cinq types des mélanges :

1. Un mélange avec  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  qui est l'isotope avec la plus forte abondance naturelle.
2. Un mélange avec  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ .
3. Un mélange constitué de 50%  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  + 50%  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ .
4. Un mélange avec  $\text{D}_2^{16}\text{O}$ .
5. Un mélange avec  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ .

### 1.7.4.3. Effet de recuit

Le recuit consiste à chauffer le porte échantillon lorsque le dépôt est terminé, en allant, pour une matrice d'argon, jusqu'à un maximum d'environ 40 K. Cela permet la diffusion des atomes et des molécules dans la matrice, ce qui induit la formation d'agrégats plus gros au sein de l'échantillon.

Le recuit présente également d'autres avantages. Les élévations de température permettent la simplification des effets de site puisque généralement seul le site le plus stable subsiste au-dessus de 30 K lorsque la cristallisation de l'argon est complète. En plus, sous l'effet de température, les bandes caractéristiques d'une espèce se comportent de la même façon, ce qui permet de les corrélérer entre elles et de faciliter l'identification des bandes.

#### **1.7.4.4. Effet de photochimie**

La photochimie ou la photo-excitation peut permettre de porter une espèce dans un autre état électronique, et potentiellement former un autre isomère qui pourrait être stabilisé dans la matrice. La photochimie peut également conduire à la dissociation de certaines espèces. Plus les irradiations sont monochromatiques, plus elles sont sélectives et spécifiques à une espèce à la fois. Lorsque des absorptions électroniques d'une espèce sont observées, nous pouvons exciter directement une espèce vers un état électronique ou vibronique précis.

Cette photo-excitation nous permet potentiellement de faire une sélection des espèces à partir d'informations importantes, telles que:

- la réactivité des atomes et agrégats dans leurs états excités,
- la corrélation des bandes appartenant à une même espèce, en suivant leur évolution après une série d'irradiations
- les différents chemins réactionnels et l'accès aux valeurs d'éventuelles barrières de potentiel à franchir pour accéder aux produits de formation.

## Bibliographie

- <sup>13</sup> J. M. Barrow, 'Introduction to Molecular Spectroscopy', *Ed. McGraw-Hill*, 1962.
- <sup>14</sup> D. C. Harris and M.D. Bertolucci, 'Symmetry and Spectroscopy: An Introduction Vibrational and Electronic Spectroscopy', 1989.
- <sup>15</sup> J.M. Seminario, 'Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory', *Elsevier*, 1996.
- <sup>16</sup> P. Hohenberg and W. Kohn, 'Inhomogeneous Electron Gas', *Physical Review* 136, no. 3B (9 November 1964): B864–71, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- <sup>17</sup> J. Labanowski and J. Andzelm, 'Density Functional Methods in Chemistry', *Springer-Verlag*, 1991.
- <sup>18</sup> Marilyn E. Jacox and Warren E. Thompson, 'The Infrared Spectroscopy and Photochemistry of NO<sub>3</sub> Trapped in Solid Neon', *The Journal of Chemical Physics* 129, no. 20 (28 November 2008): 204306, <https://doi.org/10.1063/1.3020753>.
- <sup>19</sup> Helmut Beckers, Helge Willner, and Marilyn E. Jacox, 'Conflicting Observations Resolved by a Far IR and UV/Vis Study of the NO<sub>3</sub> Radical', *ChemPhysChem* 10, no. 4 (9 March 2009): 706–10, <https://doi.org/10.1002/cphc.200800860>.
- <sup>20</sup> Marilyn E. Jacox, 'The Infrared Spectroscopy of the Products of Ion–Molecule Reactions Trapped in the Solid Rare Gases', *International Journal of Mass Spectrometry* 267, no. 1–3 (November 2007): 268–76, <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.02.046>.
- <sup>21</sup> P. Soulard, M. Goubet, and B. Tremblay, 'First Vibrational Investigations of N<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O–(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, and (N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O Complexes from the Far to the near-Infrared Spectral Region by Neon Matrix Isolation and *Ab Initio* Calculations', *The Journal of Chemical Physics* 149, no. 17 (7 November 2018): 174311, <https://doi.org/10.1063/1.5055298>.
- <sup>22</sup> C. S. Barrett and Lothar Meyer, 'X-Ray Diffraction Study of Solid Argon', *The Journal of Chemical Physics* 41, no. 4 (15 August 1964): 1078–81, <https://doi.org/10.1063/1.1726009>.
- <sup>23</sup> V. S. Kogan, R. F. Lazarev, and Bulatova, 'DIFFERENT LATTICE CONSTANTS OF SOLID NEON ISOTOPEs', *JETP*, 13, 1961.
- <sup>24</sup> Gerald L. Pollack, 'The Solid State of Rare Gases', *Reviews of Modern Physics* 36, no. 3 (1 July 1964): 748–91, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.36.748>.
- <sup>25</sup> 'Electron Diffraction from Thin Films of Solidified Gases', *Proc. Phys. Soc*, 1965.
- <sup>26</sup> M. L. Klein and J. A. Venables, 'Rare Gas Solids', *Academic Press*, 1976.
- <sup>27</sup> Marilyn E. Jacox, 'The Spectroscopy of Molecular Reaction Intermediates Trapped in the Solid Rare Gases', *Chemical Society Reviews* 31, no. 2 (18 March 2002): 108–15, <https://doi.org/10.1039/b102907j>.
- <sup>28</sup> Marilyn E. Jacox, 'Comparison of the Electronic Energy Levels of Diatomic Molecules in the Gas Phase and in Inert Solid Matrices', *Journal of Molecular Structure* 157, no. 1–3 (March 1987): 43–59, [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(87\)87081-3](https://doi.org/10.1016/0022-2860(87)87081-3).

---

<sup>29</sup> Leif Fredin, Bengt Nelander, and Göran Ribbegård, 'On the Dimerization of Carbon Dioxide in Nitrogen and Argon Matrices', *Journal of Molecular Spectroscopy* 53, no. 3 (December 1974): 410–16, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(74\)90077-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(74)90077-0).

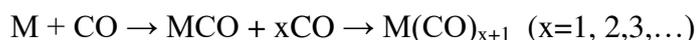
## Chapitre 2 Réaction hétérodimère Pd+Ti+CO

### Introduction

Les complexes formés par le CO et les métaux de transition sont d'une grande importance pour la chimie inorganique et organométallique<sup>30,31,32</sup>. Ce sont des exemples de prototypes pour les liaisons métal-métal et métal-ligand. Ceux-ci jouent un rôle dans de nombreux processus catalytiques<sup>33,34</sup>.

Ces complexes ont également été considérés comme pouvant servir de modèle de base pour étudier la liaison de la molécule CO avec les surfaces métalliques<sup>35</sup>. De plus, la très forte absorption infrarouge de la vibration CO en a fait une sonde idéale pour l'étude de nombreux systèmes physico-chimiques : catalyse, physique des surfaces, etc. Sur le spectre infrarouge d'un métal carbonyle, les vibrations d'élongation des liaisons CO donnent naissance à des absorptions exceptionnellement intenses et facilement détectables. De la position, de l'intensité et du nombre des bandes correspondantes, on peut déduire des renseignements précieux sur la symétrie locale du métal carbonyle et sur les constantes de force des liaisons carbone-oxygène. En général, les CO terminaux donnent des bandes d'absorption dans la gamme 1900-2100 cm<sup>-1</sup> et les CO pontés dans la gamme 1700-1850 cm<sup>-1</sup>.

Depuis la découverte du tétracarbonyle de nickel Ni(CO)<sub>4</sub> en 1890, la synthèse, la structure et la réactivité de ces complexes ont fait l'objet de très nombreuses études et sont toujours un domaine de recherche. La molécule modèle MCO (et les molécules M(CO)<sub>x</sub>) est étudiée en matrice depuis le début des années 1970<sup>36,37</sup>. La synthèse directe par réaction avec des atomes métalliques donne alors:



Dans la littérature, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été focalisées sur les réactions entre des métaux de transition ou des petits agrégats et le CO<sup>37,38,39,40,41,42,43</sup>. La technique d'isolation matricielle est souvent utilisée pour stabiliser en grande quantité des

petites molécules pour ensuite les étudier par spectroscopie électronique ou vibrationnelle<sup>44</sup>. Cela fournit ainsi une première approche pour étudier la réactivité atomique ou moléculaire, étape complémentaire ou préliminaire aux investigations en phase gazeuse<sup>45,46</sup>.

Au laboratoire MONARIS, nous avons poussé plus loin ces investigations en nous intéressant aux molécules contenant plusieurs atomes métalliques. Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier le palladium puisque son utilisation en catalyse en fait un système pour lequel il existe une abondante littérature. Nous avons constaté que le palladium a une forte tendance naturelle à s'agréger lors des études en isolation en matrice d'argon et de néon<sup>42,47,48</sup>.

Au laboratoire, en combinant l'isolation en matrice et les calculs théoriques, les molécules Pd<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>49</sup> et Pd<sub>2</sub>CO<sup>50</sup> ont été étudiées en matrice d'argon et de néon. Les calculs ont montré que l'état fondamental correspond à la structure ponté du ligand sur les atomes de Pd, donc de symétrie C<sub>2v</sub>. Dans l'argon, un autre isomère avec le ligand en position terminale (End on, eo), Pd-Pd-L, à 180 cm<sup>-1</sup> plus haut que la fréquence de la forme pontée, a également été observé. Par une irradiation dans le visible, il est possible de convertir les molécules de la position terminale à la forme pontée. Nous reviendrons en partie sur ces résultats dans la section expérimentale.

En utilisant la méthode d'ablation laser pour produire des atomes métalliques, Andrews et al. ont montré que les atomes de titane réagissent avec la molécule CO dans l'argon<sup>38</sup> et le néon<sup>40</sup>, ils ont identifiés plusieurs espèces Ti(CO)<sub>z</sub> (z=1-6). Une étude dans notre laboratoire, menée par L. Manceron en utilisant la technique d'évaporation thermique pour produire les atomes métalliques, a montré que le Ti à l'état fondamental ne réagit pas avec CO pour former la molécule TiCO, mais la réaction du dimère Ti<sub>2</sub> avec le CO produit le complexe Ti<sub>2</sub>(CO) spontanément. Toutefois, à la suite d'excitation électronique, cette espèce se réarrange en une nouvelle espèce, plus stable le di-oxycarbure de titane OTi<sub>2</sub>C<sup>51</sup>. De plus, Xu et ses collègues<sup>52</sup> ont montré l'existence des mono et polycarbonyles Ti<sub>2</sub>(CO)<sub>n</sub> (n = 1,2) et Ti<sub>3</sub>(CO)<sub>n</sub> (n = 1-3) et en ont effectué une caractérisation spectroscopique IR et une investigation théorique. D'autres travaux ont mis en évidence que le dimère de Ti réagit avec N<sub>2</sub> conduisant à la dissociation de la triple liaison N≡N<sup>51</sup>. Le dimère de Ti réagit spontanément avec la molécule de N<sub>2</sub>O, ce qui conduit à la formation d'un complexe d'insertion, OTi<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>53</sup>.

De plus, les molécules polynucléaires de la forme  $M_n(\text{CO})_m$  où ( $n \geq 2$  et  $m \geq 1$ ) ont été au centre de nombreuses études expérimentales et théoriques. Plusieurs métaux de transition, comme  $\text{Co}_2\text{CO}^{54}$ ,  $\text{Fe}_2\text{CO}^{55}$ ,  $M_2\text{CO}$  ( $M = \text{Sc}, \text{Y}$  et  $\text{La}$ )<sup>56,57,58</sup>,  $(\text{AgCO})_2$  et  $\text{Ag}_n(\text{CO})^{59}$ ,  $\text{Au}_n\text{CO}$  ( $n = 1-5$ ) et  $\text{Au}_2\text{CO}^{60}$  ont été étudiées par spectroscopie infrarouge dans la région de l'élongation C-O<sup>54,60</sup> et dans le lointain infrarouge<sup>54,55</sup>.

Nous voulons étendre ce travail à un système contenant deux métaux différents, afin d'étudier leur réactivité avec le monoxyde de carbone. Les molécules hétéronucléaires sont tout particulièrement intéressantes puisqu'elles peuvent avoir une réactivité différente, en comparaison avec celle d'un même métal. Ces molécules ont une grande importance dans différents domaines d'applications. Prenons l'exemple des catalyseurs bimétalliques, qui ont fait l'objet de nombreux efforts de recherche au cours des dernières décennies en raison de leurs propriétés chimiques et physiques différentes de celles formées par un seul métal et de leurs applications prometteuses dans la conversion chimique, la technologie énergétique et la protection de l'environnement<sup>61,62,63,64</sup>.

En ce qui concerne les dimères hétéronucléaires de métaux de transition, il y a très peu de travaux dans ce domaine en phase gazeuse. Les premiers résultats, datant du milieu des années 70, concernaient des métaux qui étaient vaporisés à partir de cellules à basses température (300-400°C, comme Zn et Cd)<sup>65</sup>. Les techniques lasers apparaissant dans les années 80, des études ont débuté, surtout dans l'équipe de Morse de l'Université d'Utah, avec la publication du premier travail portant sur un dimère mixte de métaux de transition en 1989<sup>66</sup>. La plupart des travaux sur ce type de molécules concerne la photo-ionisation résonante à 2 photons.

Plus spécifiquement, pour les carbonyles hétéronucléaires, il existe peu de résultats expérimentaux ou théoriques. Des travaux ont été réalisés sur des anions et des cations bimétalliques en phase gazeuse. Les molécules  $\text{CuFe}(\text{CO})_n^-$  ( $n = 4-7$ ),  $\text{FeM}(\text{CO})_8^+$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$  et  $\text{Cu}$ ),  $\text{MCu}(\text{CO})_7^+$  ( $M = \text{Co}$  et  $\text{Ni}$ ),  $\text{FeZn}(\text{CO})_5^+$  et  $\text{CoZn}(\text{CO})_7^+$  ont été étudiées par spectroscopie de photodissociation infrarouge dans la région de l'élongation C-O<sup>67,68,69</sup>. Les structures géométriques et électroniques de ces ions sont calculées à l'aide des calculs DFT et viennent confirmer les résultats expérimentaux. De plus, par spectroscopie photoélectronique, une série d'anions hétéronucléaires a été étudiée :  $\text{CuNi}(\text{CO})_n^-$  ( $n = 2-4$ ),  $\text{MNi}(\text{CO})_3^-$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Al}$ ),  $\text{MNi}(\text{CO})_n^-$  ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; n = 3-7$ ),  $\text{AgNi}(\text{CO})_n^-$  ( $n = 2, 3$ ),  $\text{V}_2\text{Ni}(\text{CO})_n^-$  ( $n$

= 6-10), et  $\text{VNi}(\text{CO})_n^-$  ( $n = 2-6$ )<sup>70,71,72,73,74,75</sup>. Dans ces travaux, les affinités électroniques, les modes d'élongation C-O et les énergies de détachement sont mesurés (tous ces paramètres ne sont pas déterminés dans chaque article).

Tous ces travaux concernent des ions et il n'existe pas, à notre connaissance, de résultats sur des molécules neutres en phase gazeuse ou en matrice.

Dans ce chapitre, nous exposerons nos travaux sur le système contenant deux atomes métalliques différents. Nous avons étudié la réactivité du système hétéro-nucléaire Pd-Ti avec le monoxyde de carbone. Notons que c'est la première fois que deux métaux différents sont vaporisés séparément. Pour cette étude, nous nous sommes proposé de réaliser un travail à la fois expérimental et théorique. Le système Pd + Ti a été choisi parce que la réactivité des systèmes  $\text{Ti}+\text{CO}$ <sup>38-52</sup> et  $\text{Pd}+\text{CO}$ <sup>41,42,50</sup> a été étudiée en matrice d'argon ou de néon, ce qui facilitera grandement l'analyse des résultats.

## 2.1. Pourquoi Ar et non pas Ne ?

Dans notre laboratoire depuis une dizaine d'années, les études de la réactivité des métaux de transition avec différents ligands (CO, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O etc..) sont menées dans des matrices d'argon ou de néon.

Dans un premier temps, nous avons commencé nos expériences, en effectuant quelques tests, en déposant de Pd+Ti avec N<sub>2</sub> comme ligand dans le néon dans le but de former des molécules contenant Pd-Ti. Après plusieurs essais à une température de dépôt à 3 K, les spectres enregistrés ne nous montraient aucune nouvelle bande dans la région d'élongation N-N, sauf les bandes de PdN<sub>2</sub>, Pd<sub>2</sub>N<sub>2</sub> et NTi<sub>2</sub>N, déjà connues<sup>49,51</sup>. Nous avons effectué un recuit à 11 K, afin de faire diffuser les atomes et favoriser la formation des molécules, mais aucune bande n'est apparue et le spectre était presque le même en comparaison avec le dépôt à 3 K. Nous avons déduit que, en déposant simultanément les deux métaux à des températures très élevés (Pd à 1300 °C et Ti jusqu'à 1500 °C), le miroir de dépôt chauffait également et qu'il n'était pas à 3 K, mais plutôt autour de 11 K, ce qui ne permet pas d'obtenir une matrice de néon dans de bonnes conditions puisque les plus hauts recuits dans le néon se font à 12 K.

Donc, pour cette raison nous avons décidé de choisir l'argon comme gaz rare dans nos études puisque la température de dépôt typique est à 12 K et les plus hauts recuits autour de 40 K.

## 2.2. Protocole expérimental

Pour la première fois au laboratoire, nous voulions vaporiser deux métaux séparément et simultanément. Cela s'est révélé beaucoup plus compliqué que nous ne pouvions l'imaginer! Cette complexité a plusieurs causes:

- Pour générer les atomes métalliques, les deux filaments sont chauffés à une température très élevée, le filament de Pd est chauffé à 1300 °C et celui de Ti jusqu'à 1500°C. Le premier problème est celui de la rupture du filament de Pd ou de Ti pendant le dépôt, ce qui conduit immédiatement à l'arrêt de l'expérience. C'est la même chose pour un seul filament, mais nous avons multiplié par deux ce problème.
- Pendant le dépôt métallique, nous avons souvent rencontré un problème de diminution, ou plus rarement d'augmentation, du débit métallique. Pour cette raison il est très important de surveiller attentivement le débit.
- Il faut noter que dans notre montage expérimental il existe une seule microbalance, ce qui implique qu'il est seulement possible de lire la somme du débit des deux métaux. Pour cela nous faisons débiter le premier métal, nous fixons le débit à une valeur précise, et ensuite, nous commençons à augmenter le courant du deuxième filament. Nous faisons l'hypothèse que la nouvelle valeur lue sur la microbalance correspondait au débit du premier filament, supposé toujours constant, à laquelle s'ajoutait le débit du deuxième filament. Cela nous permettait d'optimiser la somme du débit des deux métaux. Mais l'expérience a montré que les deux filaments se perturbaient mutuellement et le débit supposément fixé du premier variait lors du chauffage du second. De nombreux tests ont été fait (à commencer par un filament plutôt qu'un autre, augmenter très graduellement le courant, etc.) mais au final, nous ne connaissions le résultat des quantités de métal déposées qu'en observant dans le spectre l'intensité des bandes des molécules formées.

Le mélange matriciel CO/Ar est préparé à partir d'argon de haute pureté ( $\geq 99.995\%$ ) et du monoxyde de carbone d'une pureté de 99.5%. Pour les isotopes, nous avons utilisé du  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  (99% de  $^{13}\text{C}$ , dont 8% de  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ),  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  (98% de  $^{18}\text{O}$ ), ou  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  (60%  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  + 40%  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ).

Une fois le mélange gazeux préparé, nous pouvons faire le dépôt et les échantillons sont formés de cette façon:

- Le filament de titane est chauffé jusqu'à 1500°C et celui de Pd jusqu'à 1300°C afin d'avoir une pression de vapeur de  $10^{-3}$  Torr.
- Cette vapeur métallique est ensuite déposée en parallèle avec le gaz matriciel sur un miroir en cuivre à 12 K, une température suffisamment basse pour que l'argon soit condensé.
- La concentration des métaux déposés pour les Ti et le Pd par rapport à la quantité d'argon varie de 100 à 600 ppm d'une expérience à l'autre, et celle du ligand CO/Ar allait de 5/1000 à 20/1000.

Après un dépôt de 30 à 90 min, les spectres IR sont enregistrés dans la gamme spectrale 75–4000  $\text{cm}^{-1}$  par un spectromètre Bruker 120 FTIR avec une résolution 0.1  $\text{cm}^{-1}$  et 100 scans.

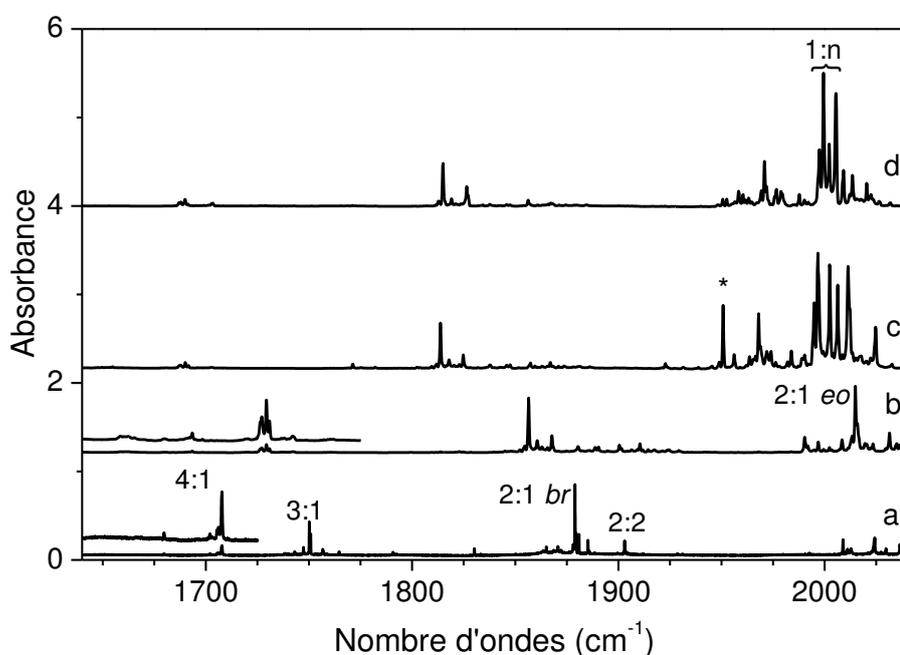
## 2.3. Etude expérimentale

Comme nous l'avons dit dans l'introduction, les réactions Pd+ CO et Ti+ CO ont déjà été étudiées au laboratoire dans l'argon et le néon. Les molécules qui peuvent se former sont donc connues. Cependant, au début de ma thèse, nous avons d'abord complété l'étude Pd+CO qui n'avaient pas été finalisée. D'ailleurs, pour comparer nos résultats de la réaction Pd+Ti+CO dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons également refait des expériences avec la réaction Ti + CO. Il sera alors plus facile d'éliminer les bandes n'étant pas issues de la réaction de Pd+Ti+CO. Nous allons donc brièvement présenter les résultats pour la réaction Pd+CO.

### 2.3.1. Etude préliminaire

Pour favoriser la formation des espèces  $\text{Pd}_m\text{CO}$ , nous avons travaillé dans l'argon à 21 K et dans le néon à 3 ou 6 K, avec une concentration diluée en CO. Le spectre infrarouge de la **Figure 2.1** montre les résultats obtenus dans l'argon et le néon pour différents isotopes du CO. Les espèces  $\text{Pd}(\text{CO})_n$ , déjà caractérisées<sup>42</sup>, se retrouvent au-dessus de 2030  $\text{cm}^{-1}$ . Dans cette figure, pour l'argon, on observe deux bandes intenses à 2014.9 et 1856.5  $\text{cm}^{-1}$ , et quatre

plus faibles à 2064.5, 1880.2, 1729.4 et 1693.5  $\text{cm}^{-1}$  (**Tableau 2.1**). Les deux bandes les plus intenses ont la même dépendance en concentration que celle de l'espèce 1:1 à 2044.0  $\text{cm}^{-1}$ . Les quatre autres sont observables seulement avec une forte concentration en palladium. En augmentant graduellement la concentration en Pd, on remarque que l'intensité des bandes à 1729.4 et 1693.5  $\text{cm}^{-1}$  augmente plus rapidement que celle des bandes à 2014.9 et 1856.5  $\text{cm}^{-1}$ . Par exemple, en augmentant la concentration d'un facteur deux, les bandes à 2014.9 et 1856.5  $\text{cm}^{-1}$  sont multipliées par trois, celle à 1729.4  $\text{cm}^{-1}$  par six, celle à 1693.5  $\text{cm}^{-1}$  par dix alors que le 1:1 augmente seulement de 50%. Cela suggère que la stœchiométrie en palladium est plus grande pour les espèces dont les bandes sont à 1729.4 and 1693.5  $\text{cm}^{-1}$ .



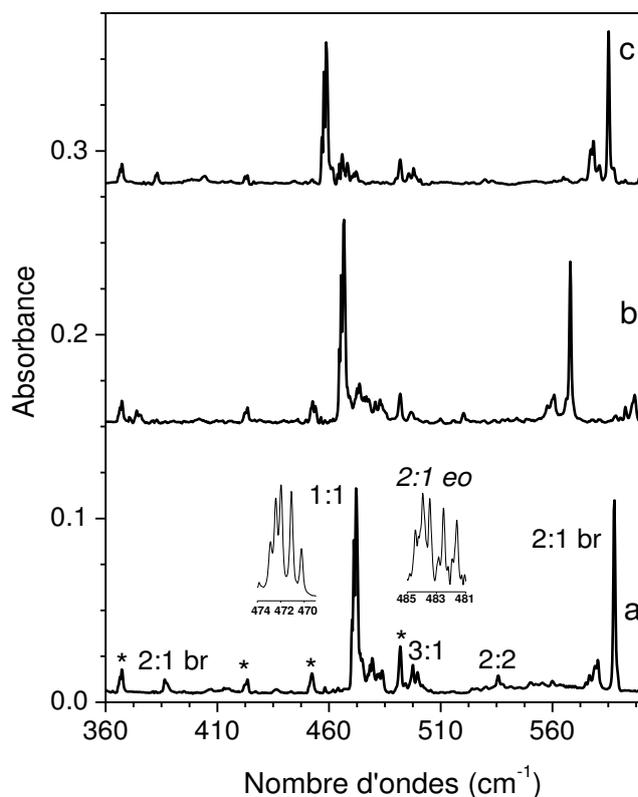
**Figure 2.1** Spectres infrarouge dans la région des vibrations CO avec différentes concentrations Pd/CO/Ne ou Ar. (a)  $^{12}\text{CO}$  dans le néon avec un mélange de 0.3/0.2/1000, et un mélange dans l'argon de 0.4/1/1000 pour les trois spectres (b)  $^{12}\text{CO}$  (c)  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ , et (d)  $\text{C}^{18}\text{O}$ . L'astérisque indique  $\text{Pd}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  dans le spectre (c). La partie supérieure des spectres (a) et (b) correspond à une échelle d'absorbance divisée par cinq.

Les bandes à 2014.9 et 1856.5  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à deux isomères de  $\text{Pd}_2\text{-CO}$  (2:1), et la bande la plus haute correspond à la forme end-on (eo) et l'autre à la forme pontée (br). La bande à 1729.4 est attribuée à l'espèce 3:1 et celle à 1693.5  $\text{cm}^{-1}$  à l'espèce 4:1. Finalement, les deux bandes à 2064.5 et 1880.2,  $\text{cm}^{-1}$ , dont les intensités sont favorisées à la fois par une

plus grande concentration en CO et en palladium, sont attribuées à l'espèce 2:2 avec deux CO non équivalents, un terminal, à 2064.5 cm<sup>-1</sup>, et l'autre ponté, à 1880.2 cm<sup>-1</sup>. D'autres bandes plus faibles corrélient avec celles observées entre 2020 et 1700 cm<sup>-1</sup> dans l'infrarouge lointain (**Figure 2.2**) et ailleurs dans le moyen-infrarouge (**Tableau 2.1**).

Attribution	Ar	Ne	stoechiométrie	structure
$\nu_{\text{CO}}$	2064.5	2084.0	2:2	
$\nu_{\text{CO}}$	2044.2	2056.7	1:1	
$\nu_{\text{CO}}$	2014.5	-	2:1	eo
$\nu_{\text{CO}}$	1880.2	1903.0	2:2	
$\nu_{\text{CO}}$	1856.5	1879.0	2:1	br
$\nu_{\text{CO}}$	1729.4	1750.8	3:1	
$\nu_{\text{CO}}$	1680.5	1707.7	4:1	
$\delta_{\text{OCPd}}$	587.7	568.9	2:1	br
$\delta_{\text{OCPd}}$	-	515.4	4:1	
$\gamma_{\text{PdCO}}$	535.7	537.5	2:2	
$\delta_{\text{OCPd}}$	499.7	482.6	3:1	
$\nu_{\text{PdC}}$	483.7	-	2:1	eo
$\nu_{\text{PdC}}$	472.1	470.8	1:1	
$\gamma_{\text{PdCO}}$	386.5	367.8	2:1	br

**Tableau 2.1.** Fréquences de vibration des principales bandes observées (cm<sup>-1</sup>) pour les complexes Pd<sub>m</sub>-(CO)<sub>n</sub> isolés dans l'argon et le néon.

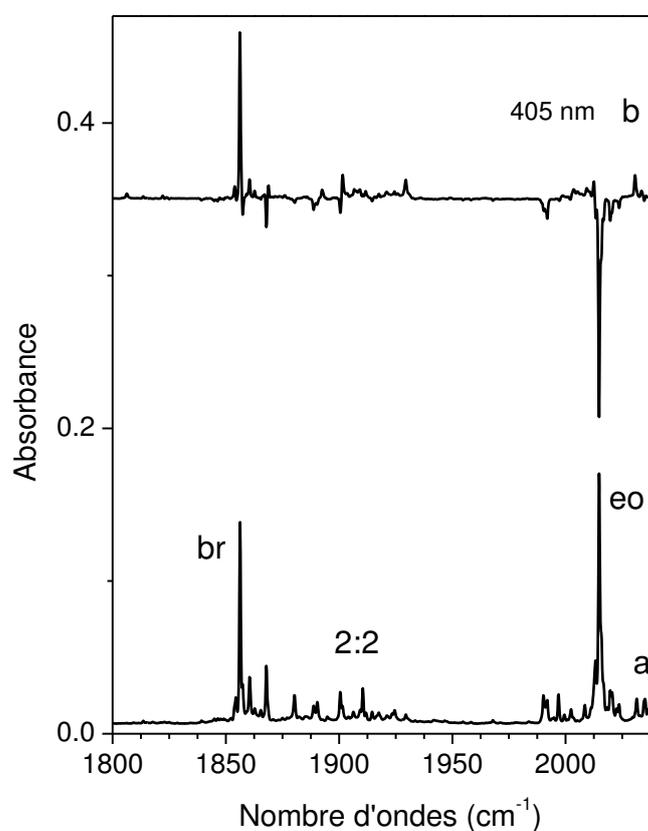


**Figure 2.2.** Spectres infrarouge pour un mélange Pd/CO/Ar de 3/1/1000 dans la région 600-350  $\text{cm}^{-1}$  pour les isotopes: (a)  $^{12}\text{CO}$ , (b)  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  et (c)  $\text{C}^{18}\text{O}$ . L'astérisque indique la présence des molécules PdNNPd (492  $\text{cm}^{-1}$ ) et PdNN (367  $\text{cm}^{-1}$ ) présentes à cause de trace de  $\text{N}_2$ .

Les expériences dans le néon ont donné des résultats semblables avec un léger décalage en fréquences pour les bandes observées (**Tableau 2.1**). La principale différence est l'absence d'une bande autour de 2015  $\text{cm}^{-1}$ , signature de l'isomère eo de  $\text{Pd}_2\text{CO}$ , ce qui signifie qu'il est stabilisé seulement dans l'argon. Cela peut s'expliquer par le fait que l'argon est une matrice plus rigide que le néon et que la plus grande polarisabilité de l'argon entraîne une plus grande interaction entre les atomes d'argon et  $\text{Pd}_2\text{CO}$  eo, ce qui aide à le stabiliser.

### 2.3.2. Effet de la photochimie

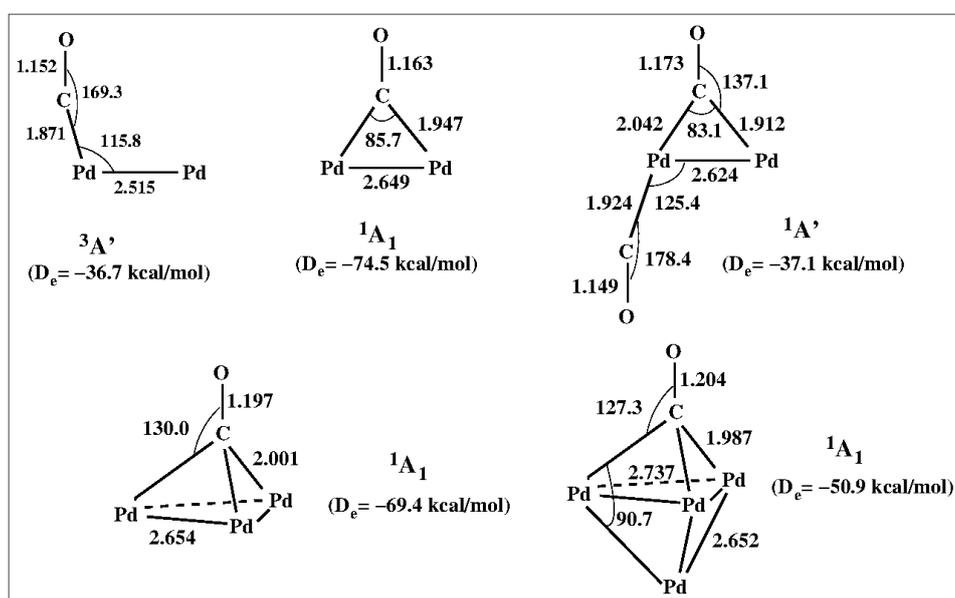
Le principal résultat de la photochimie est la conversion entre les structures eo et br de Pd<sub>2</sub>-CO. Plusieurs longueurs d'onde permettent cette conversion, mais l'efficacité n'est pas la même pour chacune d'elles. Pour les deux longueurs d'onde les plus efficaces, à 405 et 546 nm, les effets sont très similaires puisque la bande du eo décroît de 90% et celle du br augmente de 50% après 15 minutes d'irradiation (**Figure 2.3**). L'étude cinétique de cette photochimie confirme bien la conversion du Pd<sub>2</sub>-CO eo en Pd<sub>2</sub>-CO br puisque l'avancement de la conversion est équivalent pour les deux bandes.



**Figure 2.3.** Évolution des bandes caractéristiques des espèces Pd<sub>2</sub>CO eo et br (a) après dépôt à 12 K, (b) le spectre de différence (après – avant) après une irradiation de 15 min à  $\lambda_{\text{irr}} = 405$  nm. La concentration de l'échantillon est Pd/CO/Ar=3/1/1000.

### 2.3.3. Etude Théorique

Afin d'interpréter les données expérimentales, des calculs DFT ont été faits par le professeur Esmail Alikhani et un doctorant, S.M.O. Souvi, en utilisant la fonctionnelle TPSS meta-GGA. Ces calculs ont donné les structures (**Figure 2.4**) et les vibrations pour les molécules Pd<sub>2</sub>-CO, Pd<sub>2</sub>-(CO)<sub>2</sub>, Pd<sub>3</sub>-CO et Pd<sub>4</sub>-CO. Toutes les molécules sont dans l'état singulet, sauf Pd<sub>2</sub>-CO eo à l'état triplet.



**Figure 2.4.** Etats électroniques fondamentaux des molécules étudiées. Les longueurs de liaison sont en angström et les angles en degrés.

Les valeurs harmoniques des vibrations sont données dans le **Tableau 2.2** et comparées avec les résultats expérimentaux. Pour toutes les molécules, la correspondance entre les deux est très bonne, et il est possible d'attribuer les différents modes de vibration. En comparant les décalages en fréquence des bandes par rapport à celle de la diatomique CO, les décalages calculés sont respectivement de 122, 291, 412 et 454 cm<sup>-1</sup> pour les molécules Pd<sub>2</sub>-CO eo, Pd<sub>2</sub>-CO br, Pd<sub>3</sub>-CO et Pd<sub>4</sub>-CO, qui sont en bon accord avec les valeurs expérimentales : 124, 282, 409 et 445 cm<sup>-1</sup>.

	Mode	Résultats expérimentaux			DFT		
		$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$
Pd <sub>2</sub> (CO)br	$\delta_{\text{OCPd}}$	386.5 (1)	-12.6	-3.6	369(1.3)	-12	-5
	$\delta_{\text{OCPd}}$	587.7 (11)	-19.7	-2.4	575 (4.6)	-21	-1
	$\nu_{\text{CO}}$	1856.5 (100)	-42.7	-41.5	1850 (100)	-41	-40
Pd <sub>2</sub> (CO) eo	$\nu_{\text{PdC}}$	483.9 (1)	-6.0	-13.7	453 (0.8)	-7	-12
	$\nu_{\text{CO}}$	2014.9 (100)	-46.9	-44.0	2021 (100)	-47	-46
Pd <sub>3</sub> (CO)	$\delta_{\text{OCPd}}$	499.7 (12)	-16.9	-1.8	490 (4.4)	-17	-1
	$\nu_{\text{CO}}$	1729.4 (100)	-39.4	-39.5	1729 (100)	-39	-40
Pd <sub>4</sub> (CO)	$\delta_{\text{OCPd}}$	515.7 (5)	-16.8	-1.8	517 (3.0)	-18	-1
	$\gamma_{\text{PdCO}}$	1707.7 (100)	-38.8	-39.5	1682 (100)	-37	-39
Pd <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>	$\gamma_{\text{PdCO}}$	535.7 (13)	-15.8	-4.7	556 (4.4)	-18	-3
	$\nu_{\text{CObr}}$	1880.2 (91)	-43.0	-43.4	1874 (72)	-42	-43
	$\nu_{\text{COeo}}$	2064.5 (100)	-47.3	-47.4	2054 (100)	-48	-47

**Tableau 2.2.** Fréquences et décalages isotopiques ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculés (harmoniques) et observés (en matrice d'argon). Les intensités sont normalisées ( $I=100$ ) sur le mode le plus intense pour chaque molécule.

## 2.4. Etude de la réaction Pd + Ti + CO

Comme nous l'avons déjà dit, pour comparer nos résultats de la réaction Pd+Ti+CO dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons fait des expériences préliminaires avec un dépôt de Pd seul avec CO/Ar, et de Ti avec du CO/Ar. Un exemple de ces échantillons déposés à une température 12 K est donné dans la **Figure 2.5** dans la région d'élongation de CO.

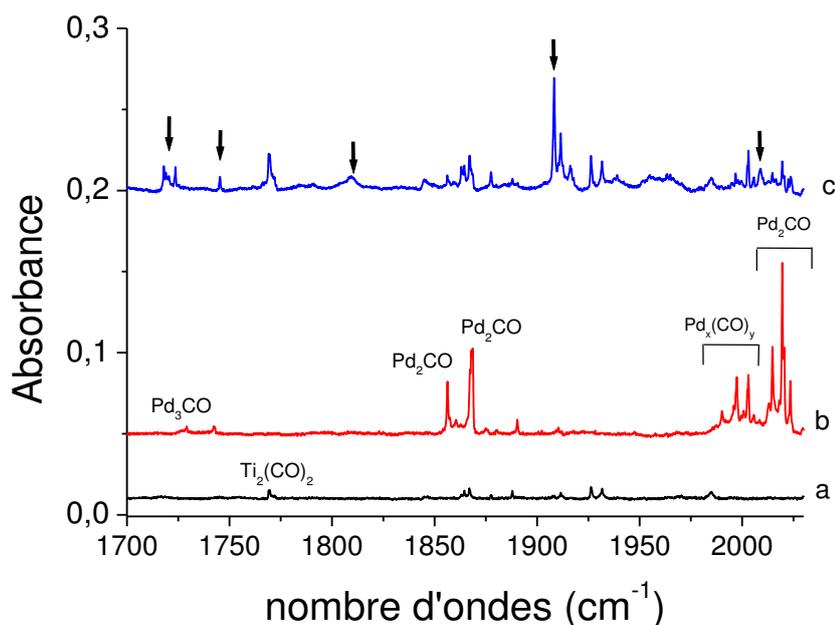
**Dépôt de Ti+CO:** La **Figure 2.5.a** présente le spectre entre 1700 et 2030  $\text{cm}^{-1}$  d'un dépôt de Ti seul avec CO, et qui montre la présence de faibles bandes issues de cette réaction. La bande à 1769.1  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'espèce  $\text{Ti}_2(\text{CO})_2$ , et les autres bandes présentes n'ont pas

été clairement attribuées par Andrews et al. et sont indiquées dans leur travail par les appellations  $Ti_x(CO)_y$ <sup>38</sup>.

**Dépôt de Pd+CO:** la **Figure 2.5.b** montre les principales bandes observées à cette concentration en palladium, c'est-à-dire la molécule  $Pd_2CO$  br caractérisée par la bande d'absorption à  $1856.5\text{ cm}^{-1}$ , et une deuxième à  $1867.9\text{ cm}^{-1}$  qui est un site, et une bande à  $2014.5\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à  $Pd_2CO$  eo. De plus, la molécule  $Pd_3CO$  a été détectée vers  $1729\text{ cm}^{-1}$  ainsi que des bandes moins intenses qui correspondent à  $Pd_2(CO)_2$ , et d'autres bandes sont indiquées sur le spectre par  $Pd_x(CO)_y$ .

**Dépôt Pd+Ti+CO:** nous avons déposé un échantillon avec une concentration en métaux de Pd/Ti/CO/Ar=0.3/0.5/2/1000. Après l'enregistrement du spectre IR, **Figure 2.5.c**, nous avons détecté de nouvelles bandes CO non observées dans les dépôts préliminaires du Pd et Ti seul avec le monoxyde de carbone et qui correspondent donc à des molécules contenant les deux métaux. Les cinq nouvelles bandes observées sont à  $2009.3$ ,  $1904.4$ ,  $1808.9$ ,  $1745.3$  et  $1718.9\text{ cm}^{-1}$  (**Figure 2.5.c**). La bande la plus intense est celle à  $1904.4\text{ cm}^{-1}$ . Soulignons également que nous observons d'autres bandes beaucoup plus faibles. L'isolation en matrice n'étant pas sélective, nous formons donc des molécules du type  $Pd_xTi_y(CO)_z$  mais en faible quantité. Nous nous limiterons seulement aux bandes intenses pour lesquelles nous pouvons éventuellement suivre l'intensité en fonction de la concentration des différents partenaires.

On dispose d'un certain nombre d'outils pour d'une part lever beaucoup d'ambiguïtés sur l'attribution des bandes à des espèces précises, et d'autre part avoir des informations sur leur formation et leur réactivité.



**Figure 2.5.** Spectres infrarouge dans la région d'élongation C-O avec différentes concentrations: (a) Ti/CO/Ar=0.4/5/1000, (b) Pd/CO/Ar=0.4/5/1000, (c) Pd/Ti/CO/Ar=0.3/0.5/2/1000. La température de dépôt est 12 K. les nouvelles bandes observées sont indiquées par des flèches.

### 2.4.1. Effet de concentration de CO et de recuit

Une série d'expériences a été réalisée en variant la concentration de CO/Ar (allant de 0,5% à 2%) à 12 K, avec une concentration relativement constante en métal. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 2.6**.

Un premier dépôt de faible concentration (CO/Ar =0.5%) a été fait afin de favoriser la formation des espèces contenant un seul CO. Plusieurs bandes sont observées (**Figure 2.6.a**):

- Une bande nouvelle à  $1908.4 \text{ cm}^{-1}$ , qui est la plus intense
- Les deux bandes à  $1856.5$  et  $1867.9 \text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à  $\text{Pd}_2\text{CO}$ .
- Une bande nouvelle à  $1718.9 \text{ cm}^{-1}$ , avec une faible intensité.

En doublant la concentration CO/Ar (1%) et en comparant avec celle à 0.5%, nous pouvons observer que (**Figure 2.6.b**):

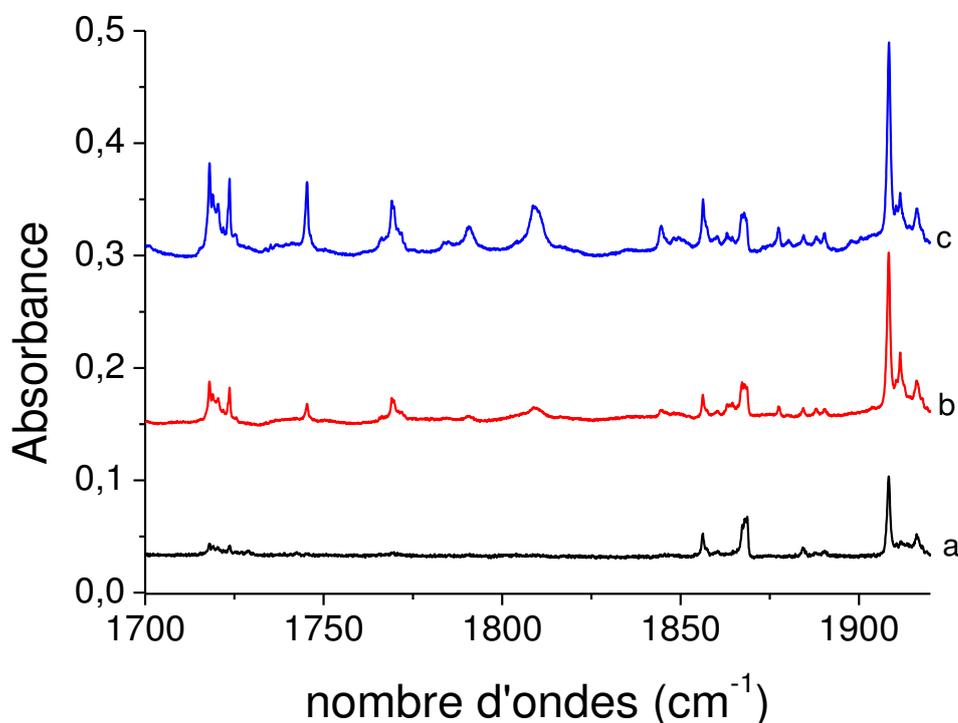
- la bande  $1908.4 \text{ cm}^{-1}$  augmente d'un facteur 2.

- Quatre autres bandes apparaissent, deux faibles et larges à 1808.8 et 1790.7  $\text{cm}^{-1}$ , deux autres un peu plus intenses et fines à 1745.3 et 1769.1  $\text{cm}^{-1}$ . Celle à 1769.1  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'espèce  $\text{Ti}_2(\text{CO})_2$ <sup>38</sup>.
- La large bande à 1718.9  $\text{cm}^{-1}$ , qui est en fait un multiplet, pousse d'un facteur 3.

Un troisième échantillon a été réalisé en doublant encore la concentration CO/Ar (2%), et en comparant avec celle à 1%, nous avons alors observé que (**Figure 2.6.c**):

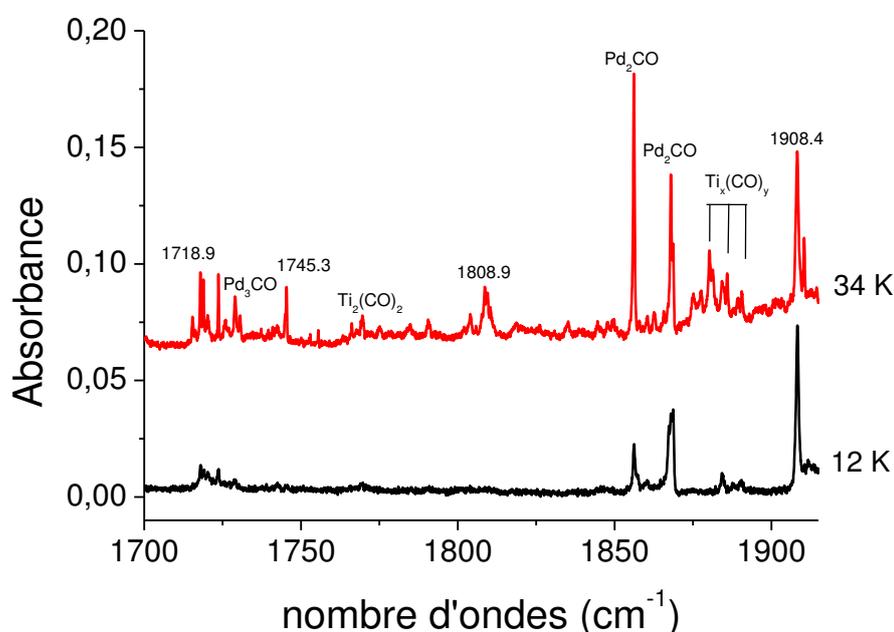
- La bande 1908.4  $\text{cm}^{-1}$  augmente de 10%.
- Les bandes à 1745.3, 1790.8 et 1808.8  $\text{cm}^{-1}$  augmentent d'un facteur 4.
- Les bandes à 1769.1 et 1718.9  $\text{cm}^{-1}$  augmentent d'un facteur 2.5.

Nous pouvons conclure que l'espèce à 1908.4  $\text{cm}^{-1}$  contient certainement une seule molécule de CO tandis que les autres molécules à 1808.9, 1790.8, 1745.3 et 1718.9  $\text{cm}^{-1}$  contiennent certainement plus d'une molécule de CO. Nous reviendrons sur ce point lors des substitutions isotopiques.



**Figure 2.6.** Spectres des échantillons obtenus avec une concentration constante en métal (Pd/Ti/Ar=0.1/0.6/1000) et en variant la concentration de CO/Ar. La température de dépôt est 12 K. (a) CO/Ar=0.5%, (b) CO/Ar=1% et (c) CO/Ar=2%.

Nous avons effectué un recuit pour le premier échantillon avec  $\text{CO}/\text{Ar}=0.5\%$ . L'augmentation de la température de l'échantillon par rapport à la température initiale de dépôt permet de mettre en évidence la formation des espèces de stœchiométrie élevée en métal et en CO. Après un recuit à 34 K (**Figure 2.7**), nous avons observé que la bande à  $1908.4\text{ cm}^{-1}$  diminue un peu (10%), tandis que les bandes à  $1808.9$ ,  $1790.8$ ,  $1745.3$ ,  $1729$ ,  $1769.1$  et  $1718.9\text{ cm}^{-1}$  apparaissent. Les bandes à  $1769.1$  et  $1729\text{ cm}^{-1}$  correspondent à  $\text{Ti}_2(\text{CO})_2^{38}$  et  $\text{Pd}_3\text{CO}^{50}$ , et les bandes vers  $1880\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux espèces  $\text{Ti}_x(\text{CO})_y^{38}$ . Cette observation après recuit est une deuxième indication suggérant que les bandes à  $1808.9$ ,  $1790.8$ ,  $1745.3$ , et  $1718.9\text{ cm}^{-1}$  appartiennent à des espèces possédant une stœchiométrie en CO plus grande que l'espèce ayant une bande à  $1908.4\text{ cm}^{-1}$ .



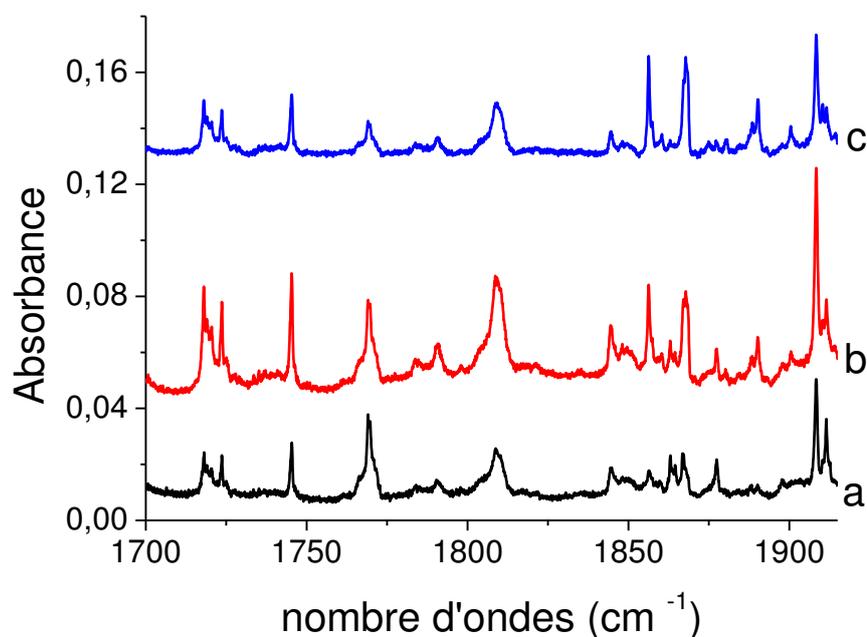
**Figure 2.7.** Spectres infrarouge dans la région  $1700\text{-}1920\text{ cm}^{-1}$  avec une concentration  $\text{CO}/\text{Ar}=0.5\%$ . Après dépôt à 12 K et après un recuit à 34 K (Spectre enregistré à 12 K).

#### 2.4.2. Effet de concentration des métaux

La variation de concentration des métaux nous permet d'établir la stœchiométrie en métal des espèces étudiées. Dans ce but, nous avons déposé trois échantillons avec différentes concentrations en métal avec une concentration constante de 2 % en  $\text{CO}/\text{Ar}$ .

Les spectres a et b de la **Figure 2.8** montrent l'effet de variation en palladium en gardant une concentration relativement constante en titane de 300 ppm et en doublant la concentration en palladium de 200 ppm à 400 ppm. Nous avons observé une augmentation linéaire des

intensités des bandes à 1908.4, 1808.9, et 1745.3  $\text{cm}^{-1}$  avec la concentration puisque l'intensité de ces bandes augmente par un facteur 2.



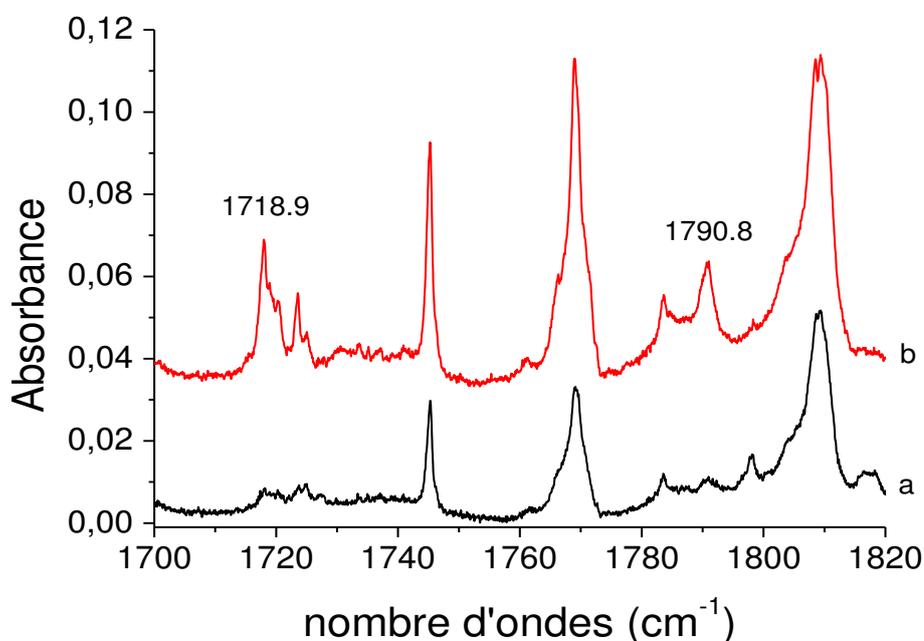
**Figure 2.8.** Spectres infrarouge dans la région 1700-1920  $\text{cm}^{-1}$  obtenus en variant le débit de métal avec une concentration constante CO/Ar de 2% à une température de dépôt de 12 K. Pd/Ti/Ar=(a)0.2/0.3/1000, (b)0.4/0.3/1000, et (c) 0.4/0.15/1000.

D'autre part, la diminution de concentration en titane par un facteur deux, de 300 ppm à 150 ppm (spectres (b) et (c) de la **Figure 2.8**) en gardant une concentration constante de 400 ppm en palladium, a permis d'observer une diminution linéaire des intensités des bandes à 1908.4, 1808.9 et 1745.3  $\text{cm}^{-1}$  puisque l'intensité de ces bandes diminue d'un facteur 2. Cela suggère que ces trois espèces contiennent un atome de Pd et un atome de Ti.

Pour les deux bandes à 1790,8 et 1718,9  $\text{cm}^{-1}$ , la variation d'intensité de ces bandes semble avoir une dépendance linéaire par rapport à la concentration en titane ou en palladium sur les spectres de la **Figure 2.8**. Cependant, dans d'autres conditions expérimentales avec des concentrations en Ti, Pd et CO plus élevées, il est possible d'observer une dépendance non linéaire en fonction de la concentration en palladium ou en titane. La **Figure 2.9** nous montre l'effet de concentration en titane, pour un échantillon contenant une concentration élevée en CO/Ar (4%) et les deux bandes à 1790.8 et 1718.9  $\text{cm}^{-1}$  n'augmentent pas d'un facteur 2 en doublant la concentration de titane de 300 ppm à 600 ppm, comme les deux bandes à 1745.3

et  $1808.9\text{ cm}^{-1}$ . Ces espèces impliquent probablement la présence de plus d'un atome de titane et/ou d'un atome de palladium. Nous n'avons donc pas pu identifier définitivement le nombre exact d'atomes métalliques. Pour cette raison, ces bandes apparaissent dans le

**Tableau 2.3** avec l'indication  $\text{Pd}_x\text{Ti}_y$  pour les métaux.



**Figure 2.9.** Spectres infrarouge dans la région  $1700\text{-}1820\text{ cm}^{-1}$  obtenus en variant le débit de titane avec une concentration CO/Ar de 4% à une température de dépôt de 12 K. Pd/Ti/Ar= (a) 0.3/0.3/1000, (b) 0.3/0.6/1000

### 2.4.3. La substitution isotopique

L'utilisation de la substitution isotopique est une étape cruciale pour la détermination du nombre de molécules de CO impliqué dans les bandes de vibration observées. Le **Tableau 2.3** présente en détail toutes les fréquences de vibration observées avec les isotopes  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  (qui contient en fait 60% de  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  et 40% de  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ) et un mélange de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ .

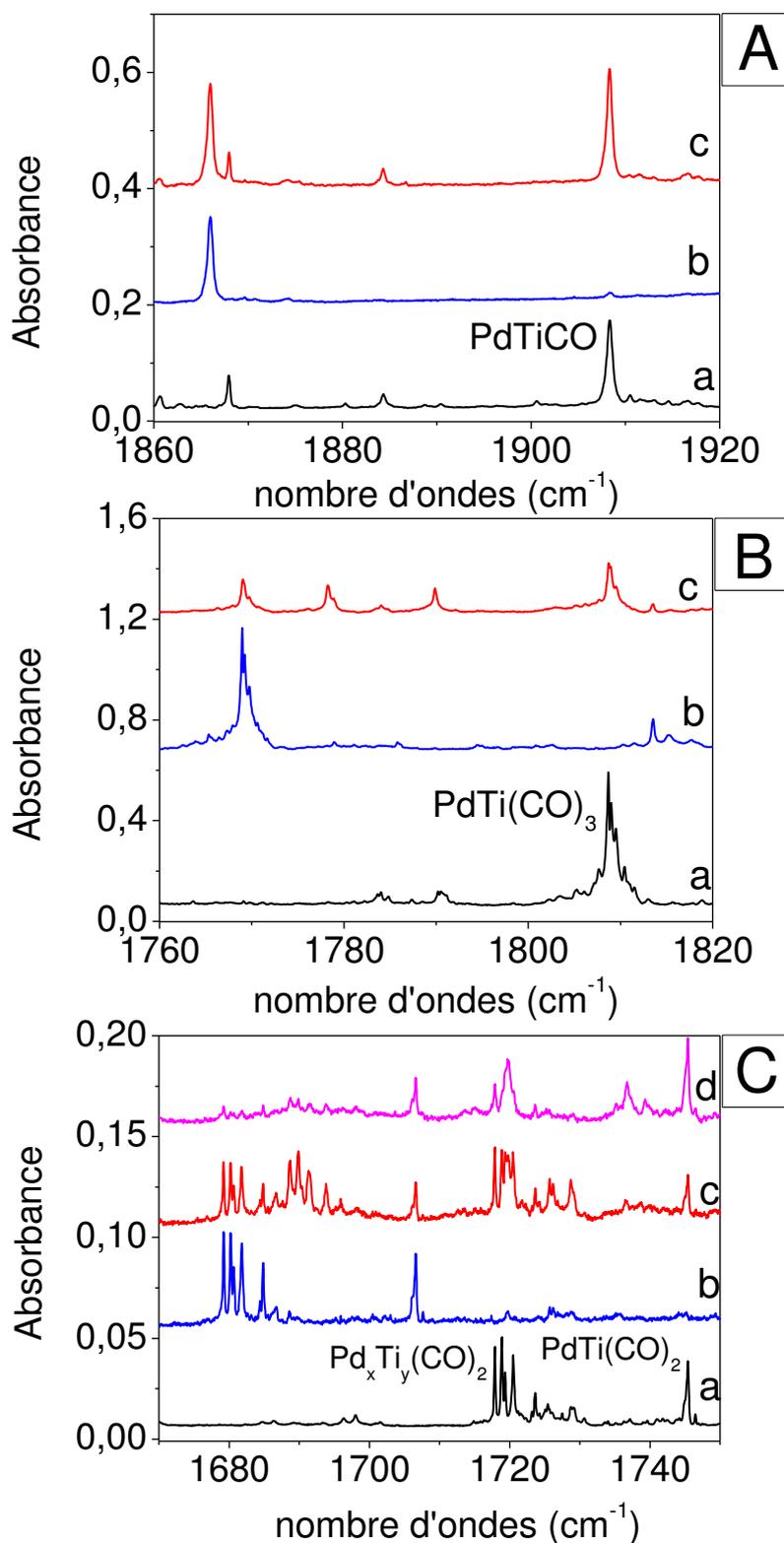
La bande à  $1908,4\text{ cm}^{-1}$  se décale à  $1866.3$  et  $1863.9\text{ cm}^{-1}$  lorsque  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  est remplacé par  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ . Avec le mélange de 50%  $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + 50\% ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ , nous avons observé deux bandes, qui correspondent aux vibrations  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  et  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ , mais il n'y a pas de nouvelles bandes qui apparaissent. Cela signifie que la molécule à  $1908.4\text{ cm}^{-1}$  contient un seul CO (**Figure 2.10.A**), et cette observation confirme l'effet de concentration en CO et l'effet de recuit.

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}+^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	attribution	molécules
2009.3	1963.9	1963.1		-	$\nu_{\text{CO}}$	TiPdCO
1908.4	1866.3	1863.9		-	$\nu_{\text{CO}}$	PdTiCO
1808.9	1769.1	1765.9	1790 / 1778.2	1747.6/1735.2/1725.3	$\nu_{\text{CO asym}}$	PdTi(CO) <sub>3</sub>
3607.2	3528.1	3519.4	3541.6	-	$2\nu_{\text{CO asym}}$	
1745.3	1706.6	1704.9	1719.9	1678.8/1664.8	$\nu_{\text{CO asym}}$	PdTi(CO) <sub>2</sub>
1718.9	1680.2	1679.5	1689.8	1649.2/1639.8	$\nu_{\text{CO asym}}$	Pd <sub>X</sub> Ti <sub>Y</sub> (CO) <sub>2</sub>
1790.8	1750	1748	-		$\nu_{\text{CO asym}}$	Pd <sub>X</sub> Ti <sub>Y</sub> (CO) <sub>Z</sub>

**Tableau 2.3.** Fréquences des vibrations ( $\text{cm}^{-1}$ ) des bandes observées avec la réaction Pd+Ti+CO.

La **Figure 2.10.B** présente l'effet isotopique de la bande  $1808.9 \text{ cm}^{-1}$  qui se décale à  $1769.1$  et  $1765.9 \text{ cm}^{-1}$  lorsque  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  est remplacé par  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ . Deux nouvelles bandes apparaissent à  $1790$  et  $1778.2 \text{ cm}^{-1}$  avec le mélange  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}+^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ , ce qui indique la présence de trois molécules de CO dans cette molécule<sup>76</sup>. En effet, la bande à  $1790 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de PdTi( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ )<sub>2</sub>( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ) et celle à  $1778.2 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la de vibration de PdTi( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ )( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ )<sub>2</sub>.

D'autre part, la bande à  $1745.3 \text{ cm}^{-1}$  se décale à  $1706.6$  et  $1704.9 \text{ cm}^{-1}$  lorsque  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  est remplacé par  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  (**Figure 2.10.C**). Avec le mélange de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ , les deux bandes précédentes sont toujours présentes, et une troisième apparaît à  $1719.9 \text{ cm}^{-1}$ , il est clair que cette bande correspond à la vibration de l'isotope PdTi( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ )( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ), et cela signifie que la molécule à  $1745.3 \text{ cm}^{-1}$  contient deux molécules de CO.



**Figure 2.10.** Effets de substitution isotopique après un dépôt de Pd-Ti avec Pd/Ti/CO/Ar=0.1/0.6/20/1000. a)  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ , b)  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ , c) 50%  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ +50%  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ . Le spectre d dans la partie C correspond à un échantillon avec une concentration CO/Ar=5/1000.

En plus, la bande à  $1790,7\text{ cm}^{-1}$  se décale à  $1750,7$  et  $1748,8\text{ cm}^{-1}$  lorsque  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  est remplacé par  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ , et avec le mélange  $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ , la région spectrale correspondante est encombrée par les bandes isotopiques de  $\text{PdTi}(\text{CO})_3$  et aucune absorption ne peut être détectée. Il n'est pas possible de conclure sur le nombre exact de CO dans cette molécule.

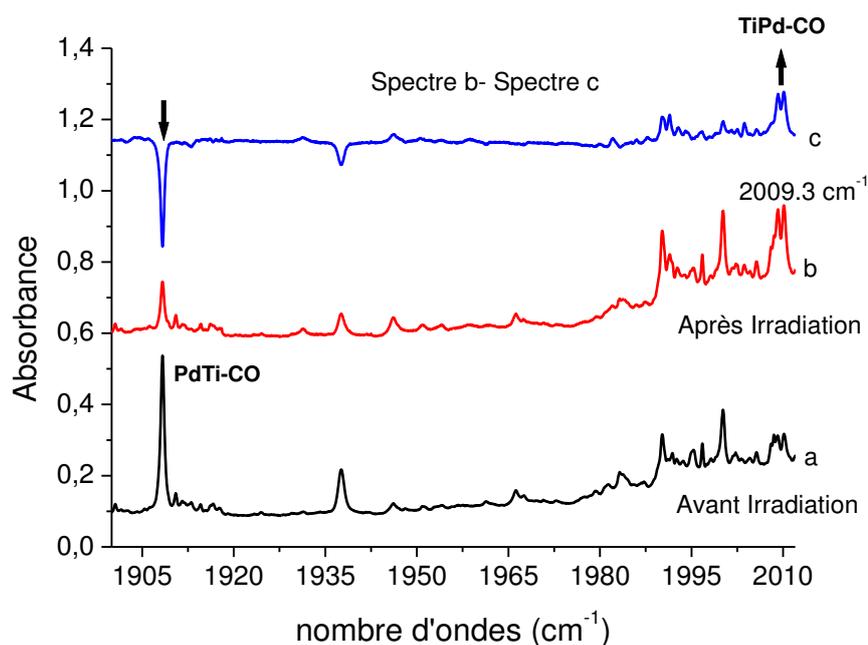
Finalement, la bande  $1718,9\text{ cm}^{-1}$  se décale à  $1680,2$  et  $1679,5\text{ cm}^{-1}$  lorsque  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  est remplacé par  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ , et une troisième bande est observé à  $1689,8\text{ cm}^{-1}$  avec la mélange  $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ , ce qui signifie la présence de deux CO dans cette molécule (**Figure 2.10.C**).

#### 2.4.4. Effet de la photochimie

Comme il est décrit dans la partie expérimentale la photolyse des espèces isolées en matrice peut apporter des informations sur la réactivité des atomes, et sur les différences voies de conversion possible pour une espèce. Prenons l'exemple de travaux menés au laboratoire, le complexe  $\text{Co}\cdots\text{CO}$  de type van der Waals peut être converti en monocarbonyle stable  $\text{CoCO}^{77}$  à l'aide d'une irradiation infrarouge dont l'énergie permet la promotion d'un électron du cobalt de l'état fondamental  $3d^74s^2$  vers le premier état excité  $3d^84s^1$ . D'autre part, l'étude de la réaction  $\text{Ti}+\text{N}_2\text{O}$  a montré que l'irradiation dans le proche infrarouge entraîne la rupture de la liaison  $\text{N}\equiv\text{N}$  puis la formation d'une nouvelle molécule,  $\text{OTiNTiN}^{53}$ .

En fait, si les absorptions électroniques d'une espèce sont observées, nous pouvons exciter directement une espèce vers un état électronique ou vibronique précis. Dans notre cas, pour PdTi, on ne connaît pas ses transitions électroniques et c'est pour cela avec que nous avons essayé différentes longueurs d'ondes.

La **Figure 2.11** illustre l'effet d'une irradiation avec un filtre ayant une bande passante dans le visible entre 450 et 600 nm. Un premier spectre (**Figure 2.11.a**) est enregistré juste après dépôt. Dans le spectre enregistré après irradiation (**Figure 2.11.b**), nous avons remarqué une forte diminution de la bande  $1908,4\text{ cm}^{-1}$  et une augmentation de la bande à  $2009,3\text{ cm}^{-1}$  (**Figure 2.11.c**).



**Figure 2.11.** Évolution des bandes caractéristique des espèces PdTiCO et TiPdCO (a) après dépôt à 20 K, (b) après une irradiation de 15 min par la bande passante 450-600 nm, c) la différence entre les spectres (b) et (a). La concentration de l'échantillon est Pd/Ti/CO/Ar=0.3/0.3/2/1000.

Pour vérifier si ces deux bandes corrèlent réellement entre elles, nous avons effectué une étude cinétique sur l'évolution de l'intensité de ces deux espèces. Le processus de conversion est illustré dans la **Figure 2.12**. Nous avons enregistré un spectre après chaque irradiation en variant le temps d'irradiation de 0.5 à 15 minutes.

Le suivi de l'évolution du processus de conversion est fait par la mesure des surfaces des deux bandes à 1908.4 et 2009.3  $\text{cm}^{-1}$ . Nous avons mesuré les surfaces avant l'irradiation à  $t=0$ , pour avoir la valeur de référence  $I_0$ , et après chaque irradiation,  $I_t$ , afin de tracer la courbe d'intensité normalisé  $I_t/I_0$  en fonction du temps.

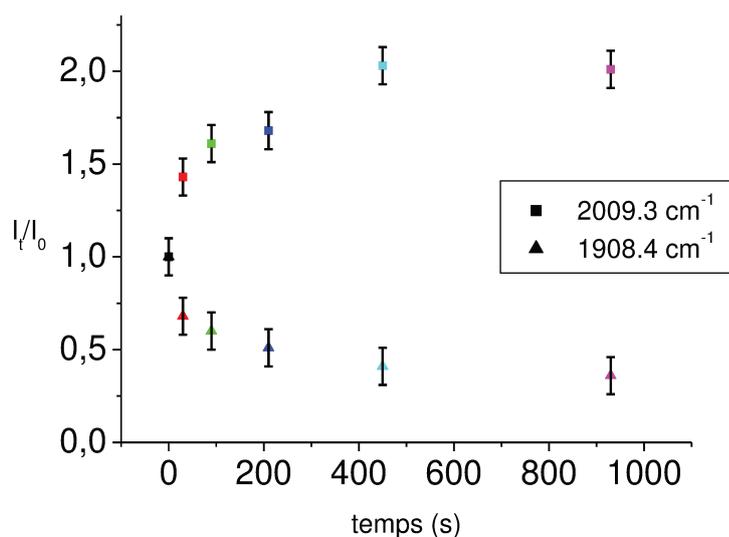
On définit l'avancement de la conversion par  $a_t = \frac{I_t - I_0}{I_\infty - I_0}$ ,  $I$  est l'intensité de la bande pour chaque molécule, les indices 0, t, et  $\infty$  représentent le temps initial, intermédiaire et final. Les valeurs de l'avancement sont données dans le **Tableau 2.4** et on peut déduire que les valeurs pour  $a_t$  sont équivalentes pour les deux bandes avec une erreur estimée de 10%. On peut définir la valeur  $t_{1/2}$  de conversion comme le temps nécessaire pour convertir la moitié de la

quantité par rapport au temps final, dans ce cas  $t_{\infty} = 15$  min. D'après la **Figure 2.12** on trouve la valeur  $t_{1/2} = 3.5$  min.

L'étude de l'évolution des surfaces des bandes en fonction du temps d'irradiation montre une corrélation directe entre la diminution de la bande à  $1908.4 \text{ cm}^{-1}$  et l'augmentation de la bande à  $2009.3 \text{ cm}^{-1}$ .

$a_t$	t(min)	0.5	1	2	4	8
	$2009.3 \text{ cm}^{-1}$		0,43	0,61	0,7	1
$1908.4 \text{ cm}^{-1}$		0,5	0,63	0,76	0,93	1

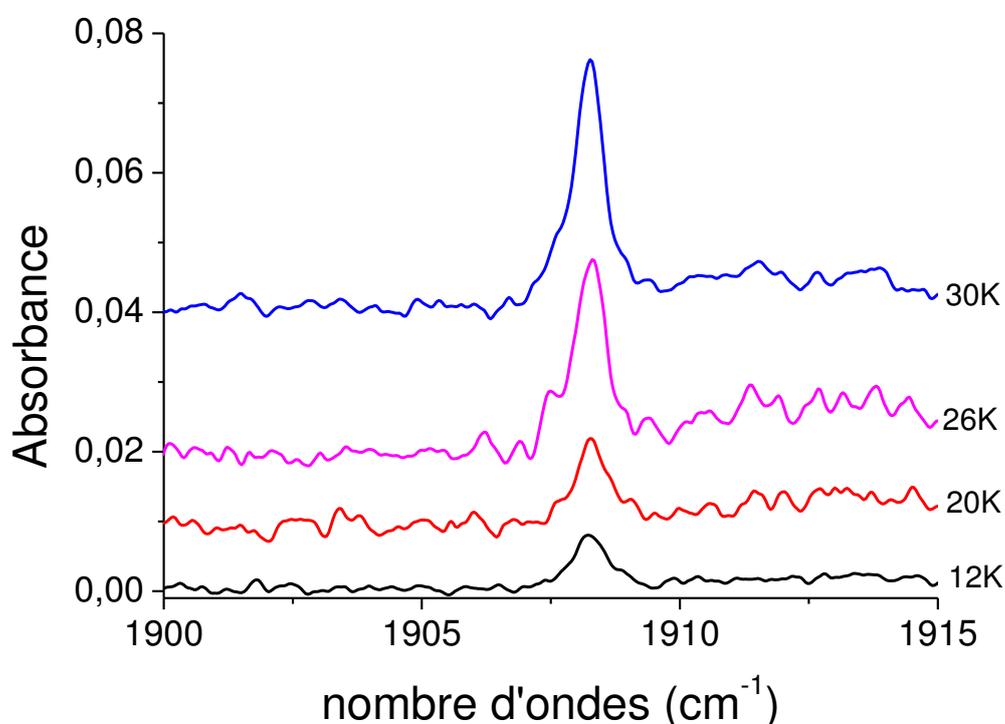
**Tableau 2.4.** Valeurs de l'avancement déterminées pour les deux bandes à  $1908.4$  et  $2009.3 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 2.12.** Evolution temporelle de l'intensité des espèces PdTiCO et TiPdCO lors de l'irradiation dans l'intervalle 450-600 nm. Symbole :  $\blacktriangle$  bande à  $1908,4 \text{ cm}^{-1}$  et  $\blacksquare$  bande à  $2009,3 \text{ cm}^{-1}$ .

Lorsque nous avons commencé notre étude expérimentale sur la réaction Pd-Ti+CO, nous nous sommes posé la question suivante: les précurseurs réagissent-ils dans leur état fondamental, ou est-il nécessaire de porter l'un d'entre eux dans un état électronique excité pour entraîner la réaction? L'irradiation de l'échantillon montre que l'espèce à  $1908.4 \text{ cm}^{-1}$  est photosensible dans le visible. On peut donc s'interroger sur la réactivité de PdTi vis-à-vis de

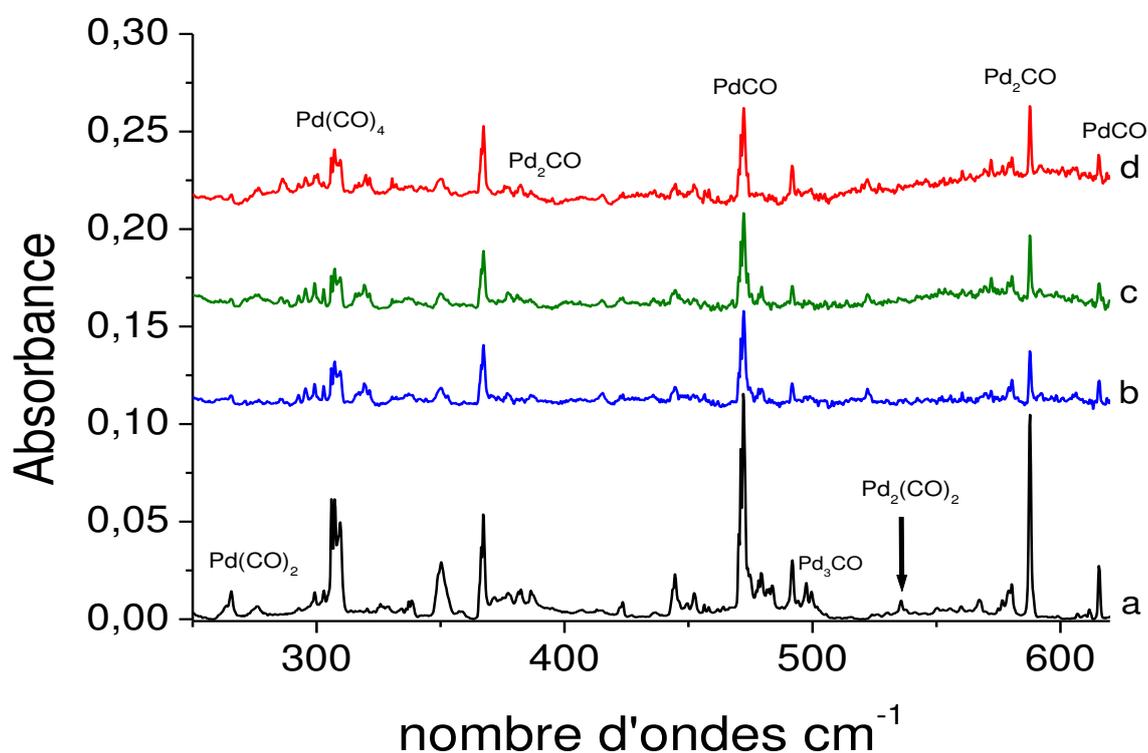
CO et se demander si PdTiCO se forme à partir des partenaires dans l'état fondamental. Il est important de rappeler que pendant le dépôt les filaments sont chauffés jusqu'à 1500 °C environ et que ceux-ci émettent donc de l'énergie essentiellement dans le proche infrarouge et un peu moins dans le début du visible. Cette irradiation indirecte pendant le dépôt peut éventuellement peupler des états excités du dimère PdTi avant sa réaction avec CO. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons préparé deux échantillons identiques à 12 K avec les mêmes débits en métaux et avec une concentration relativement diluée en CO/Ar= 1/1000, afin d'éviter la formation des espèces PdTi(CO)<sub>x</sub>, avec x > 1. Nous avons effectué une série de recuits (**Figure 2.13.A**) en augmentant la température progressivement à 20, 26 et 30 K ce qui permet aux atomes métalliques de diffuser dans la matrice. Après chaque recuit, nous sommes revenus à 12 K et nous avons enregistré un spectre. Si l'espèce PdTiCO se forme à l'état fondamental, cette procédure devrait conduire à l'augmentation de la bande à 1908.4 cm<sup>-1</sup> par diffusion uniquement. Les spectres enregistrés après chaque recuit montrent que la bande à 1908.4 cm<sup>-1</sup> augmente. Cela signifie donc que les atomes réagissent à l'état fondamental car si les espèces étaient formées dans un état excité, le recuit ne produirait aucun effet car négligeable par rapport à l'énergie d'un tel état.



**Figure 2.13.** Évolution de la bande à 1908.4 cm<sup>-1</sup> de la molécule PdTiCO après une série de recuits.

### 2.4.5. Spectre dans l'infrarouge lointain

Nous avons effectué plusieurs échantillons avec un long dépôt de 90 ou 120 minutes afin d'observer des bandes correspondant aux vibrations métal-CO, métal-métal et aux modes de déformation Pd-Ti-CO qui se trouvent dans l'infrarouge lointain<sup>42,50</sup>. Après un dépôt à 20 K, bien que nous ayons une bande intense de PdTiCO à  $1908\text{ cm}^{-1}$ , nous n'avons pas observé de bandes correspondant aux espèces PdTi(CO)<sub>n</sub> (**Figure 2.14.b**) dans le lointain. Nous avons seulement observé des bandes correspondant aux espèces Pd<sub>n</sub>CO (**Figure 2.14.a**). Nous avons réalisé des irradiations dans la gamme 450 -600 nm afin de détecter la diminution d'intensité de bandes qui corrèleraient alors avec la bande de PdTiCO à  $1908\text{ cm}^{-1}$  (**Figure 2.14.c**). Nous avons également fait un recuit à 38 K (**Figure 2.14.d**), afin de favoriser les espèces PdTi(CO)<sub>n</sub> avec n>2 déjà observées dans l'infrarouge moyen vers  $1809$  et  $1745\text{ cm}^{-1}$ . Malgré cela, il n'a pas été possible de détecter des absorptions d'espèces PdTi(CO)<sub>n</sub>.



**Figure 2.14.** Spectres infrarouge dans la région du lointain d'un dépôt à 20 K a) Pd+CO/Ar b) Pd/Ti/CO/Ar=0.3/0.3/2/100, c) après irradiation dans l'intervalle 450-600 nm et d) après recuit à 38K.

## 2.5. Etude Théorique

Afin de modéliser et interpréter les données expérimentales, des calculs DFT ont été faits par le professeur Esmail Alikhani, en utilisant la fonctionnelle B3LYP. L'ensemble de bases cc-pVTZ (triple zeta quality) pour les atomes de C, O et Ti et l'ensemble de base cc-pVTZ-pp avec des pseudo-potentiels relativistes pour l'atome de Pd obtenu à partir du logiciel Basis Set Exchange (BSE) et de EMSL Basis Set Library<sup>78,79</sup> ont été utilisées. Tous les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel de chimie quantique Gaussian 09<sup>80</sup>. Le calcul des fréquences a été effectué dans l'approximation harmonique. La nature de liaison métal-métal et metal-ligand est étudié par l'analyse topologique QTAIM<sup>81</sup> avec le logiciel AIMALL<sup>82</sup>. Ces calculs apportent un grand support pour nos résultats expérimentaux et peuvent répondre à plusieurs questions:

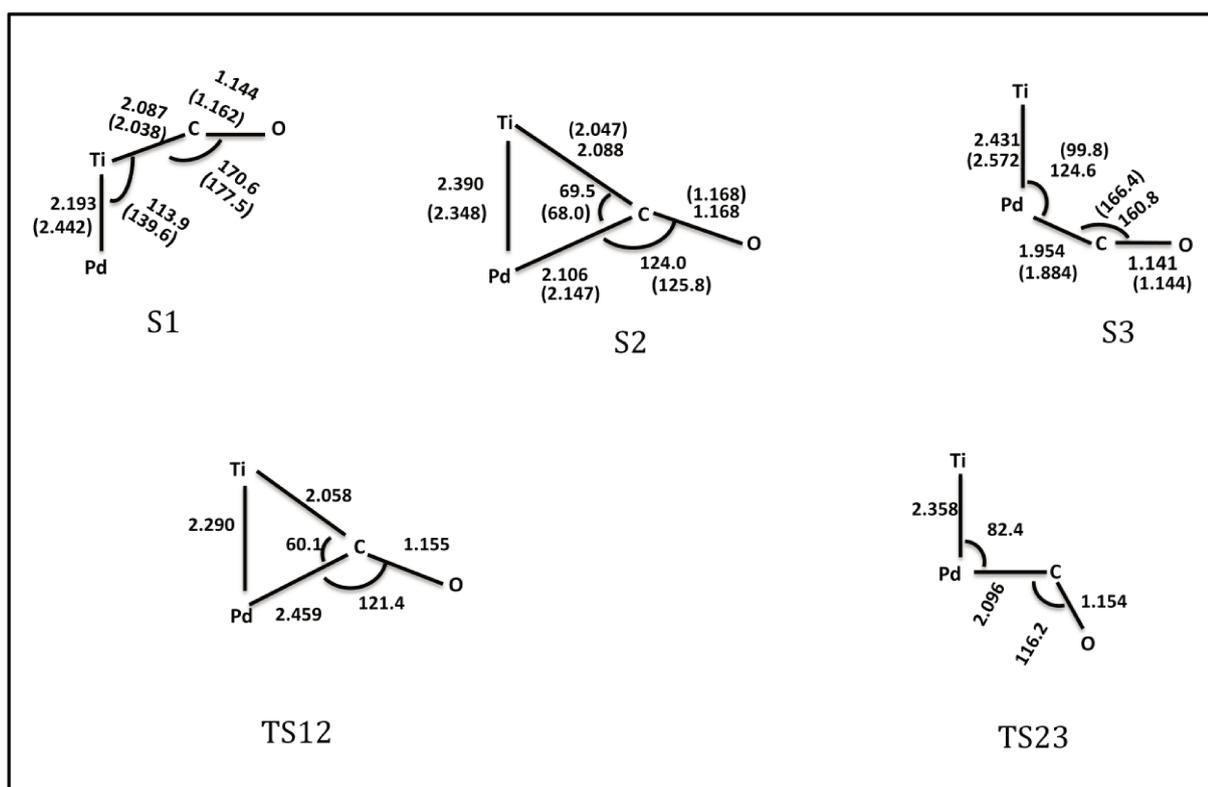
1. Quels sont les différents produits de réaction? Quelles sont leurs structures? Laquelle d'entre elles est la plus stable ?
2. Quelle est l'énergie du photon nécessaire à la conversion et comment relier celle-ci à l'énergie de la barrière énergétique qui sépare les deux états?

### 2.5.1. Complexes obtenus par la réaction PdTi + CO

Dans cette étude nous nous intéressons à la formation des molécules PdTi(CO)<sub>n</sub> en explorant les surfaces de potentiel dans les multiplicités les plus basses en énergie, c'est-à-dire singulet et triplet. Les fréquences vibrationnelles calculées seront confrontées à nos données expérimentales et les surfaces de potentiel devront permettre d'interpréter les processus de photo-isomérisation observés.

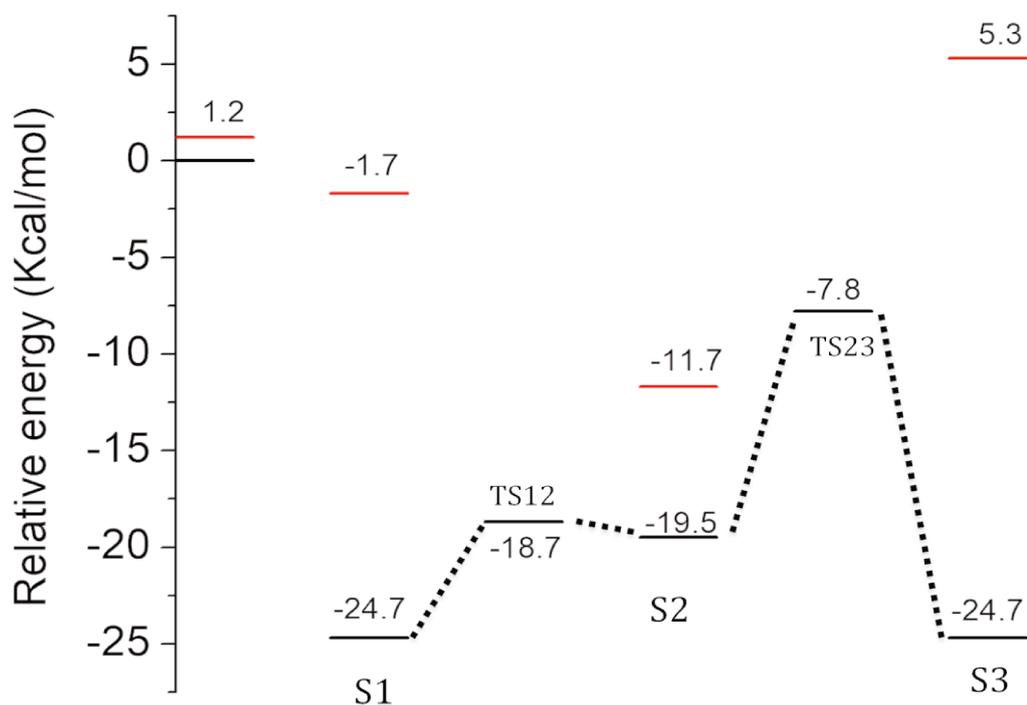
La **Figure 2.15** présente cinq géométries dont deux de l'état triplet avec une fréquence imaginaire désignés par le symbole TS (pour Transition State) et six autres géométries car des minima ont été déterminés (en fait, chacune de ces trois structures existe dans l'état triplet et singulet, ce qui fait six en tout).

L'énergie de liaison pour S1, S2 et S3 est calculée par rapport à l'état fondamental CO (<sup>1</sup>Σ) avec  $r_{CO} = 1,126 \text{ \AA}$  et le résultat de l'optimisation montre que le dimère PdTi a un état fondamental triplet <sup>3</sup>Σ avec une liaison Pd-Ti de  $2,197 \text{ \AA}$ .



**Figure 2.15.** Structures optimisées pour les complexes obtenus par la réaction PdTi + CO. Structure S1 (e.o-Ti), S2 (br) et S3 (e.o-Pd). Les distances sont en Angström et les angles en degrés. Les valeurs sont pour l'état triplet et l'état singulet (entre parenthèses).

Les valeurs énergétiques relatives (en kcal/mol) en respectant la réaction PdTi ( $^3\Sigma$ ) + CO ( $^1\Sigma$ ) sont rapportées dans la **Figure 2.16**. Les calculs prédisent trois minima sur la surface de potentiel singulet, ainsi que trois minima et deux états de transition sur la surface de potentiel triplet. Notons que l'énergie sur la surface singulet est beaucoup plus haute que celle de triplet. Sur la surface triplet, les deux structures S1 (e.o-Ti) et S3 (e.o-Pd) sont similaires en énergie puisque le calcul donne -24.7 kcal/mol. Elles sont considérées comme les deux structures les plus stables et la structure S2 (br) est moins stable de 5 kcal/mol. La barrière énergétique entre les géométries S1 et S2 est estimée moins de 1 kcal/mol, et celle entre les géométries S2 et S3 à 12 kcal/mol, nettement plus haute.



**Figure 2.16.** Énergies relatives (kcal/mol) des trois minima des surfaces de potentiel triplet et singlet (en rouge) avec les états de transition (état triplet) correspondant à chaque paire PdTi/CO.

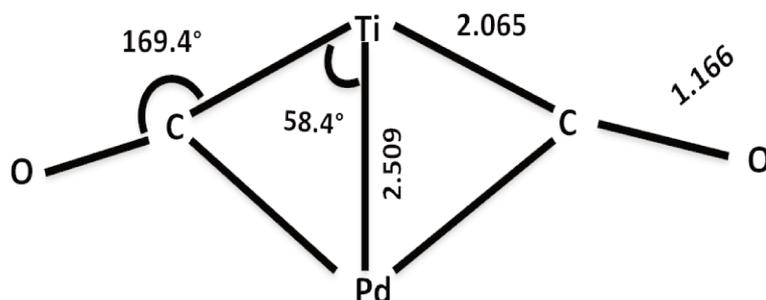
### 2.5.2. Complexes PdTi(CO)<sub>2</sub> et PdTi(CO)<sub>3</sub>

L'analyse conjointe des calculs théoriques et des expériences nous a permis de décrire le produit de l'addition d'un second CO aux structures S1 ou S3, qui sont les deux formes les plus stables, conduisant à la formation de plusieurs structures pour PdTi(CO)<sub>2</sub>.

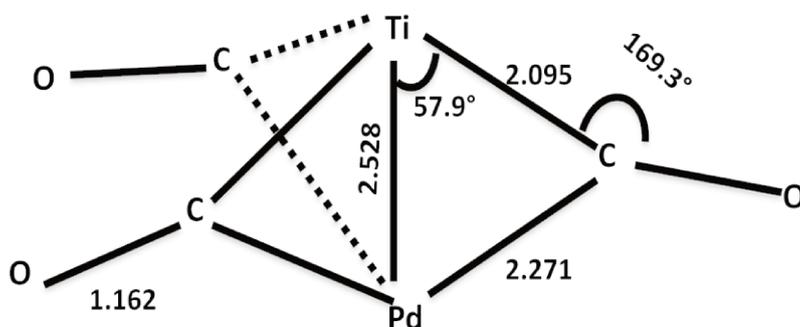
Pour les complexes ayant plus qu'une molécule de CO, PdTi(CO)<sub>2</sub> et PdTi(CO)<sub>3</sub>, nous avons uniquement calculé les paramètres géométriques (**Figure 2.17**) et les vibrations pour la structure la plus stable. L'énergie de liaison pour PdTi(CO)<sub>2</sub> est calculée en respectant la réaction PdTiCO (<sup>3</sup>A'') + CO c'est-à-dire E[PdTiCO (S1)]+E (CO) ainsi que pour le complexe PdTi(CO)<sub>3</sub> elle est calculée par rapport à la structure PdTi(CO)<sub>2</sub> avec un troisième CO (<sup>1</sup>Σ) (E[PdTi(CO)<sub>2</sub>]+E (CO)). Les calculs prédisent une énergie de -21.2 Kcal/mol pour un état fondamental triplet de symétrie C<sub>2v</sub> pour PdTi(CO)<sub>2</sub>, et -32.0 Kcal/mol avec une symétrie C<sub>3v</sub> pour PdTi(CO)<sub>3</sub>.



$$D_0 = -21.2 \text{ Kcal/mol}$$



$$D_0 = -32.0 \text{ Kcal/mol}$$



**Figure 2.17.** Paramètres géométriques optimisés (distances en Å et angles en degrés) des molécules les plus stables de  $PdTi(CO)_2$  et  $PdTi(CO)_3$ .

### 2.5.3. Nature de la liaison chimique

Une analyse topologique consiste à partitionner l'espace moléculaire en utilisant la théorie mathématique de systèmes dynamiques gradient, appliquée à une fonction locale  $V(r)$ , nommée fonction « potentielle » continue et dérivable en tout point de l'espace. Cette fonction potentielle présente des points critiques qui lui sont caractéristiques; des attracteurs (maximums), des minimums, ou des points selles. La représentation visuelle du champ gradient  $\vec{\nabla}V(r)$  peut se faire par les lignes de champs ou trajectoires appelées aussi chemins de gradient. Ces chemins de gradient convergent aux points critiques ( $r_c$ ) de la fonction potentielle définis par la condition  $\vec{\nabla}V(r)|_{r=r_c} = \vec{0}$ , (typiquement les attracteurs du système). Une fois les points critiques déterminés, il est alors possible de regrouper les trajectoires selon

l'attracteur auquel elles aboutissent. L'ensemble des points de l'espace alors connectés à un même attracteur constitue son bassin.

La technique utilisée pour décrire la nature de la liaison chimique est celle de la topologie de la densité électronique (QTAIM : Quantum Theory of Atoms In Molecules). L'approche QTAIM considère la densité électronique  $\rho(r)$  comme fonction locale du système moléculaire. De plus, elle est facilement déductible de la fonction d'onde d'un système. Les positions nucléaires d'un système moléculaire correspondent à des maxima locaux de la distribution de charge et définissent des attracteurs dans le champ de gradient de la densité, chaque attracteur étant associé à un bassin. Ces bassins sont des équivalents topologiques des atomes constituant une molécule. Les bassins atomiques sont séparés par des surfaces interatomiques, ou encore appelés surfaces de flux nul, c'est-à-dire les deux atomes concernés sont liés et le point selle est appelé point critique de liaison (BCP) où  $\vec{\nabla}\rho(r)=0$ <sup>83</sup>, il existe un BCP entre chaque paire d'atomes liés par un chemin de liaison, ce point se situe à l'intersection entre le chemin de liaison et la surface interatomique (séparatrice). Les interactions entre atomes liés peuvent être caractérisées et classées en fonction des propriétés de la densité électronique et de la densité d'énergie  $H(r_c)$  au point critique de liaison (BCP)<sup>84</sup>.

Bader a également proposé des critères pour caractériser les différents types de liaison avec le signe du laplacien de  $\rho$  au point critique de liaison.  $\nabla^2\rho > 0$  indique une interaction que Bader qualifie de « Closed-Shell » (ionique, liaison H, van der Waals) alors qu'un laplacien négatif ( $\nabla^2\rho < 0$ ) caractérise une liaison à électrons partagés, « Shared-Electrons », (covalente).

Le **Tableau 2.5** regroupe les données quantitatives de l'analyse AIM pour les deux entités CO, PdTi, ainsi que pour les quatre espèces observées TiPdCO, PdTiCO, PdTi(CO)<sub>2</sub> et PdTi(CO)<sub>3</sub>.

Donc, selon la technique QTAIM, les valeurs de laplacien  $\nabla^2\rho$  ont été calculées entre chaque paire d'atomes pour les molécules TiPdCO (S3), PdTiCO (S1), PdTi(CO)<sub>2</sub> et PdTi(CO)<sub>3</sub>.

La description de liaison étudiée dans ce travail concerne les paires d'atomes C-O, Pd-C, Ti-C et Ti-Pd. Au niveau BCP entre chaque paire d'atome, le laplacien de la densité électronique est toujours positif ( $\nabla^2\rho > 0$ ) comme nous montre le **Tableau 2.5**, ce qui indique que ces liaisons peuvent être considérées comme une interaction à couche fermée et les valeurs de la densité d'énergie  $H(r_c) < 0$  indiquent un faible caractère covalent.

Composants	$BCP(r_c)$	$\rho(r_c), \nabla^2 \rho(r_c), H(r_c)$
CO	C – O	0.505, 0.459, -0.941
TiPd	Pd – Ti	0.103, 0.330, -0.035
TiPd(CO) S3	C – O	0.487, 0.350, -0.899
	Pd – C	0.135, 0.398, -0.057
	Pd – Ti	0.062, 0.176, -0.015
PdTi(CO) S1	C – O	0.482, 0.344, -0.886
	Ti – C	0.081, 0.321, -0.015
	Pd – Ti	0.107, 0.334, -0.038
PdTi(CO) <sub>2</sub>	C – O	0.454, 0.108, -0.821
	Pd – C	0.106, 0.179, -0.037
	Ti – C	0.081, 0.189, -0.020
	Pd - Ti	0.043, 0.109, -0.007
PdTi(CO) <sub>3</sub>	C – O	0.463, 0.140, -0.842
	Pd – C	0.076, 0.137, -0.019
	Ti – C	0.079, 0.289, -0.015
	Pd - Ti	0.056, 0.122, -0.013

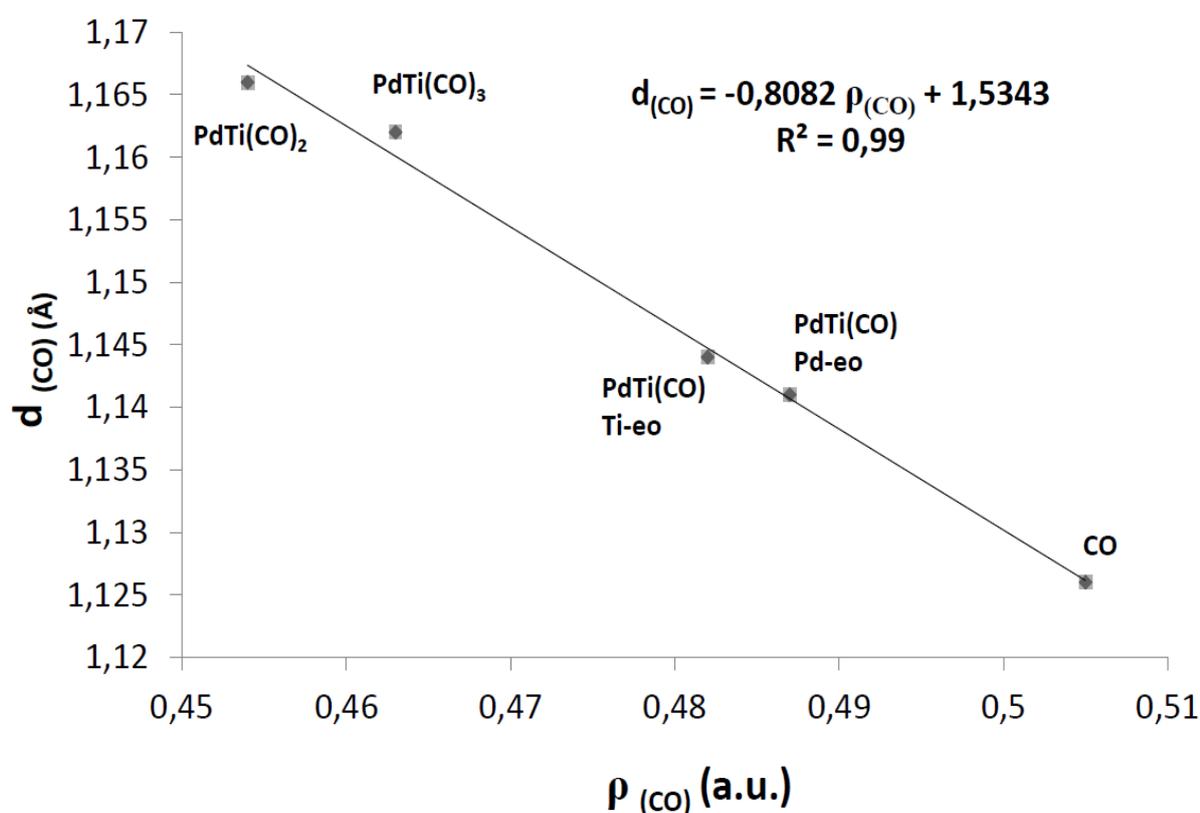
**Tableau 2.5.** Données topologiques calculées par l'approche AIM des points critiques présents dans les quatre espèces observées et celles des entités libres CO et PdTi.  $\rho$  est exprimé en ( $e/a_0^3$ ),  $\nabla^2 \rho(r_c)$  en ( $e/a_0^5$ ) et H en (Hartree/ $a_0^3$ ).

La densité électronique au niveau BCP (C-O) varie de 4.544  $e/a_0^3$  dans PdTi(CO)<sub>2</sub> à 0.505  $e/a_0^3$  pour le diatomique CO. La valeur négative de la densité d'énergie (H( $r_c$ )) au niveau BCP de C-O met en évidence le caractère covalent polaire de la liaison diatomique C-O.

La densité électronique étant une propriété locale, son changement d'un composé à un autre pourrait en fait être utilisé comme mesure de la variation d'une propriété spectroscopique

locale telle que la constante de force, et comme mise en évidence de la répartition de l'énergie vibrationnelle dans diverses liaisons.

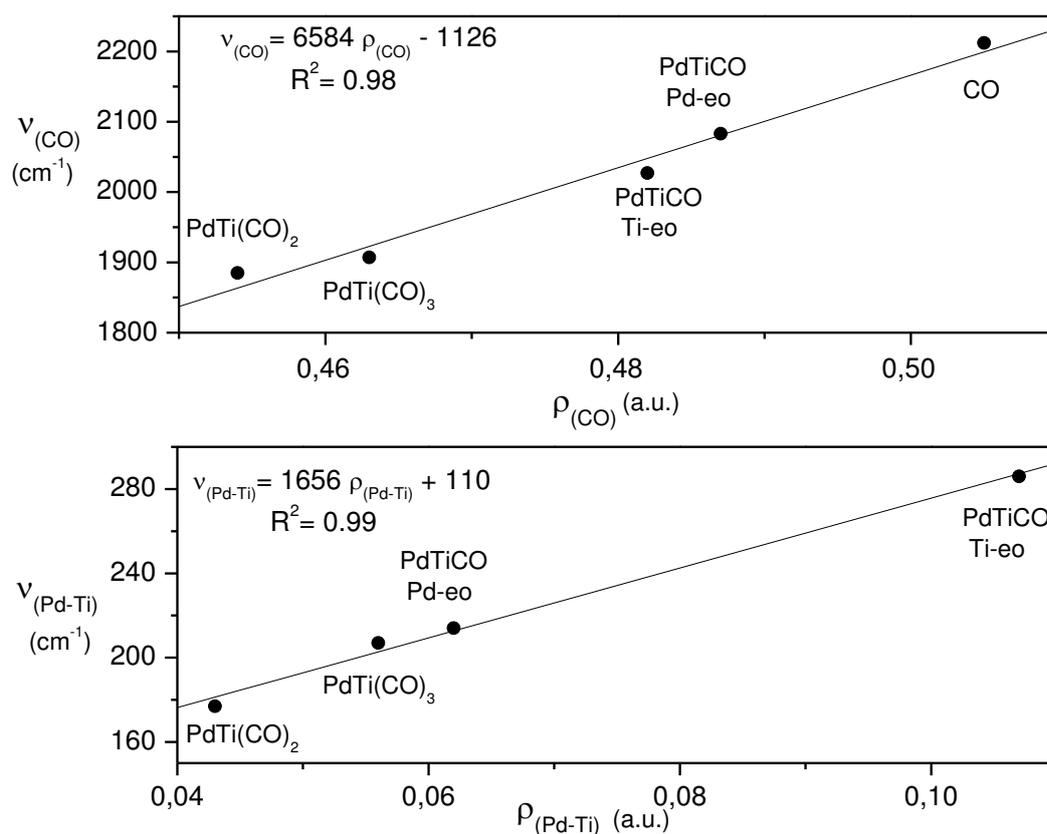
Nous trouvons que la fréquence de vibration de C-O varie dans le même ordre que la densité électronique au point critique de la liaison C-O c'est-à-dire que: C-O diatomique > TiPdCO (S3) > PdTiCO (S1) > PdTi(CO)<sub>3</sub> > PdTi(CO)<sub>2</sub>. La variation de la densité électronique ( $\rho$ ) au niveau BCP du CO corrèle avec la variation de la longueur de liaison du C-O avec un coefficient de corrélation très proche de 1 ( $R^2=0.994$ ). La **Figure 2.18** montre la corrélation entre la densité électronique au niveau de BCP avec la longueur de liaison de CO (Å).



**Figure 2.18.** Corrélation entre la densité électronique au point critique (BCP) et la longueur de liaison du CO (Å).

De plus, nous pouvons comparer les deux espèces monocarbylone, PdTiCO Pd-eo et PdTiCO Ti-eo. En passant de Pd-eo à Ti-eo, nous notons que la distance Pd-Ti diminue tandis que la longueur de la liaison C-O augmente légèrement. Ceci est cohérent avec l'évolution de la densité électronique sur les points critiques des liaisons Pd-Ti et C-O. On s'attend donc à ce

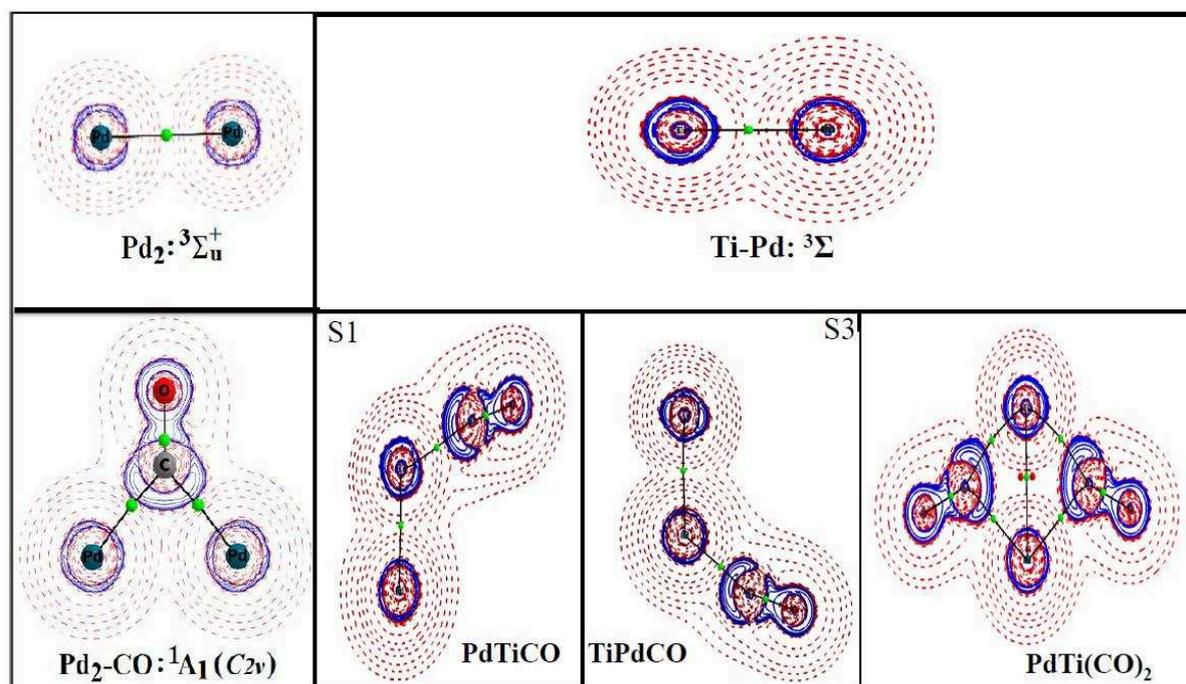
que la fréquence de vibration Pd-Ti soit plus élevée dans PdTiCO Ti-eo que dans PdTiCO Pd-eo. De manière similaire, la fréquence de vibration C-O est plus élevée dans PdTiCO Pd-eo que dans PdTiCO Ti-eo (**Figure 2.19**). Ces tendances opposées - pour les distances interatomiques et les fréquences de vibration - font que ces deux espèces restent isoénergétiques.



**Figure 2.19.** Corrélation entre la densité électronique au point critique (BCP) et la fréquence de vibration de Pd-Ti et du C-O dans chaque molécule.

Dans la **Figure 2.20** nous présentons une comparaison de l'analyse topologique par AIM entre les deux systèmes PdTiCO et Pd<sub>2</sub>CO. Un point critique dans la liaison du dimère Pd<sub>2</sub> isolé est clairement lié à l'existence de la liaison métal-métal. En revanche, aucun point critique de liaison n'a été obtenu entre les atomes de Pd dans Pd<sub>2</sub>CO ponté, en d'autres termes les deux atomes de Pd ne sont pas directement liés, mais maintenus ensemble par un ligand ponté<sup>50</sup>. La situation change dans PdTiCO puisqu'un point critique existe entre la liaison de l'hétérodimère isolé PdTi. En additionnant un ligand CO à PdTi, un point critique est toujours

présent entre les deux atomes Pd et Ti dans PdTiCO, même dans toutes les espèces étudiées dans la **Figure 2.20**, même si la densité électronique diminue légèrement lors de l'ajout d'un CO.



**Figure 2.20.** Comparaison par analyse topologique de la liaison chimique dans Pd<sub>2</sub>CO et PdTi-CO par AIM.

Toutes les structures observées ont une multiplicité de spin triplet. L'analyse QTAIM indique que les deux électrons alpha sont localisés sur l'atome de titane. En additionnant trois molécules de CO à l'hétérodimère PdTi, il est impossible d'appairer les deux électrons pour former l'état singulet, contrairement à l'interaction entre une seule molécule de CO avec le dimère Pd<sub>2</sub> (qui est un état triplet) où la forme pontée se forme à l'état singulet.

## 2.6. Analyse vibrationnelle

Cette section est dédiée à la comparaison entre les fréquences expérimentales et calculées. Nous rappelons d'abord que les calculs théoriques de vibration ont été effectués avec la fonctionnelle B3LYP dans l'approximation harmonique. Dans le **Tableau 2.6** nous comparons les valeurs des fréquences prédites aux fréquences mesurées. Nous présentons également dans le même tableau une comparaison des décalages isotopiques calculés et mesurés.

Rappelons également que nous n'observons pas de bandes pour les molécules  $\text{PdTi}(\text{CO})_n$  ou  $\text{Pd}_x\text{Ti}_y(\text{CO})_n$  dans l'infrarouge lointain. Cela est cohérent avec les intensités calculées des basses fréquences qui sont le plus souvent faibles, et même très faibles (**Tableau 2.8**). Compte tenu de la détectivité de la matrice d'argon et des résultats antérieurs obtenus au laboratoire, seuls les modes d'intensité supérieure à 35 km/mol sont généralement susceptibles d'être observés, ce qui est le cas pour deux bandes pour toutes les molécules étudiées: une bande à  $270 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{TiPdCO}$  (S3), et une deuxième bande à  $378 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{PdTi}(\text{CO})_2$  (S4), les deux bandes ayant presque la même intensité de 47 km/mol. Malheureusement, cette région spectrale est encombrée par de fortes absorptions à 263, 310 et  $367 \text{ cm}^{-1}$  qui appartiennent à  $\text{Pd}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Pd}(\text{CO})_2$  et  $\text{PdN}_2$ . La présence de cette dernière bande dans nos expériences est due à la présence de  $\text{N}_2$  résiduel (impureté). Malheureusement aucune absorption due à  $\text{TiPdCO}$ , et  $\text{PdTi}(\text{CO})_2$  n'a pu être détectée dans les limites de sensibilité de notre ensemble expérimental.

En ce qui concerne les quatre bandes principales observées contenant un atome de palladium et un atome de titane, localisées à 1908,4, 2009,3, 1745,3 et  $1808,9 \text{ cm}^{-1}$ , elles sont attribuées à  $\text{PdTiCO}$ ,  $\text{TiPdCO}$ ,  $\text{PdTi}(\text{CO})_2$  et  $\text{PdTi}(\text{CO})_3$ , sur la base des effets de concentration, de la substitution isotopique et des calculs de fréquence DFT. En comparant les décalages des bandes par rapport à la diatomique CO libre, les décalages calculés sont respectivement de 128, 184, 326 et  $400 \text{ cm}^{-1}$  pour les molécules  $\text{TiPdCO}$ ,  $\text{PdTiCO}$ ,  $\text{PdTi}(\text{CO})_3$  et  $\text{PdTi}(\text{CO})_2$ , qui sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, 129, 230, 329 et  $393 \text{ cm}^{-1}$ . On peut ainsi conclure que les calculs DFT avec la fonctionnelle B3LYP et les bases cc-pVTZ et cc-pVTZ-pp avec des pseudo-potentiels relativistes permettent de bien décrire et identifier ces carbonyles contenant deux atomes métalliques différents.

Les décalages isotopiques des fréquences calculées avec les substitutions  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  et  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. De plus, nous avons, grâce à l'étude cinétique, déduit que les deux bandes à 1908,4 et  $2009,3 \text{ cm}^{-1}$  corrélaient ensemble, ce qui suggérait fortement une isomérisation de la molécule observée à  $1908,4 \text{ cm}^{-1}$ . En revanche, nous ne pouvions pas savoir si:

- 1) La molécule de CO était liée en position end-on à l'atome de palladium ou de titane. A partir des données du **Tableau 2.7**, nous pouvions penser que le CO était lié au titane car  $1908 \text{ cm}^{-1}$  était plus proche de la valeur de  $\text{TiCO}$  que de  $\text{PdCO}$  ou  $\text{Pd}_2\text{CO}$  end-on.

Mais il n'est pas possible avec un raisonnement simple de prédire l'effet sur la vibration CO d'un hétéroatome au sein d'un dimère métallique, alors qu'un même atome affecte assez peu la vibration comme pour PdCO et Pd<sub>2</sub>CO end-on.

- 2) La molécule de CO était liée en position bridge sur les atomes de palladium et de titane. Pd<sub>2</sub>CO bridge ayant une fréquence de vibration à 1856 cm<sup>-1</sup>, nous ne pouvions pas exclure cette possibilité.
- 3) Les décalages isotopiques sont la conséquence des couplages entre les vibrations CO et métal-carbone<sup>85</sup>. Il n'est donc pas possible de trancher sur la position de la molécule CO en fonction de ceux-ci.

Ainsi, à partir des calculs, nous pouvons déduire que la bande à 1908,4 cm<sup>-1</sup> correspond à la structure PdTiCO, et celle à 2009,3 cm<sup>-1</sup> à la structure TiPdCO, et les deux autres bandes à 1745,3 et 1808,9 cm<sup>-1</sup> ont été attribuées aux modes d'élongation asymétrique des CO dans PdTi(CO)<sub>2</sub> et PdTi(CO)<sub>3</sub>. (**Tableau 2.6**)

molecules	attribution		$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$\Delta v$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	$\Delta v$
TiPdCO	$\nu_{\text{CO}}$	Exp	2009.3	1963.9	45.4	-	1963.1	46.2
		DFT	2083	2035	48	-	2033	50
PdTiCO	$\nu_{\text{CO}}$	Exp	1908.4	1866.0	42.4	-	1863.8	44.5
		DFT	2027	1982	45	-	1978	49
PdTi(CO) <sub>3</sub>	$2\nu_{\text{CO}}$ asym	Exp	3607.2	3528.1	79.1	3541.6	3519.4	87.8
	$\nu_{\text{CO}}$ asym	Exp	1808.9	1769.1	39.8	1790.0, 1778.2	1765.9	43.0
		DFT	1907	1864	43	1880, 1871	1861	46
PdTi(CO) <sub>2</sub>	$\nu_{\text{CO}}$ asym	Exp	1745.3	1706.6	38.7	1719.9	1704.9	40.4
		DFT	1885	1843	42	1847	1840	45
Pd <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> (CO) <sub>z</sub>	$\nu_{\text{CO}}$	Exp	1790.7	1750.7	40.0	-	1748.8	41.9
Pd <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> (CO) <sub>2</sub>	$\nu_{\text{CO}}$ asym	Exp	1718.9	1680.2	38.6	1689.8	1679.5	39.4

**Tableau 2.6.** Fréquences et décalages isotopiques calculés (harmoniques) et observés ( $\text{cm}^{-1}$ )

	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$
PdCO	2044.2	-47.4	-44.7
Pd <sub>2</sub> CO end-on	2014.9	-46.9	-44.0
Pd <sub>2</sub> CO (bridge)	1856.5	-42.7	-41.5
Ti <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	1769	-39.8	-40
TiCO	1854	-40.9	-39.5
PdTiCO	1908.4	-42.1	-44.5
TiPdCO	2009.3	-45.4	-46.2

**Tableau 2.7.** Fréquences de vibration et décalages isotopiques ( $\text{cm}^{-1}$ ) expérimentales des molécules PdCO, Pd<sub>2</sub>CO(e-o et Br), Ti<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>, TiCO, PdTiCO et TiPdCO

Pour la molécule PdTi(CO)<sub>3</sub>, nous observons également une bande faible à 3607,2 cm<sup>-1</sup>. L'attribution à l'harmonique de la ν<sub>CO</sub> asymétrique peut être déduite à partir de la position et du décalage isotopique observé. La bande de 3607,2 cm<sup>-1</sup> se décale avec l'isotope <sup>13</sup>CO de 79,1 cm<sup>-1</sup>, soit presque deux fois (39,8 cm<sup>-1</sup>) celui de la fréquence à 1808,9 cm<sup>-1</sup>. De même, la constante d'anharmonicité déduite (5,4 cm<sup>-1</sup>) est une valeur typique pour l'harmonique d'un tricarbonyle de métal de transition<sup>86</sup>. Pour ces deux raisons, nous avons attribué la bande 3607,2 cm<sup>-1</sup> à l'harmonique 2ν<sub>CO</sub> asym de PdTi(CO)<sub>3</sub>.

Une irradiation dans le visible entre 450 à 600 nm fournit suffisamment d'énergie à la molécule de PdTiCO pour surmonter la barrière énergétique et donner la molécule de TiPdCO. La confirmation de cette interconversion est obtenue par l'étude cinétique.

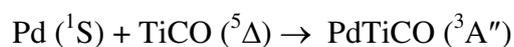
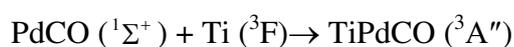
Les calculs DFT ont montré que cette réaction d'isomérisation était de 17 kcal/mol et que les valeurs d'énergie relatives du S1 et S3 sont similaires (-24,7 kcal/mol). Le **Tableau 2.8** résume les fréquences harmoniques et les intensités des bandes. Les intensités obtenues expérimentalement sont différentes de celles calculées. En effet, juste après le dépôt de l'échantillon, l'intensité observée de la bande de PdTiCO (S1) est 2.5 fois plus grande que celle de la bande de TiPdCO (S3) alors que les intensités calculées sont de 1307 et 1140 km/mol pour PdTiCO et TiPdCO, soit S1 1.15 fois plus intense que S3. Comment expliquer une telle différence ?

Tout d'abord, il faut souligner que nous n'avons pas observé la vibration CO de la forme pontée de PdTiCO, S2. Cette forme est un minimum local, l'intensité calculée est importante, et pourtant, aucune observation. Cela peut s'expliquer par le fait que la barrière d'énergie entre S1 et S2 est presque négligeable (1 kcal/mol, voir **Figure 2.16**), et il semble que cette barrière ne soit pas assez élevée pour permettre à la forme S2 d'être stabilisée dans la matrice d'argon, ce qui fait que S2 se transforme en S1 (**Figure 2.16**). On peut supposer que, dans un premier temps, les molécules S1, S2 et S3 sont formées dans les mêmes proportions et que toutes les molécules de la forme S2 se transforment en molécules S1, ce qui fait que le rapport d'intensité théorique final entre S1 et S3 doit être de  $2 \times 1254/1100 = 2.3$ , en accord avec l'observation expérimentale.

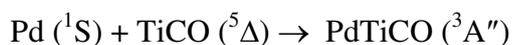
<b>PdTiCO S1</b>	<b>PdTiCO S2</b>	<b>TiPdCO S3</b>	<b>PdTi(CO)<sub>2</sub> S4</b>	<b>PdTi(CO)<sub>3</sub> C<sub>3v</sub></b>
56 (2)	150 (1)	51 (1)	59 (8)	37 (1)
281 (0)	209(2)	214 (7)	107 (1)	38 (1)
286 (14)	306(0)	221 (2)	135 (1)	94 (3)
316 (5)	375(16)	270 (47)	177 (0)	94 (3)
358 (13)	407(6)	380 (4)	309 (1)	140 (0)
2027 (1255)	1878(1105)	2083 (1100)	323 (13)	207 (0)
			376 (6)	298 (0)
			378 (49)	343 (2)
			398 (4)	343 (2)
			515 (11)	362 (4)
			1885 (1684)	362 (4)
			1896 (101)	376 (2)
				421 (1)
				422 (1)
				510 (10)
				1902 (1375)
				1902 (1375)
				1941 (6)

**Tableau 2.8.** Fréquences harmoniques B3LYP (cm<sup>-1</sup>) et intensités entre parenthèses (km/mol) pour les isomères les plus stables des complexes PdTi(CO)<sub>n</sub> (n = 1-3).

Les réactions suivantes peuvent être proposées comme les plus plausibles donnant naissance à la molécule PdTiCO:



D'après la littérature et en utilisant la technique d'ablation laser pour produire des atomes de titane, la molécule de TiCO a été observée dans l'argon<sup>38</sup> mais par la technique d'évaporation thermique, elle n'est pas observée<sup>51</sup>. Il est donc impossible de former PdTiCO d'après la réaction:



PdTiCO peut être formé à partir de la diatomique PdTi avec une molécule de CO.

D'autre part, les atomes de palladium réagissent spontanément avec le CO pour donner la molécule de PdCO. Donc la réaction :  $\text{PdCO } (^1\Sigma^+) + \text{Ti } (^3\text{F}) \rightarrow \text{TiPdCO } (^3\text{A}'')$  est possible et on peut ainsi former S3 de deux manières : à partir de PdCO avec un atome de titane, ou à partir de la réaction  $\text{PdTi } (^3\Sigma) + \text{CO } (^1\Sigma^+) \rightarrow \text{TiPdCO } (^3\text{A}'')$ .

Comme PdPdCO end-on et TiPdCO ont une structure similaire, nous pouvons comparer ces deux molécules. En effet, les angles Pd-CO, M-Pd-C (M = Ti ou Pd), la longueur et la fréquence de vibration du CO sont proches (169° et 161°, 116° et 125°, 1,15 et 1,14 Å, 2015 et 2009 cm<sup>-1</sup>, pour PdPdCO et TiPdCO). Tous ces paramètres ne sont pratiquement pas affectés par la substitution d'un atome de Pd par un atome de Ti. La principale différence concerne la longueur de la liaison Pd-C puisqu'elle passe de 1,87 Å dans PdPdCO à 1,96 Å dans TiPdCO. Cet allongement de la distance de liaison Pd-C implique un affaiblissement de cette liaison. Nous n'observons pas la vibration Pd-C pour TiPdCO, contrairement à Pd<sub>2</sub>CO<sup>50</sup>, mais à partir de l'observation des décalages isotopiques sur la vibration CO (<sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C et <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O), une relation permet d'estimer la constante de force Pd-C<sup>85</sup>. Nous trouvons que la constante de force est de 310 N/m dans PdPdCO et de 190 N/m dans TiPdCO, en totale cohérence avec l'affaiblissement de la liaison Pd-C.

## 2.7. Conclusion

L'étude expérimentale de la réactivité de PdTi, obtenus par évaporation thermique des métaux séparément, avec le CO dans une matrice d'argon a montré:

- La formation de plusieurs molécules PdTi(CO)<sub>n</sub> (n=1-3), ainsi que la formation de deux molécules de stoechiométrie supérieure nommées Pd<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(CO)<sub>2</sub> et Pd<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(CO)<sub>z</sub>.

- la conversion de la forme PdTi-CO ( $1908.4 \text{ cm}^{-1}$ ) en TiPd-CO ( $2009.3 \text{ cm}^{-1}$ ) par l'irradiation dans le domaine du visible dans la gamme 450-600 nm.
- Les produits de la réaction ont été identifiés par l'analyse vibrationnelle, les effets des concentrations en métal, les substitutions isotopiques et la photolyse.

Des calculs DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP ont été effectués afin de déterminer les différents produits possibles de réaction et supporter les données expérimentales.

Ces calculs ont montré un bon accord avec nos résultats expérimentaux, ils nous renseignent sur les structures des molécules observées, ainsi que sur l'énergie nécessaire pour passer de l'une à l'autre par photoexcitation.

**Bibliographie**

- <sup>30</sup> F. Cotton et al., 'Advanced Inorganic Chemistry', *John Wiley*, 1999, 6th ed. edition.
- <sup>31</sup> F. Cotton and R. A. Walton, 'Multiple Bonds between Metal Atoms', *Clarendon Press*, 1993.
- <sup>32</sup> C. E. Housecroft, 'Metal–Metal Bonded Carbonyl Dimers and Clusters', *Oxford University Press*, 1996.
- <sup>33</sup> J. E. Huheey, E. A. Keiter, and R. L. Keiter, 'Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity', *Harper Collins*, 1993.
- <sup>34</sup> K. Nakamoto, 'Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds', *John Wiley*, 1997.
- <sup>35</sup> Y.J. Chabal, 'Surface Infrared Spectroscopy', *Surface Science Reports* 8, no. 5–7 (May 1988): 211–357, [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(88\)90011-8](https://doi.org/10.1016/0167-5729(88)90011-8).
- <sup>36</sup> G. A. Ozin and M. Moskovits, 'Cryochemistry', *Wiley*, 1976.
- <sup>37</sup> Mingfei Zhou, Lester Andrews, and Charles W. Bauschlicher, 'Spectroscopic and Theoretical Investigations of Vibrational Frequencies in Binary Unsaturated Transition-Metal Carbonyl Cations, Neutrals, and Anions', *Chemical Reviews* 101, no. 7 (July 2001): 1931–62, <https://doi.org/10.1021/cr990102b>.
- <sup>38</sup> G. V. Chertihin and L. Andrews, 'L. Infrared Spectra of the Reaction Products of Laser-Ablated Titanium Atoms and Oxides with Carbon Monoxide in Solid Argon. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 1595-1602.', *J. Am. Chem. Soc.*, 117 1995.
- <sup>39</sup> H-J. Himmel, A. J. Downs, and T. M. Greene, 'Reactions of Ground State and Electronically Excited Atoms of Main Group Elements: A Matrix Perspective', *Chemical Reviews* 102, no. 11 (November 2002): 4191–4242, <https://doi.org/10.1021/cr020405x>.
- <sup>40</sup> M. Zhou and L. Andrews, 'Infrared Spectra and Density Functional Calculations of Small Vanadium and Titanium Carbonyl Molecules and Anions in Solid Neon', *The Journal of Physical Chemistry A* 103, no. 27 (July 1999): 5259–68, <https://doi.org/10.1021/jp990549o>.
- <sup>41</sup> B. Liang, M. Zhou, and L. Andrews, 'Reactions of Laser-Ablated Ni, Pd, and Pt Atoms with Carbon Monoxide: Matrix Infrared Spectra and Density Functional Calculations on  $M(\text{CO})_n$  ( $n = 1-4$ ),  $M(\text{CO})_n^-$  ( $n = 1-3$ ), and  $M(\text{CO})_n^+$  ( $n = 1-2$ ), ( $M = \text{Ni, Pd, Pt}$ )', *The Journal of Physical Chemistry A* 104, no. 17 (May 2000): 3905–14, <https://doi.org/10.1021/jp993646q>.
- <sup>42</sup> B. Tremblay and L. Manceron, 'The Vibrational Spectrum of PdCO Isolated in Solid Argon', *Chemical Physics* 250, no. 2 (December 1999): 187–97, [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00323-7](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00323-7).
- <sup>43</sup> J. Pilme, B. Silvi, and M. E. Alikhani, 'Structure and Stability of M–CO, M = First-Transition-Row Metal: An Application of Density Functional Theory and Topological Approaches', *The Journal of Physical Chemistry A* 107, no. 22 (June 2003): 4506–14, <https://doi.org/10.1021/jp027203p>.
- <sup>44</sup> L. Andrews and M. Moskovits, 'Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species', 1986.

- <sup>45</sup> D. E. Clemmer, K. Honna, and I Koyano, 'Kinetics of Excited-State Titanium( $A^5F$ ) Depletion by Nitric Oxide, Oxygen, Nitrous Oxide, and Nitrogen.', *J. Phys. Chem.*, 1993.
- <sup>46</sup> Y. Matsuda, D. N. Shin, and E. R. Bernstein, 'On the Copper Oxide Neutral Cluster Distribution in the Gas Phase: Detection through 355 nm and 193 nm Multiphoton and 118 nm Single Photon Ionization', *The Journal of Chemical Physics* 120, no. 9 (March 2004): 4165–71, <https://doi.org/10.1063/1.1643894>.
- <sup>47</sup> L. Andrews, X. Wang, M.E. Alikhani and L. Manceron, 'Observed and Calculated Infrared Spectra of  $Pd(H_2)_{1,2,3}$  Complexes and Palladium Hydrides in Solid Argon and Neon', *The Journal of Physical Chemistry A* 105, no. 13 (April 2001): 3052–63, <https://doi.org/10.1021/jp003721t>.
- <sup>48</sup> X. Wang and L. Andrews, 'Precious Metal–Molecular Oxygen Complexes: Neon Matrix Infrared Spectra and Density Functional Calculations for  $M(O_2)$ ,  $M(O_2)_2$  ( $M = Pd, Pt, Ag, Au$ )', *The Journal of Physical Chemistry A* 105, no. 24 (June 2001): 5812–22, <https://doi.org/10.1021/jp010058f>.
- <sup>49</sup> S. M. Souvi, B. Tremblay, J. P. Perchard, and M. E. Alikhani, 'Pd<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, a Proteiform Molecule: Matrix Isolation Spectroscopy and Density Functional Theory Calculations', *The Journal of Chemical Physics* 130, no. 7 (21 February 2009): 074304, <https://doi.org/10.1063/1.3076925>.
- <sup>50</sup> M.E. Alikhani, S. M. Souvi, M. Ibrahim and B. Tremblay, 'Spectra and Structures of the Pd<sub>m</sub>-CO Complexes: An Infrared Matrix Isolation and Density Functional Study', *Journal of Molecular Spectroscopy* 361 (July 2019): 8–15, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2019.05.001>.
- <sup>51</sup> S. M. Souvi, N. Berkaine, M. E. Alikhani and L. Manceron, 'Neon-Matrix Spectroscopic and Theoretical Studies of the Reactivity of Titanium Dimer with Diatomic Ligands: Comparison of Reactions with Nitrogen and Carbon Monoxide', *Physical Chemistry Chemical Physics* 11, no. 42 (2009): 9831, <https://doi.org/10.1039/b910056c>.
- <sup>52</sup> Q. Xu, L. Jiang, and N. Tsumori, 'Cyclo-Ti<sub>3</sub>[ $\eta^2(\mu_2-C,O)$ ]<sub>3</sub>: A Side-on-Bonded Polycarbonyl Titanium Cluster with Potentially Antiaromatic Character', *Angewandte Chemie International Edition* 44, no. 28 (11 July 2005): 4338–42, <https://doi.org/10.1002/anie.200500364>.
- <sup>53</sup> A. Marzouk, H. Bolvin, P. Reinhardt, L. Manceron, J. P. Perchard, B. Tremblay and M. E. Alikhani, 'A Combined Experimental and Theoretical Study of the Ti<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>O Reaction', *The Journal of Physical Chemistry A* 118, no. 3 (23 January 2014): 561–72, <https://doi.org/10.1021/jp406479n>.
- <sup>54</sup> B. Tremblay, L. Manceron, G. L. Gustev and L. Andrews, 'Experimental and Theoretical Infrared Spectra of Co<sub>2</sub>CO', *The Journal of Chemical Physics* 117, no. 18 (8 November 2002): 8479–85, <https://doi.org/10.1063/1.1512652>.
- <sup>55</sup> B. Tremblay, G. L. Gustev, L. Manceron and L. Andrews, 'Vibrational Spectrum and Structure of the Fe<sub>2</sub>CO Molecule. An Infrared Matrix Isolation and Density Functional Theory Study', *The Journal of Physical Chemistry A* 106, no. 44 (November 2002): 10525–31, <https://doi.org/10.1021/jp026573a>.

- <sup>56</sup> L. Jiang and Q. Xu, 'Observation of Anomalous C–O Bond Weakening on Discandium and Activation Process to CO Dissociation', *Journal of the American Chemical Society* 127, no. 1 (January 2005): 42–43, <https://doi.org/10.1021/ja0442421>.
- <sup>57</sup> Q. Xu, L. Jiang, and Ru-Q. Zou, 'Infrared-Spectroscopic and Density-Functional-Theory Investigations of the LaCO, La<sub>2</sub>[η<sup>2</sup>(μ<sub>2</sub>-C,O)], Andc-La<sub>2</sub>(μ-C)(μ-O) Molecules in Solid Argon', *Chemistry - A European Journal* 12, no. 12 (12 April 2006): 3226–32, <https://doi.org/10.1002/chem.200501027>.
- <sup>58</sup> L. Jiang and Q. Xu, 'Infrared Spectroscopic and Density Functional Theory Studies on the CO Dissociation by Scandium and Yttrium Dimers', *The Journal of Physical Chemistry A* 110, no. 17 (May 2006): 5636–41, <https://doi.org/10.1021/jp060269q>.
- <sup>59</sup> L. Jiang and Q. Xu, 'Infrared Spectra of the (AgCO)<sub>2</sub> and Ag<sub>n</sub>CO (n=2–4) Molecules in Rare-Gas Matrices', *The Journal of Physical Chemistry A* 110, no. 40 (October 2006): 11488–93, <https://doi.org/10.1021/jp064129s>.
- <sup>60</sup> L. Jiang and Q. Xu, 'Reactions of Gold Atoms and Small Clusters with CO: Infrared Spectroscopic and Theoretical Characterization of Au<sub>n</sub>CO (n = 1–5) and Au<sub>n</sub>(CO)<sub>2</sub>(n = 1, 2) in Solid Argon', *The Journal of Physical Chemistry A* 109, no. 6 (February 2005): 1026–32, <https://doi.org/10.1021/jp045681p>.
- <sup>61</sup> Y. Yao and D. W. Goodman, 'In Situ IR Spectroscopic Studies of Ni Surface Segregation Induced by CO Adsorption on Cu–Ni/SiO<sub>2</sub> Bimetallic Catalysts', *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, no. 8 (2014): 3823, <https://doi.org/10.1039/c3cp54997f>.
- <sup>62</sup> J. A. Rodriguez and D. W. Goodman, 'The Nature of the Metal-Metal Bond in Bimetallic Surfaces', *Science* 257, no. 5072 (14 August 1992): 897–903, <https://doi.org/10.1126/science.257.5072.897>.
- <sup>63</sup> F. Gao and D. W. Goodman, 'Pd–Au Bimetallic Catalysts: Understanding Alloy Effects from Planar Models and (Supported) Nanoparticles', *Chemical Society Reviews* 41, no. 24 (2012): 8009, <https://doi.org/10.1039/c2cs35160a>.
- <sup>64</sup> Z. Wei, J. Sun, Y. Li, A. K. Datye and Y. Wang, 'Bimetallic Catalysts for Hydrogen Generation', *Chemical Society Reviews* 41, no. 24 (2012): 7994, <https://doi.org/10.1039/c2cs35201j>.
- <sup>65</sup> M. D. Morse, 'Clusters of Transition-Metal Atoms', *Chem. Rev.* 1986, 86, 1049–1109. <https://doi.org/10.1021/cr00076a005>.
- <sup>66</sup> Z. Fu and M. D. Morse, 'Spectroscopy and Electronic Structure of Jet-cooled NiCu', *The Journal of Chemical Physics* 90, no. 7 (April 1989): 3417–26, <https://doi.org/10.1063/1.455850>.
- <sup>67</sup> N. Zhang, M. Luo, C. Chi, G. Wang, J. Cui and M. Zhou, 'Infrared Photodissociation Spectroscopy of Mass-Selected Heteronuclear Iron–Copper Carbonyl Cluster Anions in the Gas Phase', *The Journal of Physical Chemistry A* 119, no. 18 (7 May 2015): 4142–50, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b02442>.
- <sup>68</sup> H. Qu, F. Kong, G. Wang and M. Zhou, 'Infrared Photodissociation Spectroscopic and Theoretical Study of Heteronuclear Transition Metal Carbonyl Cluster Cations in the Gas Phase', *The Journal of Physical Chemistry A* 120, no. 37 (22 September 2016): 7287–93, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b08310>.

- <sup>69</sup> H. Qu, F. Kong, G. Wang and M. Zhou, 'Infrared Photodissociation Spectroscopy of Heterodinuclear Iron–Zinc and Cobalt–Zinc Carbonyl Cation Complexes', *The Journal of Physical Chemistry A* 121, no. 8 (2 March 2017): 1627–32, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b13025>.
- <sup>70</sup> Z. Liu, H. Xie, Z. Qin, H. Fan and Z. Tang 'Structural Evolution of Homoleptic Heterodinuclear Copper–Nickel Carbonyl Anions Revealed Using Photoelectron Velocity-Map Imaging', *Inorganic Chemistry* 53, no. 20 (20 October 2014): 10909–16, <https://doi.org/10.1021/ic501070u>.
- <sup>71</sup> Hua Xie, J. Zou, Q. Yuan, H. Fan, Z. Tang, and L. Jiang., 'Photoelectron Velocity-Map Imaging and Theoretical Studies of Heteronuclear Metal Carbonyls  $MNi(CO)_3^-$  ( $M = Mg, Ca, Al$ )', *The Journal of Chemical Physics* 144, no. 12 (28 March 2016): 124303, <https://doi.org/10.1063/1.4944529>.
- <sup>72</sup> J. Zou, H. Xie, Q. Yuan, J. Zhang, D. Dai, H. Fan, Z. Tang and L. Jiang, 'Probing the Bonding of CO to Heteronuclear Group 4 Metal–Nickel Clusters by Photoelectron Spectroscopy', *Physical Chemistry Chemical Physics* 19, no. 15 (2017): 9790–97, <https://doi.org/10.1039/C7CP00171A>.
- <sup>73</sup> Z. Liu, H. Xie<sup>3</sup>, J. Zou<sup>3</sup>, H. Fan and Z. Tang, 'Observation of Promoted C–O Bond Weakening on the Heterometallic Nickel–Silver: Photoelectron Velocity-Map Imaging Spectroscopy of  $AgNi(CO)_n^-$ ', *The Journal of Chemical Physics* 146, no. 24 (28 June 2017): 244316, <https://doi.org/10.1063/1.4990546>.
- <sup>74</sup> J. Zhang, H. Xie, G. Li, X. Kong, H. Fan and L. Jiang, 'Photoelectron Velocity-Map Imaging and Theoretical Studies of Heterotrinary Metal Carbonyls  $V_2Ni(CO)_n^-$  ( $n = 6-10$ )', *The Journal of Physical Chemistry A* 122, no. 1 (11 January 2018): 53–59, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b09230>.
- <sup>75</sup> Q. Yuan, J. Zhang, J. Zou, H. Fan, L. Jiang, and H. Xie, 'Photoelectron Velocity Map Imaging Spectroscopic and Theoretical Study of Heteronuclear Vanadium–Nickel Carbonyl Anions  $VNi(CO)_n^-$  ( $n = 2-6$ )', *The Journal of Chemical Physics* 149, no. 14 (14 October 2018): 144305, <https://doi.org/10.1063/1.5050836>.
- <sup>76</sup> J. H. Daling and J. S. Odgen, 'Spectroscopic Studies on Matrix-Isolated Metal Carbonyls. Part 1. Use of  $C^{18}O$  Enrichment to Obtain Characteristic Frequency and Intensity Patterns. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972,0, 2496-2503.', *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972.
- <sup>77</sup> B. Tremblay, M. E. Alikhani, and L. Manceron, 'The Co + CO Reaction: Infrared Matrix Isolation Study and Density Functional Calculations', *The Journal of Physical Chemistry A* 105, no. 50 (December 2001): 11388–94, <https://doi.org/10.1021/jp012422g>.
- <sup>78</sup> D. Feller, 'The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations', *Journal of Computational Chemistry* 17, no. 13 (October 1996): 1571–86, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199610\)17:13<1571::AID-JCC9>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199610)17:13<1571::AID-JCC9>3.0.CO;2-P).

- 
- <sup>79</sup> K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase J. Li and T. L. Windus, 'Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences', *Journal of Chemical Information and Modeling* 47, no. 3 (May 2007): 1045–52, <https://doi.org/10.1021/ci600510j>.
- <sup>80</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, and H. B. et al Schlegel, 'Gaussian 09', *Gaussian Inc.: Wallingford C*, 2009.
- <sup>81</sup> R. F. Bader, 'Atoms in Molecules: A Quantum Theory', *Oxford Univ. Press*, 1994.
- <sup>82</sup> 'AIMAll (Version 17.11.14), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2017 (Aim.Tkgristmill.Com).', n.d.
- <sup>83</sup> R. F. W. Bader, 'Bond Paths Are Not Chemical Bonds', *The Journal of Physical Chemistry A* 113, no. 38 (24 September 2009): 10391–96, <https://doi.org/10.1021/jp906341r>.
- <sup>84</sup> 'C. F. Matta 'In Hydrogen Bonding - New Insights; S. J. Grabowski, Ed., Vol.3 of Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics; Springer, 2006; Page 337.', n.d.
- <sup>85</sup> B. Tremblay and L. Manceron, 'Evaluation of CO Coordination Energies from Spectroscopic Data: On the Use of Vibrational Isotopic Effects', *Inorganic Chemistry* 47, no. 11 (June 2008): 4531–35, <https://doi.org/10.1021/ic701960t>.
- <sup>86</sup> L. Manceron and M. E. Alikhani, 'Infrared Spectrum and Structure of Ni(CO)<sub>2</sub>', *Chemical Physics* 244, no. 2–3 (June 1999): 215–26, [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00110-X](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00110-X).

## Chapitre 3 . Réaction Ti+CO+H<sub>2</sub>O

### Introduction

Après avoir étudié le système Pd+Ti+CO, nous nous sommes intéressés dans la suite de ce travail à ajouter l'eau comme second ligand à ce système. Mais avant d'entreprendre l'étude du système Pd+Ti+CO+H<sub>2</sub>O, il est nécessaire de bien connaître les produits des réactions Pd+H<sub>2</sub>O et Ti+H<sub>2</sub>O.

La réaction de WGS (water-Gas Shift en anglais),  $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{CO}_2+\text{H}_2$  est fréquemment appliquée dans l'industrie des procédés chimiques et joue également un rôle secondaire dans de nombreuses technologies proposées pour la conversion d'énergie (par exemple conversion du charbon en combustibles liquides). La réaction WGS est une étape dans beaucoup de processus industriels comprenant la production d'ammoniac et d'hydrogène<sup>87</sup>. Certaines recherches visaient également à utiliser la réaction WGS pour l'hydrogénation, en utilisant de l'eau comme agent d'hydrogénation au lieu de H<sub>2</sub>. Le catalyseur appelé Cu/ZnO est largement utilisé à basse température pour catalyser la réaction WGS, et le Cu métallique constitue le site actif de la catalyse<sup>88,89</sup>.

D'après nos connaissances, il existe peu de résultats sur l'interaction des métaux de transition avec un mélange de deux ligands. Ceux-ci ont été réalisés en combinant la technique d'isolation en matrice-FTIR et des calculs théoriques (DFT). Andrews, en matrice d'argon, a étudié la réactivité du ruthénium avec un mélange H<sub>2</sub>+CO et plusieurs molécules H<sub>2</sub>Ru(CO)<sub>x</sub> (x=1-4) ont été identifiées<sup>90</sup>. Un deuxième travail a été réalisé sur l'interaction des métaux Mn, Fe, Co et Ni avec O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>, et les molécules M(OH)<sub>1,2,3</sub> ont été caractérisées<sup>91</sup>. D'autre part, Xu a montré que les atomes de tantale et de niobium réagissent avec le mélange N<sub>2</sub>+CO pour former les molécules NNMCO (M=Ta, Nb), (NN)<sub>2</sub>TaCO et NNTa(CO)<sub>2</sub> en matrice de néon<sup>92</sup>, et il a également étudié les molécules NNCuCO et (NN)<sub>2</sub>CuCO en matrice d'argon<sup>93</sup>. Dans un autre travail, Xu a étudié la réactivité des atomes Cu, Ag et Au avec un mélange CO+O<sub>2</sub> en matrice d'argon, et plusieurs molécules ont été étudiées : (O<sub>2</sub>)Cu(CO)<sub>1,2</sub>, OO(M)CO (M=Cu, Ag), OCAuO<sub>2</sub>CO et OAuCO<sup>94</sup>. De plus, la réaction du platine (Pt) avec

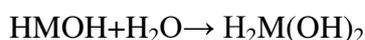
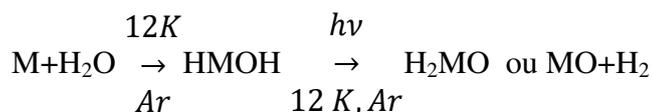
un mélange H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub> a été étudiée par l'équipe de Zhou, trois complexes ont été identifiées, Pt(O)<sub>2</sub> réagit avec H<sub>2</sub>O pour donner un complexe Pt(O<sub>2</sub>)-H<sub>2</sub>O, et ce dernier se réarrange par irradiation dans le visible en un deuxième isomère (O<sub>2</sub>)Pt··OH<sub>2</sub> et par irradiation dans l'UV il peut donner un autre complexe avec une faible liaison O<sub>2</sub>Pt-OH<sub>2</sub><sup>95</sup>. Des calculs DFT ont été effectués dans tous ces travaux afin de connaître les structures électroniques et géométriques, et les vibrations qui viennent confirmer les résultats expérimentaux.

En ce qui concerne la molécule d'eau, son interaction avec les surfaces est un sujet de recherche dans de nombreuses disciplines scientifiques. En parcourant la littérature, le nombre d'articles publiés concernant la molécule d'eau est très important dans divers domaines, dont l'électrochimie<sup>96</sup>, la conversion de l'énergie solaire<sup>97,98</sup>, la corrosion<sup>99</sup>, et de nombreuses réactions catalytiques<sup>100</sup>.

Il existe diverses techniques expérimentales capables de fournir des données sur l'interaction eau-surface, par exemple la spectroscopie de désorption thermique (TDS), la spectrométrie photoélectronique UV (UPS) et la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)<sup>101</sup>, la spectroscopie infrarouge de surface<sup>102,103</sup>, et la technique de spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS)<sup>104</sup>.

De plus, l'un des sujets d'étude est celui de l'interaction de la molécule d'eau avec des métaux de transition qui présente un intérêt dans une grande variété de domaines, notamment la synthèse catalytique, la chimie des surfaces et les systèmes biochimiques. La réactivité des atomes ou des ions de métaux de transition avec l'eau a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques.<sup>105,106,107,108,109,110,111,112,113</sup>

Des études infrarouge en matrice d'argon ont montré que les atomes métalliques réagissent avec les molécules d'eau pour former spontanément les intermédiaires d'insertion HMOH<sup>111,112,113,114,115</sup>. Les molécules HMOH peuvent être converties pour former soit un autre isomère, H<sub>2</sub>MO, par la photochimie, soit se décomposer en monoxyde métallique MO et en H<sub>2</sub>.



## Ti +CO+H<sub>2</sub>O

Par exemple, l'interaction des atomes Sc, Ti et V avec la molécule d'eau a été étudiée par Margrave<sup>116</sup> en 1985. Il a montré que ces atomes obtenus par évaporation thermique pouvaient réagir avec l'eau pour former spontanément les produits d'insertion HMOH, tandis que ScO, TiO et VO se forment lors de la photolyse. D'autre part, l'équipe de Zhou a étudié la réactivité des atomes Ti, V, Nb, Zr et Hf, obtenus cette fois par la méthode d'ablation laser, avec l'eau<sup>114,115</sup> et il a également observé le produit d'insertion HMOH. Ces molécules se réarrangent par photolyse pour former un deuxième isomère H<sub>2</sub>MO. Pour les atomes de titane, de vanadium et de niobium, les monoxydes de métal TiO, VO et NbO ont été observés, mais ce n'est pas le cas pour le zirconium et l'hafnium. De plus, Zhou a observé des molécules de plus haute stœchiométrie comme H<sub>2</sub>Ti(OH)<sub>2</sub> qui se forment spontanément en additionnant une molécule d'eau à HTiOH<sup>114</sup>. Des calculs DFT ont été effectués par Zhou, en utilisant la fonctionnelle B3LYP afin de comparer les vibrations calculées à celles expérimentales, et pour obtenir la structure des molécules et le chemin réactionnel des réactions.

Pour le palladium, il n'existe pas, à notre connaissance, de résultats expérimentaux sur l'interaction de Pd avec la molécule d'eau. Une seule étude théorique, par Siegbahn en 1993<sup>117</sup>, montre que l'atome de Pd ne s'insère pas dans la molécule d'eau. La réaction Pd+H<sub>2</sub>O donne simplement un complexe de van der Waals.

Dans ce chapitre, nous proposons une étude de l'interaction du titane seul et du palladium seul avec la molécule d'eau, ainsi qu'avec l'hétérodimère PdTi. Nous avons repris les expériences de Ti+H<sub>2</sub>O pour plusieurs raisons:

1. la technique d'évaporation des métaux est importante. En utilisant l'évaporation laser, les atomes métalliques ne sont pas tous dans leur état fondamental ce qui peut produire une réactivité différente. Par exemple, la molécule TiCO<sup>38</sup> est observée en matrice avec une ablation laser, et les calculs montrent clairement que le Ti atomique ne réagit pas dans l'état fondamental avec CO.
2. dans les travaux précédents, il n'existe pas de résultats expérimentaux ni pour le lointain infrarouge, ni dans la région des vibrations O-H. Zhou a effectué des calculs DFT pour les modes élongations O-H des molécules HTiOH et H<sub>2</sub>Ti(OH)<sub>2</sub>, ainsi que pour les fréquences du lointain IR pour HTiOH et H<sub>2</sub>TiO<sup>114</sup>. Donc, comme notre montage expérimental dispose des détecteurs InSb et d'un bolomètre, cela nous permet potentiellement d'observer les bandes d'élongation O-H et les bandes du lointain IR des espèces formées.

### 3.2. Protocole expérimental

Comme cela a déjà été dit dans la description du dispositif expérimental, notre montage possède deux rampes. L'une des rampes est utilisée seulement pour le mélange H<sub>2</sub>O/Ar en raison de la difficulté à bien pomper la vapeur d'eau dans la rampe. Les deux mélanges CO/Ar et H<sub>2</sub>O/Ar sont préparés chacun dans une rampe différente.

Les échantillons sont formés par co-condensation de la vapeur de Pd ou Ti ou Pd+Ti, et du mélange gazeux H<sub>2</sub>O/Ar ou avec les deux mélanges de CO et du H<sub>2</sub>O. Dans le cas du H<sub>2</sub>O, nous avons en recours à trois types de mélanges:

6. H<sub>2</sub><sup>16</sup>O/Ar.
7. H<sub>2</sub><sup>18</sup>O/Ar.
8. D<sub>2</sub><sup>16</sup>O/Ar.

D'autre part, lors de l'addition de deux ligands CO+H<sub>2</sub>O, nous avons utilisé les mélanges suivants:

1. <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O+H<sub>2</sub>O.
2. <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O+ H<sub>2</sub>O.
3. <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O+ H<sub>2</sub>O.
4. <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O+ H<sub>2</sub><sup>18</sup>O et <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O+ D<sub>2</sub><sup>18</sup>O/Ar
5. <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O+<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O+ H<sub>2</sub>O.

### 3.3. Résultats expérimentaux

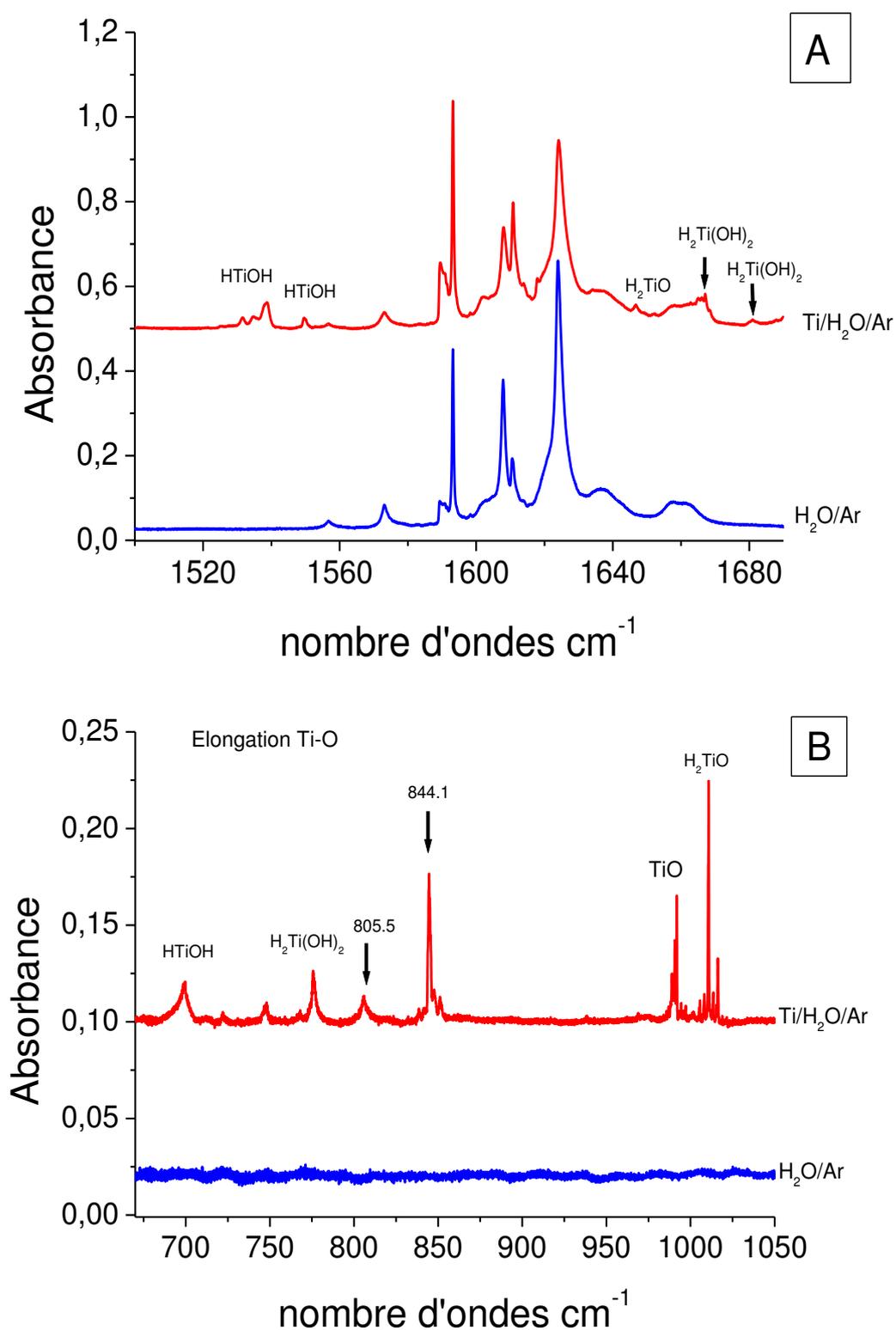
#### 3.3.1. Ti+H<sub>2</sub>O

Plusieurs échantillons ont été préparés avec différentes concentrations en métal et en eau. Des spectres sont présentés dans la **Figure 3.1** avec un dépôt de titane avec une faible concentration (300 ppm) et une concentration relativement élevée en H<sub>2</sub>O (1%).

Le spectre infrarouge du mélange binaire Ti+H<sub>2</sub>O en matrice d'argon présente de nombreuses bandes dans le domaine 100-4000 cm<sup>-1</sup>. Les bandes observées dans le moyen IR entre 650 et 1800 cm<sup>-1</sup> ont déjà été attribuées par Margrave<sup>116</sup> et Zhou<sup>114</sup>. Nos observations se répartissent dans deux zones distinctes:

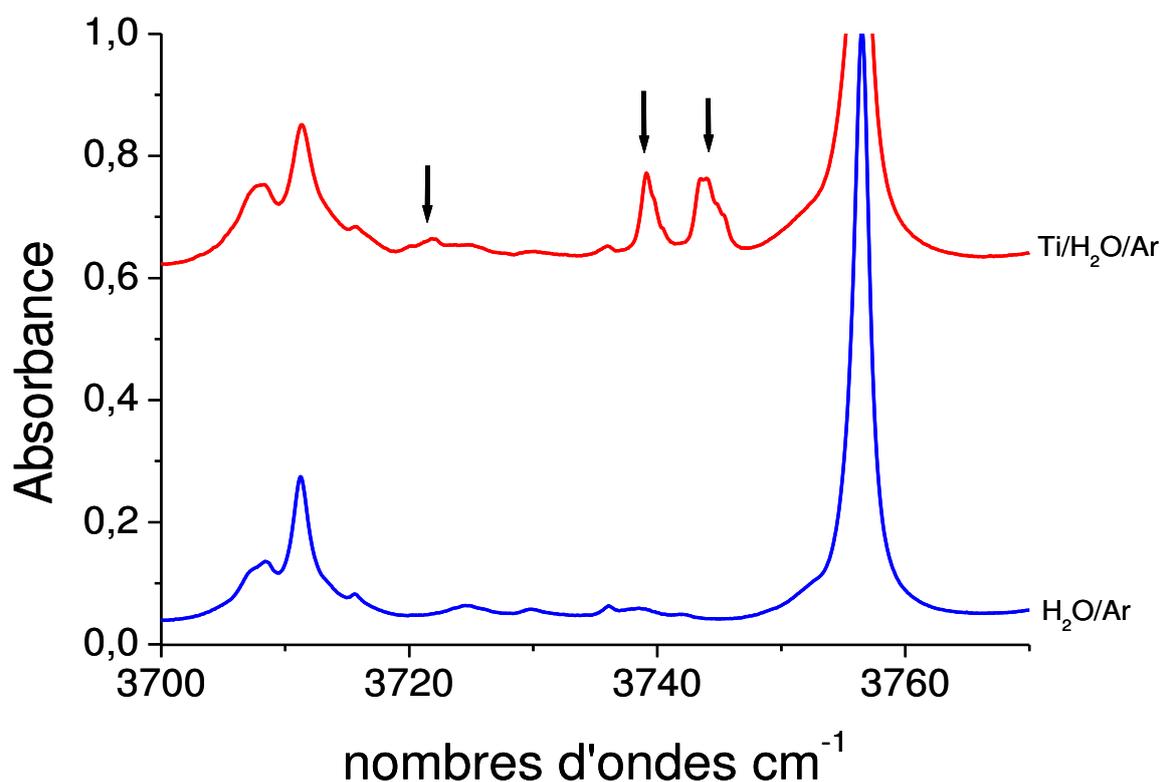
1. Dans la région de l'élongation Ti-H (**Figure 3.1.A**), les bandes observées sont:
  - une bande à 1538.9 cm<sup>-1</sup>, attribuée par Margrave<sup>116</sup>, et une deuxième à 1549.6 cm<sup>-1</sup>, attribuée par Zhou<sup>114</sup>, correspondant à l'espèce HTiOH. Nous observons les deux bandes dans nos spectres, qui sont en fait deux sites de la même vibration.
  - une faible bande à 1646.7 cm<sup>-1</sup> qui correspond au mode symétrique Ti-H<sub>2</sub> de l'espèce H<sub>2</sub>TiO<sup>114</sup>.
  - deux bandes à 1666.0 et 1689.1 cm<sup>-1</sup>, qui correspondent aux modes asymétrique et symétrique de Ti-H<sub>2</sub> de l'espèce H<sub>2</sub>Ti(OH)<sub>2</sub><sup>114</sup>.
2. Dans la région d'élongation Ti-O (**Figure 3.1.B**), nous avons détecté plusieurs bandes:
  - une bande à 990.3 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration de la diatomique TiO<sup>118</sup>, tout près de la bande à 1010.8 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la vibration Ti-O de H<sub>2</sub>TiO.
  - une autre à 844.1 cm<sup>-1</sup> qui correspond au mode Ti-(OH)<sub>3</sub> de HTi(OH)<sub>3</sub>.
  - deux bandes à 805.5 et 775.5 cm<sup>-1</sup> qui correspondent aux modes asymétrique et symétrique Ti-(OH)<sub>2</sub> dans l'espèce à H<sub>2</sub>Ti(OH)<sub>2</sub>.
  - une large bande à 699.4 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la vibration Ti-OH de HTiOH.

Toutes ces bandes avaient déjà été observées dans les travaux antérieurs de Margrave<sup>116</sup> et Zhou<sup>114</sup>.



**Figure 3.1.** Spectres d'absorption dans les régions d'élongation (A) Ti-H et (B) Ti-O pour du Ti co-déposé avec H<sub>2</sub>O dans l'argon à 12 K. Dépôt dans (a) H<sub>2</sub>O/Ar=1% et (b) Ti/H<sub>2</sub>O/Ar= 0.3/10/1000.

La **Figure 3.2** ci-dessous présente la région des élongations O-H. Nous avons détecté la présence de trois bandes dans cette région à 3744.3, 3739.1 et 3721.9 cm<sup>-1</sup>, cette dernière étant beaucoup plus faible. Elles n'avaient jamais été observées dans les études précédentes. L'attribution de ces bandes sera présentée un peu plus tard.



**Figure 3.2.** Spectres d'absorption dans la région d'élongation O-H à 12 K pour des dépôts de H<sub>2</sub>O/Ar=1% et Ti/H<sub>2</sub>O/Ar=0.3/10/1000.

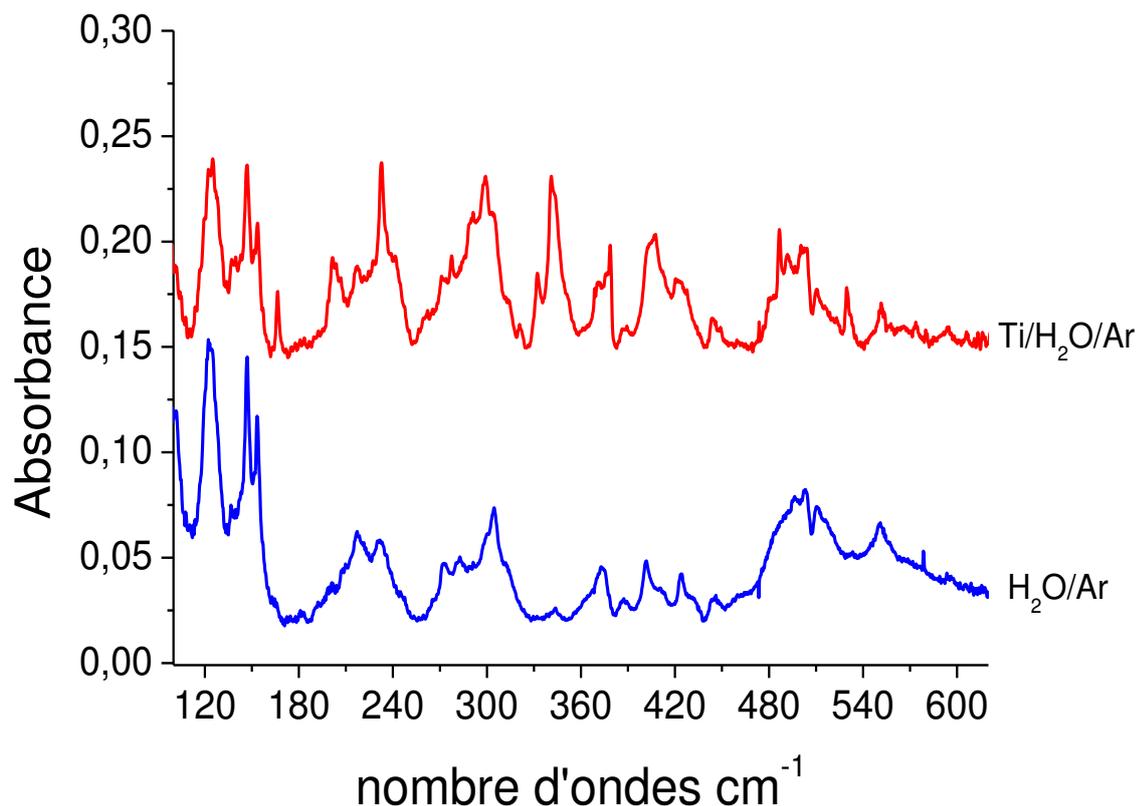
Dans le but d'observer des bandes en dessous de 600 cm<sup>-1</sup>, qui sont généralement peu intenses, nous avons réalisé un échantillon en augmentant le débit de titane (600 ppm) afin de favoriser la formation d'un maximum d'espèces. Nos résultats sont présentés dans la **Figure 3.3**. De nombreuses bandes ont été détectées dans cette région et leur attribution sera discutée dans la section suivante.

Le **Tableau 3.1** présente en détail toutes les fréquences de vibration observées, ainsi que leurs attributions d'après la littérature et nos observations.

Fréquence (cm <sup>-1</sup> )			
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	Attributions	Mode
3744.3	3731	H <sub>2</sub> Ti(OH) <sub>2</sub>	v <sub>as</sub> O-H
3739.1	3727	H <sub>2</sub> Ti(OH) <sub>2</sub>	v <sub>as</sub> O-H
3721.9		HTi(OH) <sub>3</sub>	v <sub>as</sub> O-H
1689.8	1686.8	H <sub>2</sub> Ti(OH) <sub>2</sub>	v <sub>s</sub> Ti-H <sub>2</sub>
1666.0	1666.0	H <sub>2</sub> Ti(OH) <sub>2</sub>	v <sub>as</sub> Ti-H <sub>2</sub>
1646.7		H <sub>2</sub> TiO	v <sub>s</sub> Ti-H <sub>2</sub>
1634.3		HTi(OH) <sub>3</sub>	v Ti-H
1611.8		H <sub>2</sub> TiO	v <sub>as</sub> Ti-H <sub>2</sub>
1549.6		HTiOH	v Ti-H
1538.9	1538.9	HTiOH	v Ti-H
1010.8	969.4	H <sub>2</sub> TiO	v <sup>48</sup> Ti-O
844.1	821.1	H <sub>2</sub> Ti(OH) <sub>2</sub>	v Ti-OH
805.5	782.9	HTi(OH) <sub>3</sub>	v <sub>as</sub> Ti-OH
775.5	745.7	H <sub>2</sub> Ti(OH) <sub>2</sub>	v <sub>s</sub> Ti-(OH) <sub>2</sub>
699.4	673.2	HTiOH	v Ti-OH
616.5	609.6	H <sub>2</sub> TiO	
529.8	529		
486.2	486.1	H <sub>2</sub> TiO (Plusieurs sites)	
407.5	404.7	HTiOH	
378.8	369.9		
340.4	337.6		
299, 232, 201, 167			

**Tableau 3.1.** Fréquences de vibration des bandes observées lors de la réaction Ti + H<sub>2</sub>O en matrice d'argon et leur attribution.

Ti +CO+H<sub>2</sub>O



**Figure 3.3.** Spectres d'absorption dans la région 100-650 cm<sup>-1</sup> pour Ti co-déposé avec H<sub>2</sub>O à 12 K. Dépôt (a) H<sub>2</sub>O/Ar=1% et (b) Ti/H<sub>2</sub>O/Ar=0.6/10/1000.

### 3.3.1.1. Effet de concentration

Une série d'expériences a été réalisée en variant la concentration de H<sub>2</sub>O/Ar (allant de 0,25% à 1%), avec une concentration relativement constante en titane (400 ppm). Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 3.4**.

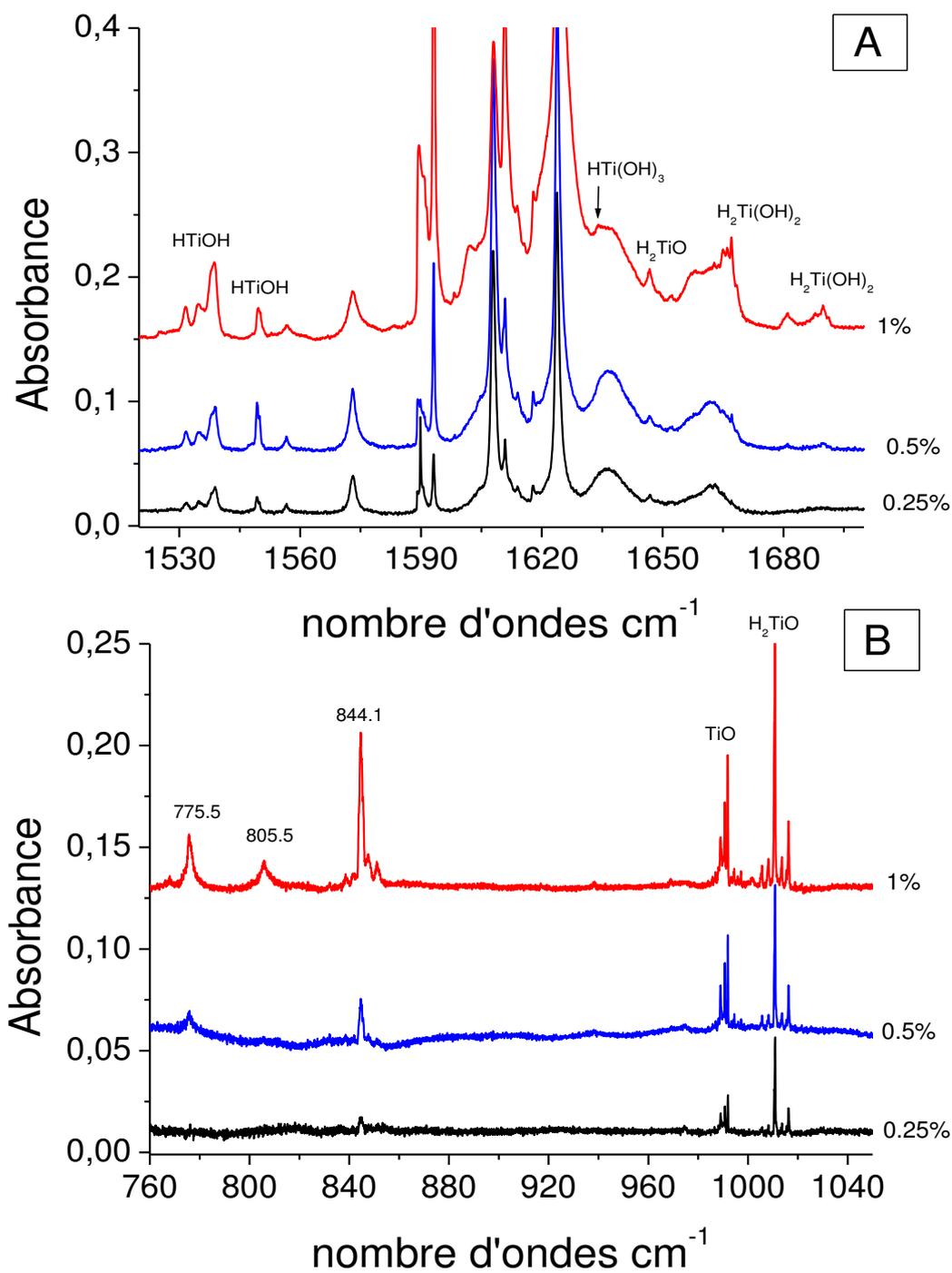
En comparant les spectres, dans la région d'élongation Ti-H, de deux échantillons contenant 0.25% et 0.5% de H<sub>2</sub>O/Ar (**Figure 3.4.A**). Nous avons remarqué que:

- les deux bandes à 1538.9 et 1549.6 cm<sup>-1</sup> augmentent d'un facteur 2 (HTiOH).
- la bande à 1666.0 cm<sup>-1</sup> apparaît dans le spectre de 0.5% avec une faible intensité..

Dans la région d'élongation Ti-O (**Figure 3.4.B**), après dépôt avec 0.25%, les bandes à 1010.8, 990.3 et 844.1 cm<sup>-1</sup> apparaissent. En doublant la concentration de H<sub>2</sub>O/Ar à 0.5%, notre observation est résumée par:

- la bande à 1010.8 cm<sup>-1</sup> augmente d'un facteur 2 (H<sub>2</sub>TiO).

- la bande à 844.1 cm<sup>-1</sup> augmente d'un facteur 3, et une bande à 775.5 cm<sup>-1</sup> apparaît.



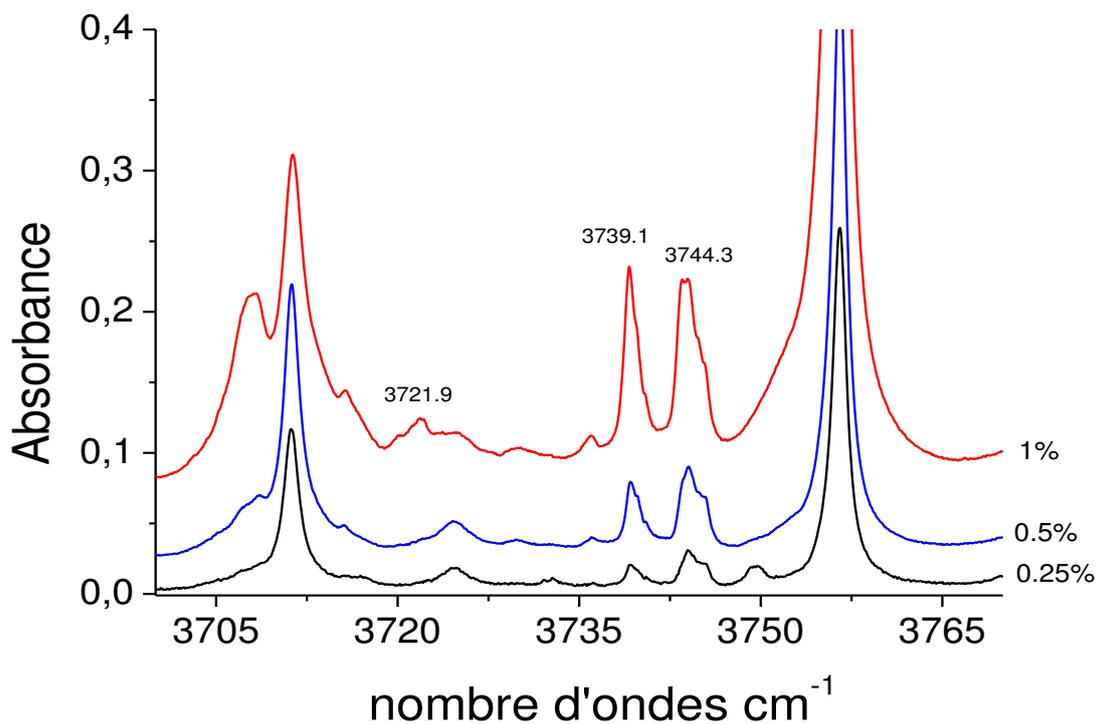
**Figure 3.4.** Spectres d'absorption dans les régions des elongations (A) Ti-H et (B) Ti-O pour des concentrations H<sub>2</sub>O/Ar de 0.25 % à 1 %, avec une concentration de Ti de 400 ppm.

## Ti +CO+H<sub>2</sub>O

En doublant encore la concentration de H<sub>2</sub>O/Ar jusqu'à 1% (**Figure 3.4.A**), une bande de faible intensité à 1634.3 cm<sup>-1</sup> apparaît, attribuée par Zhou à l'espèce HTi(OH)<sub>3</sub><sup>114</sup>.

Les bandes à 844.1 et 775.5 cm<sup>-1</sup> augmentent d'un facteur 3, et en normalisant les deux spectres par rapport à la bande à 844.1 cm<sup>-1</sup>, nous avons remarqué qu'elles corrélaient avec les deux bandes à 1666.0 et 1689.1 cm<sup>-1</sup>. Nous avons également remarqué l'apparition d'une bande à 805.5 cm<sup>-1</sup> qui correspond d'après Zhou au mode asymétrique Ti-(OH)<sub>2</sub> de l'espèce H<sub>2</sub>Ti(OH)<sub>2</sub>. Pourtant, d'après nos spectres, cette bande ne corréle pas avec la bande à 1666 cm<sup>-1</sup> de l'espèce H<sub>2</sub>Ti(OH)<sub>2</sub>. Notre observation conduit plutôt à l'attribuer à une autre espèce que H<sub>2</sub>Ti(OH)<sub>2</sub>. Cette bande à 844.1 cm<sup>-1</sup> correspond donc au mode asymétrique de Ti-(OH)<sub>2</sub> pour l'espèce H<sub>2</sub>Ti(OH)<sub>2</sub> et la bande à 775.5 cm<sup>-1</sup> correspond au mode symétrique Ti-(OH)<sub>2</sub>. La bande à 805.5 cm<sup>-1</sup> corréle avec la bande à 1634.3 cm<sup>-1</sup>. Cette bande peut être attribuée au mode asymétrique Ti-(OH)<sub>3</sub> de l'espèce HTi(OH)<sub>3</sub>.

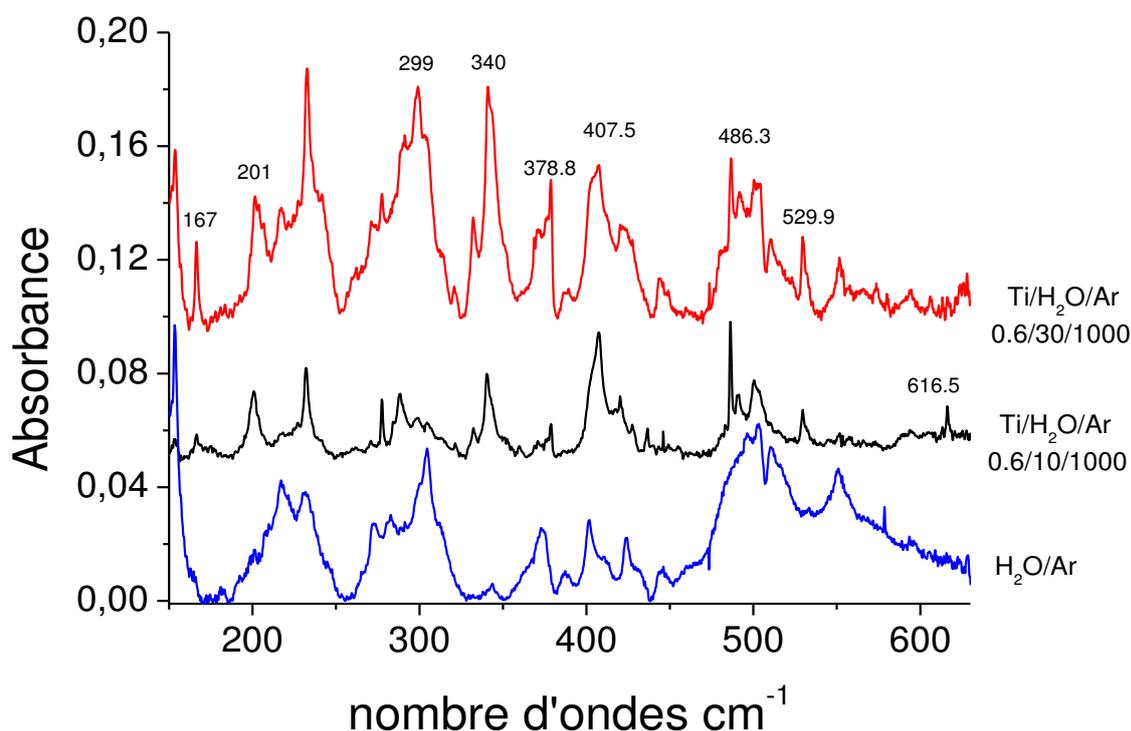
Dans la région des élongations O-H (**Figure 3.5**), après le premier dépôt avec 0.25%, nous avons observé la présence de deux bandes à 3739.1 et 3744.3 cm<sup>-1</sup>. En doublant la concentration à 0.5% puis 1% nous avons noté une augmentation d'un facteur 3 de la somme de l'intensité des deux bandes. A 1% nous notons l'apparition d'une bande à 3721.9 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes ont donc le même comportement que les bandes à 844.1 et 775.5 cm<sup>-1</sup> et appartiennent donc à l'espèce H<sub>2</sub>Ti(OH)<sub>2</sub>. Aussi, à une concentration de 1%, nous pouvons observer l'apparition d'une nouvelle bande à 3721.9 cm<sup>-1</sup>, ce qui suggère une corrélation avec les deux bandes à 1634.3 et 805.5 cm<sup>-1</sup> qui apparaissent avec les mêmes conditions. Tous ces résultats se retrouvent dans le **Tableau 3.1**.



**Figure 3.5.** Spectres d'absorption dans la région d'élongation O-H pour des concentrations H<sub>2</sub>O/Ar de 0.25 % à 1 %, avec une concentration de Ti de 400 ppm.

Nos expériences fournissent de nouvelles données vibrationnelles dans la gamme spectrale des basses fréquences. Dans un premier temps, nous avons fait varier la concentration en H<sub>2</sub>O/Ar, afin de caractériser les bandes qui appartiennent aux espèces qui contiennent plus qu'une molécule d'eau. En comparant deux spectres, avec des concentrations en H<sub>2</sub>O/Ar de 1% et 3% (**Figure 3.6**), nous pouvons observer la diminution de la bande à 616.5 cm<sup>-1</sup>, les deux bandes à 486.3 et 407.5 cm<sup>-1</sup> ne varient pas en augmentant la quantité d'eau, tandis que les autres bandes à 529.9, 378.8, 340, 299, 232, 201 et 167 cm<sup>-1</sup> augmentent fortement avec la concentration. Cela suggère que les bandes à 616.5, 486.3 et 407.5 cm<sup>-1</sup> contiennent une seule molécule d'eau, tandis que les autres bandes correspondent à des espèces contenant plus d'une molécule d'eau.

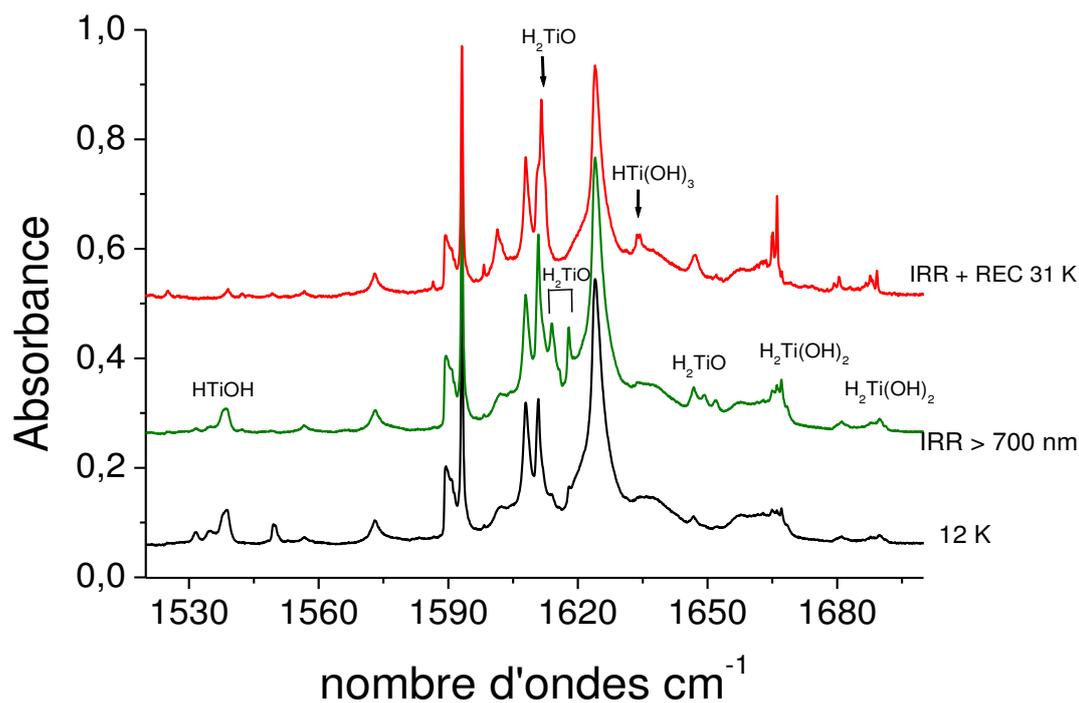
Les nombreuses bandes du dimère et du trimère d'eau<sup>119</sup> poussent fortement après l'augmentation de la concentration en eau jusqu'à 3%. Ces bandes étant intenses et larges, elles se superposent en partie avec les bandes issues de la réaction Ti+H<sub>2</sub>O, ce qui ne nous permet pas de suivre facilement la variation d'intensité des bandes par effet de concentration.



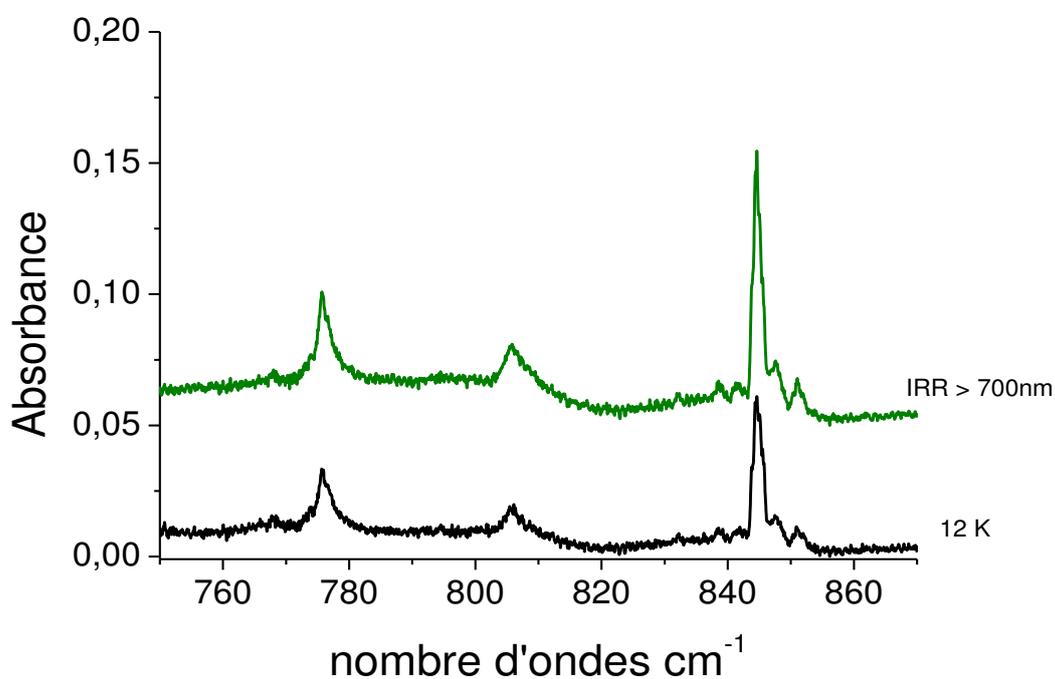
**Figure 3.6.** Spectres d'absorption dans la région  $100\text{-}630\text{ cm}^{-1}$  pour des concentrations  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  de 1% et 3% avec une concentration de Ti de 600 ppm, et une concentration d'eau sans titane de 3%.

### 3.3.1.2. Effet de photochimie et de recuit

On sait que la photochimie peut nous permettre de corréliser les bandes appartenant à une même espèce. Nous avons effectué une série d'irradiations avec différents filtres dans le but de trouver une longueur d'onde ayant un effet sélectif sur les bandes observées. Nous avons remarqué que ce sont surtout les bandes de  $\text{H}_2\text{TiO}$  vers  $1611$ ,  $1646$  et  $1010\text{ cm}^{-1}$  qui sont très sensibles à la photochimie dans le domaine du proche IR ( $\lambda > 700\text{ nm}$ ), ainsi que les bandes à  $1538$  et  $1549\text{ cm}^{-1}$  de l'espèce  $\text{HTiOH}$ , et celles de  $\text{H}_2\text{Ti}(\text{OH})_2$ . La **Figure 3.7** montre l'effet de cette irradiation où nous observons une diminution importante de la bande à  $1538.9\text{ cm}^{-1}$  et une disparition totale de la bande à  $1549.6\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes de  $\text{H}_2\text{TiO}$  vers  $1611$ ,  $1646$  et  $1010\text{ cm}^{-1}$  poussent, et celles à  $1613.9$  et  $1617.9\text{ cm}^{-1}$  apparaissent. Ces deux bandes disparaissent totalement après un recuit de l'échantillon à  $31\text{ K}$ , ce qui suggère que ce sont juste deux sites de l'espèce  $\text{H}_2\text{TiO}$  situé à  $1611.8\text{ cm}^{-1}$ . Nous observons d'ailleurs une situation similaire pour la vibration  $\text{TiO}$  de  $\text{H}_2\text{TiO}$  située à  $1010\text{ cm}^{-1}$ .



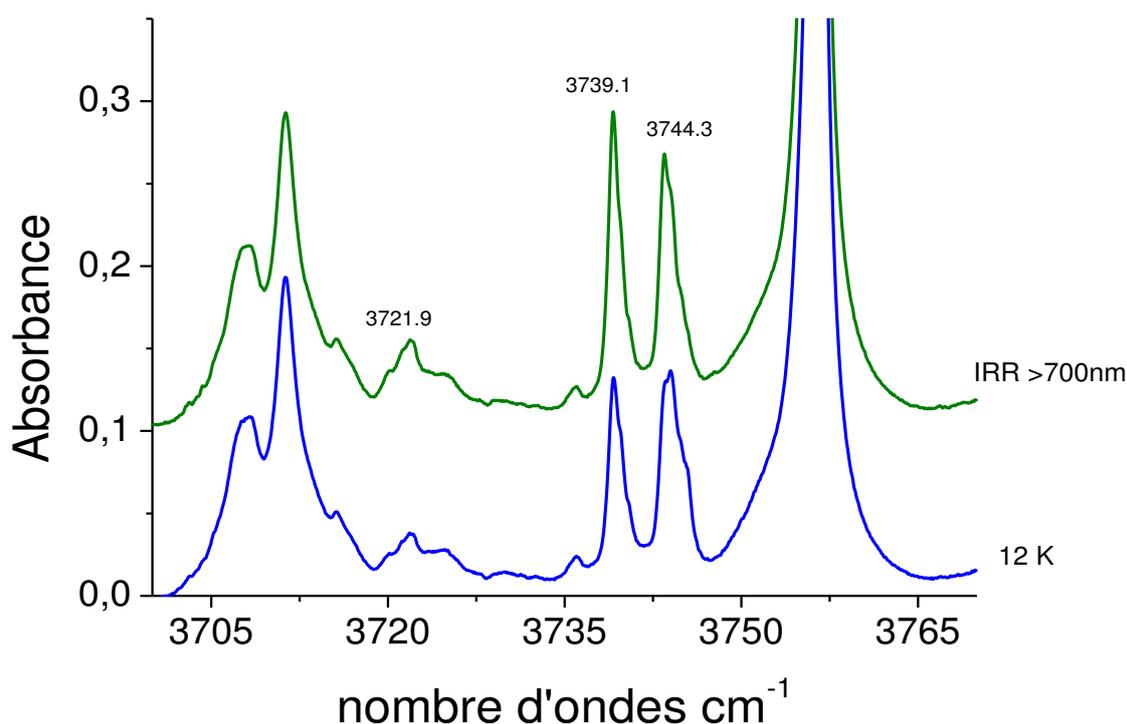
**Figure 3.7.** Spectres d'absorption dans la région d'élongation Ti-H après dépôt, après irradiation avec  $\lambda > 700$  nm, puis suivis d'un recuit à 31K. La concentration de Ti/H<sub>2</sub>O/Ar est 0.6/10/1000.



**Figure 3.8.** Spectres d'absorption dans la région d'élongation Ti-O après dépôt et après irradiation avec  $\lambda > 700$  nm. La concentration de Ti/H<sub>2</sub>O/Ar est 0.6/10/1000.

Ti +CO+H<sub>2</sub>O

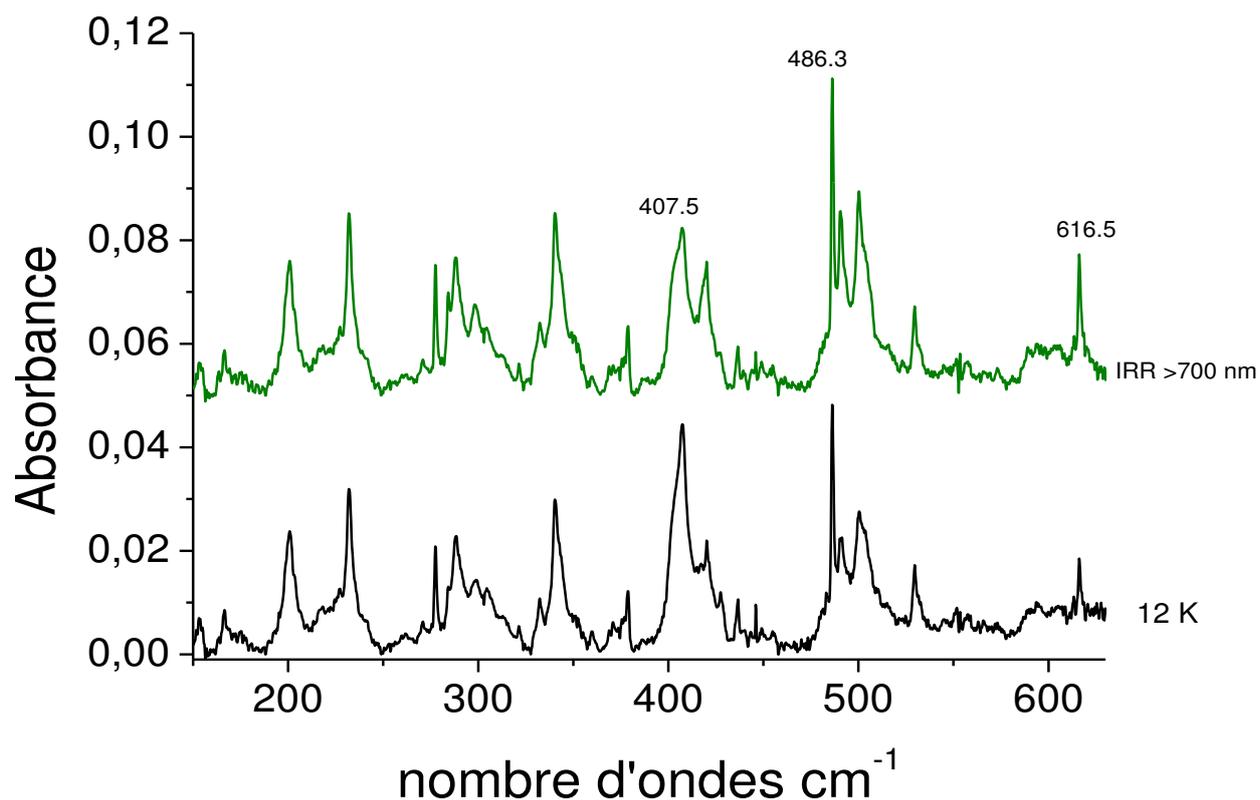
De plus, la bande à 1666 cm<sup>-1</sup> augmente d'environ 50%, comme la bande à 844.1 cm<sup>-1</sup> (**Figure 3.8**), et celles à 3739.1 et 3744.3 cm<sup>-1</sup> (**Figure 3.9**). Cette observation est une deuxième preuve pour la corrélation entre ces bandes. On peut conclure que les deux bandes 3739.1 et 3744.3 cm<sup>-1</sup> sont deux sites du mode d'élongation O-H de l'espèce H<sub>2</sub>Ti(OH)<sub>2</sub>. Enfin, les deux bandes à 3721.9 et 805.5 cm<sup>-1</sup> poussent de 40%, ce qui confirme la corrélation trouvée entre ces deux bandes avec les effets de concentration. La bande à 3721.9 cm<sup>-1</sup> correspond au mode d'élongation O-H de l'espèce HTi(OH)<sub>3</sub>.



**Figure 3.9.** Spectres d'absorption dans la région 3700-3770 cm<sup>-1</sup> après dépôt et après irradiation avec  $\lambda > 700$  nm. La concentration de Ti/H<sub>2</sub>O/Ar est 0.6/10/1000.

L'attribution des bandes observées dans l'infrarouge lointain a été également effectuée à partir des effets d'irradiation observés dans l'infrarouge moyen. Nous observons dans la **Figure 3.10** que les bandes situées à 616.5, 486.3 et 407.5 cm<sup>-1</sup> varient après l'irradiation avec  $\lambda > 700$  nm. La bande à 407.5 cm<sup>-1</sup> diminue presque d'un facteur 2, tandis que les deux bandes à 486.3 et 616.5 cm<sup>-1</sup> augmentent fortement, en cohérence avec notre observation pour les bandes à 1538.9 et 1611.8 cm<sup>-1</sup>. Par conséquent, nous avons attribué la bande à 407.5 cm<sup>-1</sup> à l'espèce HTiOH et les deux bandes à 486.3 et 616.5 cm<sup>-1</sup> à l'espèce H<sub>2</sub>TiO.

Les autres bandes observées, qui correspondent à des molécules pouvant contenir plus d'une molécule d'eau, sont presque insensibles aux irradiations. Puisque suivre l'évolution d'intensité de ces bandes en fonction de la concentration en eau est compliqué en raison de l'encombrement des bandes des dimères et trimères d'eau, nous n'avons pas pu définir le nombre exact de molécules d'eau pour ces bandes. C'est pour cela qu'il n'y a pas d'attribution d'indiquée dans le **Tableau 3.1**.



**Figure 3.10.** Spectres d'absorption à 12 K dans la région 150-630 cm<sup>-1</sup> après dépôt et après irradiation avec  $\lambda > 700$  nm. La concentration de Ti/H<sub>2</sub>O/Ar est 0.6/10/1000.

Ti +CO+H<sub>2</sub>O

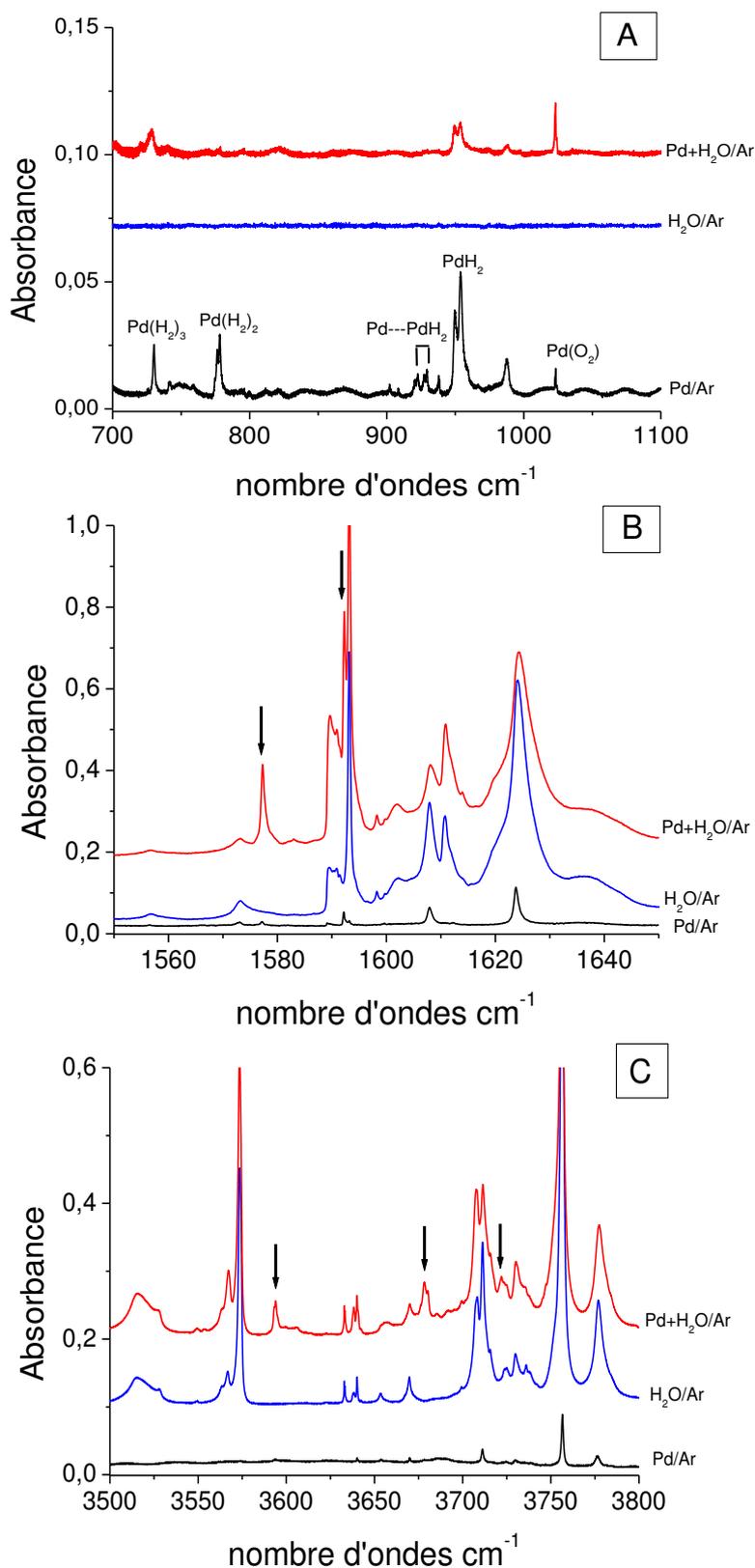
### 3.3.2. Pd+H<sub>2</sub>O

Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux de la réaction des atomes de palladium avec la molécule d'eau. La **Figure 3.11.A** présente le spectre (en noir) enregistré entre 700 et 1100 cm<sup>-1</sup> qui correspond à un dépôt de Pd seul sans H<sub>2</sub>O. Ce spectre montre la présence de plusieurs faibles bandes issues de la réaction entre Pd et les impuretés présentes à l'état de trace dans nos expériences (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>). Ces bandes ont été attribuées dans la littérature au composé PdO<sub>2</sub><sup>120</sup> et (PdH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, n=1-3<sup>47</sup>. Il n'y a aucune bande supplémentaire pour la réaction Pd+H<sub>2</sub>O dans cette région (en rouge).

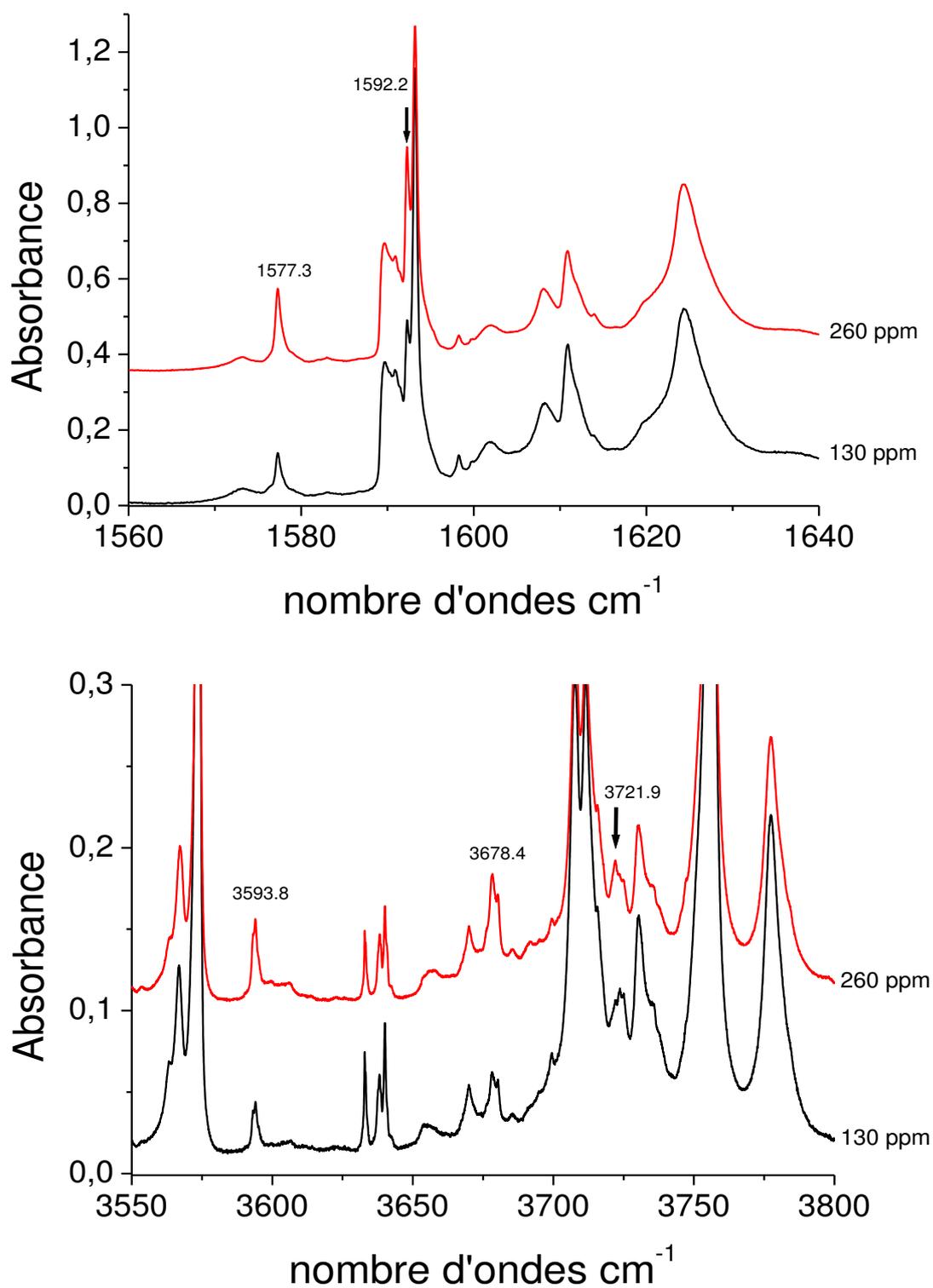
Après l'enregistrement du spectre dans d'autres régions nous avons trouvé plusieurs absorptions dans les régions des déformations (**Figure 3.11.B**) et d'élongation O-H (**Figure 3.11.C**) indiquées par une flèche dans les figures. Pour la région des déformations O-H, nous avons détecté deux bandes situées à 1577.3 et 1592.2 cm<sup>-1</sup>, la première est près d'une bande d'eau (P(1) à 1573.1 cm<sup>-1</sup>) et l'autre près d'une bande du dimère d'eau (ν<sub>2</sub> du proton donneur à 1593.1 cm<sup>-1</sup>).

Dans la région des élongations O-H, nous avons détecté la présence de trois bandes à 3593.8, 3678.4 et 3721.9 cm<sup>-1</sup>, cette dernière étant très près d'une bande d'eau à 3724.9 cm<sup>-1</sup>. Dans l'infrarouge lointain, nous avons détecté la présence d'une seule bande à 328.2 cm<sup>-1</sup> dans le spectre Pd/H<sub>2</sub>O/Ar.

Nous présentons dans la **Figure 3.12** les spectres pour deux échantillons contenant une concentration en Pd de 130 ppm et 260 ppm avec une concentration constante en eau de 1%. En faisant varier la concentration en palladium, nous avons constaté que l'intensité des bandes variait linéairement avec la concentration en Pd, ce qui nous permet de déduire que les complexes observés contiennent un seul atome de Pd.



**Figure 3.11.** Spectres dans les régions A) 700-1100, B) 1550-1650 et C) 3500-3800 cm<sup>-1</sup> pour trois échantillons Pd/Ar, H<sub>2</sub>O/Ar et Pd+H<sub>2</sub>O/Ar déposés à 12 K.



**Figure 3.12.** Spectres dans les régions 1560-1640 cm<sup>-1</sup> et 3550-3800 cm<sup>-1</sup> pour des concentrations en Pd de 130 et 260 ppm avec une concentration H<sub>2</sub>O/Ar de 1% à une température de 12 K.

Après un dépôt à 12 K, nous avons effectué un recuit de l'échantillon à 32 K, ce qui provoque la disparition totale de deux bandes à 1592.2 et 3721.9 cm<sup>-1</sup>, alors que les bandes à 1577.3, 3593.8, 3678.4 et 328.2 cm<sup>-1</sup> augmentent d'un facteur 2. Il faut noter que des tests d'irradiation n'ont rien donné. Nous pouvons constater que les deux bandes à 1592.2 et 3272.1 cm<sup>-1</sup> corrélaient entre elles, et que les autres bandes à 1577.3, 3593.8, 3678.4 et 328.2 cm<sup>-1</sup> correspondent à un même complexe.

L'ensemble des bandes observées est regroupé dans le **Tableau 3.2** ci-dessous. Nous présentons dans ce tableau les décalages isotopiques observés lors du remplacement de H<sub>2</sub>O par H<sub>2</sub><sup>18</sup>O et D<sub>2</sub>O. Nous notons n.o les bandes non observées en raison de l'encombrement des bandes correspondant à la molécule d'eau.

H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	D <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
1577.3	1570.7	6.6	1166.6	410.7
1592.2	1585.8	6.4	1175.9	416.3
3593.8	3587	6.8	n.o	n.o
3678.4	3664.2	14.2	n.o	n.o
3721.9	n.o	n.o	n.o	n.o
328.2	319.4	8.8	n.o	n.o

**Tableau 3.2.** Fréquences et décalages observés (en cm<sup>-1</sup>) des complexes Pd-H<sub>2</sub>O avec les isotopes H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub><sup>18</sup>O et D<sub>2</sub>O.

Les deux bandes à 1577.3 et 1592.9 cm<sup>-1</sup> peuvent donc être attribuées à des complexes Pd···H<sub>2</sub>O et Pd···(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> du type van der Waals, la première décalée de 4.2 cm<sup>-1</sup> par rapport à la position de la bande du monomère d'eau (1573.1 cm<sup>-1</sup>), et la deuxième décalée seulement de 0.9 cm<sup>-1</sup> de la bande du dimère d'eau (1593.1 cm<sup>-1</sup>).

Nous avons tenté une série d'irradiations allant du proche IR à l'UV afin de vérifier s'il était possible de convertir les complexes Pd···H<sub>2</sub>O et Pd···(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en un produit d'insertion du type HPdOH ou H<sub>2</sub>PdO. Après chaque irradiation en utilisant différents filtres, nous n'avons pas observé de nouvelles bandes dans la région des vibrations Pd-O et Pd-H<sub>2</sub>.

Par conséquent, contrairement au Ti, pour lequel la réaction Ti + H<sub>2</sub>O donnait directement HTiOH et H<sub>2</sub>TiO<sup>114</sup>, le produit direct de la réaction de Pd avec l'eau donne seulement les complexes de van der Waals Pd···H<sub>2</sub>O et Pd···(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. C'est d'ailleurs le cas pour un certain

Ti +CO+H<sub>2</sub>O

nombre de métaux de transition comme Cu, Co et Fe<sup>113,121</sup>. Nous n'avons pas poussé plus loin nos investigations sur ce sujet.

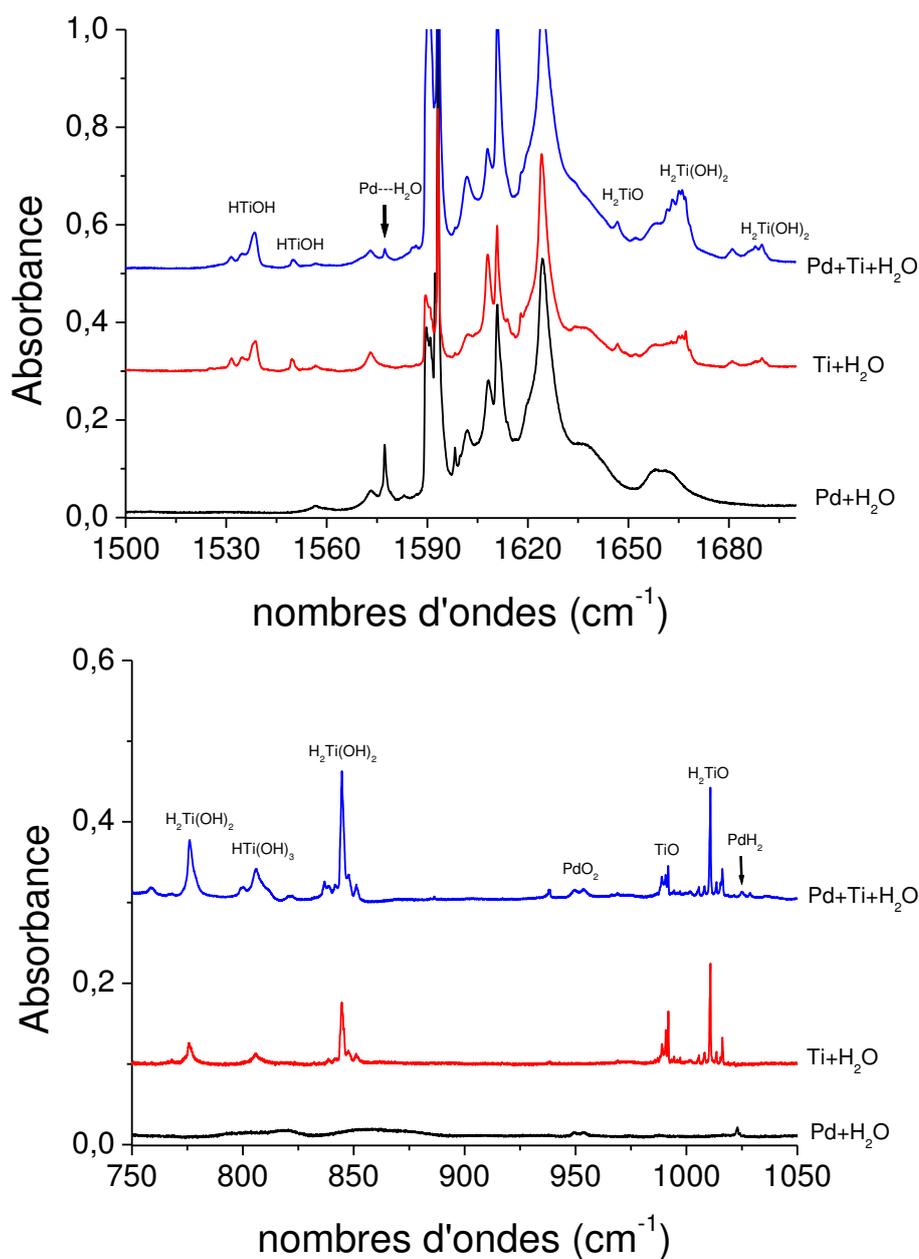
### 3.3.3. Pd+Ti+H<sub>2</sub>O

Dans les deux parties précédentes, nous avons présenté les résultats obtenus pour les deux réactions Pd+H<sub>2</sub>O et Ti+H<sub>2</sub>O. Nous nous sommes ensuite intéressés à étudier l'interaction entre deux métaux différents avec l'eau en vaporisant les métaux séparément et en même temps comme dans le chapitre précédent. Dans ce but, nous avons effectué plusieurs échantillons en déposant les vapeurs de Pd et Ti avec l'eau dans un excès d'argon sur un miroir maintenu à 12 K.

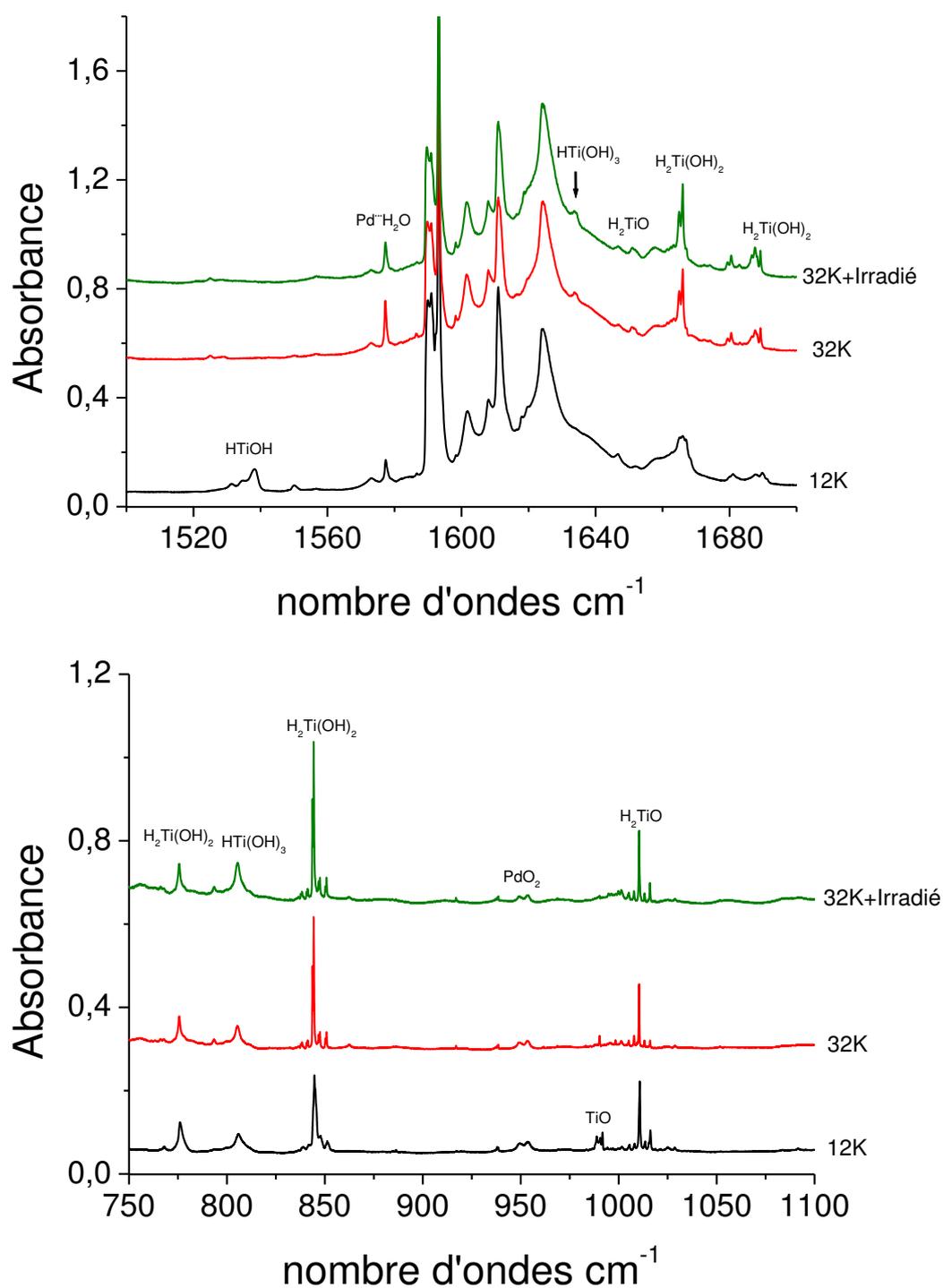
Un premier dépôt a été effectué en déposant du Pd (130 ppm) +Ti (300 ppm) avec l'eau (1%) à 12 K. La **Figure 3.13** présente les spectres obtenus dans différentes régions, et en les comparant avec les spectres du Pd seul et Ti seul avec l'eau, nous avons retrouvé toutes les bandes correspondant aux espèces formées par la réaction Ti+H<sub>2</sub>O, ainsi que la bande correspond à l'espèce van der Waals Pd...H<sub>2</sub>O à 1577.2 cm<sup>-1</sup>.

Nous avons effectué une série d'expériences en changeant la concentration en métal et la température de dépôt. Un deuxième échantillon a été réalisé à 12 K, en doublant la quantité de Pd dans la matrice à 260 ppm, la quantité de Ti déposée est toujours la même (300 ppm) et la concentration en eau est de 1%, mais nous n'avons pas observé de bandes nouvelles dans les régions de vibration de Ti-H<sub>2</sub>, Ti-OH et PdH<sub>2</sub>.

Nous avons effectué un premier recuit à 21 K puis un deuxième recuit à 32 K afin de favoriser la formation des nouvelles espèces pouvant contenir l'hétérodimère PdTi. Les spectres, obtenus après chaque recuit (**Figure 3.14**, spectre en rouge), montrent l'augmentation des bandes correspondant aux espèces H<sub>2</sub>Ti(OH)<sub>2</sub> (1666.0 cm<sup>-1</sup>) et HTi(OH)<sub>3</sub> (1634 cm<sup>-1</sup>), ainsi que la bande à 1577.3 cm<sup>-1</sup> de l'espèce Pd...H<sub>2</sub>O, mais toujours pas de bande nouvelle. De plus, une série d'irradiations a été réalisée après recuit, allant du proche IR à l'UV comme précédemment, et sur le spectre de la **Figure 3.14** (en vert) qui est enregistré après la série d'irradiation, nous n'observons toujours pas de bande nouvelle, donc d'espèce nouvelle.



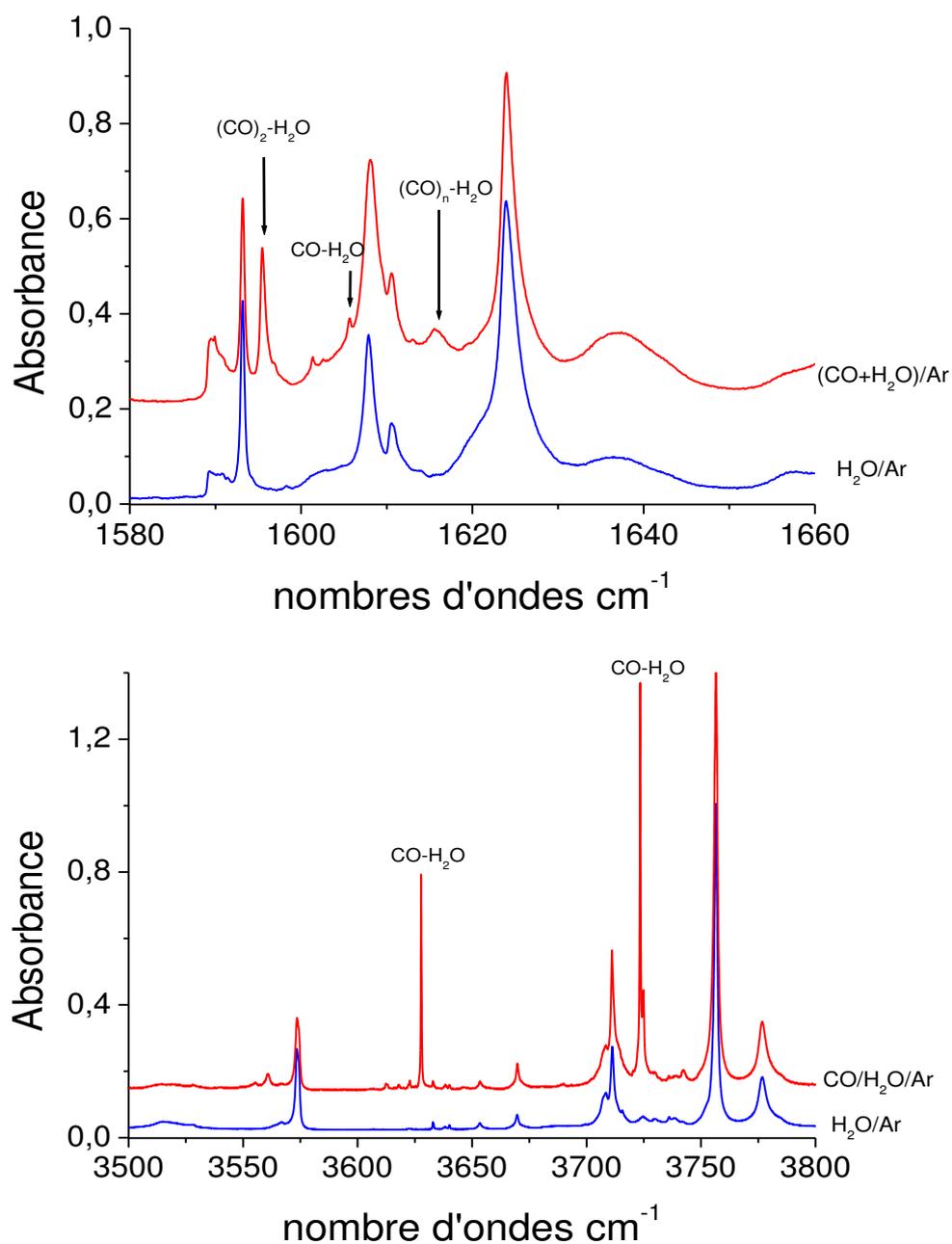
**Figure 3.13.** Spectres dans les régions 750-1050 cm<sup>-1</sup> et 1500-1700 cm<sup>-1</sup> pour trois échantillons déposés à 12 K, Pd/H<sub>2</sub>O/Ar=0.13/10/1000, Ti/H<sub>2</sub>O/Ar=0.3/10/1000 et Pd/Ti/H<sub>2</sub>O/Ar=0.13/0.3/10/1000.



**Figure 3.14.** Spectres dans les régions 1560-1640 cm<sup>-1</sup> et 750-1100 cm<sup>-1</sup> obtenus après dépôt à 12 K, après un recuit à 32 K et après irradiation. La concentration de Pd/Ti/H<sub>2</sub>O/Ar est de 0.26/0.3/10/1000

### 3.3.4. Ti/CO/H<sub>2</sub>O/Ar

Après avoir présenté les résultats des trois systèmes précédents, nous proposons d'ajouter le monoxyde de carbone comme second ligand avec l'eau. La **Figure 3.15** montre le spectre d'un échantillon obtenu par co-condensation du monoxyde de carbone avec l'eau dans un excès d'argon à 12 K, sans atome métallique.



**Figure 3.15.** Spectres dans les régions des déformations et des élongations O-H pour des échantillons H<sub>2</sub>O/Ar et CO/H<sub>2</sub>O/Ar déposés à 12 K.

## Ti +CO+H<sub>2</sub>O

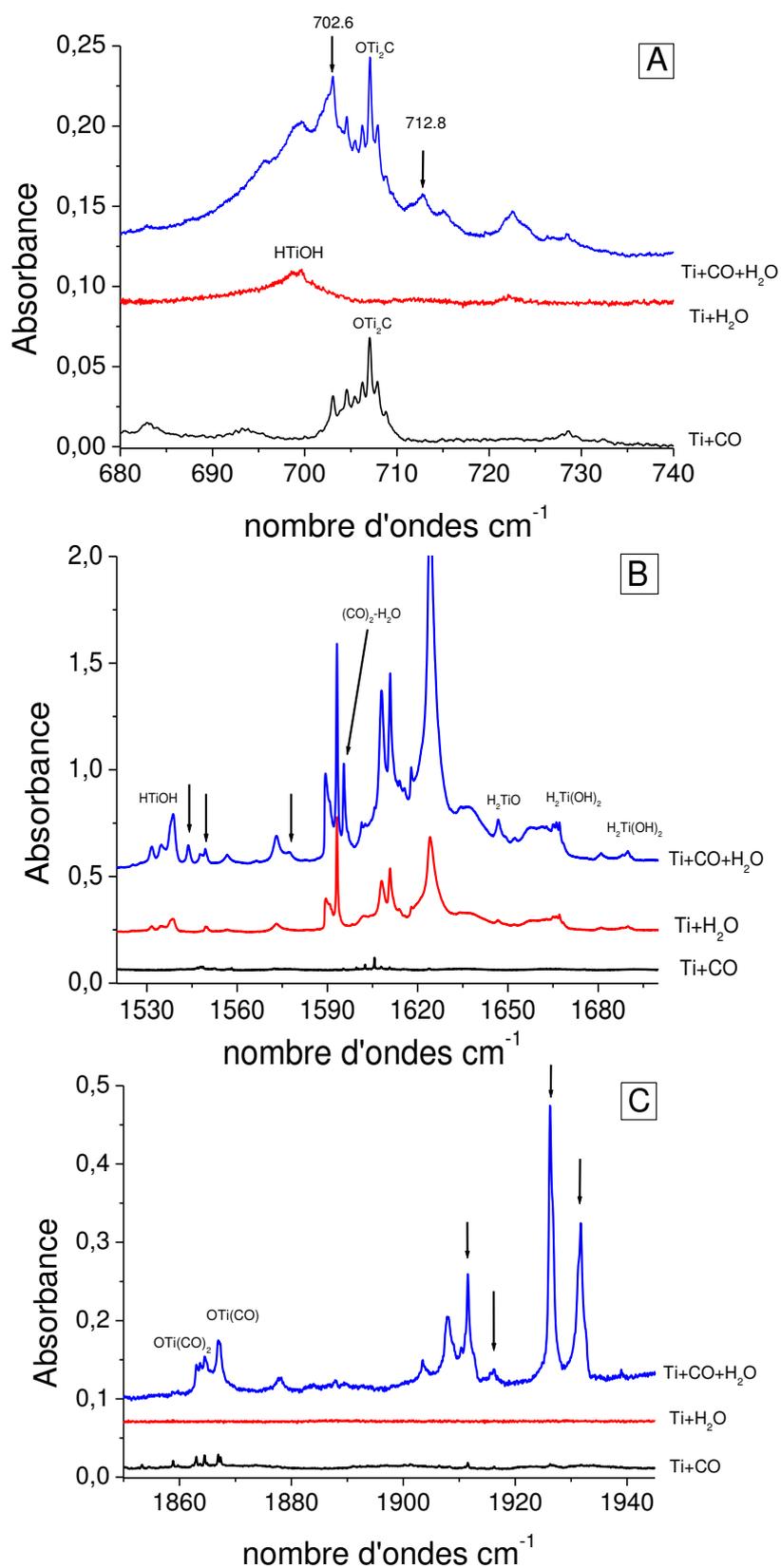
La comparaison entre ce spectre et un spectre d'eau seul dans les régions des déformations et des élongations O-H nous permet d'identifier les bandes correspondant aux complexes (CO)-H<sub>2</sub>O. Le groupe de Yamada a caractérisé les complexes CO-H<sub>2</sub>O et (CO)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O en matrice d'argon<sup>122,123</sup>, mais ils ont observé les bandes seulement dans les régions des élongations C-O et O-H. Dans nos spectres, nous avons clairement détecté des bandes correspondant au mode de déformation O-H pour ces complexes. Nous avons attribué les bandes à 1595.5 et 1605.7 cm<sup>-1</sup> aux espèces (CO)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et CO-H<sub>2</sub>O, et une autre bande vers 1615 cm<sup>-1</sup> semble correspondre à une espèce contenant plus de deux CO. L'attribution de ces bandes nous servira à faciliter le dépouillement de nos spectres et à bien cerner les bandes réellement issues de la réaction entre le titane, le palladium et CO+H<sub>2</sub>O.

Nous avons donc fait trois échantillons dans l'argon avec les réactions Ti+CO+H<sub>2</sub>O, Pd+CO+H<sub>2</sub>O et Pd+Ti+CO+H<sub>2</sub>O. Notre objectif initial était l'étude de cette dernière réaction, mais nous nous sommes rapidement aperçus que les seules bandes nouvelles issues de cette réaction étaient présentes dans la réaction Ti+CO+H<sub>2</sub>O. Nous avons donc décidé de poursuivre l'étude de l'interaction d'un atome de titane avec 2 ligands différents.

Nous avons déposé du Ti atomique avec deux mélanges séparés H<sub>2</sub>O/Ar et CO/Ar, et nous les avons comparés avec des échantillons obtenus avec Ti+H<sub>2</sub>O+CO.

Après l'enregistrement des spectres, dans les différentes régions spectrales présentées dans la **Figure 3.16**, nous avons détecté des nouvelles bandes dans les régions des élongations Ti-O à 713.0 et 702.6 cm<sup>-1</sup> (**Figure 3.16.A**), des élongations Ti-H<sub>2</sub> à 1577.4, 1549.4 et 1543.8 (**Figure 3.16.B**), et des élongations C-O à 2039.9, 1931.7, 1926.3, 1916.2 et 1911.4 cm<sup>-1</sup> (**Figure 3.16.C**). Toutes ces bandes sont indiquées par des flèches dans la **Figure 3.16**. De plus, nous avons observé une seule bande nouvelle à 3745.5 cm<sup>-1</sup> dans la région des élongations O-H.

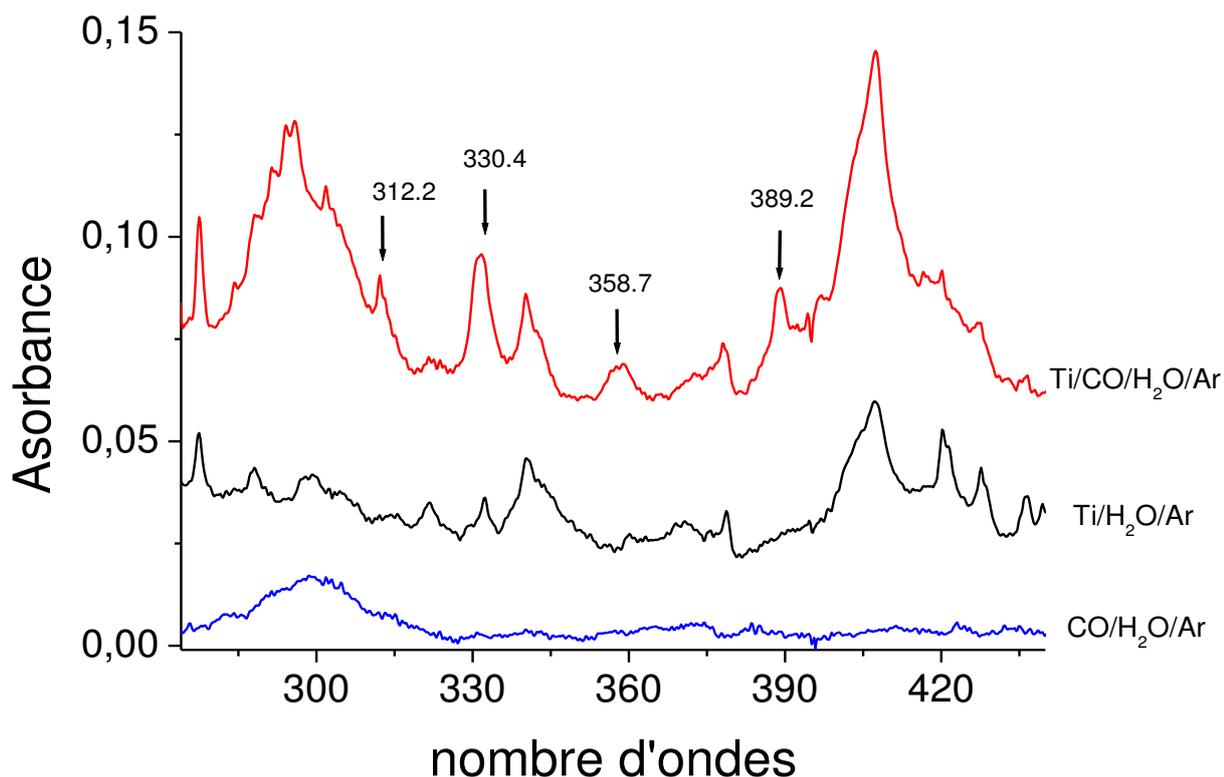
Dans nos échantillons, des pics attribués à plusieurs espèces, parfois d'intensités fortes, sont également indiqués. On observe deux bandes à 1866.7 et 1862.8 cm<sup>-1</sup> correspondant respectivement aux espèces OTiCO et OTi(CO)<sub>2</sub><sup>38</sup>, ainsi que des bandes dans la région des oxydes de titane, comme la molécule TiO sous forme d'un multiplet vers 990.2 cm<sup>-1</sup>, et la molécule OTi<sub>2</sub>C à 716.9 cm<sup>-1</sup><sup>51</sup>, et des pics de faibles intensités à 952.8 et 968.8 attribués à OTiCO<sup>38</sup> et HTiO<sup>124</sup>.



**Figure 3.16.** Spectres dans les régions des vibrations A) Ti-O, B) Ti-H<sub>2</sub>, et C) C-O, pour des échantillons a) Ti+CO, b) Ti+H<sub>2</sub>O, et c) Ti+CO+H<sub>2</sub>O avec CO/H<sub>2</sub>O/Ar=5/10/1000.

## Ti +CO+H<sub>2</sub>O

Nous avons aussi observé de nouvelles bandes dans l'infrarouge lointain. Dans la **Figure 3.17** nous comparons trois échantillons déposés à 12 K, un premier contenant du monoxyde de carbone et de l'eau, un deuxième contenant du titane et de l'eau, et un troisième contenant du titane avec CO+H<sub>2</sub>O. Des pics apparaissent à 389.2, 358.7, 330.4 et 312.2 cm<sup>-1</sup>. Les effets de concentration et les recuits nous permettront de les associer aux bandes intenses observées dans l'infrarouge moyen. Nous y reviendrons un peu plus loin.



**Figure 3.17.** Spectres dans la région du lointain infrarouge de trois échantillons à 12 K, a) CO/H<sub>2</sub>O/Ar=20/10/1000, b) Ti/H<sub>2</sub>O/Ar=0.6/10/1000, et c) Ti/CO/H<sub>2</sub>O/Ar=0.6/20/10/1000.

Dans le but d'attribuer tous nos pics, nous avons effectué des séries d'expériences en variant la concentration de Ti, de CO et de H<sub>2</sub>O. Nous avons aussi fait des effets de recuits, de photochimie et de substitutions isotopiques

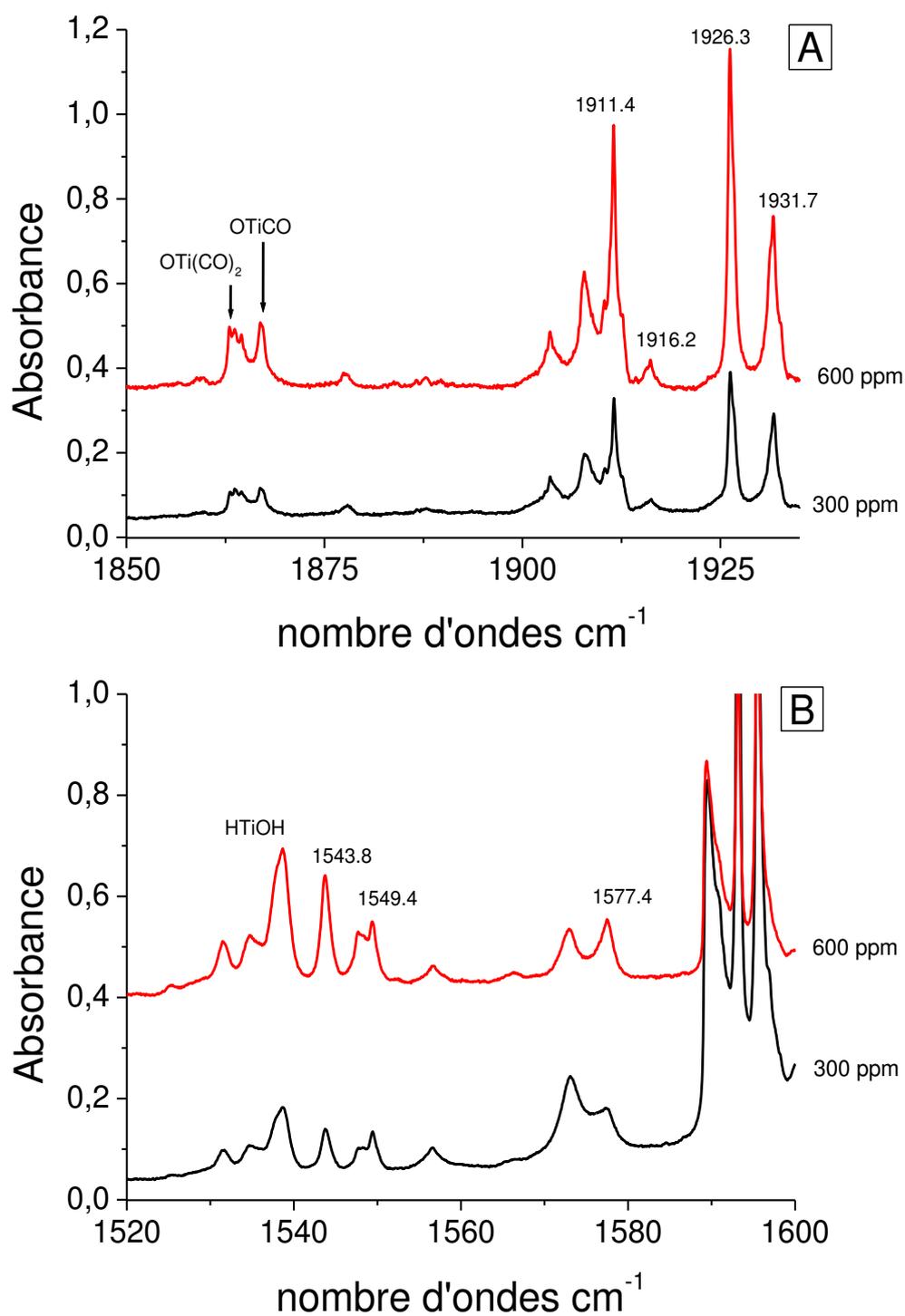
### 3.3.4.1. Effet de concentration de Ti

Dans le but d'identifier le nombre d'atomes de titane dans chaque espèce formée, nous avons réalisé des expériences en variant le débit de titane.

La **Figure 3.18** montre l'effet de variation de la concentration en Ti pour deux échantillons, déposé à 12 K, avec une concentration CO/H<sub>2</sub>O/Ar de 2/1/100. En doublant le débit de Ti de 300 ppm à 600 ppm, nous avons observé que:

- Dans la région de l'élongation C-O (**Figure 3.18.A**), l'intensité des bandes à 1931.7, 1926.3, 1916.2 et 1911.4 cm<sup>-1</sup> augmente d'un facteur 2. Nous observons la même variation d'intensité pour les deux bandes à 1866.7 et 1862.8 cm<sup>-1</sup>, qui correspondent aux espèces OTiCO et OTi(CO)<sub>2</sub><sup>38</sup>.
- dans la région des vibrations Ti-H<sub>2</sub>, l'intensité des trois bandes observées à 1577.4, 1549.4 et 1543.8 cm<sup>-1</sup> (**Figure 3.18.B**), évolue de la même manière que celle des bandes observées dans la région de l'élongation C-O. Nous observons la même variation d'intensité pour la bande vers 1538 cm<sup>-1</sup> qui correspond à l'espèce HTiOH<sup>116</sup>.

La variation d'intensité de ces pics sous l'effet de la variation de concentration en titane nous permet de conclure que toutes les espèces observées après la réaction Ti+CO+H<sub>2</sub>O contiennent un seul atome de titane.



**Figure 3.18.** Spectres dans les régions des élongations A) Ti-H<sub>2</sub> et B) C-O pour des concentrations de Ti de 300 et 600 ppm, avec une concentration CO/H<sub>2</sub>O/Ar de 2/1/100 à 12 K.

### 3.3.4.2. Effet de concentration de CO et de l'eau

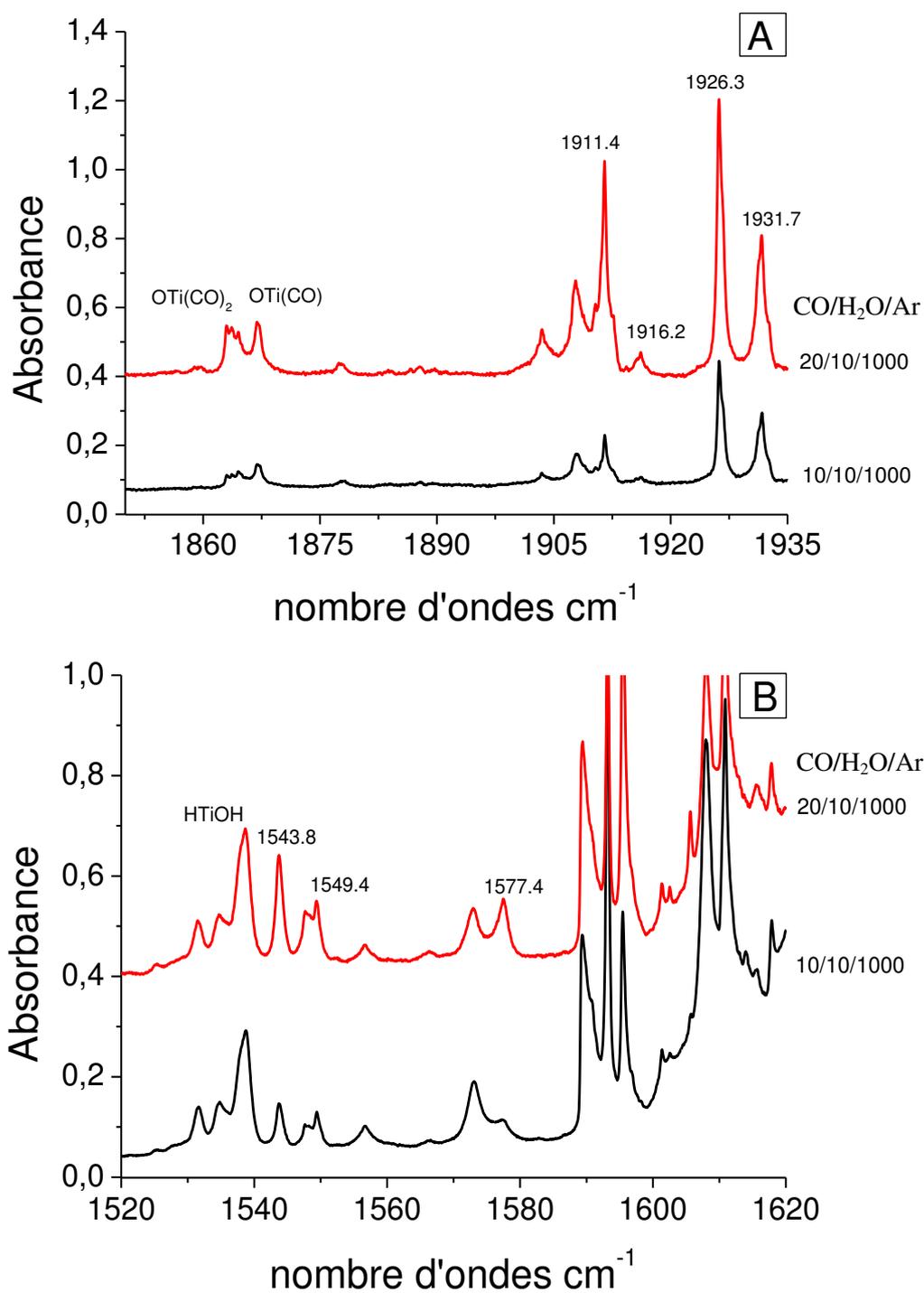
Le deuxième effet de concentration est celui de la variation de la quantité de CO. Une série d'expériences a été réalisée en variant la concentration de CO avec un débit relativement constant en Ti, et une concentration constante en H<sub>2</sub>O/Ar. Nous présentons dans la **Figure 3.19** les résultats pour deux échantillons déposés à une température de 12 K, un premier avec une concentration CO/Ar=1%, et un deuxième avec CO/Ar = 2%. Dans les deux échantillons la concentration CO/H<sub>2</sub>O/Ar est de 0.06/1/100.

Dans les régions spectrales du mode d'élongation C-O (**Figure 3.19.A**) et du mode d'élongation Ti-H<sub>2</sub> (**Figure 3.19.B**), nous avons remarqué qu'en doublant la quantité de CO de 1% à 2%, les bandes à 1926.3, 1931.7, 1866.8 (OTiCO), 1543.8, 1549.4 et 952.9 cm<sup>-1</sup> augmentent d'un facteur 2.

D'autre part les bandes à 1911.4, 1862.7 (OTi(CO)<sub>2</sub>) et 1577.4 cm<sup>-1</sup> augmentent d'un facteur 4. Enfin, une faible bande à 1916.2 cm<sup>-1</sup> augmente également d'un facteur 4.

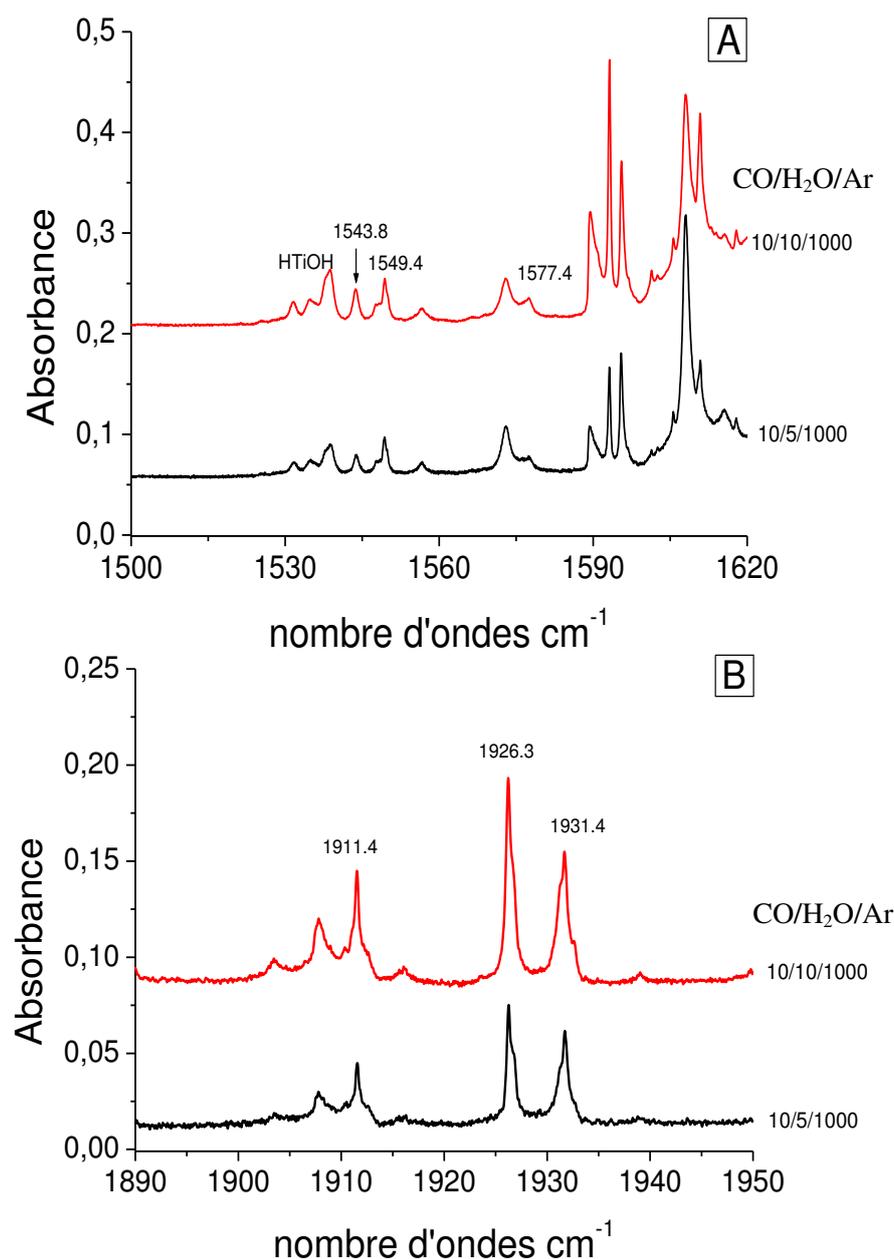
En variant la quantité de CO, nous remarquons que les bandes à 1926.3, 1931.7, 1543.8 et 1549.4 cm<sup>-1</sup> ont le même comportement que les bandes à 1866.8 et 952.9 cm<sup>-1</sup> de l'espèce OTiCO. Cela suggère que ces bandes correspondent à une espèce devant contenir un seul CO. Les bandes à 1911.4, 1916.2 et 1577.4 cm<sup>-1</sup> corréleront avec la bande à 1862.7 cm<sup>-1</sup> qui correspond à l'espèce OTi(CO)<sub>2</sub>, contenant deux molécules de CO.

En ce qui concerne la bande à 702.6 cm<sup>-1</sup>, elle se superpose en partie avec la large bande vers 700 cm<sup>-1</sup> qui correspond au mode de vibration Ti-OH de l'espèce HTiOH (**Figure 3.16.A**). Il est difficile de suivre et de mesurer précisément la variation de l'intensité de cette bande en variant la concentration de CO afin de la corréler avec les bandes observées dans les régions des élongations Ti-H<sub>2</sub> et CO. Nous reviendrons sur cette bande dans la partie où nous discuterons de l'effet de recuit.



**Figure 3.19.** Spectres dans les régions des vibrations A) Ti-H<sub>2</sub> et B) C-O, pour deux échantillons déposés à 12 K avec une concentration Ti/H<sub>2</sub>O/Ar de 0.06/1/100 et des concentrations en CO de 1 et 2 %.

Des expériences similaires ont été réalisées en faisant varier la concentration en eau. Deux échantillons pour des concentrations en eau de 5/1000 et 10/1000 ont été réalisés, avec une concentration en CO/Ar de 1% et une concentration en titane de 450 ppm. Dans les régions des vibrations Ti-H<sub>2</sub> et C-O, **Figure 3.20 (A et B)**, en doublant la quantité d'eau, les bandes situées à 1543.7, 1577.4, 1911.4, et 1926.3 cm<sup>-1</sup> augmentent d'un facteur 2, tandis que les bandes à 1549.4 et 1931.7 cm<sup>-1</sup> ne bougent pas.

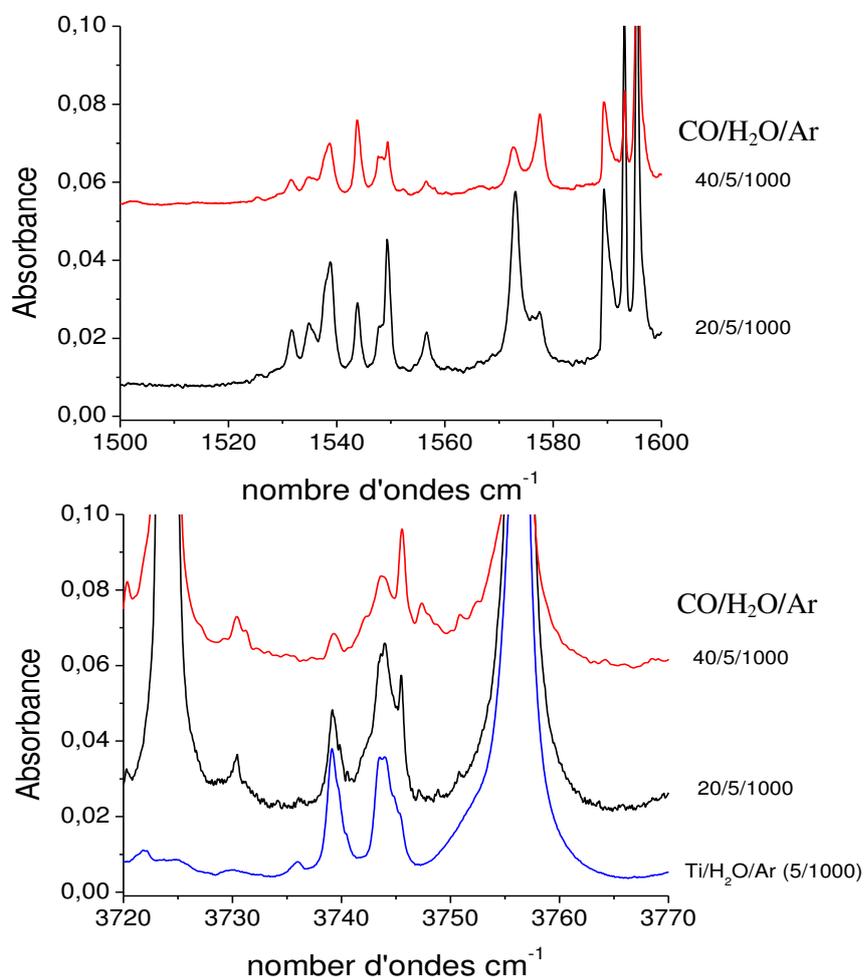


**Figure 3.20.** Spectres dans les régions des vibrations A) Ti-H<sub>2</sub> et B) C-O pour deux échantillons déposés à 12 K avec une concentration Ti/CO/Ar de 0.045/1/100 et des concentrations H<sub>2</sub>O/Ar de 0.5 et 1%.

## Ti +CO+H<sub>2</sub>O

Deux échantillons ont été préparés avec une faible concentration en eau (0.5%), en variant la concentration en CO de 2% à 4 % avec une concentration constante de Ti d'environ 450 ppm. Nous présentons dans la **Figure 3.21** les deux régions des elongations Ti-H et O-H. En comparant les deux spectres (noir et rouge), nous remarquons que la bande à 3745.6 cm<sup>-1</sup> croit et devient plus intense, ce qui corrèle avec notre observation pour la bande à 1577.4 cm<sup>-1</sup> qui a le même comportement.

Il n'est pas facile de suivre la variation d'intensité de la bande à 3745.6 cm<sup>-1</sup> parce qu'elle est presque toujours cachée et se superpose en partie avec la large bande vers 3744 cm<sup>-1</sup> qui correspond à l'espèce H<sub>2</sub>Ti(OH)<sub>2</sub> (cette bande est observée dans le spectre bleu de Ti+H<sub>2</sub>O). Donc en diminuant la concentration en eau, l'intensité de la bande vers 3744 cm<sup>-1</sup> diminue et nous pouvons observer la bande à 3745.6 cm<sup>-1</sup>



**Figure 3.21.** Spectres dans les régions des elongations O-H et Ti-H<sub>2</sub> pour deux échantillons déposés à 12 K avec une concentration Ti/H<sub>2</sub>O/Ar 0.45/5/1000 et des concentrations en CO de 2 et 4 %. Le spectre (en bleu) est un échantillon Ti/H<sub>2</sub>O/Ar de 0.45/5/1000.

Il est important de noter que:

- les espèces formées contiennent une seule molécule d'eau dans leur structure.
- les absorptions à 1926.3, 1931.7, 1543.7 et 1549.4 cm<sup>-1</sup> se comportent de la même façon en effectuant les trois effets en titane, en eau ou en CO. Nous pouvons faire la même remarque pour les trois bandes à 3745.6, 1911.4 et 1577.4 cm<sup>-1</sup>.

Dans le but de corrélérer les bandes observées dans la région de l'infrarouge lointain et celles observées dans l'infrarouge moyen, plusieurs échantillons ont été préparés. Ces échantillons ont été élaborés avec un long dépôt (60 min - 90 min), et à différentes concentrations. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 3.22**.

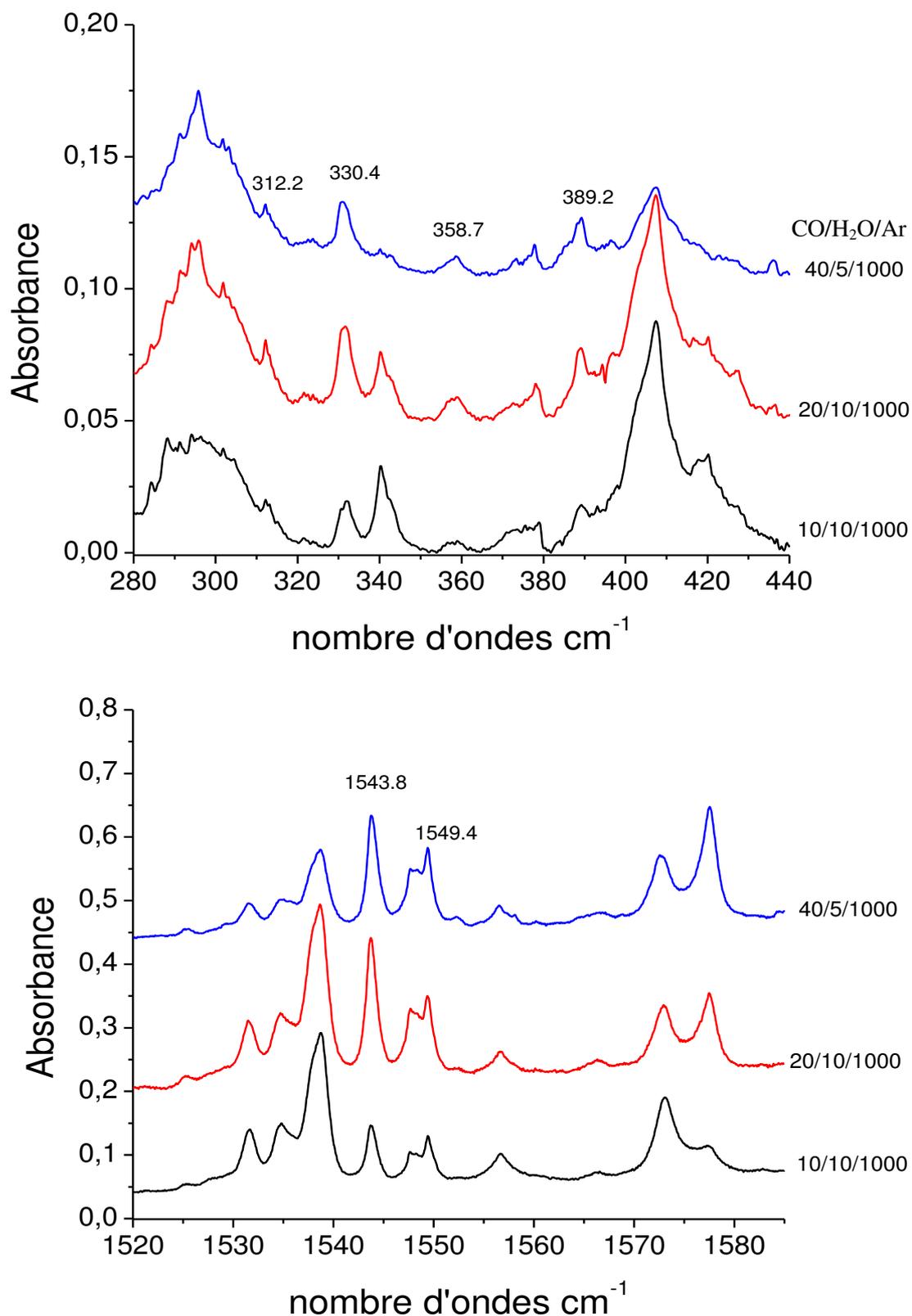
Sur un premier échantillon, avec un dépôt de 60 min et une concentration en CO et en eau de 1% (spectre en noir), nous avons détecté trois bandes avec des faibles intensités à 389.2, 358.7 et 330.4 cm<sup>-1</sup>. En doublant la quantité de CO à 2%, les trois bandes deviennent plus intenses, comme ce qui est observé pour les bandes à 1543.7 et 1577.4 cm<sup>-1</sup> (spectre en rouge).

En augmentant le temps de dépôt à 90 min et en doublant la quantité de CO à 4% et en diminuant l'eau à 5/1000 (spectre en bleu), nous avons remarqué après comparaison avec l'échantillon avec 2% de CO que :

- la bande à 1577.4 cm<sup>-1</sup> est multipliée par un facteur 2, celle à 1543.8 cm<sup>-1</sup> diminue de 30%.
- la mesure d'intensité des bandes du lointain est très difficile pour la bande à 389.2 cm<sup>-1</sup>, qui se trouve entre deux bandes vers 407 et 378 cm<sup>-1</sup> observées avec la réaction Ti+H<sub>2</sub>O, ainsi que pour la bande à 358.8 cm<sup>-1</sup> qui est de très faible intensité.
- la mesure de l'intensité de la bande à 330.4 cm<sup>-1</sup> montre une diminution de 30%.

Donc nous pouvons, d'après nos spectres, attribuer la bande à 330.4 cm<sup>-1</sup>, qui a le même comportement que la bande à 1543.8 cm<sup>-1</sup>, à l'espèce contenant un seul atome de Ti avec un seul CO et une seule molécule d'eau. Les trois autres bandes observées dans le lointain ne corrélerent absolument pas avec la bande à 1577.4 cm<sup>-1</sup> qui augmente fortement avec une plus grande concentration en CO. Etant plus faibles que celle à 330.4 cm<sup>-1</sup>, il est plus difficile de suivre l'évolution de ces bandes

Ti +CO+H<sub>2</sub>O



**Figure 3.22.** Spectres dans les régions de l'infrarouge lointain et des vibrations Ti-H<sub>2</sub>, pour trois échantillons déposés à 12 K avec une concentration en Ti de 450 ppm et pour différentes concentrations en CO et en eau.

### 3.3.4.3. Effet de recuit et des irradiations

Nous avons effectué deux recuits successifs, un premier recuit à 25 K puis un deuxième à 32 K. Après chaque recuit, nous avons enregistré les spectres à 12 K dans les différentes régions spectrales (**Figure 3.23**). Comme précédemment l'effet de recuit permet d'induire la mobilité des atomes dans la matrice, et nous aide à corrélérer les bandes entre elles.

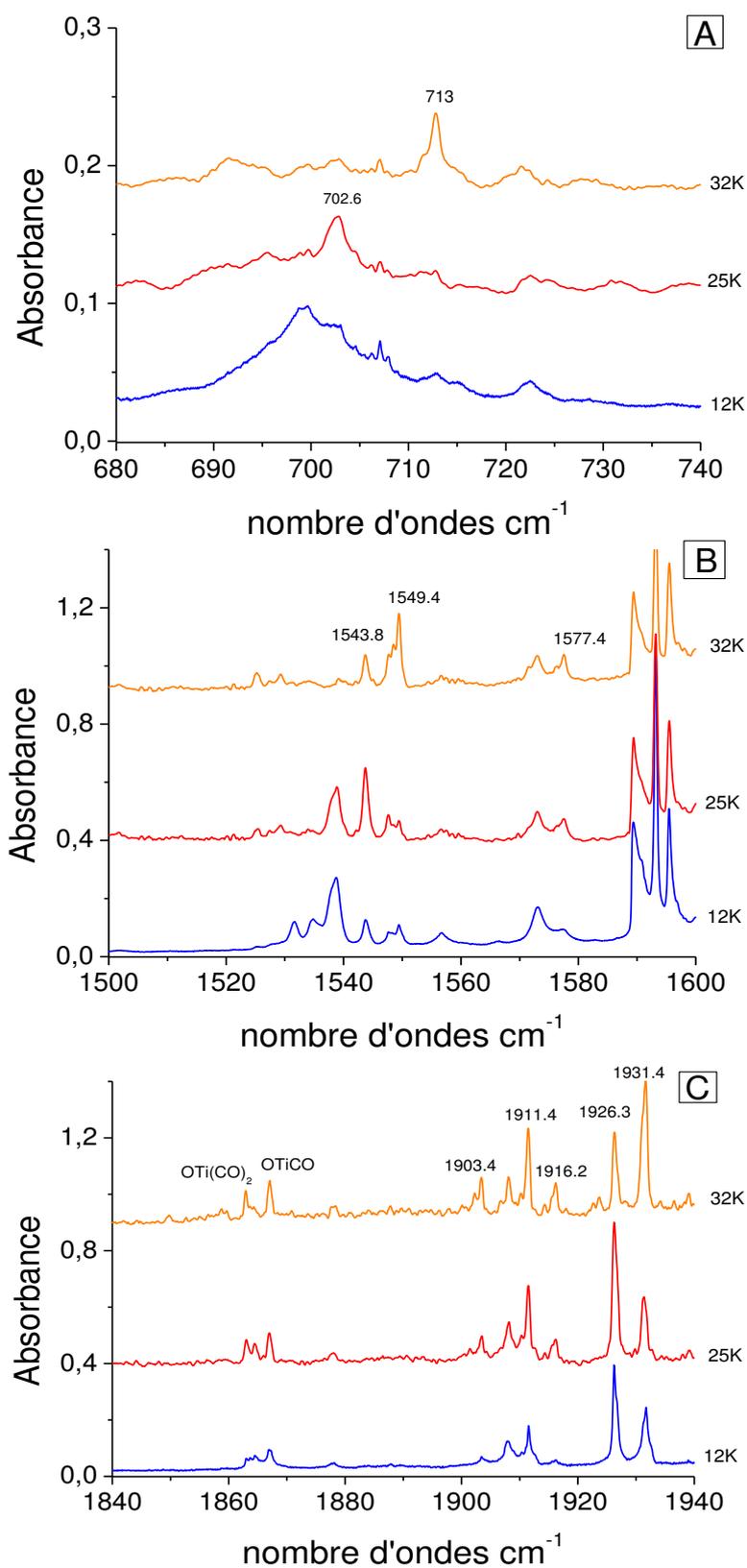
Nous avons remarqué que les deux bandes à 1926.3 et 1543.8 cm<sup>-1</sup> augmentent de 20% après un recuit à 25 K, tandis que les bandes à 1931.4 et 1549.4 cm<sup>-1</sup> ne bougent pas. Après le deuxième recuit à 32 K, nous remarquons la diminution de la bande à 1926.3 cm<sup>-1</sup> et l'augmentation de celle à 1931.4 cm<sup>-1</sup>, de même pour les deux bandes à 1543.8 et 1549.4 cm<sup>-1</sup>, ainsi que pour les deux bandes à 702.6 et 713.0 cm<sup>-1</sup>. Cela indique que ces paires de bandes sont deux sites d'une même vibration et que l'effet du recuit sur chaque site n'est pas le même. Ces trois paires de bandes corrèlent entre elles après chaque recuit.

Dans les mêmes conditions de recuit, la bande détectée à 1911.4 cm<sup>-1</sup> devient plus fine et augmente d'un facteur 2.5, et elle corrèle avec la bande à 1577.4 cm<sup>-1</sup> qui devient aussi plus intense après le recuit à 25 K. Les deux bandes croissent légèrement après le deuxième recuit à 32 K.

D'autres bandes faibles dans le domaine des élongations C-O sont observées à 1916.2 et 1903.4 cm<sup>-1</sup>, après dépôt à 12 K, et qui augmentent fortement après recuit à 25 K et continuent de pousser après un recuit à 32 K. Cela suggère que ces bandes correspondent à des molécules de plus haute stœchiométrie.

Comme précédemment, nous avons effectué une série d'irradiations avec différents filtres dans le but de vérifier si nous pouvions trouver une longueur d'onde ayant un effet sélectif sur les différentes bandes observées. Nous n'avons pas observé d'effet important sur les bandes qui nous intéressent. Notre observation est limitée à un changement d'intensité sur les sites comme observé avec l'effet de recuit.

Ti +CO+H<sub>2</sub>O



**Figure 3.23.** Spectres dans les régions des vibrations A) Ti-OH, B) Ti-H<sub>2</sub> et C) C-O pour un échantillon déposé à 12 K avec une concentration Ti/CO/H<sub>2</sub>O/Ar de 0.6/10/10/1000 après un dépôt à 12 K, suivi d'un recuit à 25 K, puis à 32 K.

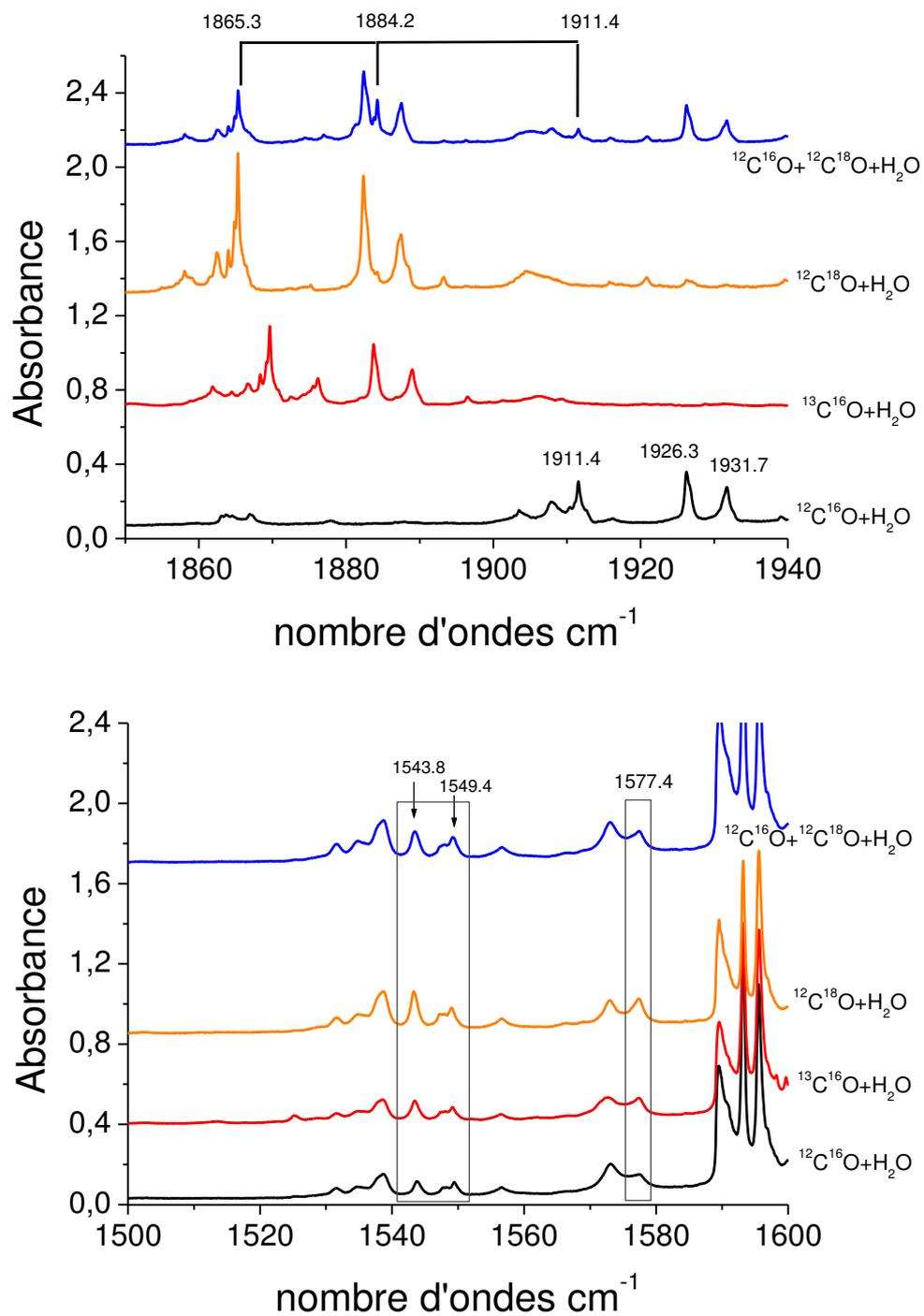
### 3.3.4.4. Effet des substitutions isotopiques

Nous avons également mené des expériences avec les isotopes du CO (<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O, <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O, <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O, et le mélange <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O+<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O), et nous avons remplacé H<sub>2</sub>O par H<sub>2</sub><sup>18</sup>O et D<sub>2</sub><sup>18</sup>O, ce qui entraîne un décalage en fréquence par rapport aux isotopes naturels. Ce décalage peut nous donner des renseignements importants sur la nature des modes de vibration. Cela nous permet d'identifier le nombre exact de CO dans chaque molécule formée. Toutes les fréquences et les décalages isotopiques observés sont reportés dans le **Tableau 3.3** et illustrés dans les **Figure 3.24** et **Figure 3.25**.

H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O +CO					<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O+H(D) <sub>2</sub> O					
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O		<sup>13</sup> C <sup>16</sup> O		<sup>12</sup> C <sup>18</sup> O	<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O + <sup>12</sup> C <sup>18</sup> O		H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O		D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	
	Δv		Δv			Δv		Δv		mode
3745.5	0.1	3745.4	0	3745.5		12	3733.5	-	-	
2039.9	45.9	1994.0	46.4	1993.5	2020.7	0.1	2039.8	1.0	2038.9	ν <sub>CO</sub> sym
1931.7	42.7	1889.0	44.2	1887.5		0.2	1931.5	2.6	1929.1	ν <sub>CO</sub>
1926.3	42.6	1883.7	44.0	1882.3		0.2	1926.1	2.8	1923.5	ν <sub>CO</sub>
1916.2	40.1	1876.1	42.0	1874.2		0.1	1916.1	0.0	1916.2	ν <sub>CO</sub>
1911.4	41.8	1869.6	46.1	1865.3	1884.2	0	1911.4	0.6	1910.8	ν <sub>CO</sub> asym
1577.4	0.1	1577.3	0.1	1577.3		0	1577.4	439	1138.4	ν <sub>Ti-H</sub>
1549.4	0.3	1549.1	0.4	1549		0.1	1549.3	429	1120.4	ν <sub>Ti-H</sub>
1543.8	0.4	1543.4	0.5	1543.3		0.2	1543.6	426.9	1116.9	ν <sub>Ti-H</sub>
713.0		-		-			-		-	
702.6		-	0.6	702		27.4	675.2	45.7	656.3	ν <sub>Ti-OH</sub>
389.2	3.2	386.0	3.6	385.6		1.9	387.3	36.5	352.7*	
358.7	5.2	353.3	1.9	356.8		0.6	358.1		-	
330.4	2.9	328.5	0.8	329.6		1.4	329.0	54.9	275.5	γ <sub>HOTiH</sub>
312.2		-		-		0	312.2	30.7	281.5*	

**Tableau 3.3.** Fréquences observées (en cm<sup>-1</sup>) pour les molécules formées lors de la réaction Ti+CO+H<sub>2</sub>O avec différents isotopes. Pour le mélange <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O+<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O+H<sub>2</sub>O, seules les nouvelles bandes qui apparaissent sont indiquées. Pour D<sub>2</sub><sup>18</sup>O, les bandes indiquées par un astérisque sont une tentative d'attribution à cause de leur faible intensité dans le spectre.

Ti +CO+H<sub>2</sub>O



**Figure 3.24.** Spectres après un dépôt de Ti à 12 K pour une concentration en Ti/CO/H<sub>2</sub>O/Ar de 0.3/20/10/1000 avec les isotopes a) <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O b) <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O c) <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O et d) <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O+<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O

Si on regarde plus en détail, on constate que:

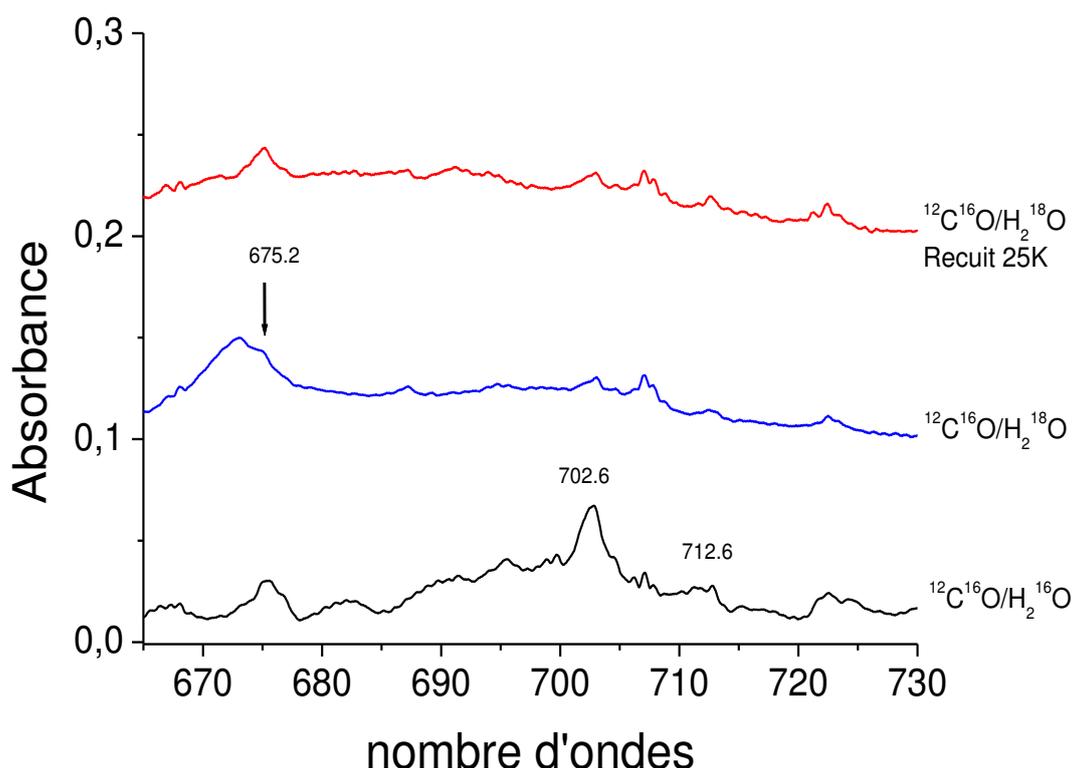
- les bandes à 1926.3 et 1931.7 cm<sup>-1</sup> sont deux sites qui correspondent au mode d'élongation C-O et des décalages de 42.7 et 42.6 cm<sup>-1</sup> sont observés avec l'isotope <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O, et de 44.2 et 44.0 cm<sup>-1</sup> avec l'isotope <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O. De plus en remplaçant <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O par un mélange de <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O+<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O, nous n'observons pas de bande supplémentaire. Donc, ces deux bandes correspondent à une espèce contient un seul CO.
- les bandes à 2039.9 et 1911.4 cm<sup>-1</sup> présentent, avec l'isotope <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O, des décalages de 45.9 et 41.8 cm<sup>-1</sup>, et avec <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O elles se décalent de 46.4 et 46.1 cm<sup>-1</sup>. Lorsqu'on remplace <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O par un mélange <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O+<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O, nous trouvons des bandes supplémentaires à 2020.7 et 1884.2 cm<sup>-1</sup>. Donc nous pouvons conclure que cette espèce contient deux molécules de CO et cette observation confirme les observations par l'effet de concentration en CO. Ces deux bandes sont attribuées aux modes symétrique (2039.9) et asymétrique (1911.4 cm<sup>-1</sup>) des deux CO.
- la bande à 1916.2 cm<sup>-1</sup> se décale avec les isotopes <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O et <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O de 40.1 et 42.0 cm<sup>-1</sup>, mais avec le mélange <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O+<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O, il n'a pas été possible d'observer de bande supplémentaire parce que cette région spectrale est encombrée par les bandes isotopiques de l'espèce à 1911.4 cm<sup>-1</sup>. Il n'est donc pas possible de conclure sur le nombre exact de CO dans cette molécule.

Il faut noter que toutes ces bandes dans la région de l'élongation C-O sont presque insensibles lorsqu'on remplace H<sub>2</sub>O par l'isotope H<sub>2</sub><sup>18</sup>O puisque le décalage observé est très faible (**Tableau 3.3**).

- les bandes à 1543.8, 1549.4 et 1577.4 cm<sup>-1</sup> sont peu sensibles aux substitutions isotopiques du CO, de même qu'en remplaçant H<sub>2</sub>O par H<sub>2</sub><sup>18</sup>O. Mais en utilisant le D<sub>2</sub><sup>18</sup>O, ces trois bandes subissent des décalages de 426.9, 429.0 et 439.0 cm<sup>-1</sup>, ce qui confirme bien l'attribution à un mode d'élongation Ti-H.
- la bande à 702.6 cm<sup>-1</sup> se décale de 27.4 cm<sup>-1</sup> avec H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, et elle a un faible décalage de 0.6 cm<sup>-1</sup> en remplaçant <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O par <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O. Rappelons que cette bande est un mode d'élongation Ti-OH. On l'observe beaucoup mieux après le recuit à 25 K (**Figure 3.25**) puisque la bande vers 672 cm<sup>-1</sup>, qui correspond à HTiOH, diminue fortement après recuit.

Ti +CO+H<sub>2</sub>O

- 389.4 cm<sup>-1</sup> : se décale de 3.2 et 3.6 cm<sup>-1</sup> en remplaçant <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O par ces isotopes <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O et <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O, et elle se décale de 0.9 cm<sup>-1</sup> avec l'isotope H<sub>2</sub><sup>18</sup>O.
- 358.7 cm<sup>-1</sup> : se décale de 5.7 et 1.7 cm<sup>-1</sup> avec les deux autres isotopes de CO, et elle se décale de 0.6 cm<sup>-1</sup> en remplaçant H<sub>2</sub>O par H<sub>2</sub><sup>18</sup>O.
- 330.4 cm<sup>-1</sup> : présente des décalages de 2.9 et 0.8 cm<sup>-1</sup> avec <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O et <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O, ainsi qu'un décalage de 1.4 cm<sup>-1</sup> avec H<sub>2</sub><sup>18</sup>O et de 54.9 cm<sup>-1</sup> avec D<sub>2</sub><sup>18</sup>O.



**Figure 3.25.** Spectres après un dépôt de Ti à 12 K pour une concentration en Ti/CO/H<sub>2</sub>O/Ar de 0.3/20/10/1000 avec les isotopes H<sub>2</sub><sup>16</sup>O (en noir), H<sub>2</sub><sup>18</sup>O (en bleu) et un recuit à 25 K de cet échantillon (en rouge).

### 3.3.4.5. Conclusion

A la lumière de l'analyse des données expérimentales, nous avons donc mis en évidence la formation de deux espèces contenant chacune un seul atome métallique.

Une première espèce, caractérisée principalement par les deux bandes observées après dépôt vers 1931 et 1926 cm<sup>-1</sup>, pour laquelle les effets de concentration en CO et en eau montrent qu'elle contient une seule molécule de CO et une seule molécule d'eau. L'intensité

de l'ensemble de deux bandes augmente après un recuit à 25 K et un recuit à 32 K provoque un changement d'intensité des bandes. Les deux bandes à 1543 et 1549 cm<sup>-1</sup>, qui sont des vibrations Ti-H, celles à 702.6 et 713.0 cm<sup>-1</sup>, des vibrations Ti-OH, et celles à 1931 et 1926 cm<sup>-1</sup> corrélient entre elles. Enfin, nous observons également une bande à 330.4 cm<sup>-1</sup> pour cette espèce. Toutes ces données nous permettent de proposer que la molécule observée est le résultat d'une réaction entre la molécule HTiOH et une molécule de CO lié à l'atome de Ti.

La deuxième espèce est principalement caractérisée par une bande intense après dépôt à 1911.4 cm<sup>-1</sup> et qui montre une augmentation importante d'intensité après un recuit à 25 K. Les résultats ci-dessus sur la première espèce, et les substitutions isotopiques observées pour l'espèce à 1911.4 cm<sup>-1</sup> permettent de conclure que:

- la bande à 1911.4 cm<sup>-1</sup> devient un triplet lors de la réaction avec le mélange <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O + <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O, ce qui implique la présence de deux molécules de CO,
- la bande à 1911.4 cm<sup>-1</sup> est la vibration C-O asymétrique,
- la bande à 2039.9 cm<sup>-1</sup> est la vibration C-O symétrique,
- la bande à 1577.4 cm<sup>-1</sup> est la vibration Ti-H,
- la bande à 3745.6 cm<sup>-1</sup> est le mode d'élongation O-H.

Toutes ces données nous permettent de proposer que la molécule observée est le résultat d'une réaction entre la molécule HTiOH et deux molécules de CO liés à l'atome de Ti.

### 3.3.4.6. Partie Théorique

Pour mieux comprendre la formation des complexes formés par la réaction Ti+CO+H<sub>2</sub>O et leurs propriétés structurales et énergétiques, nous allons présenter des résultats théoriques afin de faire une comparaison avec ceux obtenus par les expériences. Ces calculs ont été effectués par le professeur Esmail Alikhani en utilisant la fonctionnelle B3LYP/cc-pVTZ.

D'abord rappelons qu'une étude théorique par Zhou<sup>114</sup> en utilisant la même fonctionnelle a montré que la réaction du Ti avec l'eau conduit à la formation de:

- un complexe à l'état triplet Ti<sup>•••</sup>OH<sub>2</sub> qui n'est pas observé dans nos expériences ni dans les expériences faites par Zhou. C'est un complexe de van der Waals dans lequel l'atome de titane est dans sa configuration fondamentale 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup> (<sup>3</sup>F).

Ti +CO+H<sub>2</sub>O

- une molécule d'insertion H-Ti-OH à l'état fondamental triplet, <sup>3</sup>A'', dont l'énergie relative calculée est de -63.5 kcal/mol. Ces résultats sont en accord avec nos calculs.
- une troisième molécule H<sub>2</sub>TiO à l'état fondamental singulet, <sup>1</sup>A', qui est légèrement plus stable que la molécule d'insertion HTiOH (-64.3 kcal/mol).

D'autre part, des travaux théoriques ont récemment montré que seul l'état excité du Ti (<sup>a</sup>5F) peut réagir avec CO en donnant un complexe moléculaire faiblement lié <sup>51</sup>, alors que l'état fondamental de Ti (<sup>3</sup>F) est non réactif. Il est important de rappeler que pendant le dépôt le filament de titane est chauffé jusqu'à 1500°C environ et que celui-ci émet donc de l'énergie essentiellement dans le proche infrarouge. La transition <sup>3</sup>F→<sup>5</sup>F requiert une énergie d'environ 6500 cm<sup>-1</sup>, donc dans le proche infrarouge. Cette irradiation indirecte pendant le dépôt permet de peupler l'état excité du Ti (<sup>a</sup>5F) qui réagit alors directement avec l'eau.

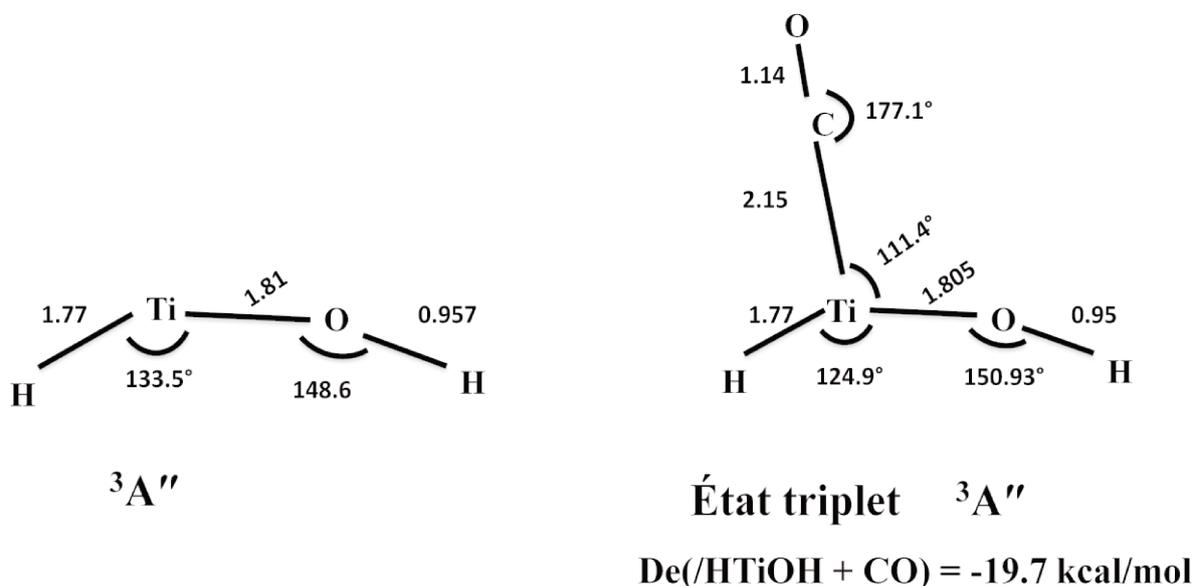
Dans cette partie, nous présentons les mécanismes réactionnels aboutissant à la formation de deux espèces formées par la réaction Ti+CO+H<sub>2</sub>O dans l'argon.

La première étape est la formation de la molécule HTiOH issue de la réaction d'insertion du titane dans l'eau. L'ajout du carbonyle au produit d'insertion HTiOH (<sup>3</sup>A'') + CO conduit à la formation de la première espèce HTiOH-CO. L'énergie de liaison calculée est -19.7 kcal/mol pour un état fondamental triplet <sup>3</sup>A'', avec une structure plane et une symétrie pseudo D<sub>3h</sub> (**Figure 3.26**).

La formation de cette espèce provoque un allongement de la liaison C-O de 0.014 Å. Comme le montre la **Figure 3.26**, l'ajout d'un CO à HTiOH, provoque une diminution de l'angle formé entre les atomes H, Ti et O, de 9° ( $\widehat{HTiO} = 133.5^\circ$  dans HTiOH à  $\widehat{HTiO} = 124.9^\circ$  dans HTiOH-CO). La longueur de liaison Ti-C est de 2.15 Å, et pour les liaisons Ti-H, Ti-O et O-H, elle est presque identique par rapport à celle dans HTiOH (Ti-H = 1.77 Å, Ti-O = 1.81 Å et O-H = 0.95 Å).

Le **Tableau 3.4** résume les fréquences harmoniques et les intensités des bandes pour les trois espèces HTiOH, HTiOH-CO et HTiOH-(CO)<sub>2</sub>. Sur les douze modes de vibration de l'espèce HTiOH-CO, cinq sont particulièrement intéressants en raison de leurs intensités infrarouge importantes et qui peuvent alors être observés expérimentalement : 317 (167), 761 (236), 1574 (534), 2063 (1046) et 3914 (225) cm<sup>-1</sup>, avec les intensités entre parenthèses en km/mol, et qui correspondent au mode de déformation H-(TiO), et aux élongations Ti-OH, Ti-

H, C-O et O-H. Compte tenu des résultats antérieurs obtenus au laboratoire, d'autres modes, d'intensité supérieure à 35 km/mol, sont également susceptibles d'être observés.



**Figure 3.26.** Paramètres géométriques optimisés (distance en Å et angle en degrés) des molécules HTiOH et HTiOH-CO.

Il est important de noter que la liaison entre l'atome de carbone et l'atome de titane est considérée comme une liaison de coordination (liaison métal-ligand) et c'est pourquoi la nouvelle espèce HTiOH-CO est à l'état triplet, comme HTiOH, et que les deux électrons célibataires sont essentiellement portés par l'atome de Ti, ce qui nous permet de conclure que la nouvelle espèce HTiOH-CO peut encore réagir avec un ligand.

L'analyse de nos résultats expérimentaux nous avait permis de conclure que nous observions également une espèce avec deux CO, et les calculs décrivent le produit de l'addition d'un second CO à HTiOH-CO dont la géométrie optimisée est présentée dans la **Figure 3.27**.

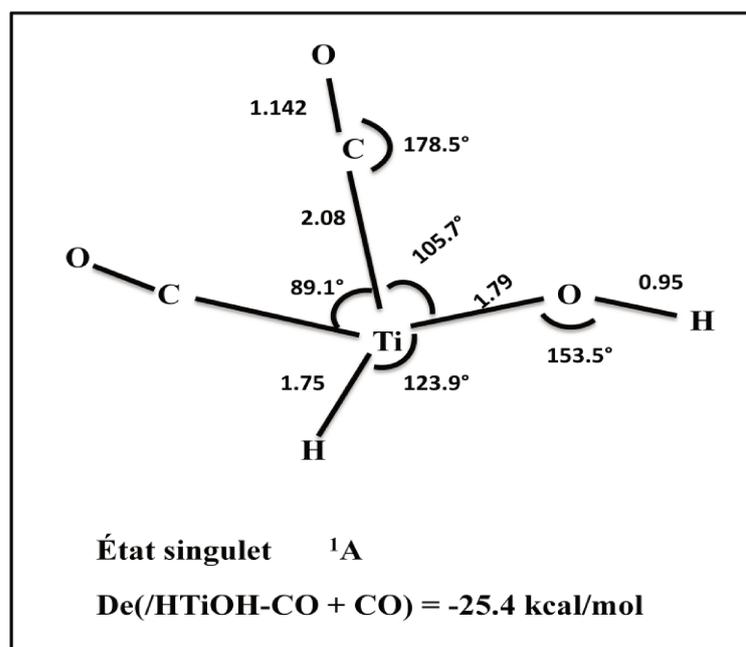
La structure de la molécule HTiOH-(CO)<sub>2</sub> correspond à l'état fondamental singulet, avec une symétrie pseudo-tétraédrique (pseudo T<sub>d</sub>), et une énergie calculée de -25.4 kcal/mol. La formation de cette espèce provoque un faible allongement de la liaison C-O de 0.002 Å, ainsi qu'une diminution de la liaison Ti-C de 0.07 Å, et Ti-H de 0.02 Å. Les dix-huit modes de vibration sont présentés dans le **Tableau 3.4** et parmi ces modes, sept sont intenses et peuvent être observés expérimentalement: 255 (159), 299 (130), 778 (199), 1628 (522), 2026 (1364),

Ti +CO+H<sub>2</sub>O

2104 (415) et 3911 (262) cm<sup>-1</sup>, avec les intensités entre parenthèses en km/mol, correspondant aux modes de déformation H-(TiO) dans le plan et hors du plan, et aux élongations Ti-OH, Ti-H, C-O (asymétrique et symétrique) et O-H. Deux autres modes, d'intensité supérieure à 35 km/mol, sont également susceptibles d'être observés.

<b>HTiOH</b>	<b>HTiOH-CO</b>	<b>HTiOH-(CO)<sub>2</sub></b>
305 (138)	94 (1)	74 (0)
404 (192)	139 (32)	100 (1)
458 (115)	254 (79)	105 (1)
730 (169)	284 (39)	166 (2)
1582 (384)	317 (167)	255 (159)
3895 (143)	318 (87)	300 (130)
	345 (68)	314 (25)
	418 (49)	334 (25)
	761 (236)	367 (55)
	1574 (534)	388 (2)
	2063 (1046)	392 (0)
	3914 (225)	423 (59)
		532 (0)
		778 (199)
		1628 (522)
		2026 (1364)
		2104 (415)
		3911 (262)

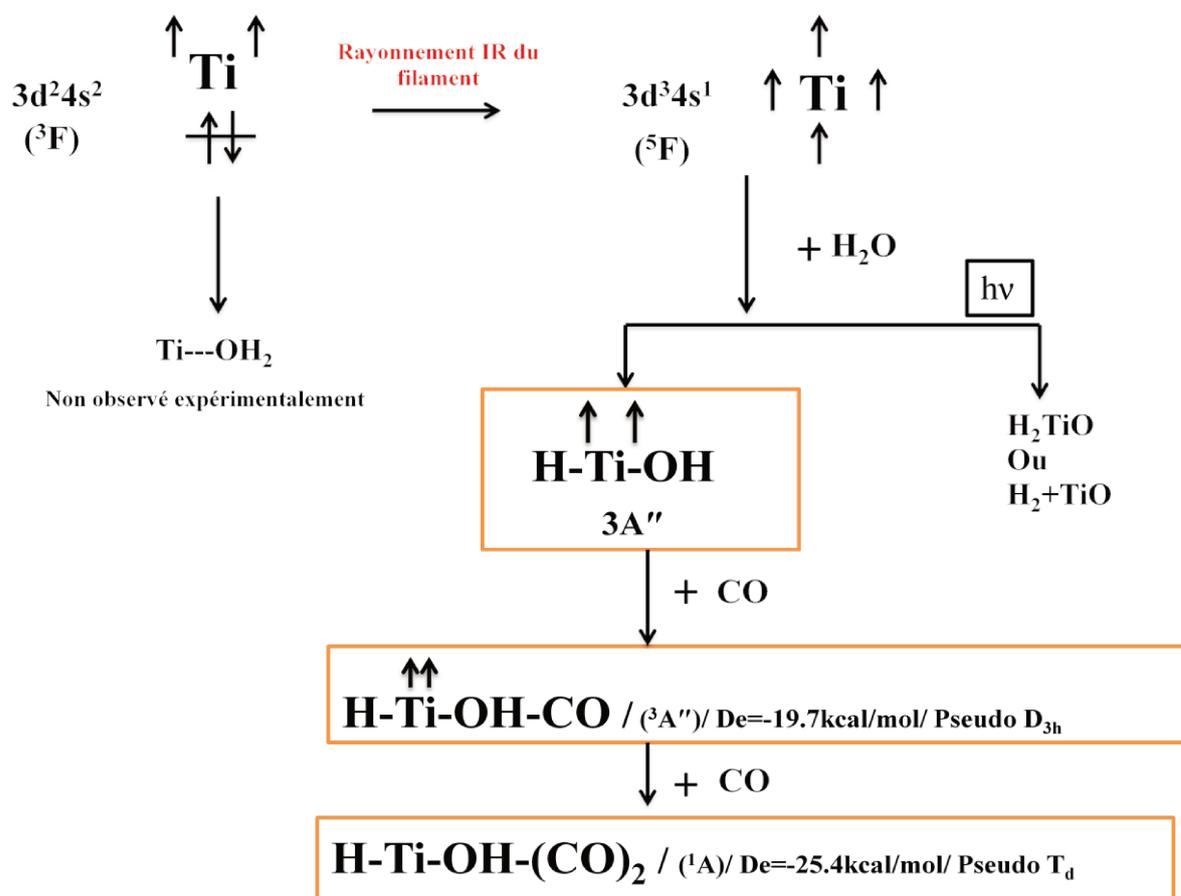
**Tableau 3.4.** Fréquences harmoniques calculées (cm<sup>-1</sup>) et intensités entre parenthèses (km/mol) pour les complexes HTiOH, HTiOH-CO et HTiOH-(CO)<sub>2</sub>.



**Figure 3.27.** Paramètres géométriques optimisés (distance en Å et angle en degrés) pour la molécule HTiOH-(CO)<sub>2</sub>.

Pour terminer cette partie, nous résumons dans la **Figure 3.28** le processus de formation de HTiOH-CO et HTiOH-(CO)<sub>2</sub> à partir de la réaction Ti+H<sub>2</sub>O+CO que nous avons étudiée

Ti + CO + H<sub>2</sub>O



**Figure 3.28.** Processus de formation des molécules HTiOH-CO et HTiOH-(CO)<sub>2</sub> à partir de la molécule HTiOH.

### 3.3.4.7. Analyse Vibrationnelle

Dans les **Tableau 3.5** et **Tableau 3.6** nous comparons les valeurs des fréquences calculées aux fréquences mesurées. Les fréquences ont été calculées dans l'approximation harmonique. L'utilisation de la fonctionnel hybride B3LYP a comme effet de surestimer les valeurs des fréquences, et comme le déplacement des fréquences dû aux substitutions isotopiques est moins sensible à l'anharmonicité que les fréquences elles-mêmes, nous nous contenterons de comparer les déplacements isotopiques calculés aux déplacements expérimentaux. Donc, les décalages isotopiques des fréquences calculés avec les substitutions <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O/<sup>13</sup>C<sup>16</sup>O, <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O/<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O, H<sub>2</sub><sup>16</sup>O/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O et H<sub>2</sub><sup>16</sup>O/D<sub>2</sub><sup>18</sup>O sont généralement en bon accord avec les valeurs expérimentales. La comparaison entre les intensités calculées et mesurées est assez bonne, sachant que l'incertitude sur la mesure de l'intensité pour une bande faible ou moyenne peut être de 10-20%. La bande à 330 cm<sup>-1</sup> peut correspondre à 2 valeurs calculées: 317 cm<sup>-1</sup>, qui

est un mode de déformation  $\gamma_{\text{HOTiH}}$ , et  $318 \text{ cm}^{-1}$ , qui est une déformation  $\delta_{\text{OH}}$ . Le décalage H<sub>2</sub>O/ D<sub>2</sub><sup>18</sup>O calculé et observé permet d'attribuer la bande observée au mode de déformation  $\gamma_{\text{HOTiH}}$ .

HTiOH-CO		$\nu_{\text{CO}}$	$\nu_{\text{TiH}}$	$\nu_{\text{TiO}}$	$\delta_{\text{H-(OTi)}}$
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O	Exp	1926.3 (100)	1543.8 (34)	702.6 (15)	330.4 (17)
	DFT	2063 (100)	1574 (51)	761 (23)	317 (16) 318 (8)
<sup>13</sup> C <sup>16</sup> O	Exp	1883.7	1543.4	-	328.5
	$\Delta\nu_{\text{iso}}$	42.6	0.4	-	2.9
	DFT	2016	1574	761	313, 317
<sup>12</sup> C <sup>18</sup> O	Exp	1882.3	1543.3	702	329.5
	$\Delta\nu_{\text{iso}}$	44.0	0.5	0.6	0.8
	DFT	2014	1574	761	315, 316
H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	Exp	1926.1	1543.6	674.9	329.0
	$\Delta\nu_{\text{iso}}$	0.2	0.2	27.7	1.4
	DFT	2063	1574	734	315, 316
D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	Exp	1923.5	1116.9	656.3	275.5
	$\Delta\nu_{\text{iso}}$	2.8	426.9	45.7	54.9
	DFT	2062	1126	715	265, 289
	$\Delta\nu_{\text{théo}}$	1	448	46	52, 29

**Tableau 3.5.** Fréquences et décalages isotopiques calculés (harmoniques) et observés ( $\text{cm}^{-1}$ ) pour HTiOH-(CO). Les intensités relatives sont données entre parenthèses pour <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O.

Pour la molécule HTiOH-CO, l'attribution de la bande à  $330.4 \text{ cm}^{-1}$  est claire avec les effets de concentration et d'irradiation. Les trois autres bandes observées dans le lointain à  $389.2$ ,  $358.7$  et  $312.2 \text{ cm}^{-1}$  étant plus faibles que celle à  $330.4 \text{ cm}^{-1}$ , il est plus difficile de suivre l'évolution de ces bandes par effet de concentration. Nous sommes certains qu'elles ne corréleront pas avec la molécule HTiOH-(CO)<sub>2</sub>, mais avec un recuit à 25 K, elles ne corréleront

Ti +CO+H<sub>2</sub>O

pas non plus avec la molécule HTiOH-CO. Nous ne pouvons donc rien conclure de satisfaisant pour ces faibles bandes.

HTiOH(CO) <sub>2</sub>		$\nu_{\text{OH}}$	$\nu_{\text{CO}}$ sym	$\nu_{\text{CO}}$ asym	$\nu_{\text{TiH}}$
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O	Exp	3745.5 (12)	2039.9 (13)	1911.4 (100)	1577.4 (17)
	DFT	3911 (19)	2104 (30)	2026 (100)	1628 (38)
<sup>13</sup> C <sup>16</sup> O	Exp	3745.4	1994	1869.6	1577.3
	$\Delta\nu_{\text{iso}}$	0.1	45.9	41.8	0.1
	DFT	3911	2056	1981	1628
	$\Delta\nu_{\text{théo}}$	0	48	45	0
<sup>12</sup> C <sup>18</sup> O	Exp	3745.5	1993.5	1865.3	1577.3
	$\Delta\nu_{\text{iso}}$	0	46.4	46.1	0.1
	DFT	3911	2055	1978	1628
	$\Delta\nu_{\text{théo}}$	0	49	48	0
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O + <sup>12</sup> C <sup>18</sup> O	Exp	3745.5	2020.7	1884.2	1577.3
	$\Delta\nu_{\text{iso}}$	0	19.2	27.2	0.1
	DFT	3911	2086	1995	1628
	$\Delta\nu_{\text{théo}}$	0	18	31	0
H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	Exp	3733.5	2039.8	1911.4	1577.4
	$\Delta\nu_{\text{iso}}$	12	0.1	0	0
	DFT	3898	2104	2026	1628
	$\Delta\nu_{\text{théo}}$	13	0	0	0
D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	Exp	-	2038.9	1910.8	1138.4
	$\Delta\nu_{\text{iso}}$		1	0.6	439
	DFT	2832	2103	2026	1165
	$\Delta\nu_{\text{théo}}$	1079	1	0	463

**Tableau 3.6** Fréquences et décalages isotopiques calculés (harmoniques) et observés (cm<sup>-1</sup>) pour HTiOH(CO)<sub>2</sub>. Les intensités relatives sont données entre parenthèses pour <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O.

Rappelons également que nous n'observons pas la bande d'élongation O-H pour la molécule HTiOH-CO. Cela peut certainement s'expliquer par le fait que la fréquence calculée dans HTiOH-CO (3914 cm<sup>-1</sup>) est presque la même que les fréquences calculées pour les molécules HTiOH (3895 cm<sup>-1</sup>) et HTiOH-(CO)<sub>2</sub> (3911 cm<sup>-1</sup>). La bande correspondant au mode d'élongation O-H de HTiOH-(CO)<sub>2</sub> a été observée à 3745 cm<sup>-1</sup>, et cette région spectrale est également encombrée par les absorptions à 3744 et 3739 cm<sup>-1</sup> de la molécule H<sub>2</sub>Ti(OH)<sub>2</sub>.

En ce qui concerne les deux bandes observées dans la région d'élongation C-O à 1911.4 et 2039.9 cm<sup>-1</sup>, elles sont attribuées au mode asymétrique et au mode symétrique de HTiOH-(CO)<sub>2</sub> sur la base des effets des concentrations, des substitutions isotopiques et des calculs DFT. En comparant les décalages des bandes par rapport à la diatomique CO libre, les décalages calculés sont de 148, 185 et 107 cm<sup>-1</sup> pour les molécules HTiOH-CO et HTiOH-(CO)<sub>2</sub> (mode symétrique et asymétrique) qui sont plutôt en bon accord avec les valeurs expérimentales 208, 227 et 99 cm<sup>-1</sup>. Nous n'expliquons pas pourquoi l'écart est plus grand pour HTiOH-CO (calculée : 148 cm<sup>-1</sup>, expérience : 208 cm<sup>-1</sup>, Δ=60 cm<sup>-1</sup>). Nous avons également un écart plus grand pour la molécule PdTiCO (calculée: 184 cm<sup>-1</sup>, expérience : 230 cm<sup>-1</sup>, Δ=46 cm<sup>-1</sup>) que nous n'avons pas pour les molécules TiPdCO, PdTi(CO)<sub>3</sub> et PdTi(CO)<sub>2</sub>.

### 3.3.4.8. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié expérimentalement la réactivité de Ti atomique obtenu par évaporation thermique avec deux ligands (CO+H<sub>2</sub>O) dans une matrice d'argon. Plusieurs bandes ont été détectées dans le domaine des élongations O-H, C-O, Ti-H et Ti-OH. L'analyse vibrationnelle, basée sur des effets de concentration, de recuit et sur des substitutions isotopiques a montré la formation de deux nouvelles espèces HTiOH-CO et HTiOH-(CO)<sub>2</sub>.

Les calculs théoriques ont été conduits en utilisant la fonctionnelle B3LYP/c-pVTZ pour déterminer les structures électroniques et géométriques des deux espèces observées expérimentalement, la première espèce HTiOH-CO se forme à l'état fondamental triplet (<sup>3</sup>A'') avec une symétrie pseudo D<sub>3h</sub> et la deuxième espèce HTiOH-(CO)<sub>2</sub> se forme dans l'état fondamental singulet (<sup>1</sup>A) avec une symétrie pseudo tétraédrique (T<sub>d</sub>).

## Bibliographie

- <sup>87</sup> D. S. Newsome, 'The Water-Gas Shift Reaction', *Catalysis Reviews* 21, no. 2 (January 1980): 275–318, <https://doi.org/10.1080/03602458008067535>.
- <sup>88</sup> C. Campbell, 'A Surface Science Investigation of the Water-Gas Shift Reaction on Cu(111)', *Journal of Catalysis* 104, no. 1 (March 1987): 109–19, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90341-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90341-1).
- <sup>89</sup> J. Nakamura, J. M. Campbell, and C. T. Campbell, 'Kinetics and Mechanism of the Water-Gas Shift Reaction Catalysed by the Clean and Cs-Promoted Cu(110) Surface: A Comparison with Cu(111)', *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 86, no. 15 (1990): 2725, <https://doi.org/10.1039/ft9908602725>.
- <sup>90</sup> X. Wang and L. Andrews, 'Reactions of Laser-Ablated Ruthenium Atoms with CO and H<sub>2</sub> Mixtures: Infrared Spectra and Density Functional Theory Calculations of H<sub>2</sub>Ru(CO)<sub>x</sub> (x = 2–4) and (H<sub>2</sub>)RuCO', *The Journal of Physical Chemistry A* 104, no. 44 (November 2000): 9892–9900, <https://doi.org/10.1021/jp0018347>.
- <sup>91</sup> X. Wang and L. Andrews, 'Infrared Spectra of M(OH)<sub>1,2,3</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni) Molecules in Solid Argon and the Character of First Row Transition Metal Hydroxide Bonding', *The Journal of Physical Chemistry A* 110, no. 33 (August 2006): 10035–45, <https://doi.org/10.1021/jp0624698>.
- <sup>92</sup> Z.H. Lu, L. Jiang, and Q. Xu, 'Infrared Spectra and Density Functional Theory Calculations of the Tantalum and Niobium Carbonyl Dinitrogen Complexes', *The Journal of Chemical Physics* 131, no. 3 (21 July 2009): 034512, <https://doi.org/10.1063/1.3186759>.
- <sup>93</sup> Z.H. Lu and Q. Xu, 'CO-Promoted N<sub>2</sub> Adsorption on Copper Atoms', *Physical Chemistry Chemical Physics* 12, no. 26 (2010): 7077, <https://doi.org/10.1039/c000398k>.
- <sup>94</sup> Q. Xu and L. Jiang, 'Oxidation of Carbon Monoxide on Group 11 Metal Atoms: Matrix-Isolation Infrared Spectroscopic and Density Functional Theory Study', *The Journal of Physical Chemistry A* 110, no. 8 (March 2006): 2655–62, <https://doi.org/10.1021/jp055155d>.
- <sup>95</sup> Y. Gong and M. Zhou, 'Water Adsorption on Platinum Dioxide and Dioxygen Complex: Matrix Isolation Infrared Spectroscopic and Theoretical Study of Three PtO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Complexes', *ChemPhysChem*, 21 April 2010, NA-NA, <https://doi.org/10.1002/cphc.201000104>.
- <sup>96</sup> B. E. Conway, and H. Angerstem-Kozłowska, 'Electrochemical Study of Multiple-State Adsorption in Monolayer', *Acc. Chem. Res.* 14 (1981): 49.
- <sup>97</sup> S. Sato and J.M. White, 'Photodecomposition of Water over Pt/TiO<sub>2</sub> Catalysts', *Chemical Physics Letters* 72, no. 1 (May 1980): 83–86, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80246-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80246-6).
- <sup>98</sup> J.E. Turner, M. Hendewerk, and G.A. Somorjai, 'The Photodissociation of Water by Doped Iron Oxides: The Unbiased p/n Assembly', *Chemical Physics Letters* 105, no. 6 (April 1984): 581–85, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)85661-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)85661-4).

- <sup>99</sup> P. Sarin, V.L. Snoeyink, J. Bebee, K. K. Jim, M. A. Beckett, W. M. Kriven, J. A. Clement, 'Iron Release from Corroded Iron Pipes in Drinking Water Distribution Systems: Effect of Dissolved Oxygen', *Water Research* 38, no. 5 (March 2004): 1259–69, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.11.022>.
- <sup>100</sup> X. Zou and Y. Zhang, 'Noble Metal-Free Hydrogen Evolution Catalysts for Water Splitting', *Chemical Society Reviews* 44, no. 15 (2015): 5148–80, <https://doi.org/10.1039/C4CS00448E>.
- <sup>101</sup> P. A. Thiel, and T. E. Madey, 'The Interaction of Water with Solid Surfaces: Fundamental Aspects', *Surf. Sci. Rep.* 7 (1987): 211.
- <sup>102</sup> A. E. Russell, A. S. Lin, and W. E. O'Grady, 'In Situ Far-Infrared Evidence for a Potential Dependence of Silver–Water Interactions', *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89, no. 2 (1993): 195–98, <https://doi.org/10.1039/FT9938900195>.
- <sup>103</sup> C. A. Melendres, B. Beden, G. Bowmaker, C. Liu, and V. A. Maroni 'Synchrotron Infrared Spectroscopy of H<sub>2</sub>O Adsorbed on Polycrystalline Gold', *Langmuir* 9 (1993): 1980–82.
- <sup>104</sup> M.F. Toney, J. N. Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. G. Wiesler, D. Yee and L. B. Sorensen, 'Distribution of Water Molecules at Ag(111)/Electrolyte Interface as Studied with Surface X-Ray Scattering', *Surface Science* 335 (July 1995): 326–32, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00455-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00455-6).
- <sup>105</sup> K. Liu and J. M. Parson, 'Mechanisms of Central O-atom Abstraction Reactions: A Molecular Beam, Laser-induced Fluorescence Study of Group IIIB + ROH Systems', *The Journal of Chemical Physics* 68, no. 4 (15 February 1978): 1794–1802, <https://doi.org/10.1063/1.435895>.
- <sup>106</sup> J. L. Tilson and J. F. Harrison, 'Electronic and Geometric Structures of Various Products of the Scandium++ Water Reaction', *J. Phys. Chem.* 95 (1991): 5097–5103.
- <sup>107</sup> A. Irigoras, J. E. Fowler, and J. M. Ugalde, 'On the Reactivity of Ti<sup>+</sup>(<sup>4</sup>F,<sup>2</sup>F). Reaction of Ti<sup>+</sup> with OH<sub>2</sub>', *The Journal of Physical Chemistry A* 102, no. 1 (January 1998): 293–300, <https://doi.org/10.1021/jp973143p>.
- <sup>108</sup> A. Irigoras, O. Elizalde, I. Silanes, J. E. Fowler, and J. M. Ugalde., 'Reactivity of Co<sup>+</sup> (<sup>3</sup>F, <sup>5</sup>F), Ni<sup>+</sup>(<sup>2</sup>D,<sup>4</sup>F), and Cu<sup>+</sup>(<sup>1</sup>S, <sup>3</sup>D): Reaction of Co<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup>, and Cu<sup>+</sup> with Water', *Journal of the American Chemical Society* 122, no. 1 (January 2000): 114–22, <https://doi.org/10.1021/ja991657r>.
- <sup>109</sup> M. Rosi and C. W. Bauschlicher, 'The Binding Energies of One and Two Water Molecules to the First Transition-row Metal Positive Ions', *The Journal of Chemical Physics* 90, no. 12 (15 June 1989): 7264–72, <https://doi.org/10.1063/1.456204>.
- <sup>110</sup> J. Guo and J. M. Goodings, 'A Density-Functional Study of the Reaction of Neutral Scandium with Water', *Chemical Physics Letters* 342, no. 1–2 (July 2001): 169–76, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00550-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00550-4).
- <sup>111</sup> L. Zhang, J. Dong, and M. Zhou, 'Matrix-Isolation Fourier Transform Infrared and Theoretical Studies of Laser-Ablated Sc Atom Reactions with Water Molecules', *The Journal of Physical Chemistry A* 104, no. 39 (October 2000): 8882–86, <https://doi.org/10.1021/jp001836r>.

- 
- <sup>112</sup> L. Zhang, L. Shao, and M. Zhou, 'Reactions of Laser-Ablated Y and La Atoms with H<sub>2</sub>O Infrared Spectra and Density Functional Calculations of the HMO, HMOH and M(OH)<sub>2</sub> Molecules in Solid Argon', *Chemical Physics* 272, no. 1 (October 2001): 27–36, [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(01\)00450-5](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(01)00450-5).
- <sup>113</sup> J.W. Kauffman, R. H. Hauge, and J.L. Margrave, 'Studies of Reactions of Atomic and Diatomic Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn with Molecular Water at 15K', *J. Phys. Chem.* 89 (1985): 3541.
- <sup>114</sup> M. Zhou, L. Zhang, J. Dong and Q. Qin., 'Reactions of Group IV Metal Atoms with Water Molecules. Matrix Isolation FTIR and Theoretical Studies', *Journal of the American Chemical Society* 122, no. 43 (November 2000): 10680–88, <https://doi.org/10.1021/ja0020658>.
- <sup>115</sup> M. Zhou, J. Dong, , L. Zhang and Q. Qin, 'Reactions of Group V Metal Atoms with Water Molecules. Matrix Isolation FTIR and Quantum Chemical Studies', *Journal of the American Chemical Society* 123, no. 1 (January 2001): 135–41, <https://doi.org/10.1021/ja003072z>.
- <sup>116</sup> J. L. Kauffman, R. H. Hauge, and J.L. Margrave, 'Reactions of Atomic Scandium, Titanium, and Vanadium with Molecular Water at 15K', *J. Phys. Chem.* 89 (1985): 3547.
- <sup>117</sup> P.E.M. Siegbahn and M. Svensson, 'Geometry Optimization for Second-Row Transition Metal Complexes', *Chemical Physics Letters* 216, no. 1–2 (December 1993): 147–54, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)E1244-B](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)E1244-B).
- <sup>118</sup> G. V. Chertihin and L. Andrews, 'Reactions of Laser Ablated Titanium, Zirconium, and Hafnium Atoms with Oxygen Molecules in Condensing Argon', *The Journal of Physical Chemistry* 99, no. 17 (April 1995): 6356–66, <https://doi.org/10.1021/j100017a015>.
- <sup>119</sup> J. Ceponkus, G. Karlström, and B. Nelander, 'Intermolecular Vibrations of the Water Trimer, a Matrix Isolation Study', *The Journal of Physical Chemistry A* 109, no. 35 (September 2005): 7859–64, <https://doi.org/10.1021/jp052096v>.
- <sup>120</sup> W. D. Bare A. Citra, G. V. Chertihin, and L. Andrews., 'Reactions of Laser-Ablated Platinum and Palladium Atoms with Dioxygen. Matrix Infrared Spectra and Density Functional Calculations of Platinum Oxides and Complexes and Palladium Complexes', *The Journal of Physical Chemistry A* 103, no. 28 (July 1999): 5456–62, <https://doi.org/10.1021/jp990823e>.
- <sup>121</sup> V. Deguin, J. Mascetti, A. Simon, N. B. Amor, C. Aupetit, S. Latourneriea, and J. a. Noble, 'Photochemistry of Fe:H<sub>2</sub>O Adducts in Argon Matrixes: A Combined Experimental and Theoretical Study in the Mid-IR and UV-Visible Regions', *The Journal of Physical Chemistry A* 122, no. 2 (18 January 2018): 529–42, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b09681>.
- <sup>122</sup> H. Abe and K. M. T. Yamada, 'Infrared Spectra of the CO–H<sub>2</sub>O 1–1 Cluster Trapped in an Argon Matrix', *The Journal of Chemical Physics* 114, no. 14 (8 April 2001): 6134–41, <https://doi.org/10.1063/1.1357204>.
- <sup>123</sup> H. Abe and K.i M. T. Yamada, 'Spectroscopic Identification of the CO-H<sub>2</sub>O 2-1 Cluster Trapped in an Argon Matrix', *The Journal of Chemical Physics* 121, no. 16 (2004): 7803, <https://doi.org/10.1063/1.1796752>.

---

<sup>124</sup> L. Shao, L. Zhang, M. Chen, H. Lu and M. Zhou, 'Reactions of Titanium Oxides with Water Molecules. A Matrix Isolation FTIR and Density Functional Study', *Chemical Physics Letters* 343, no. 1-2 (July 2001): 178-84, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00675-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00675-3).

Ti +CO+H<sub>2</sub>O

## Conclusions générales et perspectives

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale de plusieurs réactions impliquant des métaux de transition, le palladium et le titane, et les ligands CO et/ou H<sub>2</sub>O, en utilisant la technique d'isolation en matrice d'argon à 12 K et la spectroscopie FTIR.

D'abord l'étude de la réaction du palladium avec la molécule CO a permis la mise en évidence de la formation de plusieurs espèces Pd<sub>m</sub>(CO)<sub>n</sub>, et plus précisément des deux isomères de Pd<sub>2</sub>CO (br et e.o), ainsi que des molécules Pd<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>, Pd<sub>3</sub>CO et Pd<sub>4</sub>CO. Les structures électroniques et géométriques des espèces identifiées expérimentalement, les vibrations ainsi que les mécanismes réactionnels ont été déterminés par des calculs théoriques en utilisant la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT), réalisés par le Professeur Esmail Alikhani.

Par la suite, nous avons montré la faisabilité de vaporiser séparément et simultanément deux métaux différents, le palladium et le titane, afin d'obtenir un dépôt bimétallique et nous avons pu étudier la réactivité du dimère hétéronucléaire PdTi avec le monoxyde de carbone CO. D'après les données expérimentales, le dimère PdTi réagit avec le CO spontanément pour former les molécules PdTi-CO et TiPd-CO. Nous avons montré que la conversion de la forme PdTi-CO vers la forme TiPd-CO est possible par une irradiation dans le domaine du visible dans la gamme 450-600 nm. De plus, nous avons mis en évidence la formation de deux espèces supplémentaires, PdTi(CO)<sub>2</sub> et PdTi(CO)<sub>3</sub>. A partir des effets de concentration en métal, nous avons observé la présence d'une molécule de plus haute stoechiométrie Pd<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(CO)<sub>2</sub> mais sans réussir à identifier si la molécule était Pd<sub>2</sub>Ti(CO)<sub>2</sub> ou PdTi<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>. Les données vibrationnelles expérimentales étant insuffisantes pour déduire les structures des molécules formées, des calculs théoriques, toujours avec la méthode DFT, ont permis de les déterminer ainsi que les fréquences de vibration avec leurs intensités. Ces données supplémentaires ont complété les résultats expérimentaux et nous ont permis de déterminer la surface d'énergie potentielle pour la molécule PdTiCO. Ces calculs ont montré que les deux espèces PdTi(CO)<sub>2</sub> et PdTi(CO)<sub>3</sub> ont une structure C<sub>2v</sub> et C<sub>3v</sub>.

Ensuite, afin d'étudier la réaction du dimère PdTi avec l'eau, nous avons dans une première étape réétudié la réactivité entre le titane atomique et l'eau, puis celle entre le palladium et l'eau. Les résultats obtenus pour la réaction Ti + H<sub>2</sub>O sont en général en accord avec ceux obtenus par les équipes de Margrave et Zhou qui avaient obtenu des résultats

seulement pour le domaine 1600-700 cm<sup>-1</sup>. Le Ti atomique réagit avec l'eau pour former l'espèce d'insertion HTiOH et l'espèce H<sub>2</sub>TiO. Par irradiation dans la gamme du proche IR ( $\lambda > 700$  nm), une partie des molécules HTiOH se convertit en H<sub>2</sub>TiO. Nous avons observé également les deux espèces H<sub>2</sub>Ti(OH)<sub>2</sub> et HTi(OH)<sub>3</sub>. Notons que les modes d'élongation O-H pour ces deux dernières espèces ont été observés dans nos expériences, ainsi que plusieurs bandes dans le lointain IR correspondant aux modes de déformation pour HTiOH et H<sub>2</sub>TiO.

L'étude de la réactivité du palladium atomique avec l'eau dans une matrice d'argon a montré la formation de complexes de van der Waals Pd...H<sub>2</sub>O et Pd...(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Nous n'avons pas observé de produit d'insertion pour Pd+H<sub>2</sub>O, ni par recuit, ni par irradiation.

Enfin, l'étude de la réaction du dimère hétéronucléaire PdTi avec l'eau ne montre pas la formation de nouvelles espèces.

Nous avons alors décidé d'étudier la réactivité du titane atomique avec les deux ligands distincts CO et H<sub>2</sub>O dans l'argon. A la lumière des données expérimentales obtenues, nous avons mis en évidence la formation de deux nouvelles espèces contenant un seul centre métallique. Comme il a été montré précédemment que le Ti ne réagit pas avec le CO dans son état fondamental, la première réaction se fait entre le Ti et la molécule d'eau pour former le produit d'insertion HTiOH, et ce dernier réagit avec la molécule CO pour donner HTiOH-CO. Nous avons observé quatre vibrations fondamentales et grâce aux substitutions isotopiques nous avons pu déduire la structure de cette espèce. Ensuite, la réaction entre l'espèce HTiOH-CO et un deuxième CO conduit à la formation de HTiOH-(CO)<sub>2</sub>, et quatre vibrations fondamentales ont également été observées. Pour compléter les résultats expérimentaux, une étude des propriétés structurales et énergétiques a été effectuée en utilisant la méthode DFT. Les calculs prédisent une structure pseudo D<sub>3h</sub> pour la molécule HTiOH-CO dans l'état fondamental triplet, et une structure pseudo tétraédrique (T<sub>d</sub>) dans l'état fondamental singulet pour la molécule HTiOH-(CO)<sub>2</sub>.

### Perspectives

Dans le cadre des études qui ont été menées dans ce mémoire, les perspectives envisageables pour prolonger nos connaissances sur ces différents systèmes sont nombreuses.

Pour compléter ces travaux nous proposons:

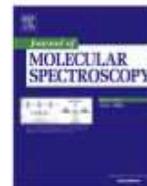
- Comme nous l'avons montré précédemment, la vaporisation de deux métaux simultanément présente une grande complexité. Dans notre montage actuel, il existe une seule microbalance, ce qui nous permet seulement de mesurer la somme des débits des deux métaux pendant le dépôt. Cela complique fortement les effets de concentration puisque nous nous sommes aperçus que les deux filaments s'influençaient mutuellement. Il serait très important d'installer une deuxième microbalance afin d'avoir la possibilité d'obtenir le débit de chaque métal séparément pendant le dépôt. Cela nous permettrait d'optimiser l'effet de concentration en métal. Mais il faut également installer un système de cache afin d'être certain que chaque microbalance ne reçoive le dépôt que d'un seul métal. Cela demande des modifications importantes, mais réalisables, au système actuel d'électrodes.
- Nous n'avons pas poussé plus loin les investigations sur la réaction  $\text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$  car nous voulions passer à la réaction avec deux ligands. Pourtant, nous avons de nouveaux résultats par rapport aux travaux antérieurs sur les molécules  $\text{HTiOH}$ ,  $\text{H}_2\text{Ti}(\text{OH})_2$  et  $\text{HTi}(\text{OH})_3$ , cette dernière molécule se formant certainement à partir de la réaction  $\text{H}_2\text{Ti}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HTi}(\text{OH})_3 + \text{H}_2$ . Nous voulons poursuivre les expériences sur la réaction  $\text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$  afin de vérifier si nous pouvons former la molécule  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  à partir de la réaction  $\text{HTi}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{H}_2$ .



Ti +CO+H<sub>2</sub>O

# Annexes





# Spectra and structures of the Pd<sub>m</sub>-CO complexes: An infrared matrix isolation and density functional study

M.E. Alikhani<sup>a,\*</sup>, S.M.O. Souvi<sup>b</sup>, M. Ibrahim<sup>a</sup>, B. Tremblay<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Sorbonne Université, CNRS, UMR 8233, MONARIS, Case courrier 49, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris, France

<sup>b</sup>Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), PSN-RES/SAG/LETR, Cadarache, St Paul Lez Durance 13115, France



## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 20 February 2019

Accepted 7 May 2019

Available online 11 May 2019

### Keywords:

Palladium  
Cluster  
Carbon monoxide  
DFT  
Infrared  
Matrix isolation

## ABSTRACT

The Pd + CO reaction has been reinvestigated using deposition of ground state reagents in solid argon and neon and the formation of Pd<sub>m</sub>-CO (m = 2–4) and Pd<sub>2</sub>-(CO)<sub>2</sub> molecules is evidenced by many absorption in the range of 2015–1700 cm<sup>-1</sup>. These bands are also accompanied by other signals in far-infrared. In argon, selective irradiation in visible leads to conversion between two Pd<sub>2</sub>-CO isomers distinguished by the stretching frequency of the diatomic CO: bridged T-shaped (ν<sub>CO</sub> = 1856 cm<sup>-1</sup>) and end on (ν<sub>CO</sub> = 2015 cm<sup>-1</sup>). The experimental data, with the help of isotopic effects, are fully supported by theoretical calculations with density functional theory. The nature of chemical bonding has been also discussed within the topological approach. It has been shown that the CO complex adapts his valence basins to the geometrical symmetry of Pd<sub>m</sub>-CO when interacting with Pd<sub>m</sub> clusters.

© 2019 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

The important role played by the CO complex in transition metal complexes has stimulated both theoretical and experimental studies on model compounds. For this reason, the matrix isolation technique has been applied early to the characterization of simple, unsaturated binary M(CO)<sub>n</sub> (n = 1 to 4, 5, or 6) transition metal carbonyls [1]. When annealing the sample to promote aggregation or using high metal/rare gas ratio, polynuclear metal carbonyls were formed, but their clear identification proved to be difficult since a large number of species appears in the spectrum. Also, the data were restricted to frequencies of the strongly absorbing CO carbonyl stretching.

Recently, many works have been reported on the M<sub>2</sub> + CO reaction by trapping evaporated M atoms (Au, Sc, Pb, Ti, La, Y, Ag, Gd, and Cu) and carbon monoxide in solid argon [2–13]. Different structures have been obtained for the M<sub>2</sub>CO complexes from one dimer metal to another: terminal CO, asymmetric M<sub>2</sub>[η<sup>2</sup>-(μ-C, O)], and cyclic M<sub>2</sub>(μ-C)(μ-O). The last two structures were formed on annealing or by ultraviolet-visible photoinduced rearrangement to the CO-dissociated molecule. In all these studies, DFT (density functional theory) calculations were also performed to describe ground state geometries, bonding properties and

vibrational analyses. Recently, two systematic theoretical studies of the interaction of carbon monoxide with transition metal dimers (with 3d metal [14] and 4d metal [15]) pointed out that the ground state configurations are very different from one metal to another (side-on-bonded, bridging, or linear).

Concerning the Pd<sub>m</sub>-CO complexes, with m > 2, the experimental results are rather scarce. The CO adsorption over metal particles or surface shows a stretching frequency in the range 1950–2140 cm<sup>-1</sup> when CO is adsorbed on one metal atom, 1800–2000 cm<sup>-1</sup> for CO bridging two metal sites and 1700–1900 cm<sup>-1</sup> for CO on threefold-hollow sites [16]. In an experimental work dedicated to the reaction of laser-ablated palladium atoms with carbon monoxide in solid neon, a band at 1878.8 cm<sup>-1</sup> was tentatively assigned at Pd<sub>2</sub>-CO on the basis of annealing behaviours [17].

The Pd<sub>2</sub>-CO complex has been considered in several theoretical studies [15,18–33]. All molecular ab initio and DFT studies are unanimous on the fact that the ground state structure of this complex is a singlet with C<sub>2v</sub> symmetry (X<sup>1</sup>A<sub>1</sub> state). Using a high level approach MRSDCI-Q [22], Dai and Balasubraminan reported several bridged and linear states for the neutral Pd<sub>2</sub>-CO complex. Compared to the ground state of Pd<sub>2</sub>-CO (with a binding energy of -75.5 kcal/mol), the three lowest excited states (<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>, <sup>3</sup>Δ, and <sup>3</sup>B<sub>2</sub>) are found to be higher than the ground state by 40.8, 44.5, and 58.8 kcal/mol, respectively. In another theoretical work [31], a side-on structure (C<sub>s</sub> symmetry) has been also suggested as a possible a-top adsorption site for CO in singlet state (23 kcal/mol higher than the X<sup>1</sup>A<sub>1</sub> state).

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [esmailalikhani@sorbonne-universite.fr](mailto:esmailalikhani@sorbonne-universite.fr) (M.E. Alikhani), [benoit.tremblay@sorbonne-universite.fr](mailto:benoit.tremblay@sorbonne-universite.fr) (B. Tremblay).

<https://doi.org/10.1016/j.jms.2019.05.001>

0022-2852/© 2019 Elsevier Inc. All rights reserved.

Many theoretical studies have been carried out on the Pd<sub>3</sub>-CO [19,28–34] and Pd<sub>4</sub>-CO [18,19,29–33,35–40] complexes to simulate the CO chemisorption on palladium cluster on surface. Almost all the studies find a fundamental state with a hollow CO with a C<sub>3v</sub> symmetry [19,28–33]. In many studies, the C–O harmonic stretching frequencies are given and in a few studies, the low frequency mode Pd–C is also given.

We report here data concerning fundamental vibrations for several isotopic CO species (<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O, <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O, and <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O) of Pd<sub>2</sub>-CO, Pd<sub>3</sub>-CO, Pd<sub>4</sub>-CO, and Pd<sub>2</sub>-(CO)<sub>2</sub> isolated in solid argon and neon. DFT calculations of the geometrical and electronic properties of Pd<sub>m</sub>-CO (m = 2–4) complexes are also presented on the singlet and triplet states. For all the complexes, calculated vibrational frequencies are compared to the experimental values.

## 2. Experimental and computational details

The experimental set-up for matrix isolation Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic investigation has been described in detail previously [41]. Briefly, the Pd<sub>m</sub>(CO)<sub>n</sub> (or m:n) complexes were prepared by co-condensation of palladium atomic vapor and CO–rare gas mixtures onto one a flat, highly polished, Rh-plated copper mirror maintained at temperatures between 3 and 6 K (neon) or 12 and 21 K (argon) using a closed-cycle cryogenerator (model PT405, Cryomech, Syracuse NY, USA). A tungsten filament, mounted in a furnace assembly and wetted with palladium (Aldrich, 99.9%) was heated at about 1400 °C to generate Pd vapor. The metal deposition rate, controlled by a quartz microbalance, was of the order of 1 μg/min. High-purity argon (Air Liquide, 99.998%), neon (Air Liquide, 99.9995%), and carbon monoxide (Matheson; 99.5%), <sup>13</sup>CO (CEA, Saclay, France; 99% <sup>13</sup>C, including 8% <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O), <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O (MSD; 98% <sup>18</sup>O) were used to prepare the CO–rare gas mixtures after removing condensable impurities with a liquid nitrogen trap.

The carbon monoxide/rare gas molar ratio was varied between 10<sup>−3</sup> and 10<sup>−5</sup> in argon in order to minimize the formation of 1:n, n > 1, aggregates and typically around 3 × 10<sup>−4</sup> in neon. The deposition rate of this mixture was typically 1 cm<sup>3</sup>/min, which correspond to a CO/Pd molar ratio between 3 and 0.03 in argon, and to 0.1 in neon. In these conditions, the formation of m:1 aggregates are favored. In general, after 90 min of deposition, infrared spectra of the resulting sample were recorded, at 3 K (Ne) and 12 K (Ar), in the transmission-reflection mode between 5000 and 75 cm<sup>−1</sup> using a Bruker 120 FTIR spectrometer and suitable combinations of Ge/KBr or Si/Mylar composite beam splitters with either liquid N<sub>2</sub>-cooled InSb or narrow band HgCdTe photoconductor or a liquid He-cooled Si-B bolometer with a 4 K-cooled 660 cm<sup>−1</sup> lowpass filter. The resolution was varied between 0.1 and 0.5 cm<sup>−1</sup>. Also, absorption spectra in the mid- and far infrared were collected on the same samples through either CsI or polyethylene windows mounted on a rotatable flange separating the interferometer vacuum (10<sup>−3</sup> mbar) from that of the cryostatic cell (10<sup>−7</sup> mbar). The spectra were subsequently subjected to baseline correction to compensate for infrared light scattering and interference patterns. The sample was next either annealed in order to increase the abundance of aggregates (if necessary) or irradiated at various wavelength using a 200 W Hg-Xe high-pressure arc lamp and interference filters transmitting in a wavelength range of ±5 nm around the nominal value.

Theoretical calculations have been performed with the GAUSSIAN 09 quantum chemical package [42] using DFT approach with unrestricted wave function. The TPSS meta-GGA functional with the extended 6–311 + G(2df) basis set for C and O and SDD pseudopotential and corresponding basis set for Pd atom have been used. The nature of chemical bonds between metal-metal and

metal-ligand has been investigated using the QTAIM topological approach [43] with the AIMALL software [44].

## 3. Experimental part

### 3.1. Concentration, annealing and isotopic effects

Pd vapor was condensed with relatively dilute mixtures of CO in argon (1/1000) at 21 K to favor formation of monocarbonyls Pd<sub>m</sub>-CO. The infrared spectrum of the products obtained after deposition of palladium atoms, with a Pd/Ar ratio of 0.4/1000, codeposited with 1/1000 CO in argon at 21 K is shown in Fig. 1. After a 90 min sample deposition, several strong absorptions were observed in the CO stretching domain. The previously assigned Pd-(CO)<sub>4</sub>, Pd-(CO)<sub>3</sub>, Pd-(CO)<sub>2</sub>, and Pd-CO complexes [45] appear at 2070.5, 2056.4, 2051.6, 2050.4, and 2044.0 cm<sup>−1</sup> (the last two bands correspond to the Pd-CO complex in two trapping sites) [46]. In fact, some Pd<sub>m</sub>-(CO)<sub>n</sub> complexes, noted m:n, present trapping site effects in argon and neon matrices. In what follows, we shall focus on the frequencies measured for the main sites, as the signals are stronger and sharper, and therefore allowing a more precise discussion.

Outside the absorption domain of the Pd-(CO)<sub>n</sub> complexes, two strong bands are measured at 2014.9 and 1856.5 cm<sup>−1</sup>, and four weaker ones at 2064.5, 1880.2, 1729.4 and 1693.5 cm<sup>−1</sup> (Fig. 1). The two strong bands keep a relatively constant intensity ratio about 1/0.7 after deposition, and they have the same CO concentration dependence as the one at 2044.0 cm<sup>−1</sup> assigned to the 1:1 species. The four others have a relatively constant intensity ratio of 1/0.1 after deposition, and they can be observed only with a high Pd concentration. More precisely, experiments performed at a constant concentration in CO (of the order of 1000 ppm) show

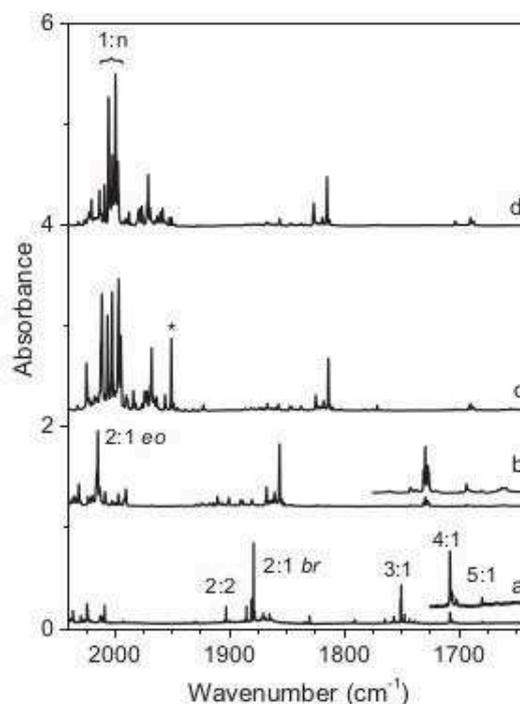
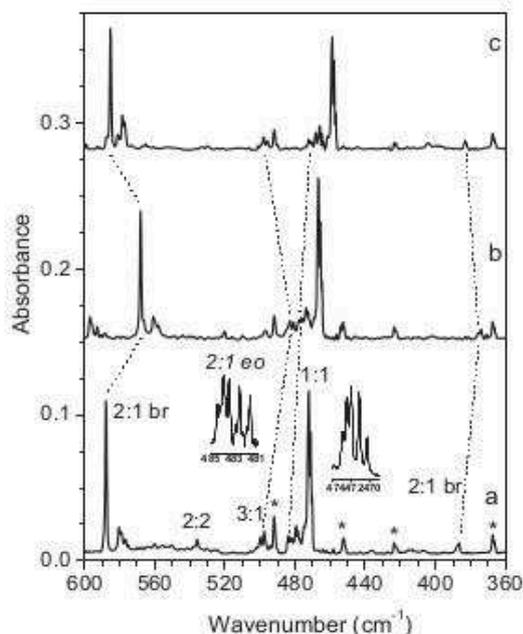


Fig. 1. Infrared spectra for Pd/CO/Ar or Ne mixtures in the CO stretching region for various isotopic precursors. (a) natural CO with a Pd /CO/Ne molar ratio of 0.3/0.2/1000, and with a Pd /CO/Ar molar ratio of 0.4/1/1000 for the next three spectra (b) natural CO (c) <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O, and (d) <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O. Since the <sup>13</sup>CO sample contains about 8% <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O as isotopic impurity, the asterisk indicates the Pd<sup>13</sup>C<sup>18</sup>O species in (c). The upper part of (a) and (b) correspond to an absorbance scale divided by 5.

that the intensity of the bands at 1729.4 and 1693.5  $\text{cm}^{-1}$  increases faster than that of the strong bands at 2014.9 and 1856.5  $\text{cm}^{-1}$  when Pd concentration increases. As an example, when this concentration increases by a factor of 2, the intensity of the bands at 2014.9 and 1856.5  $\text{cm}^{-1}$  is multiplied by 3, that of the band at 1729.4  $\text{cm}^{-1}$  by 6 and that of the band at 1693.5  $\text{cm}^{-1}$  by 10, while that of 1:1 increases by 50%. This suggests a stoichiometry in Pd greater for these species responsible for the bands at 1729.4 and 1693.5  $\text{cm}^{-1}$ ,  $n = 3$  and  $n = 4$ , respectively, as discussed later. For the two weak bands at 2064.5 and 1880.2,  $\text{cm}^{-1}$ , they always correlate and they have the same CO and Pd concentration dependence.

All these observations are confirmed by annealing effects. With experimental conditions like in Fig. 1, a Pd/CO/Ar molar ratio of 0.4/1/1000, at a same temperature deposition of 21 K, performing controlled diffusion by annealing the sample up to 35 K to enhance the intensity of the bands. In this case, the intensity of the band at 2014.9 increases by 10%, that of the band at 1856.5  $\text{cm}^{-1}$  by 50%, that of the band at 1729.4  $\text{cm}^{-1}$  by 2 and that of the band at 1693.5  $\text{cm}^{-1}$  by 4, while that of 1:1 decreases by 5%. Note also that the intensity of the band on unreacted CO decreases by around 10% and the bands of the  $\text{Pd}(\text{CO})_n$  species, with  $n = 2, 3$  and 4, growth lightly. The 2014.9 and 1856.5  $\text{cm}^{-1}$  signals correspond to two isomers of  $\text{Pd}_2\text{-CO}$  (2:1), and as discussed later, referred to as end-on (eo) and bridged (br) in order of decreasing frequencies. The signal at 1729.4 is assigned to a 3:1 species, and the one at 1693.5  $\text{cm}^{-1}$  to a 4:1 species. Finally, the two bands at 2064.5 and 1880.2,  $\text{cm}^{-1}$ , favored by higher CO and Pd concentration, are assigned to a 2:2 species with two non-equivalent CO subcomplexes, a terminal one (2064.5  $\text{cm}^{-1}$ ) and a bridge one (1880.2  $\text{cm}^{-1}$ ). Also, the other small bands in the 2000–1700  $\text{cm}^{-1}$  region have not a clear dependence in CO or Pd concentration, and we can considerate that they correspond to some m:n species.

Accompanying these absorptions in the C–O stretching region, much weaker absorptions both in the far- (Fig. 2) and near-infrared regions can be correlated to those reported above on the basis of



**Fig. 2.** Infrared spectra for Pd/CO/Ar mixtures in the 600–350  $\text{cm}^{-1}$  region for various isotopic precursors at fixed Pd/CO/Ar molar ratios (3/1/1000). (a) natural CO, (b)  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ , and (c)  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ . Since we have  $\text{N}_2$  free impurity, the asterisk indicates the PdNNPd (492  $\text{cm}^{-1}$ ) and PdNN (367  $\text{cm}^{-1}$ ) species (see Ref. [47]).

concentration effects or/and upon matrix warm-up. Three of them at 483.9, 2498.4 and 4004.1  $\text{cm}^{-1}$  (Table 1) behaved similarly to the strong band at 2014.9  $\text{cm}^{-1}$ . This shows that all these absorptions belong to the same species with an end-on CO. Three other absorptions at 386.5, 587.7 and 3688.1  $\text{cm}^{-1}$  (Table 1) presented a similar intensity dependence with the band at 1856.5  $\text{cm}^{-1}$ , the other form of 2:1, with a bridging CO.

The experiments were repeated using isotopically labeled CO, more specifically  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  and  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ . The results of the isotopic study are presented in Figs. 1–2 and Table 1. The broad absorption at 483.9  $\text{cm}^{-1}$  appearing as a asymmetrical band under 0.5  $\text{cm}^{-1}$  is resolved into a multiplet, with a FWHM of only 0.2  $\text{cm}^{-1}$ , with 0.1  $\text{cm}^{-1}$  resolution (Fig. 2). The intensities of the components making up the multiplet are in the same proportions as the four more abundant natural isotopes of the palladium (11, 22, 27, and 27% abundance for the 104, 105, 106, and 108 isotopes, respectively). Surprisingly this isotopic structure is close to that observed for the Pd-CO stretching mode of the 1:1 species [46] at 472  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 2). This point will be discussed in the section devoted to the vibrational analysis. In the mixed  $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  experiment, no triplet with 1/2/1 intensity distribution was produced for the  $\text{Pd}_2(\text{CO})_2$  complex, so two equivalent CO subcomplexes are not involved.

The same experiments were carried out in neon, in a domain of smaller concentration to compensate for easier atomic and molecular diffusion. Typically, the CO/Ne molar ratio was varied over the 200–400 ppm range. Most of the features observed in argon are easily identified, with shifts of a few wavenumbers, and different site splitting (not reported in Table 1). However, one significant difference is the absence of signals labeled eo close to 2015 and 484  $\text{cm}^{-1}$ . This species can be observed and stabilized only in an argon matrix. The situation with  $\text{Pd}_2\text{-N}_2$  is different since the eo species can be observed in neon, but with a more weak signal in comparison with the argon matrix [47]. It seems that the rigidity of the argon matrix or stronger interaction with more polarizable argon atoms help to the stabilization of the end-on species. The higher stabilization by the argon cage was also observed on the triplet state of the CuNO complex [48], in comparison with the neon cage.

Concentration and annealing effects confirm the stoichiometry of the species responsible for all the bands observed in the various spectral domains. Note that the bands assigned to the 2:2, 3:1 and 4:1 species, are stronger in neon, in comparison with argon (see the bottom part of Fig. 1), since the atomic and molecular diffusion is easier. These bands appear upon Pd concentration increase and progressive annealing in the range 8–12 K leads to comparable observation. Also, it was possible to observe new band in the far-infrared for the 4:1 species (Table 1).

### 3.2. Irradiation effects

Only those giving rise to the most significant effects will be described below. The results will be described only in argon since we don't observe the eo species in solid neon. The main result of the irradiation is the conversion between the eo and br structures of  $\text{Pd}_2\text{-CO}$ , and a little growth of the  $\text{Pd}_3\text{-CO}$  band at 1729  $\text{cm}^{-1}$ , and the decrease of the weak  $\text{Pd}_4\text{-CO}$  band at 1693.5  $\text{cm}^{-1}$ . Most selective conversion in Ar occurs at 365, 405, 436, 546, and between 600 and 700 nm, but the efficient is not necessary the same for each wavelength. For the most efficient wavelengths at 405 and 546 nm, we also observe the same effects on the weaker absorptions already correlated to eo and br species in the far- (Fig. 2) and near-infrared regions.

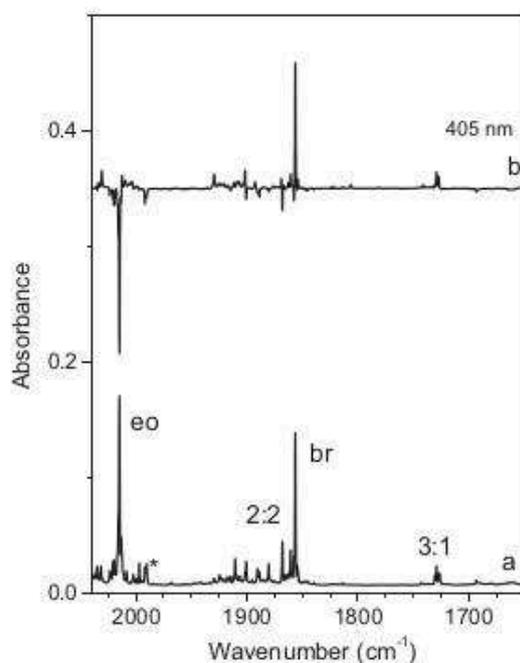
**Irradiation at  $\lambda = 405$  and 546 nm:** the effects of these two wavelengths are very similar. A strong intensity change are observed for eo and br bands, those on eo decreasing by 90% and

**Table 1**  
Vibrational frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) of the IR absorption bands observed for  $\text{Pd}_m\text{-(CO)}_n$  complexes trapped in Ar and Ne matrices.

Assignment	Ar	Ne	Stoichiometry	Structure
$2\nu_{\text{CO}}$	4103.4	4142.3	2:2	eo
$2\nu_{\text{CO}}$	4004.1	–	2:1	
$2\nu_{\text{CO}}$	–	3781.2	2:2	br
$2\nu_{\text{CO}}$	3688.1	3732.4	2:1	
$2\nu_{\text{CO}}$	3433.8	3476.5	3:1	eo
$\nu_{\text{CO}} + \nu_{\text{MCC}}$	2498.4	–	2:1	
$\nu_{\text{CO}}$	2064.5	2084.0	2:2	eo
$\nu_{\text{CO}}$	2044.2	2056.7	1:1	
$\nu_{\text{CO}}$	2014.5	–	2:1	br
$\nu_{\text{CO}}$	1880.2	1903.0	2:2	
$\nu_{\text{CO}}$	1856.5	1879.0	2:1	br
$\nu_{\text{CO}}$	1729.4	1750.8	3:1	
$\nu_{\text{CO}}$	1680.5	1707.7	4:1	br
$\delta_{\text{OCNi}}$	587.7	568.9	2:1	
$\delta_{\text{OCNi}}$	–	515.4	4:1	eo
$\gamma_{\text{NiCO}}$	535.7	537.5	2:2	
$\delta_{\text{OCNi}}$	499.7	482.6	3:1	eo
$\nu_{\text{MCC}}$	483.7 <sup>a</sup>	–	2:1	
$\nu_{\text{MCC}}$	472.1 <sup>a</sup>	470.8 <sup>a</sup>	1:1	br
$\gamma_{\text{NiCO}}$	386.5	367.8	2:1	

<sup>a</sup> Pd isotopic structure. Frequency for  $^{106}\text{Pd}$  reported.

these of br increasing by factors 1.5 after 15 min irradiation (Fig. 3). We observe also the growth of the band at  $1729 \text{ cm}^{-1}$ , and the disappearance of the weak one at  $1693.5 \text{ cm}^{-1}$ . The relative intensity variations versus time are displayed in Fig. S1. Defining the conversion advancement as  $a_t = (I_t - I_0)/(I_\infty - I_0)$ , where  $I$  means the intensity of one CO stretching band and the indices 0,  $t$ , and  $\infty$  refer to the initial, intermediate and final times, we deduce that  $a_t$  has the relatively the same value for eo and br whatever  $t$ . The characteristic time of conversion  $t_{1/2}$  (the time required for converting the half of the quantity converted at infinite time) is  $45 \pm 5$  and  $65 \pm 5$  sec, for  $\lambda = 405$  and  $546 \text{ nm}$ , respectively, whatever the isomer considered. Concerning the other species, one should mention that the 1:1



**Fig. 3.** Irradiation effects observed for samples with approximately the same Pd/CO/Ar molar ratios (3/1/1000). (a) Spectrum recorded just after deposition, (b) difference spectrum (after-before) 15 min irradiation at  $\lambda_{\text{irr}} = 405 \text{ nm}$ .

complex is not sensitive to this irradiation while the band at  $1729 \text{ cm}^{-1}$  has a characteristic time of only 7 sec.

#### 4. Theoretical part

We have considered different kinds of geometry (linear end-on, bent end-on, bridged and hollow positions) for both the singlet and triplet states. Cartesian coordinates of all the minima have been reported in the [supplementary information](#).

In Fig. 4 are gathered the most relevant structural and energetic data for the lowest lying structures found for four studied complexes ( $\text{Pd}_2\text{-CO}$ ,  $\text{Pd}_2\text{-(CO)}_2$ ,  $\text{Pd}_3\text{-CO}$ , and  $\text{Pd}_4\text{-CO}$ ). The binding energy ( $D_e$ ) has been calculated with respect to the ground state of  $\text{Pd}_{2,3,4}$  and CO fragments for the  $\text{Pd}_2\text{-CO}$ ,  $\text{Pd}_3\text{-CO}$ , and  $\text{Pd}_4\text{-CO}$ , while we used the  $\text{Pd}_2\text{-CO}$  (singlet bridged structure) and CO fragments in the case of the planar  $\text{Pd}_2\text{-(CO)}_2$  compound.

##### 4.1. Structural and energetic analysis

In order to complete the structural study of  $\text{Pd}_2\text{-CO}$ , we investigated the potential energy profile of isomerization process at both singlet and triplet states joining the  $C_{2v}$  structure to the  $C_{3v}$  structure through the  $C_s$  structure (see Fig. 5). The energy, depicted on the vertical axis, represents the relative energy of each optimized point along the reaction path with respect to the ground state of subunits:  $\text{Pd}_2(^3\Sigma_u^-) + \text{CO}(^1\Sigma^+)$ . At each point of the potential energy curves, for a given value of the reaction coordinate (represented by angle  $\theta$  in Fig. 5), all other geometrical parameters have been optimized within the  $C_s$  symmetry framework.

We note that all of the triplet stationary points were calculated to be less stable than the singlet ones. Three local minima in the triplet state are connected via two transition states. The most stable triplet corresponds to the end-on structure with a binding energy around  $-37 \text{ kcal/mol}$ . Transformation of two other local minima (bridged and linear structures) into the end-on structure in the triplet surface requests a small activation energy (about  $2 \text{ kcal/mol}$ ), nearly negligible with respect to their binding energies.

By contrast, linear structure (lin in Fig. 5) on the singlet state corresponds to a transition state (one imaginary frequency) which spontaneously undergoes to the bridged structure (br). Consequently, the singlet bridged (global minimum) and the triplet end-on (local minimum) are two candidates to be experimentally observed. It is interesting to note that our calculated binding energy for the singlet bridged structure ( $-74.5 \text{ kcal/mol}$ ) is in excellent agreement with that obtained previously at an extended ab initio level of theory (MRSDCI-Q),  $-75.5 \text{ kcal/mol}$  [22].

It is furthermore worth noting to underline two noticeable differences between  $\text{Pd}_2\text{-CO}$  and  $\text{Pd}_2\text{-N}_2$  [47].

- Two selected minima of  $\text{Pd}_2\text{-CO}$  (singlet bridged and triplet end-on) belong to two different multiplicities, in the contrast to the case of  $\text{Pd}_2\text{-N}_2$  for which both structures were found in the singlet surface.
- Unlike to the case of  $\text{Pd}_2\text{-N}_2$ , two potential energy surfaces, namely singlet and triplet ones do not cross for the  $\text{Pd}_2\text{-CO}$  complex. The TPSS calculated energy gap between singlet and triplet linear structures is very close to that obtained with MRSDCI-Q [22] ( $2.7$  vs.  $3.7 \text{ kcal/mol}$ ).

The most stable structures found for  $\text{Pd}_3\text{-CO}$ ,  $\text{Pd}_4\text{-CO}$  and  $\text{Pd}_2\text{-(CO)}_2$  are reported in Fig. 4. For  $\text{Pd}_3\text{-CO}$  and  $\text{Pd}_4\text{-CO}$ , the hollow site attachment has the strongest CO adsorption energy in the singlet state, in agreement with the literature [19,28–33]. Interestingly, two CO molecules are not equivalent in the  $\text{Pd}_2\text{-(CO)}_2$  complex:

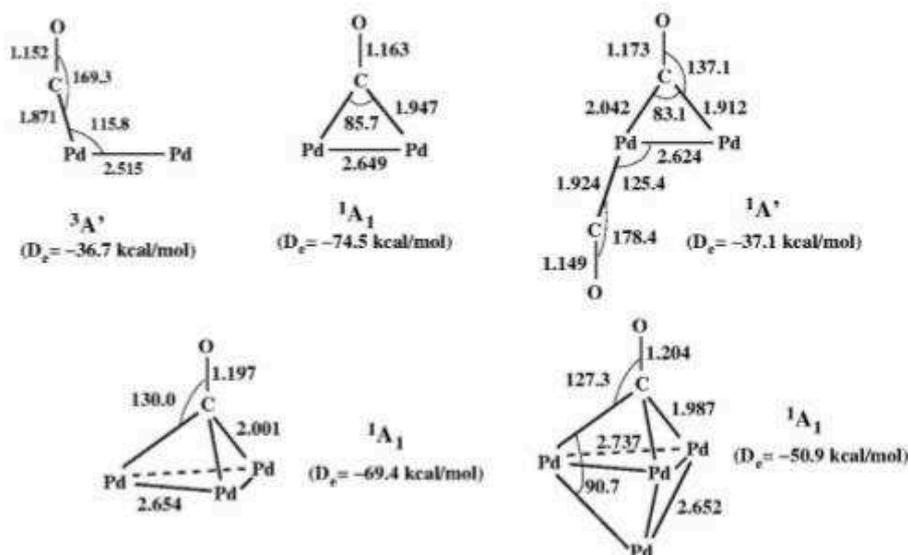


Fig. 4. Ground electronic state of different studied complexes. Distances are in angstrom and angles in degrees.

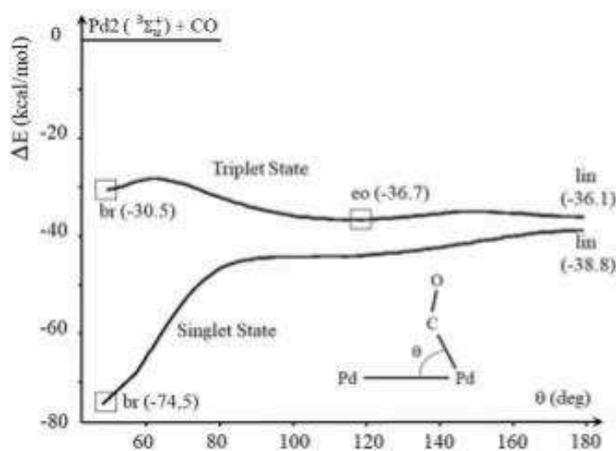


Fig. 5. Potential energy curves of  $\text{Pd}_2(\text{CO})_2$  at both singlet and triplet states along the reaction coordinate  $\theta$ .

one CO in bridged and other CO in end-on position. In agreement with the literature [26], the singlet state is the ground state of this complex. Note that for  $\text{Au}_2(\text{CO})_2$  and  $\text{Ag}_2(\text{CO})_2$ , the calculations and the experimental results give a  $D_{\infty h}$  and  $C_{2h}$  structure, respectively [4,10].

#### 4.2. Nature of chemical bonding in the $\text{Pd}_2\text{-CO}$ , $\text{Pd}_2\text{-CO}$ , $\text{Pd}_4\text{-CO}$ and $\text{Pd}_2(\text{CO})_2$

Within Bader's quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), the bond path is a line of locally maximum electron density linking the nuclei of bonded atoms. Such a line is characterized by the existence of a  $(3, -1)$  critical point which is referred to as a bond critical point (BCP). Thus the bond path covers a complete spectrum of bonded-atoms in a chemical compound (molecule, organometallic compounds, non-covalent interactions, crystals, etc). The Laplacian of the electron density ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) enables one to determine the regions where electron density is locally concentrated ( $\nabla^2\rho(r_c) < 0$ ) or locally depleted ( $\nabla^2\rho(r_c) > 0$ ). Furthermore, the outer or valence shell of charge concentration (VSCC) could be evidenced by the topology of the Laplacian of the electron

density [49]. In addition to the local properties defined at BCP ( $\rho(r_c)$  electron density,  $\nabla^2\rho(r_c)$  Laplacian of the electron density, and  $H(r_c)$  energy density), an integrated property such as the electron delocalization between two bonded atoms ( $\delta(r_c)$  delocalization index) is often used to indicate more precisely the covalent character of the chemical bonding [49–51].

According to the QTAIM, the positive values of the Laplacian at the bond critical point are associated with closed-shell interactions (ionic bonds, hydrogen bonds, and van der Waals interactions), whereas,  $\nabla^2\rho < 0$ , indicates shared interactions (covalent bonds). As has been proposed by Cremer and Kraka [52], the sign and magnitude of the total electronic energy density at the BCP,  $H(r)$ , could be used as another criterion to evaluate the importance of sharing of electrons (when  $H(r) < 0$ ).

Electron delocalization counts the number of electrons shared between any two atomic basins in a chemical compound. As clearly underlined in Ref. [50], electron delocalization can be related to bond order if and only if the atoms share a bond path. In Table 2 are gathered the topological descriptors of bonding in the compounds studied in this work. One can easily note existence of a bond path for C–O, Pd–C, and Pd–Pd pairs of atoms. The Laplacian of the electron density is always positive indicating a closed-shell interaction between these bonded atoms.

The electron density at the C–O BCP ranges from  $0.418 \text{ e/a}_0^3$  ( $2.82 \text{ e/\AA}^3$ ) in the  $\text{Pd}_4\text{-CO}$  ( $^1A_1$ ) to  $0.494 \text{ e/a}_0^3$  ( $3.33 \text{ e/\AA}^3$ ) in free CO ( $X^1\Sigma^+$ ). The negative value of the energy density at the C–O BCP ( $\approx -0.85$ ) evidence the polar covalent character of the C–O chemical bonding. The electron delocalization between two atomic basins varies between  $1.38 \text{ e}$  ( $\text{Pd}_4\text{-CO}$ ) and  $1.81 \text{ e}$  (free CO). It is clear that the C–O bond strength decreases with the formation of the palladium-carbonyl complexes. Furthermore, the variation of the electron density at the C–O BCP well correlates with the variation of the C–O bond length with a correlation coefficient close to one ( $R^2 \approx 0.98$  in Fig. 6-a).

The electron density at the BCP of Pd–C is nearly four times smaller than that of BCP C–O. It varies between  $0.116 \text{ e/a}_0^3$  ( $0.783 \text{ e/\AA}^3$ ) in the bridged side-on  $\text{Pd}_2\text{-CO}$  ( $^1A_1$ ) to  $0.159 \text{ e/a}_0^3$  ( $1.073 \text{ e/\AA}^3$ ) in the bent end-on  $\text{Pd}_2\text{-CO}$  ( $^3A'$ ). The negative value of the energy density indicates the partially covalent character of the Pd–C chemical bond. The number of shared electrons between two bonded atoms is around one electron. Here again, we note a

**Table 2**

Some local and global topological properties on the bonded atoms in the studied compounds. All parameters are given in atomic units.

Compound	BCP( $r_c$ )	$\rho(r_c), \nabla^2 \rho(r_c), H(r_c)$	$\delta(r_c)$
CO : $^1 \Sigma^+$	C–O	0.494, 0.46, –0.94	1.81
Pd <sub>2</sub> : $^3 \Sigma_g^-$	Pd–Pd	0.066, 0.14, –0.02	1.42
Pd <sub>3</sub> : $^1 A_1 (C_{2v})$	Isoside Pd–Pd	0.066, 0.15, –0.02	1.29
	Base Pd–Pd	0.061, 0.14, –0.02	1.15
Pd <sub>4</sub> : $^3 A_1 (Td)$	Pd–Pd	0.055, 0.13, –0.01	0.88
Pd <sub>2</sub> CO : $^1 A_1 (C_{2v})$	C–O	0.442, 0.19, –0.82	1.48
	Bridged side-on Pd–C	0.147, 0.28, –0.07	1.05
Pd <sub>2</sub> CO : $^3 A' (C_s)$	C–O	0.471, 0.40, –0.89	1.61
	Bent end-on Pd–C	0.159, 0.47, –0.08	1.39
	Pd–Pd	0.063, 0.15, –0.02	1.28
Pd <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> : $^1 A' (C_s)$	C–O( $\eta_1$ –CO)	0.477, 0.41, –0.90	1.64
	Bent end-on ( $\eta_2$ –CO)	0.440, 0.24, –0.83	1.52
	Bridged side-on Pd–C( $\eta_1$ –CO)	0.138, 0.49, –0.06	1.22
	on( $\mu_2$ –CO)	0.116, 0.25, –0.04	0.78
		0.150, 0.28, –0.07	1.13
Pd <sub>3</sub> CO : $^1 A_1 (C_{3v})$	C–O	0.425, 0.05, –0.78	1.40
	Hollow position Pd–C	0.125, 0.21, –0.05	0.80
Pd <sub>4</sub> CO : $^1 A_1 (C_{3v})$	C–O	0.418, 0.01, –0.76	1.38
	Hollow position Pd(equat)–C	0.130, 0.20, –0.06	0.82
	Pd(axial)–Pd (equat)	0.050, 0.11, –0.01	0.78

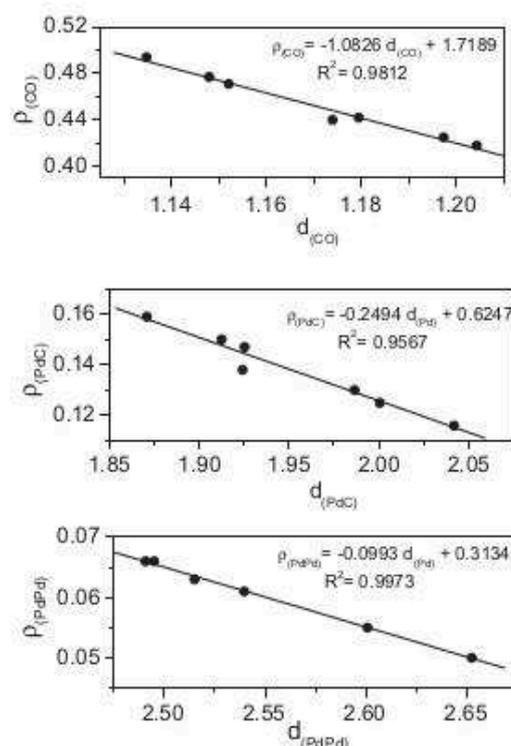
good correlation between the electron density at Pd–C BCP and the Pd–C bond length ( $R^2 \approx 0.96$  in Fig. 6-b).

The smallest electron density was found at the Pd–Pd BCP varying from 0.050 e/a<sub>0</sub><sup>3</sup> (0.337 e/Å<sup>3</sup>) in the Pd<sub>4</sub>–CO ( $^1 A_1$ ) complex to 0.066 e/a<sub>0</sub><sup>3</sup> (0.445 e/Å<sup>3</sup>) in the Pd<sub>2</sub> dimer. It is interesting to underline that the Pd–Pd BCP vanishes between two adjacent palladium atoms connected to the carbon atom of carbonyl, with the exception of the bent end-on Pd<sub>2</sub>–CO ( $^3 A'$ ). A good correlation was also found between the electron density at Pd–Pd BCP and the Pd–Pd bond length ( $R^2 \approx 0.99$  in Fig. 6-c).

As mentioned previously, it is possible to calculate an electron delocalization between two non-bonded atoms. For instance, it amounts around of 0.73 and 0.54 e for the non-bonded Pd atoms which are connected to the C atom, respectively in Pd<sub>3</sub>–CO and Pd<sub>4</sub>–CO. Accordingly, there is indirect (through-bond) Pd–Pd “contact”, albeit without Pd–Pd bond path. In consistency with the three-center two-electron bonding concept in organometallic chemistry [53–55], we could speculate the presence of a 3C–2e interaction between three equatorial Pd atoms of Pd<sub>3</sub>–CO and Pd<sub>4</sub>–CO for which the total number of shared electrons is respectively 2.2 e for Pd<sub>3</sub>–CO and 1.6 e for Pd<sub>4</sub>–CO. We could also make suppositions on the existence of a two-center one-electron interaction between two non-bonded Pd atoms in the Pd<sub>2</sub>–CO ( $^1 A_1$ ) and Pd<sub>2</sub>–(CO)<sub>2</sub> ( $^1 A'$ ) complexes where the electron delocalization are around 0.95 and 0.75 e respectively. The latter consideration is in line with a previous theoretical study of the metal–metal bonding based on the covariance between the metal centers calculated within the electron localization function (ELF) framework [56–59]. In fact, the ELF covariance between two adjacent Pd core basins amounts –0.32 and –0.37 for Pd<sub>3</sub>–CO and Pd<sub>4</sub>–CO, respectively.

A careful study of the Laplacian contour maps for (Pd)<sub>m</sub>–(CO)<sub>n</sub> ( $m = 2–4$  and  $n = 0$  and 1) reported in Fig. 7 enable us to underline three properties relative to the presence of Pd–C bond paths in the (Pd)<sub>m</sub>–(CO)<sub>n</sub> complex.

- Pronounced charge-concentrated part of the C basin is directed to the charge-depleted site on the outer valence shell of Pd atoms.
- BCPs between two adjacent Pd atoms (connected to bridging carbonyl) disappear upon formation of the palladium–carbonyl complex.



**Fig. 6.** Correlation between electron density at BCPs (in a.u.) and corresponding bond lengths (in Å).

- Formation of Pd–C BCPs is accompanied by a substantial polarization of the charge concentrated basin of C which could be easily identified by the changes in the magnitude of the atomic quadrupole moment. For free CO at TPSS/6–311 + G(2df) level of theory we found  $|Q(C)| = 0.22$  a.u. The values of  $|Q(C)|$  in (Pd)<sub>m</sub>–CO increases by factors of 12, 8 and 4 for  $n = 2, 3$  and 4, respectively.

A significant charge transfer occurs from metals to the carbonyl ligand upon the formation of the complex: 0.24, 0.32 and 0.34 e for Pd<sub>2</sub>–CO, Pd<sub>3</sub>–CO and Pd<sub>4</sub>–CO, respectively.

In summary, the bonding picture given by QTAIM could be paralleled with the Chatt–Dewar–Duncanson (DCD) model of  $d\pi - p\pi^*$  backbonding in metal carbonyls [59].

## 5. Vibrational analysis and discussion

This section is devoted to compare the experimental vibrational frequencies to the theoretical ones. First, the positions of twelve absorption bands have been clearly established (Table 1). For 2:1 eo, two bands are very weak and located above the strong carbonyl stretching absorption, and are identified to be overtone and combination bands. For 2:1 br, 3:1 and 2:2, we observe clearly the CO overtone. For 2:1 eo, it is expected that the metal–CO stretching isotopic shift ( $\Delta\nu$ ) would be higher for the  $^{12}C^{18}O$  isotope in comparison with the  $^{13}C^{16}O$  one. This is observed for the band at 483.2 cm<sup>-1</sup> and we have assigned it to the  $\nu_{PdC}$  stretching mode. Note that a Pd isotopic structure has been also observed for this band (Fig. 2). For a Pd–C–O bending mode, it is expected that  $\Delta\nu(Pd^{13}C^{16}O) > \Delta\nu(Pd^{12}C^{18}O)$ , and this is observed for the other far-infrared bands for the 2:1 br, 3:1, 4:1, and 2:2.

The theoretical vibrational frequencies have been calculated within the harmonic approximation for all compounds (see Table S2–S1). In Table 3 are gathered the experimentally observed

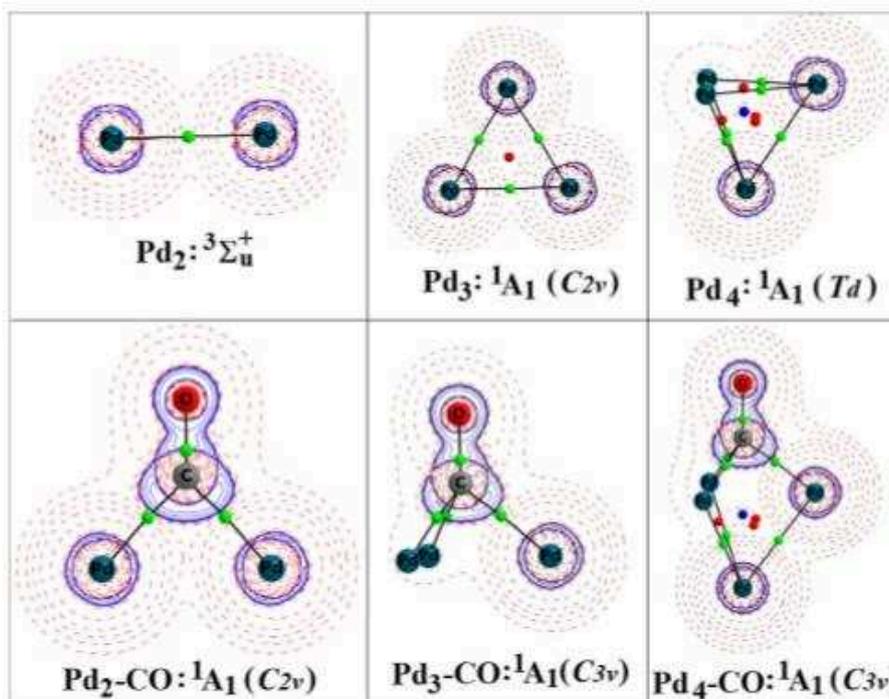


Fig. 7. Laplacian contour maps of the  $(\text{Pd})_{2,3,4}\text{-CO}$  structures, at the singlet state. Solid lines (blue) stand for  $\nabla^2\rho < 0$  and dashed ones (red) for  $\nabla^2\rho > 0$ . The green circles represent BCPs, and the red and blue ones stand respectively for the RCP (ring critical point) and CCP (cage critical point). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 3

Experimental frequencies (in solid argon)<sup>a</sup> and theoretical harmonic vibrational data (in  $\text{cm}^{-1}$ ) of studied species, with the isotopic shifts. Relative intensities are in parentheses.<sup>b</sup>

Mode	Experiment			DFT			
	<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O	<sup>13</sup> C <sup>16</sup> O	<sup>12</sup> C <sup>18</sup> O	<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O	<sup>13</sup> C <sup>16</sup> O	<sup>12</sup> C <sup>18</sup> O	
<sup>3</sup> [Pd <sub>2</sub> ((η <sup>2</sup> -CO)]	$\delta_{\text{OCpd}}$	386.5 (1)	-12.6	-3.6	369 (1.3)	-12	-5
	$\delta_{\text{OCpd}}$	587.7 (11)	-19.7	-2.4	575 (4.6)	-21	-1
	$\nu_{\text{CO}}$	1856.5 (100)	-42.7	-41.5	1850 (100)	-41	-40
<sup>3</sup> [Pd <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -CO)]	$\nu_{\text{asc}}$	483.9 (1)	-6.0	-13.7	453 (0.8)	-7	-12
	$\nu_{\text{CO}}$	2014.9 (100)	-46.9	-44.0	2021 (100)	-47	-46
<sup>3</sup> [Pd <sub>3</sub> ((η <sup>3</sup> -CO)]	$\delta_{\text{OCpd}}$	499.7 (12)	-16.9	-1.8	490 (4.4)	-17	-1
	$\nu_{\text{CO}}$	1729.4 (100)	-39.4	-39.5	1729 (100)	-39	-40
<sup>3</sup> [Pd <sub>4</sub> ((η <sup>3</sup> -CO)]	$\delta_{\text{OCpd}}$	515.4 (5)	-16.8	-1.8	517 (3.0)	-18	-1
	$\nu_{\text{CO}}$	1707.7 (100)	-38.8	-39.5	1682 (100)	-37	-39
<sup>3</sup> [Pd <sub>2</sub> ((η <sup>2</sup> -CO)(η <sup>1</sup> -CO)]	$\gamma_{\text{PdCO}}$	535.7 (13)	-15.8	-4.7	556 (4.4)	-18	-3
	$\nu_{\text{CO}}^{\text{e}}$	1880.2 (91)	-43.0	-43.4	1874 (72)	-42	-43
	$\nu_{\text{CO}}^{\text{f}}$	2064.5 (100)	-47.3	-47.4	2054 (100)	-48	-47

<sup>a</sup> For Pd<sub>4</sub>-CO, the experimental results are in solid neon since we observe the  $\delta_{\text{OCpd}}$  band only in neon.

<sup>b</sup> Relative IR intensities (with respect to the strongest fundamental of each specie:  $\nu_{\text{CO}}$  ( $I_{\text{CO}} = 100$ )).

<sup>c</sup> The  $\gamma_{\text{PdCO}}$  mode is the out of plane bending of the η<sup>2</sup>-CO, the first  $\nu_{\text{CO}}$  is for the η<sup>2</sup>-CO, and the second  $\nu_{\text{CO}}$  is for the η<sup>1</sup>-CO.

frequencies, with the relative infrared intensities and the isotopic frequency-shifts, and the theoretical values for which it was possible to do a comparison with the experimental data. For all the molecules, we observe that the calculated values are in a good agreement with the experimental ones, and the experimental attributions to stretching or bending modes are well confirmed by the calculations. Compared to the free CO complex, the calculated red-shifts are 122, 291, 412, and 454  $\text{cm}^{-1}$  for the Pd<sub>2</sub>-CO eo, Pd<sub>2</sub>-CO br, Pd<sub>3</sub>-CO, and Pd<sub>4</sub>-CO complexes, respectively, which are furthermore in very good agreement with the experimental ones, 124, 282, 409, and 445  $\text{cm}^{-1}$ .

It is interesting to compare the Pd<sub>2</sub>-(CO)<sub>2</sub> complex with Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> because both contain terminal and bridging CO. The

observed red-shift of about 190  $\text{cm}^{-1}$  between the terminal and bridging CO in the Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> complex [60], is very close to the red-shift in the case of Pd<sub>2</sub>-(CO)<sub>2</sub> species (181  $\text{cm}^{-1}$ ). The presence of only one CO complex in the eo and br species is well supported by the presence of only two C–O stretching bands in a sample containing mixtures of <sup>13</sup>CO and <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O.

## 6. Conclusion

The study of the Pd + CO reaction was performed by coupling matrix isolation FTIR spectroscopy and DFT calculations. New infrared absorption data have been observed for Pd<sub>m</sub>-CO (m = 2–4) and Pd<sub>2</sub>-(CO)<sub>2</sub> molecules. The more intense band, the CO

stretching, appears in 2015–1700  $\text{cm}^{-1}$  range and other absorptions are observed in the far and the near-infrared. In argon, the  $\text{Pd}_2\text{-CO}$  side on isomer can be converted by photochemistry processes to  $\text{Pd}_2\text{-CO}$  bridged isomer.

The experimental data obtained in argon and neon, with the help of isotopic effects, are fully supported by theoretical calculations density. The most relevant structural and energetic data for the lowest lying structures has been calculated for the four studied complexes.

Concerning the nature of chemical bonding between metal-metal and metal-ligand, it has been shown that the metal-metal bond disappears upon the formation of the complex with carbon monoxide. Metal-metal bonding should be considered as a through-bond owing the bridge-carbonyl ligand.

## Acknowledgements

Many helpful discussions with J.P. Perchard are gratefully acknowledged.

## Appendix A. Supplementary material

Time development of the interconversion of the 2:1 species upon irradiation effects at three wavelengths (405, 546 and higher than 600 nm) are gathered in Fig. S1 for the C–O stretching region. The cartesian coordinates of all the studied structures are reported in Table S1. Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jms.2019.05.001>.

## References

- [1] G.A. Ozin, M. Moskovits, *Cryochemistry*, Wiley, New York, 1976.
- [2] B. Tremblay, L. Manceron, G.L. Gutsev, L. Andrews, H. Partridge III, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 8479.
- [3] B. Tremblay, G.L. Gutsev, L. Andrews, L. Manceron, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 10525.
- [4] L. Jiang, Q. Xu, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 1026.
- [5] L. Jiang, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 42.
- [6] L. Jiang, Q. Xu, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 034505.
- [7] Q. Xu, L. Jiang, N. Tsumori, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 4338.
- [8] Q. Xu, L. Jiang, R.Q. Zou, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 3226.
- [9] L. Jiang, Q. Xu, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 5636.
- [10] L. Jiang, Q. Xu, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 11488.
- [11] X. Jin, L. Jiang, Q. Xu, M. Zhou, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 12585.
- [12] L. Jiang, Q. Xu, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 2690.
- [13] S.M. Souvi, N. Berkaine, M.E. Alikhani, L. Manceron, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 9831.
- [14] L. Jiang, Q. Xu, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 124317.
- [15] L. Jiang, Q. Xu, *Chem. Phys.* 354 (2008) 32.
- [16] T. Lear, R. Marshall, J.A. Lopez-Sanchez, S.D. Jackson, T.M. Klapotke, M. Baumer, G. Rupprechter, H.J. Freund, D. Lennon, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 174706.
- [17] B. Liang, M. Zhou, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 3905.
- [18] J. Andzelm, D.R. Salahub, *Int. J. Quantum. Chem.* 29 (1986) 1091.
- [19] G. Pacchioni, J. Koutechý, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2658.
- [20] M.R.A. Blomberg, C.B. Lebrilla, P.E.M. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.* 150 (1988) 522.
- [21] G. Pacchioni, P.S. Bagus, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 1209.
- [22] D. Dai, S. Roszak, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 1471.
- [23] A. Rochefort, R. Fournier, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13506.
- [24] T. Brédow, G. Pacchioni, *Surf. Sci.* 426 (1999) 106.
- [25] V. Durà-Vilà, J.D. Gale, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6158.
- [26] P. Nava, M. Sierka, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 5338.
- [27] N.E. Schultz, G.F. Gherman, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24030.
- [28] A.M. Joshi, M.H. Tucker, W.N. Delgass, K.T. Thomson, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 194707.
- [29] S. Sicolo, G. Pacchioni, *Surf. Sci.* 602 (2008) 2801.
- [30] B. Kalita, R.C. Deka, *Eur. Phys. J. D.* 53 (2009) 51.
- [31] G. Zanti, D. Peeters, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 3904.
- [32] Z. Zhao, Y. Ren, Y. Ren, J. Wang, W. Yin, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 955 (2010) 66.
- [33] S.L. Peng, L.Y. Gan, R.U. Tian, Y.U. Zhao, *Comp. Theo. Chem.* 977 (2011) 62.
- [34] M.A. Addicoat, M.A. Buntine, B. Yates, G.F. Metha, *J. Comput. Chem* 29 (2008) 1497.
- [35] V. Berin, E. Agacino, R. López-Rendon, E. Poulain, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 796 (2006) 243.
- [36] K.M. Neyman, N. Rösch, G. Pacchioni, *Appl. Catal. A: Gen.* 191 (2000) 3.
- [37] M.C. Valero, P. Raybaud, P. Sautet, *J. Catal.* 247 (2007) 339.
- [38] B. Kalita, R.C. Deka, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 13252.
- [39] B. Kalita, R.C. Deka, *J. Comput. Chem.* 31 (2010) 2476.
- [40] B.D. Adams, R.M. Asmussen, A.M. Chen, R.C. Mawhinney, *Can. J. Chem.* 89 (2011) 1445.
- [41] D. Danset, L. Manceron, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 11324.
- [42] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al., *GAUSSIAN 03, Revision D.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [43] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, U.K., 1990.
- [44] AIMAll (Version 17.11.14), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2017 ([aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com)).
- [45] J.H. Darling, J.S. Ogden, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973) 1079.
- [46] B. Tremblay, L. Manceron, *Chem. Phys.* 250 (1999) 187.
- [47] S.M. Souvi, B. Tremblay, J.P. Perchard, M.E. Alikhani, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 074304.
- [48] L. Krim, X. Wang, L. Manceron, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 10264.
- [49] R.F.W. Bader, C.F. Matta, *Found. Chem.* 15 (2013) 253.
- [50] C. Matta, *J. Comput. Chem.* 35 (2010) 1165.
- [51] C. Matta, *Comput. Theor. Chem.* 1124 (2018) 1.
- [52] D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 627.
- [53] P.L.A. Popelier, *Applications of Topological Methods in Molecular Chemistry*, Springer, Switzerland, 2016, chap. On Quantum Chemical Topology.
- [54] L.J. Farnugia, P. Macchi, in: *Structure and Bonding*, 146, 127 Springer-Verlag Berlin and Heidelberg, 2012.
- [55] J.C. Green, M.L.H. Green, G. Parkin, *Chem. Commun.* 48 (2012) 11481.
- [56] M.E. Alikhani, M.C. Michelini, N. Russo, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 2966.
- [57] R. Llugar, A. Beltrán, J. Andrés, F. Fuster, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 9460.
- [58] C. Lepetit, P. Fau, K. Fajenweg, M.L. Kahn, B. Silvi, *Coord. Chem. Rev.* 345 (2007) 150.
- [59] G. Frenking, in: *Modern Coordination Chemistry: The Legacy of Joseph Chatt*, The Royal Society of Chemistry, London, 2002, p. 111.
- [60] S.C. Fletcher, M. Poliakoff, J. Turner, *J. Inorg. Chem.* 25 (1986) 3597.

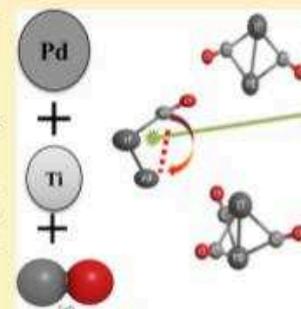
# Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Investigations of PdTi Heterodimer Reactivity with Carbon Monoxide Isolated in Solid Argon

M. Ibrahim, P. Soulard, M. E. Alikhani,\* and B. Tremblay\*

Sorbonne Université, CNRS, UMR 8233, MONARIS, Case Courrier 49, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris, France

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The reactivity of diatomic palladium–titanium toward carbon monoxide has been studied in solid argon by infrared spectroscopy (Fourier transform infrared) in the carbonyl stretching frequency region. Our technique of sublimation of Ti and Pd atoms from two filaments heated separately allowed the identification of five new molecules. Small polynuclear carbonyl clusters, PdTi(CO)<sub>n</sub> (*n* = 1–3), have been characterized on the basis of isotopic substitutions, metal atom and CO concentration variations, and irradiation effects. Selective irradiation in the visible region leads to conversion between two isomers distinguished by the stretching frequency of the diatomic CO: PdTiCO Ti-eo ( $\nu_{\text{CO}} = 1908.4 \text{ cm}^{-1}$ ) and PdTiCO Pd-eo ( $\nu_{\text{CO}} = 2009.3 \text{ cm}^{-1}$ ). The density functional theory calculations have been carried out to elucidate the geometrical and electronic structures and support the spectral assignments. The nature of the metal–carbon bonding has been discussed using the topology of the Laplacian of the electron density.



## INTRODUCTION

Bimetallic catalysts have attracted great research efforts in the past decades because of their chemical and physical properties being different from those of the individual pure metals and promising applications in chemical conversion, energy technology, and environmental protection.<sup>1–4</sup> Because a lot of studies are interested in all these important applications, numerous experimental and theoretical investigations have been focused on the reactions of transition-metal atoms and small clusters with carbon monoxide, and a variety of transition-metal carbonyl molecules have been characterized.<sup>5–10</sup> Rare gas matrix isolation is a well-established technique used to stabilize small-metal molecules and clusters in large enough quantities to enable detection by electronic or vibrational spectroscopy,<sup>11</sup> thus providing a first approach to investigate the atomic or molecular reactivities, complementary or preliminary to gas-phase investigations.<sup>12,13</sup> Recently, many works have been reported on polynuclear carbonyls by trapping evaporated M atoms with carbon monoxide in solid argon. As an example, some small-metal cluster carbonyls, such as Co<sub>2</sub>CO,<sup>14</sup> Fe<sub>2</sub>CO,<sup>15</sup> Ti<sub>2</sub>(CO)<sub>n</sub> (*n* = 1,2) and Ti<sub>3</sub>(CO)<sub>n</sub> (*n* = 1–3),<sup>16</sup> M<sub>2</sub>CO (M = Sc, Y, and La),<sup>17–19</sup> (AgCO)<sub>2</sub> and Ag<sub>2</sub>CO (*n* = 2–4),<sup>20</sup> and Au<sub>n</sub>CO (*n* = 1–5) and Au<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub><sup>21</sup> have been synthesized and characterized by infrared spectroscopy in the carbonyl stretching frequency region<sup>14–21</sup> and in the far infrared.<sup>14,15</sup>

In our laboratory, by coupling matrix isolation Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and density functional theory (DFT) calculations, the molecules Pd<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>22</sup> then Pd<sub>2</sub>CO<sup>23</sup> isolated in solid argon and neon were characterized. There are strong similarities between these two molecules because the ground state corresponds to the ligand bridged

(br) on the two Pd atoms, Pd<sub>2</sub>( $\eta^2$ -L), with a C<sub>2v</sub> symmetry. In argon, we observed another isomer with the ligand in the terminal position (end on, eo), Pd<sub>2</sub>( $\eta^1$ -L), with a frequency of about 180 cm<sup>-1</sup> higher than the C<sub>2v</sub> form. By selective irradiations in the visible region, it is possible to convert the molecules of the terminal form to the bridged form.

On the other hand, using laser ablation method for producing metal atoms, Andrews and Chertihin showed that titanium atoms react readily with CO molecules in argon<sup>7</sup> and neon,<sup>8</sup> and infrared spectroscopic evidence with <sup>15</sup>CO and C<sup>18</sup>O substitution is presented for the identification of Ti(CO)<sub>n</sub> species (*n* = 1–6). However, using thermal evaporation for producing metals atoms, Manceron and co-workers did not observe the band assigned to TiCO in neon, and they have observed the Ti<sub>2</sub>CO molecule.<sup>24</sup> More, Xu and co-workers reported the FTIR spectroscopy characterization and theoretical investigation of side-on-bonded mono and polycarbonyl titanium clusters Ti<sub>2</sub>(CO)<sub>n</sub> (*n* = 1,2) and Ti<sub>3</sub>(CO)<sub>n</sub> (*n* = 1–3).<sup>16</sup> Another work has experimentally shown that the Ti dimer spontaneously reacts with the N<sub>2</sub>O molecule, leading to the formation of an adduct complex, OTi<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Irradiation in the near-infrared region results in the N≡N bond breaking and then the formation of a new molecule, OTiNTiN.<sup>25</sup>

Concerning the heteronuclear carbonyl molecules, many works have been done on bimetallic carbonyl anions and cations in the gas phase. Mass-selected CuFe(CO)<sub>n</sub><sup>-</sup> (*n* = 4–7), FeM(CO)<sub>8</sub><sup>+</sup> (M = Co, Ni, and Cu), M<sub>2</sub>Cu(CO)<sub>7</sub><sup>+</sup> (M = Co

Received: April 19, 2019

Revised: May 18, 2019

Published: May 31, 2019

and Ni),  $\text{FeZn}(\text{CO})_5^+$ , and  $\text{CoZn}(\text{CO})_7^+$  molecules have been studied by infrared photodissociation spectroscopy in the carbonyl stretching frequency region.<sup>26–28</sup> The geometric and electronic structures of these ions are assigned with the support of density functional calculations. Also, a series of heteronuclear metal carbonyl anions have been investigated using photoelectron velocity-map imaging spectroscopy:  $\text{CuNi}(\text{CO})_n^-$  ( $n = 2–4$ ),  $\text{MNi}(\text{CO})_3^-$  ( $M = \text{Mg, Ca, Al}$ ),  $\text{MNi}(\text{CO})_n^-$  ( $M = \text{Ti, Zr, Hf; } n = 3–7$ ), and  $\text{AgNi}(\text{CO})_n^-$  ( $n = 2, 3$ ),  $\text{V}_2\text{Ni}(\text{CO})_n^-$  ( $n = 6–10$ ), and  $\text{VNi}(\text{CO})_n^-$  ( $n = 2–6$ ).<sup>29–34</sup> In these works, the electron affinities, C–O stretching modes, and vertical detachment energies are measured (all of the parameters are not determined in each work).

The purpose of the present work is to extend the study of the reactivity of the neutral homonuclear dimer to heteronuclear dimer. We report for the first time the reaction of the PdTi heterodimer with CO in solid argon and the formation of  $\text{PdTi}(\text{CO})_n$  ( $n = 1–3$ ) and  $\text{Pd}_x\text{Ti}_y(\text{CO})_z$  neutral molecules. Each metal is vaporized separately, and the PdTi formation occurs in the matrix. We investigated these carbonyl complexes using infrared spectroscopy combined with density functional calculations to obtain the geometrical and electronic properties. The system Pd + Ti has been chosen for the fact that the reactivity of the Ti + CO<sup>7,8,16,24</sup> and Pd + CO<sup>9,10,23</sup> systems has been examined in the Ar or Ne matrix, giving a first approach to the spectral analysis.

**Experimental and Computational Details.** The experimental setup for matrix isolation FTIR spectroscopy investigation has been described in detail previously.<sup>35</sup> Briefly, the samples were prepared by co-condensing Ti and Pd vapors and CO–Ar mixtures (0.1–4% CO in Ar) onto one of six flat, highly polished, Rh-plated copper mirrors maintained at 12 or 20 K using a closed cycle cryogenerator (model PT405, Cryomech, Syracuse, NY, USA) situated in a stainless-steel cell evacuated at a pressure less than  $5 \times 10^{-7}$  mbar. A tungsten or tantalum filament, mounted in a furnace assembly and wetted with palladium (Alpha Inorganics, 99.9%), was heated from 1200 to 1400 °C to generate Pd vapor, and a Ti–Mo filament (Goodfellow, 85% Ti) was heated at about 1500 °C to generate Ti vapor. For the first time, the two metals are evaporated separately, and each filament is mounted on two electrodes in the furnace. The metals deposition rate was carefully monitored with the aid of a quartz microbalance and was typically of the order of  $1–10 \mu\text{g min}^{-1}$ . High-purity argon (Prodir; 99.995%), carbon monoxide (Matheson; 99.5%),  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  (CEA, Saclay, France, 99%  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  including 9%  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ), and  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  (MSD; 98%  $^{18}\text{O}$ ) were used to prepare the CO–Ar mixtures after removing condensable impurities with a liquid- $\text{N}_2$  trap.

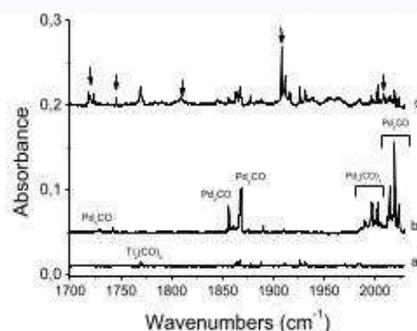
In general, after deposition times varying between 15 and 90 min, infrared spectra of the sample were recorded at  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  resolution in the transmission–reflection mode between 4000 and  $70 \text{ cm}^{-1}$  using a Bruker 120 FTIR spectrometer and suitable combinations of  $\text{CaF}_2/\text{Si}$ ,  $\text{KBr}/\text{Ge}$ ,  $\text{Si}/\text{Mylar}$  ( $6 \mu\text{m}$ ) beamsplitters with either liquid  $\text{N}_2$ -cooled InSb or narrow-band HgCdTe photodiodes or a liquid He-cooled Si–B bolometer fitted with cooled band-pass filters. Bare mirror backgrounds were used as references for processing the sample spectra. Also, absorption spectra in the mid- and far-infrared were collected on the same samples through either CsI or polyethylene windows mounted on a rotatable flange separating the interferometer vacuum ( $10^{-3}$  mbar) from the cryostatic cell ( $10^{-7}$  mbar). The spectra were subsequently

subjected to baseline correction to compensate for infrared light scattering and interference patterns. The sample was next either annealed to increase the abundance of aggregates (if necessary) or irradiated at various wavelengths using broad or narrow band-pass filters with a 200 W Hg–Xe high-pressure arc lamp. The most significant results only will be described below.

Molecular geometries were optimized using the DFT B3LYP method with a correlation consistent basis set of triple-zeta quality (cc-pVTZ) for C, O, and Ti atoms and the cc-pVTZ-PP basis set with extended relativistic pseudo-potentials for Pd obtained from the Basis Set Exchange (BSE) software and the EMSL Basis Set Library.<sup>36,37</sup> All calculations have been performed with the Gaussian 09 quantum chemical package.<sup>38</sup> Vibrational frequency analysis has been done within the harmonic approximation. The nature of chemical bonds between metal–metal and metal–ligand has been investigated using the QTAIM topological approach<sup>39</sup> with the AIMALL software.<sup>40</sup>

## EXPERIMENTAL RESULTS

Palladium and titanium vapors were condensed with relatively dilute mixtures of CO in argon (0.1%) at 20 K or at 12 K but at higher CO concentration (between 0.5 and 2%). In the Figure 1, the first spectrum presents the result for the Ti + CO



**Figure 1.** Infrared spectra of titanium, palladium, and palladium–titanium CO reactions after deposition at 12 K. (a) Ti/CO/Ar = 0.4/5/1000, (b) Pd/CO/Ar = 0.4/5/1000, and (c) Pd/Ti/CO/Ar = 0.3/0.5/2/1000.

reaction (Figure 1a). We observe a band at  $1769.1 \text{ cm}^{-1}$  assigned to  $\text{Ti}_2(\text{CO})_2$  and some bands assigned to  $\text{Ti}_x(\text{CO})_y$  species.<sup>7</sup> For the Pd + CO reaction (Figure 1b), we observe several bands, two at  $1856.5$  and  $1867.9 \text{ cm}^{-1}$  assigned to  $\text{Pd}_2\text{CO}$  (br) and a band at  $1729.4 \text{ cm}^{-1}$  assigned to  $\text{Pd}_3\text{CO}$ .<sup>23</sup> For Pd and Ti vaporized together with CO (Figure 1c), and by comparison with Figure 1a,b, we detect five new absorptions at  $2009.3$ ,  $1908.4$ ,  $1808.9$ ,  $1790.7$ ,  $1745.3$ , and a broad one at  $1718.9 \text{ cm}^{-1}$  (Table 1). The new absorptions shown in Figure 1c are indicated by arrows.

A series of experiments were performed at 12 K using different CO concentrations (ranging from 0.5 to 2%) with a constant concentration of metal. At low CO concentration (0.5%), we observed three absorptions in the CO stretching region (Figure 2a). When we increase the concentration to 1% (Figure 2b), the bands observed in Figure 1c appear. Between these two spectra, the intensity of the bands at  $1908.4$  and  $1856.9 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Pd}_2\text{CO}$ ) increase by factor 2. With a CO concentration of 2% (Figure 2c), we observed that the

Table 1. Experimental Vibrational Frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) and Isotopic Shifts for the Observed Molecules

molecules	assignment	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$\Delta\nu^a$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^b$	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	$\Delta\nu$
PdTiCO Ti-co	$\nu_{\text{CO}}$	2009.3	1963.9	45.4		1963.1	46.2
PdTiCO Pd-co	$\nu_{\text{CO}}$	1908.4	1866.0	42.4		1863.8	44.5
PdTi(CO) <sub>3</sub>	$2\nu_{\text{CO}} \text{ asym}$	3607.2	3528.1	79.1	3541.6	3519.4	87.8
	$\nu_{\text{CO}} \text{ asym}$	1808.9	1769.1	39.8	1790.0, 1778.2	1765.9	43.0
Pd <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> (CO) <sub>2</sub>	$\nu_{\text{CO}}$	1790.7	1750.7	40.0		1748.8	41.9
PdTi(CO) <sub>2</sub>	$\nu_{\text{CO}} \text{ asym}$	1745.3	1706.6	38.7	1719.9	1704.9	40.4
Pd <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> (CO) <sub>z</sub>	$\nu_{\text{CO}} \text{ asym}$	1718.9	1680.2	38.6	1689.8	1679.5	39.4

<sup>a</sup> $\Delta\nu$  is the difference between the  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  frequency and the  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  or  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  frequency. <sup>b</sup>Only the new bands obtained with the  $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  mixture are reported.

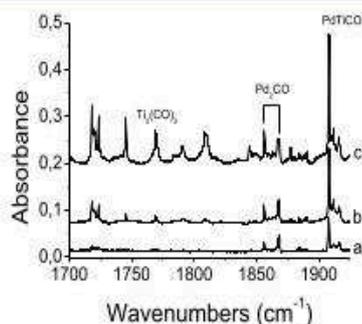


Figure 2. Infrared spectra of palladium-titanium carbonyls after deposition at 12 K: a CO concentration effect with a Pd/Ti/Ar concentration of 0.1/0.6/1000. (a) 0.5%, (b) 1%, and (c) 2% CO/Ar mixture.

intensity of the band at  $1908.4 \text{ cm}^{-1}$  increases by factor 2, but the bands at  $1745.3$  and  $1790.7 \text{ cm}^{-1}$  increase by factor 4, the band at  $1808.9 \text{ cm}^{-1}$  increases by factor 8, and the other two at  $1769.1$  ( $\text{Ti}_2(\text{CO})_2$ ) and  $1718.9 \text{ cm}^{-1}$  increase by factor 3. This suggests that the molecules which have signatures at  $1808.9$ ,  $1790.7$ ,  $1745.3$ , and  $1718.9 \text{ cm}^{-1}$  have a stoichiometry in CO greater than the species observed at  $1908.4 \text{ cm}^{-1}$ . Accompanying these absorptions in the C–O stretching region, a much weaker absorption at  $3607.2 \text{ cm}^{-1}$  can be correlated to the strong band at  $1808.9 \text{ cm}^{-1}$ , the  $\text{PdTi}(\text{CO})_3$  molecule.

A series of experiments were performed with a constant concentration of CO of 2% but with different metal concentrations. When the palladium flow rate is increasing by a factor of 2, with the same Ti rate, we observed that the intensities of the bands at  $1908.4$ ,  $1808.9$ , and  $1745.3 \text{ cm}^{-1}$  are multiplied by 2 (Figure 3a,b). On the other hand, by

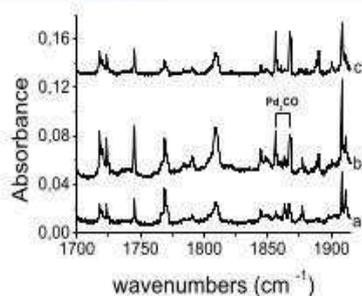


Figure 3. Infrared spectra of palladium-titanium carbonyls after deposition at 12 K: a metal concentration study with a 2% CO/Ar mixture. Pd/Ti/Ar concentration of (a) 0.2/0.3/1000, (b) 0.4/0.3/1000, and (c) 0.4/0.15/1000.

decreasing the titanium flow rate by a factor of 2, with the same Pd rate, we observed that the intensities of the bands at  $1908.4$ ,  $1808.9$  and  $1745.3 \text{ cm}^{-1}$  are divided by 2 (Figure 3b,c). This suggests that these bands belong to molecules that contain one Ti atom and one Pd atom. For the bands at  $1790.7$  and  $1718.9 \text{ cm}^{-1}$ , we can find other conditions (CO concentration, temperature) for which the intensity variation of these bands does not have a linear dependence with respect to the titanium or the palladium concentration. These species probably involve more than one Ti or Pd atom, but no definitive identification is possible. For this reason, these bands appear in the Table 1 with the assignment  $\text{Pd}_x\text{Ti}_y$  for the metals.

Isotopic substitutions were carried out using  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ , and a  $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  mixture. The results are presented in Figure 4 and Table 1. The band at  $1908.4 \text{ cm}^{-1}$  shifts to  $1866.3$  and  $1863.9 \text{ cm}^{-1}$  when  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  is replaced by  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  and  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ , respectively. With a  $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  mixture (Figure 4A), no further bands appeared which means that this molecule contains a single CO. The band at  $1808.9 \text{ cm}^{-1}$  shifts to  $1769.1$  and  $1765.9 \text{ cm}^{-1}$  when  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  is

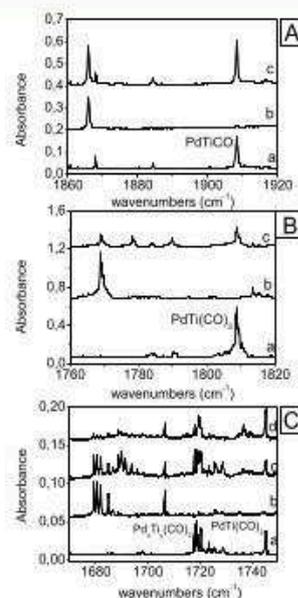
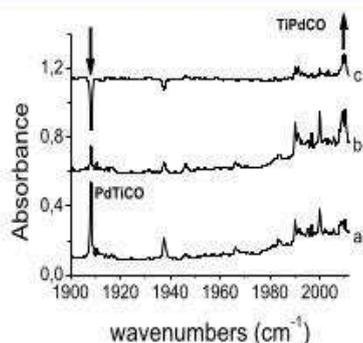


Figure 4. Infrared spectra for PdTiCO (A), PdTi(CO)<sub>3</sub> (B), Pd<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(CO)<sub>2</sub> (C) with a Pd/Ti/Ar concentration of 0.1/0.6/1000 at 20 K. (a)  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ , (b)  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ , and (c)  $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ . In (C), (c) corresponds to a spectrum with CO/Ar = 0.2% and (d) with CO/Ar = 0.5%.

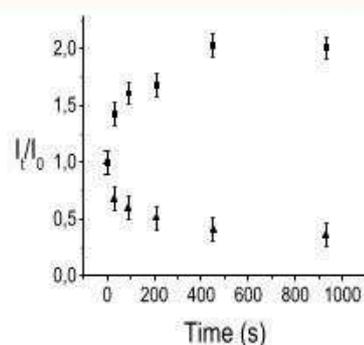
replaced by  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  and  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ , respectively, and with a  $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  mixture, two further bands appear at  $1790.0$  and  $1778.2\text{ cm}^{-1}$  (Figure 4B). These two supplementary bands assigned the presence of three carbonyl groups in this molecule. These observations will be discussed in more detail in the section devoted to the vibrational analysis. The bands at  $1790.7\text{ cm}^{-1}$  shift to  $1750.7$  and  $1748.8\text{ cm}^{-1}$  when  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  is replaced by  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  and  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ , respectively. With the  $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  mixture, the corresponding spectral region is congested, essentially by  $\text{PdTi}(\text{CO})_3$ , and no absorption can be detected. It is not possible to conclude about the number of carbonyls in this molecule. On the other hand, the bands at  $1745.3$  and  $1718.9\text{ cm}^{-1}$  shift to  $1706.6$  and  $1680.2\text{ cm}^{-1}$  when  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  is replaced by  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  and shift to  $1704.9$  and  $1679.5\text{ cm}^{-1}$  when  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  is replaced by  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ . With a  $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  mixture two further bands appeared at  $1719.9$  and  $1689.8\text{ cm}^{-1}$  (Figure 4C), which is appropriate for the presence of two carbonyl groups in these molecules.

Irradiations at different wavelengths in the visible and near-UV regions were carried out. Only one in the range  $450\text{--}600\text{ nm}$  giving rise significant effects will be described below. The Pd and Ti concentration remains high and that of CO in Ar is  $2/1000$ . As photoconversion processes are noticeably dependent on the initial state, the results reported below describe irradiation performed just after deposition. Figure 5 shows an



**Figure 5.** Infrared spectra in the  $1900\text{--}2012\text{ cm}^{-1}$  region for a Pd/Ti/CO/Ar =  $0.3/0.3/2/1000$  sample deposited at  $20\text{ K}$  for  $90\text{ min}$ . Displayed spectra are recorded at  $12\text{ K}$  (a) before irradiation, (b) after  $15\text{ min}$  irradiation in the visible region ( $\lambda = [450\text{--}600]\text{ nm}$ ), and (c) difference between spectrum (a,b).

example of a conversion for a long time of the band at  $2009.3\text{ cm}^{-1}$ , relatively weak before irradiation, which increases significantly, and the band at  $1908.4\text{ cm}^{-1}$  that decreases after irradiation. Figure 6 displays the time development of the  $\nu_{\text{CO}}$  band intensities normalized to their values before irradiation for the two PdTiCO Pd-eo and PdTiCO Ti-eo species. After  $15\text{ min}$  of irradiation, the band at  $1908.4\text{ cm}^{-1}$  decreases by  $63\%$  from its initial value and the one at  $2009.3\text{ cm}^{-1}$  increases by a factor of 2. Defining the conversion advancement as  $a_t = (I_t - I_0)/(I_\infty - I_0)$ , where  $I$  means the intensity of the CO stretching band and  $0, t,$  and  $\infty$  refer to the initial, intermediate, and final times, we deduce from Figure 6 that  $a_t$  has the same value for the two bands for whatever  $t$ . As a corollary, the characteristic time of conversion  $t_{1/2}$ , defined as the time required for converting half of the quantity converted at infinite time (here reduced to  $15\text{ min}$ ), is found to be equal to  $3.5\text{ min}$  for the two species.



**Figure 6.** Time development of the areas of the bands of PdTiCO Pd-eo (▲) at  $1908.4\text{ cm}^{-1}$  and of PdTiCO Ti-eo (■) at  $2009.3\text{ cm}^{-1}$  versus the irradiation duration at  $\lambda = [450\text{--}600]\text{ nm}$ .

## THEORETICAL CALCULATIONS

**Structural and Energetic Analyses.** Quantum chemical calculations have been performed to determine the molecular structures and to support the vibrational frequency analysis of the studied metal carbonyl clusters. Overall, we calculated three structures for the PdTi(CO) monocarbonyl, six structures for the PdTi(CO)<sub>2</sub> dicarbonyl and one structure for the PdTi(CO)<sub>3</sub> tricarbonyl compounds. All of the cartesian-optimized coordinates are reported in the Supporting Information.

Three bonding modes for PdTi(CO) have been investigated: bent Pd-end-on (Pd-eo), bent Ti-end-on (Ti-eo), and  $\mu$ -bridge ( $\mu$ -br). These three structures are connected to each other by two transition states (Figure 7). Three minima are labeled as to S1 (bent Ti-end-on), S2 ( $\mu$ -bridge), and S3 (Pd-end-on). The binding energies reported on Figure 7 are calculated with respect to free CO ( $^1\Sigma, r_{\text{CO}} = 1.126\text{ \AA}$ ) and the PdTi ( $^3\Sigma, r_{\text{PdTi}} = 2.197\text{ \AA}$ ) molecules including the zero-point energy. On the ground of the energetic results, two bent end-on structures (S1 and S3) are isoenergetic ( $D_0 = -24.7\text{ kcal/mol}$ ), but the  $\mu$ -bridge structure (S2) is slightly less stable than two bent structures by about of  $5\text{ kcal/mol}$ . We should note that the three structures of PdTi(CO) optimized at the singlet state were found significantly above the triplet states (see the Supporting Information). Two transition states (TS12 and TS23) were found which connect S1 to S2 and S2 to S3, respectively. We note that the S2 conversion to the S1 structure occurs by overcoming a small energetic barrier (less than  $1\text{ kcal/mol}$ ), while the barrier height between S2 and S3 is calculated to be large enough ( $\approx 12\text{ kcal/mol}$ ) to prevent any thermal conversion at low temperature. Consequently, the triplet S1 and S3 structures corresponding to the global minima are actually candidates to be experimentally observed in cold rare gas matrix.

For the PdTi-polycarbonyl compounds, we optimized six structures for PdTi(CO)<sub>2</sub> and one structure belonging to the  $C_{3v}$  group for PdTi(CO)<sub>3</sub>. The singlet structure in the latter case is calculated to be above the triplet one by  $3.8\text{ kcal/mol}$ . The PdTi(CO)<sub>2</sub> and PdTi(CO)<sub>3</sub> compounds are predicted to have spin triplet ground states with  $C_{2v}$  and  $C_{3v}$  symmetry, respectively (Figure 8). All of the optimized structures are reported in the Supporting Information. Binding energy corrected for the zero-point energy has been calculated to be  $-21.2$  and  $-32.0\text{ kcal/mol}$  for PdTi(CO)<sub>2</sub> and PdTi(CO)<sub>3</sub> with respect to  $E(\text{PdTiCO Ti-eo}) + E(\text{CO})$  and  $E(\text{PdTi(CO)}_2) + E(\text{CO})$ . The energy gain relative to the addition of a

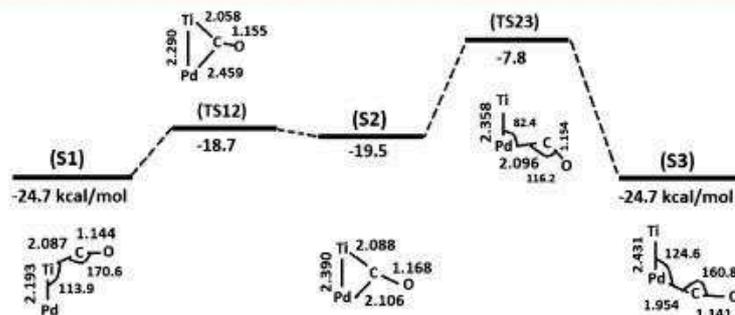


Figure 7. Stationary points on the triplet spin state surface obtained for the PdTi-monocarbonyl compounds. Distances are in Å and angles in degrees.

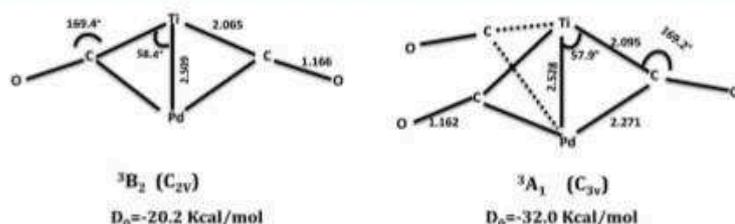


Figure 8. Optimized geometrical parameters (distance in Å and angle in degrees) and ZPE corrected binding energy (in kcal/mol) for the ground state of the PdTi(CO)<sub>2</sub> and PdTi(CO)<sub>3</sub> compounds.

third carbonyl is most important than that for the first and second one. However, it must be remembered that this energy shift reflects the global geometrical variation in the structure of the studied compounds. For instance, the C–O bond length (just like to Ti–C distance) increases as PdTiCO Pd-eo < PdTiCO Ti-eo < PdTi(CO)<sub>3</sub> < PdTi(CO)<sub>2</sub>, while the Ti–Pd distance varies as PdTiCO Ti-eo < PdTiCO Pd-eo < PdTi(CO)<sub>2</sub> < PdTi(CO)<sub>3</sub>.

**Nature of Chemical Bonding.** According to the QTAIM, the positive values of the Laplacian at the bond critical point (BCP) are associated with closed-shell interactions, whereas,  $\nabla^2\rho < 0$ , indicates shared interactions (covalent bonds). In addition, the sign and magnitude of the total electronic energy density at the BCP,  $H(r)$ , is usually used as another criterion to evaluate the importance of sharing of electrons (when  $H(r) < 0$ ). In Table 2, the topological descriptors of bonding in the compounds studied in this work are gathered. One can easily note the existence of a bond path for C–O, Pd–C, Ti–C, and Ti–Pd pairs of atoms. The Laplacian of the electron density is always positive, indicating a closed-shell interaction between these bonded atoms with a partially covalent character ( $H(r) < 0$ ).

The electron density at the C–O BCP ranges from 0.454  $e/a_0^3$  in the PdTi(CO)<sub>2</sub> to 0.505  $e/a_0^3$  in free CO. The negative value of the energy density at the C–O BCP ( $\approx -0.88$ ) evidences the polar covalent character of the C–O chemical bonding. The electron density being a local property, its change from one compound to another could be used actually as a measure of the variation of a local spectroscopic property such as force constant for example. Consequently, we expect that the C–O vibrational frequency varies in the same ordering as the electron density at the C–O BCP: free CO > PdTiCO Pd-eo > PdTiCO Ti-eo > PdTi(CO)<sub>3</sub> > PdTi(CO)<sub>2</sub>. That means that the greatest red shift of the C–O vibrational frequency is expected to be observed for the PdTi(CO)<sub>2</sub> compound. Furthermore, the variation of the electron density

Table 2. Some Local Topological Properties on the Bonded Atoms in the Studied Compounds<sup>a</sup>

compounds	BCP( $r_c$ )	$\rho(r_c)$ , $\nabla^2\rho(r_c)$ , $H(r_c)$
CO	C–O	0.505, 0.459, –0.941
TiPd	Pd–Ti	0.103, 0.330, –0.035
PdTi(CO) bent Pd-end-on	C–O	0.487, 0.350, –0.899
	Pd–C	0.135, 0.398, –0.057
PdTi(CO) bent Ti-end-on	Pd–Ti	0.062, 0.176, –0.015
	C–O	0.482, 0.344, –0.886
PdTi(CO) <sub>2</sub> double $\mu$ -bridge	Ti–C	0.081, 0.321, –0.015
	Pd–Ti	0.107, 0.334, –0.038
	C–O	0.454, 0.108, –0.821
PdTi(CO) <sub>3</sub> triple $\mu$ -bridge	Pd–C	0.106, 0.179, –0.037
	Ti–C	0.081, 0.189, –0.020
	Pd–Ti	0.043, 0.109, –0.007
	C–O	0.463, 0.140, –0.842
	Pd–C	0.076, 0.137, –0.019
	Ti–C	0.079, 0.289, –0.015
	Pd–Ti	0.056, 0.122, –0.013

<sup>a</sup>All parameters are given in atomic units.

at the C–O BCP well correlates with the variation of the C–O bond length with a correlation coefficient close to one ( $R^2 \approx 0.998$ ).

A multivariate simultaneous analysis of the variation of two parameters—namely, distance and electron density at BCP—for each chemical bonds evolved in compounds allows us not only to understand the variation of the force constant but also to highlight the distribution of vibrational energy within various bonds. To illustrate such an analysis, we compare the two monocarbonyl species, PdTiCO Pd-eo and PdTiCO Ti-eo. In going from Pd-eo to Ti-eo, we note that the Pd–Ti distance decreases while the C–O bond length increases slightly. This is consistent with the change in the electron density on the Pd–Ti and C–O BCPs. It is therefore expected

**Table 3.** Comparison of the Experimental Frequencies with the Theoretical Harmonic Vibrational Data (in  $\text{cm}^{-1}$ ) of the Observed Molecules with the Isotopic Shifts

molecules	assignment		$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$\Delta\nu$	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	$\Delta\nu$
PdTiCO Pd-eo	$\nu_{\text{CO}}$	Exp	2009.3	1963.9	45.4	1963.1	46.2
		DFT	2083	2035	48	2033	50
PdTiCO Ti-eo	$\nu_{\text{CO}}$	Exp	1908.4	1866.0	42.4	1863.8	44.5
		DFT	2027	1982	45	1978	49
PdTi(CO) <sub>3</sub>	$\nu_{\text{CO}}$ asym	Exp	1808.9	1769.1	39.8	1765.9	43.0
		DFT	1907	1864	43	1861	46
PdTi(CO) <sub>2</sub>	$\nu_{\text{CO}}$ asym	Exp	1745.3	1706.6	38.7	1704.9	40.4
		DFT	1885	1843	42	1840	45

that the Pd–Ti vibrational frequency is higher in PdTiCO Ti-eo than in PdTiCO Pd-eo. In a similar way, the C–O vibrational frequency is found to be greater in PdTiCO Pd-eo than in PdTiCO Ti-eo (see Figure S1). These opposite trends—for both interatomic distances and vibrational frequencies—make these two species remain substantially isoenergetic.

One can easily note that the presence of a BCP between two metal centers in all of the studied compounds, even though its electron density slightly decreases when adding a carbonyl ligand. The bonding between the C atom and metal center decreases in going from monoligand to triligand compounds, leading to a quasi-identical electron density at Pd–C and Ti–C BCPs in the triple  $\mu$ -bridge PdTi(CO)<sub>3</sub> species ( $\approx -0.076 \text{ e}/a_0^3$ ).

All of the observed structures have a triplet spin state. The QTAIM analysis indicates that both alpha electrons are almost localized on the Ti atom. The addition of three carbonyls to the heterodimer could not pair two single electrons to give a singlet ground state. In contrast, the interaction between one carbonyl ligand with the palladium dimer (triplet ground state) leads to a  $\mu$ -bridged compound at the singlet state. The localization of one alpha electron per Pd atom makes the spin pairing in the Pd<sub>2</sub>(CO) easy to achieve.<sup>23</sup>

**Vibrational Analysis and Comparison with Calculations.** All of the experimentally observed vibrational frequencies for various isotopic substitutions as well as the corresponding DFT-calculated harmonic wavenumbers are reported in Table 3. However, a complete listing of all of the calculated frequencies for all of the studied compounds is provided in the Supporting Information.

In our experiments, no band has been detected in the far-infrared region. It is in line with our theoretical data that infrared intensities are very small in the far-infrared region (see the Supporting Information). Accounting for the detectivity of the argon matrix setup, only modes with intensities larger than 35 km/mol are likely to be observed. Over all of the calculated frequencies for PdTiCO (Pd-eo), PdTiCO (Ti-eo), PdTi(CO)<sub>2</sub>, and PdTi(CO)<sub>3</sub>, only two vibrational frequencies have been calculated to have an IR intensity greater than 35 km/mol: a band located at 270  $\text{cm}^{-1}$  band (in-plane Pd–C–O bending) for PdTiCO (Pd-eo) and another one at 378  $\text{cm}^{-1}$  (in-phase out-of-plane Pd–C–O bending) for PdTi(CO)<sub>2</sub>, for which the IR intensities are 47 and 49 km/mol, respectively. This spectral region (200–400  $\text{cm}^{-1}$ ) is congested by strong absorptions at 310 and 263  $\text{cm}^{-1}$  which belonged to Pd(CO)<sub>4</sub> and Pd(CO)<sub>2</sub>,<sup>10</sup> respectively.

As discussed above, four main observed bands, located at 2009.3, 1908.4, 1745.3, and 1808.9  $\text{cm}^{-1}$ , have been assigned to PdTiCO Pd-eo, PdTiCO Ti-eo, PdTi(CO)<sub>2</sub>, and PdTi-

(CO)<sub>3</sub>, respectively, on the basis of concentration effects, isotopic substitution, and DFT theoretical predictions. Compared to the free CO complex, the calculated red shifts are 128, 184, 326, and 400  $\text{cm}^{-1}$  for the PdTiCO Pd-eo, PdTiCO Ti-eo, PdTi(CO)<sub>3</sub>, and PdTi(CO)<sub>2</sub> molecules, respectively, which are close to the experimental ones, 129, 230, 329, and 393  $\text{cm}^{-1}$ . Furthermore, the calculated frequency shifts due to the  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  and  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  isotopic substitutions agree well with the experimental values and give strong support for the assignment of these bands.

For the PdTi(CO)<sub>3</sub> molecule, we also observe a weak band at 3607.2  $\text{cm}^{-1}$ . The assignment of this band to an overtone can be derived from the position and isotopic shift of the observed fundamental. The 3607.2  $\text{cm}^{-1}$  band has a  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  frequency shift of 79.1  $\text{cm}^{-1}$ , almost twice (39.8  $\text{cm}^{-1}$ ) the one obtained for the frequency at 1808.9  $\text{cm}^{-1}$ . We can thus deduce the anharmonicity of the C–O stretching vibrational frequency (5.4  $\text{cm}^{-1}$ ) which is similar to the typical value for an asymmetric stretching overtone of a transition-metal tricarbonyl.<sup>41</sup> For these reasons, we attributed the 3607.2  $\text{cm}^{-1}$  band to the asym  $2\nu_{\text{CO}}$  of PdTi(CO)<sub>3</sub>.

As shown in the experimental results, the PdTi heterodimer reacts spontaneously with CO to form two PdTi-carbonyl compounds: PdTiCO and TiPdCO. Visible irradiation in the 450–600 nm range provides sufficient energy for the PdTiCO Ti-eo molecule to overcome the reaction barrier to give the PdTiCO Pd-eo molecule (Figure 7). The confirmation of this interconversion is obtained through the kinetic study. Our DFT calculations show that the energy barrier between PdTiCO and TiPdCO is 17 kcal/mol, and the relative energy values of these two molecules are the same (–24.7 kcal/mol), and the intensities of the CO stretching vibration are close (1254 and 1100 km/mol for PdTiCO Ti-eo and PdTiCO Pd-eo, respectively, the Supporting Information). With the same relative energy, the PdTiCO Ti-eo and PdTiCO Pd-eo molecules must be formed in the same amounts in the sample, but the experimental result is different from the calculated one because the experimental CO intensity for PdTiCO Ti-eo is 2.5 times higher than that for PdTiCO Pd-eo, and the calculated ratio is 1.14 (1254/1100). This experimental observation can be explained by the absence of the bridged structure (PdTiCO  $\mu$ -bridge) in our experiment. Indeed, the energy barrier between the transition state (TS12) and PdTiCO  $\mu$ -bridge structure is nearly negligible (1 kcal/mol); it seems that this barrier is not high enough to allow this structure to be stabilized in the Ar matrix, which turns into PdTiCO Ti-eo (Figure 7). We can assume that in the entrance of reaction, the PdTiCO Ti-eo, PdTiCO Pd-eo, and PdTiCO  $\mu$ -bridge molecules are formed in a same amount, and because all of the PdTiCO  $\mu$ -bridge molecules turn into PdTiCO Ti-eo

molecules, the theoretical intensity ratio between PdTiCO Ti-eo and PdTiCO Pd-eo should be  $2 \times 1.14 = 2.3$ , in agreement with the experimental one.

Using laser ablation technique for producing Ti atoms, Andrews et al. observed TiCO molecule in excess argon,<sup>7</sup> but by thermal evaporation technique, TiCO is not observed,<sup>24</sup> and our results on the Ti + CO reaction are in agreement with this late observation. In this case, it is impossible to form S1 from the reaction TiCO + Pd. PdTiCO Ti-eo, PdTiCO  $\mu$ -bridge, and PdTiCO Pd-eo can be formed only from diatomic Pd–Ti with CO molecule in the excess argon matrix. In fact, with a sample at low CO/Ar concentration, 1/1000, we observe the formation of a small amount of PdTiCO Ti-eo and PdTiCO Pd-eo at 12 K. Annealing the sample at 20, 26, and 30 K after deposition allows the Ti and Pd atoms to diffuse in the matrix. After each annealing, we observed the growth of the CO bands for the two isomers. This observation means that PdTi reacts with CO in the ground state.

Because Pd<sub>2</sub>CO end-on and PdTiCO Pd-eo have a similar structure, we can compare these two molecules. Indeed, the Pd–C–O and M–Pd–C (M = Ti or Pd) angles, C–O length, and CO frequency are similar for both molecules: 169° versus 161°, 116° versus 125°, 1.15 versus 1.14 Å, 2015 versus 2009 cm<sup>-1</sup>, for Pd<sub>2</sub>CO versus PdTiCO Pd-eo, respectively. However, the Pd–C bond length makes the distinction between these two molecules: it changes from 1.87 Å in Pd<sub>2</sub>CO to 1.95 Å in PdTiCO Pd-eo. This lengthening implies a weakening of the Pd–C bond.

## CONCLUSION

The study of the Pd + Ti + CO reaction was performed by coupling matrix isolation FTIR spectroscopy and DFT calculations. New infrared absorption data have been observed for PdTi(CO)<sub>n</sub> (n = 1–3) molecules. The intense bands of the CO stretching appear in the 2010–1700 cm<sup>-1</sup> range, and another absorption is observed around 3600 cm<sup>-1</sup> for PdTi(CO)<sub>3</sub>. Our technique of sublimation of Ti and Pd atoms from two filaments heated separately allowed the formation of molecules from the ground-state reagents. The experimental data obtained in argon, with the help of isotopic effects, are fully supported by theoretical calculations. The most relevant structural and energetic data for the lowest lying structures have been calculated for the PdTi(CO)<sub>n</sub> (n = 1–3), studied molecules. Selective irradiation in the 450–600 nm range leads to conversion between two isomers distinguished by the stretching frequency of the diatomic CO: PdTiCO Ti-eo ( $\nu_{\text{CO}} = 1908.4 \text{ cm}^{-1}$ ) and PdTiCO Pd-eo ( $\nu_{\text{CO}} = 2009.3 \text{ cm}^{-1}$ ). Finally, unlike the singlet bridged Pd<sub>2</sub>CO, the Ti atom carrying two single  $\alpha$ -electrons is bonded to the Pd atom via a BCP within the PdTi(CO)<sub>1–3</sub> molecules.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpca.9b03696.

Correlation between electron density at BCPs (in a.u.) and CO and PdTi frequencies (in cm<sup>-1</sup>) from the calculated molecules and cartesian coordinates and the harmonic B3LYP frequencies (cm<sup>-1</sup>) and intensities (km/mol) for the PdTi(CO)<sub>n</sub> (n = 1–3) molecules are reported for all of the studied structures (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

\*E-mail: esmail.alikhani@sorbonne-universite.fr. Phone: 33144273072 (E.A.).

\*E-mail: benoit.tremblay@sorbonne-universite.fr. Phone: 33144 27 38 35 (B.T.).

### ORCID

B. Tremblay: 0000-0001-6149-5164

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## REFERENCES

- (1) Yao, Y.; Goodman, D. W. In situ IR spectroscopic studies of Ni surface segregation induced by CO adsorption on Cu-Ni/SiO<sub>2</sub> bimetallic catalysts. *Chem. Phys. Phys. Chem.* **2014**, *16*, 3823–3829.
- (2) Rodriguez, J. A.; Goodman, D. W. The nature of the metal-metal bond in bimetallic surfaces. *Science* **1992**, *257*, 897–903.
- (3) Gao, F.; Goodman, D. W. Pd–Au bimetallic catalysts: understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 8009–8020.
- (4) Wei, Z.; Sun, J.; Li, Y.; Datye, A. K.; Wang, Y. Bimetallic catalysts for hydrogen generation. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7994–8008.
- (5) Zhou, M.; Andrews, L.; Bauschlicher, C. W. Spectroscopic and Theoretical Investigations of Vibrational Frequencies in Binary Unsaturated Transition-Metal Carbonyl Cations, Neutrals, and Anions. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1931–1962.
- (6) Himmel, H.-J.; Downs, A. J.; Greene, T. M. Reactions of Ground State and Electronically Excited Atoms of Main Group Elements: a Matrix Perspective. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4191–4242.
- (7) Chertihin, G. V.; Andrews, L. Infrared Spectra of the Reaction Products of Laser-Abated Titanium Atoms and Oxides with Carbon Monoxide in Solid Argon. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1595–1602.
- (8) Zhou, M.; Andrews, L. Infrared Spectra and Density Functional Calculations of Small Vanadium and Titanium Carbonyl Molecules and Anions in Solid Neon. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5259–5268.
- (9) Liang, B.; Zhou, M.; Andrews, L. Reactions of Laser-Abated Ni, Pd, and Pt Atoms with Carbon Monoxide: Matrix Infrared Spectra and Density Functional Calculations on M(CO)<sub>n</sub> (n = 1–4), M(CO)<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 1–3), and M(CO)<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 1–2), (M = Ni, Pd, Pt). *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3905–3914.
- (10) Tremblay, B.; Manceron, L. The vibrational spectrum of PdCO isolated in solid argon. *Chem. Phys.* **1999**, *250*, 187–197.
- (11) Andrews, L.; Moskovits, M. *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*; North Holland: Amsterdam, 1986.
- (12) Clemmer, D. E.; Honma, K.; Koyano, I. Kinetics of excited-state titanium(a<sup>3</sup>F) depletion by nitric oxide, oxygen, nitrous oxide, and nitrogen. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11480–11488.
- (13) Matsuda, Y.; Shin, D. N.; Bernstein, E. R. On the copper oxide neutral cluster distribution in the gas phase: Detection through 355 nm and 193 nm multiphoton and 118 nm single photon ionization. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 4165–4171.
- (14) Tremblay, B.; Manceron, L.; Gutsev, G. L.; Andrews, L.; Partridge, H. Experimental and theoretical infrared spectra of Co<sub>2</sub>CO. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 8479–8485.
- (15) Tremblay, B.; Gutsev, G.; Manceron, L.; Andrews, L. Vibrational Spectrum and Structure of the Fe<sub>2</sub>CO Molecule. An Infrared Matrix Isolation and Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10525–10531.
- (16) Xu, Q.; Jiang, L.; Tsumori, N. cyclo-Ti<sub>3</sub>[η<sup>2</sup>(μ<sub>2</sub>-C,O)]<sub>2</sub>: A Side-on-Bonded Polycarbonyl Titanium Cluster with Potentially Antiaromatic Character. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4338–4342.
- (17) Jiang, L.; Xu, Q. Observation of Anomalous C–O Bond Weakening on Discandium and Activation Process to CO Dissociation. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 42–43.
- (18) Xu, Q.; Jiang, L.; Zou, R.-Q. Infrared-Spectroscopic and Density-Functional-Theory Investigations of the LaCO, La<sub>2</sub>[η<sup>2</sup>(μ<sub>2</sub>-

- C,O)], and  $c\text{-La}_2(\mu\text{-C})(\mu\text{-O})$  Molecules in Solid Argon. *Chem.—Eur. J.* **2006**, *12*, 3226–3232.
- (19) Jiang, L.; Xu, Q. Infrared Spectroscopic and Density Functional Theory Studies on the CO Dissociation by Scandium and Yttrium Dimers. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5636–5641.
- (20) Jiang, L.; Xu, Q. Infrared Spectra of the  $(\text{AgCO})_2$  and  $\text{Ag}_n\text{CO}$  ( $n = 2\text{--}4$ ) Molecules in Rare-Gas Matrices. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11488–11493.
- (21) Jiang, L.; Xu, Q. Reactions of Gold Atoms and Small Clusters with CO: Infrared Spectroscopic and Theoretical Characterization of  $\text{Au}_n\text{CO}$  ( $n = 1\text{--}5$ ) and  $\text{Au}_n(\text{CO})_2$  ( $n = 1, 2$ ) in Solid Argon. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1026–1032.
- (22) Souvi, S. M.; Tremblay, B.; Perchard, J. P.; Alikhani, M. E.  $\text{Pd}_2\text{N}_2$ , a proteiform molecule: Matrix isolation spectroscopy and density functional theory calculations. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 074304.
- (23) Alikhani, M. E.; Souvi, S. M.; Ibrahim, M.; Tremblay, B. Spectra and structures of the  $\text{Pd}_m\text{CO}$ : An Infrared Matrix Isolation and Density Functional study. *J. Mol. Spectrosc.* **2019**, *361*, 8.
- (24) Souvi, S. M.; Berkaine, N.; Alikhani, M. E.; Manceron, L. Neon-matrix spectroscopic and theoretical studies of the reactivity of titanium dimer with diatomic ligands: comparison of reactions with nitrogen and carbon monoxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9831–9839.
- (25) Marzouk, A.; Bolvin, H.; Reinhardt, P.; Manceron, L.; Perchard, J. P.; Tremblay, B.; Alikhani, M. E. A Combined Experimental and Theoretical Study of the  $\text{Ti}_2 + \text{N}_2\text{O}$  Reaction. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 561–572.
- (26) Zhang, N.; Luo, M.; Chi, C.; Wang, G.; Cui, J.; Zhou, M. Infrared Photodissociation Spectroscopy of Mass-Selected Heteronuclear Iron–Copper Carbonyl Cluster Anions in the Gas Phase. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 4142–4150.
- (27) Qu, H.; Kong, F.; Wang, G.; Zhou, M. Infrared Photodissociation Spectroscopy and theoretical study of Heteronuclear transition metal Carbonyl Cluster cations in the Gas Phase. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 7287–7293.
- (28) Qu, H.; Kong, F.; Wang, G.; Zhou, M. Infrared Photodissociation Spectroscopy of Heterodinuclear iron-zinc and cobalt-zinc Carbonyl cation complexes. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 1627–1632.
- (29) Liu, Z.; Xie, H.; Qin, Z.; Fan, H.; Tang, Z. Structural evolution of homoleptic heteronuclear copper-nickel carbonyl anions revealed using photoelectron velocity-map imaging. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10909–10916.
- (30) Xie, H.; Zou, J.; Yuan, Q.; Fan, H.; Tang, Z.; Jiang, L. Photoelectron velocity-map imaging and theoretical studies of heteronuclear metal carbonyls  $\text{MNi}(\text{CO})_3^-$  ( $M = \text{Mg, Ca, Al}$ ). *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 124303.
- (31) Zou, J.; Xie, H.; Yuan, Q.; Zhang, J.; Dai, D.; Fan, H.; Tang, Z.; Jiang, L. Probing the bonding of CO to heteronuclear group 4 metal-nickel clusters by photoelectron spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 9790–9797.
- (32) Liu, Z.; Xie, H.; Zou, J.; Fan, H.; Tang, Z. Observation of promoted C–O bond weakening on the heterometallic nickel-silver: photoelectron velocity-map imaging spectroscopy of  $\text{AgNi}(\text{CO})_n^-$ . *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 244316.
- (33) Zhang, J.; Xie, H.; Li, G.; Kong, X.; Fan, H.; Jiang, L. Photoelectron velocity-map imaging and theoretical studies of heterotrinary metal carbonyls  $\text{V}_2\text{Ni}(\text{CO})_n^-$  ( $n = 6\text{--}10$ ). *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 53–59.
- (34) Yuan, Q.; Zhang, J.; Zou, J.; Fan, H.; Jiang, L.; Xie, H. Photoelectron velocity map imaging spectroscopic and theoretical study of heteronuclear vanadium-nickel anions  $\text{VNi}(\text{CO})_n^-$  ( $n = 2\text{--}16$ ). *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 144305.
- (35) Danset, D.; Manceron, L. Mid- and near-IR electronic absorption spectrum of CoO isolated in solid neon. Vibronic data for low-lying electronic states. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11324–11330.
- (36) Feller, D. The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1571–1586.
- (37) Schuchardt, K. L.; Didier, B. T.; Elsethagen, T.; Sun, L.; Gurumoorthi, V.; Chase, J.; Li, J.; Windus, T. L. Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences. *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045–1052.
- (38) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 09*, Revision D.01; Gaussian Inc.: Wallingford CT, 2009.
- (39) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon: Oxford, U.K., 1990.
- (40) Keith, T. A. *AIMAll (Version 17.11.14)*; TK Gristmill Software: Overland Park KS, USA, 2017; ([aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com)).
- (41) Manceron, L.; Alikhani, M. E. Infrared spectrum and structure of  $\text{Ni}(\text{CO})_2$ . *Chem. Phys.* **1999**, *244*, 215–226.