

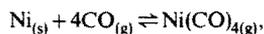
Déterminations des températures et des pressions par spectrométrie Raman au cours de la CVT du nickel

Y. MONTEIL*, P. RAFFIN et J. BOUIX

Laboratoire de physico-chimie minérale I, Associé au CNRS No. 116, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex, France

(Received 14 April 1987; accepted 24 September 1987)

Abstract—Nickel CVT, based on the following chemical equilibrium:



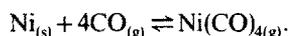
has been studied by Raman spectroscopy. The temperature of the gaseous mixture can be calculated from the experimental intensities of CO rotational Raman–Stokes lines. The simulation of CO spectrum has been made from the theoretical intensities of lines convoluted with functions taking account of the incident band shape (Gaussian function) and slit geometry (apparatus function). Simulated and experimental spectra are in a good agreement and the calculated temperature is found with a precision of one Celsius degree compared with the temperature measured at 1/10°C precisely.

From the Ni(CO)₄ vibration $\bar{\nu}_5(\text{A}_1)$ at 370.6 cm⁻¹ available both in Stokes and anti-Stokes fields, we have another method of temperature calculation (SAS method). At a known temperature, the same vibration can be used to compute the partial pressure of Ni(CO)₄. Results obtained are compared with those directly measured with a tensimeter.

The temperature and the pressure respectively determined from the CO rotation lines and the Ni–C symmetric stretching vibration at 370.6 cm⁻¹ permit us to follow the nickel CVT in a transparent furnace (SnO₂ technology).

INTRODUCTION

Ce présent travail se situe dans le cadre d'une modélisation au sol d'une expérience pouvant être réalisée en microgravité. Il consiste à étudier un transport chimique ou Chemical Vapour Transport (CVT) qui est effectué dans un tube fermé chauffé dans un four multizone pouvant être facilement embarqué dans une navette spatiale. Nous avons choisi le transport chimique du nickel par le monoxyde de carbone qui repose sur l'équilibre:



La réaction de CO sur le nickel a en effet l'avantage de la simplicité puisqu'elle se produit à basse température en ne conduisant qu'à un seul métal carbonyle. Une bonne connaissance de l'aérothermochimie de la cellule placée dans un gradient thermique réalisé à l'intérieur d'un four multizone transparent dans le visible, peut être obtenue par spectrométrie Raman. On peut concevoir un tel four en déposant sur le pourtour d'un tube en silice une pellicule transparente d'oxyde réfractaire SnO₂ qui sert de résistor [1].

Préalablement à l'étude d'un tel transport, nous avons mis au point une méthode de détermination des températures et des pressions partielles par spectrométrie Raman, en un point d'une cellule maintenue à une température homogène pouvant prendre des valeurs différentes dans le domaine de température où la CVT du nickel se produit. L'évolution du transport chimique sera suivie par les variations de pression de Ni(CO)₄ et la température du mélange gazeux pourra être déterminée soit à partir de Ni(CO)₄, soit à partir de CO.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nous avons utilisé un spectromètre Jobin Yvon (Ramanor U1000) muni d'un photomultiplicateur refroidi par effet Peltier. Le faisceau incident est un laser à argon ionisé (Spectra Physics, série 2000) dont la puissance est de 2,5 W pour une fréquence de 20492 cm⁻¹ ($\lambda = 488$ nm). L'appareil est piloté par un microordinateur IBM PC AT permettant l'exploitation directe des spectres.

Le gaz à analyser est introduit à l'aide d'une rampe à vide dans une cellule cylindrique en silice de 15 cm³ de volume comportant deux faces planes perpendiculaires en silice Suprasil; le faisceau laser entre par une de ces faces et le faisceau diffusé sort par l'autre. La cellule est placée à l'intérieur d'un cylindre métallique servant de répartiteur thermique et chauffé dans un four à trois enroulements (Fig. 1). La température de chaque zone est maintenue constante par des régulateurs Eurotherm fonctionnant avec des thermocouples platine–platine rhodié. L'ensemble est refroidi extérieurement par un serpentín en cuivre à circulation d'eau. La température du gaz de la cellule est homogène; sa valeur mesurée par un thermocouple chromel–alumel est constante au 1/10 de degré.

De plus, nous avons utilisé un four multizone transparent constitué d'un tube de Pyrex à faces rectangulaires recouvert de SnO₂ pour suivre par spectrométrie Raman, le transport chimique du nickel avec le monoxyde de carbone comme agent de transport.

PRINCIPE THEORIQUE DES MESURES

Le faisceau laser incident provoque la diffusion Raman d'un faible volume gazeux (de l'ordre de 10⁻² mm³ à 10⁻⁴ mm³), dans lequel on peut estimer que toutes les molécules diffusantes sont en équilibre thermique. Sur le spectre Raman obtenu le rapport des bandes Stokes et anti-Stokes correspondant à une vibration ou à une rotation donnée (méthode SAS)

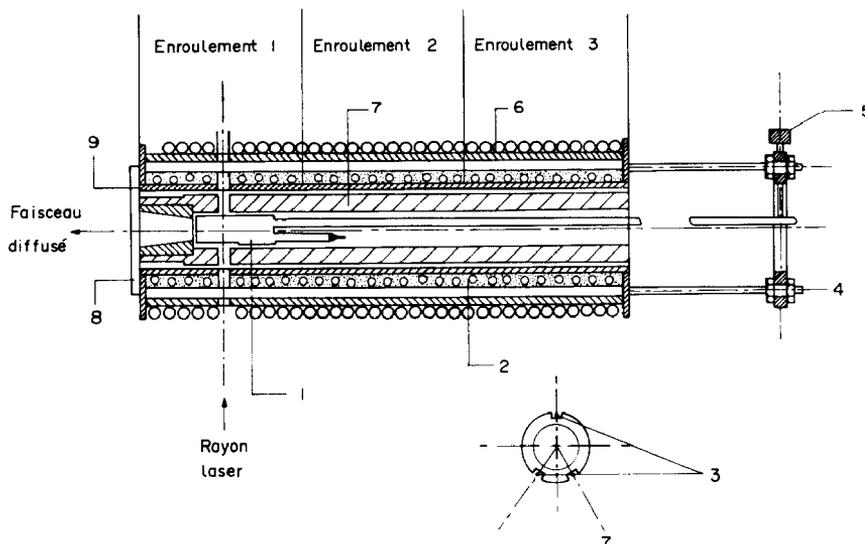


Fig. 1. Schéma du four multizone. 1: Cellule Raman en silice; 2: enroulements chauffants noyés dans un ciment réfractaire, 3: logements pour les thermocouples de régulation, 4: anneau de centrage, 5: 3 vis moletées, à 120°C pour le blocage de la cellule Raman, 6: serpentin en cuivre à circulation d'eau, 7: cylindre métallique enserrant la cellule et servant de conducteur thermique, 8: séparateur de chaleur, 9: tube pythagoras.

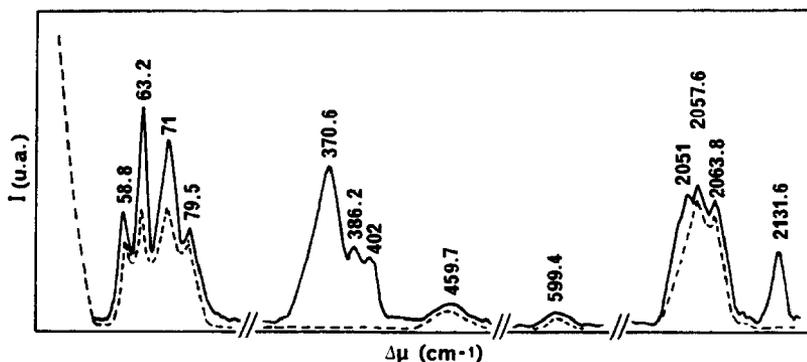


Fig. 2. Spectre Raman de $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$.

permet d'atteindre facilement la température des gaz étant donné que les transitions énergétiques des différents mouvements des molécules suivent une distribution de Boltzmann. De façon analogue une molécule diatomique comme CO permet d'atteindre la température uniquement à partir de ses nombreuses bandes de rotation pure (méthode des bandes de rotation).

Méthode SAS

Cette méthode qui prend en compte les bandes Stokes et anti-Stokes permet de s'affranchir de nombreuses constantes caractéristiques (appareillage, espèces analysées, ...) et de divers facteurs correctifs comme la distorsion de la molécule qui sont parfois difficiles à évaluer. Elle est la seule méthode fiable pour déterminer successivement la température et la pression partielle de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ qui présente un spectre de diffusion Raman complexe (Fig. 2) sur lequel nous

avons pu sélectionner pour nos mesures la bande $\bar{\nu}_S(\text{Al}) = 370,6 \text{ cm}^{-1}$ qui présente les caractéristiques suivantes:

bande fondamentale correspondant à la vibration de valence symétrique Ni-C, accessible dans les domaines Stokes et anti-Stokes, bien résolue et intense avec proportionnalité entre son intensité et sa hauteur.

La température déduite des intensités des raies Stokes et anti-Stokes a pour expression:

$$T(\text{K}) = \frac{hc}{k} \cdot \Delta V \left[4 \ln \frac{\bar{\nu}_0 + \Delta \bar{\nu}}{\bar{\nu}_0 - \Delta \bar{\nu}} - \ln \frac{I_{AS}}{I_S} \right]^{-1}, \quad (1)$$

h : constante de Planck; c : vitesse de la lumière, avec $hc/k = 1,4388$; k : constante de Boltzmann; I_S : intensité de la raie Stokes:

$$I_S = K \cdot \frac{(\bar{\nu}_0 - \Delta \bar{\nu})^4}{1 - \exp(-hcV/kT)}, \quad (2)$$

I_{AS} : intensité de la raie anti-Stokes:

$$I_{AS} = K \cdot \frac{(\bar{V}_0 - \Delta\bar{V})^4}{\exp(hcV/kT) - 1}, \quad (3)$$

\bar{V}_0 : nombre d'onde du laser: 20482 cm^{-1} , $\Delta\bar{V}$: déplacement Raman en cm^{-1} , K : constante caractéristique de l'espèce analysée, de l'appareillage et du rayonnement incident.

De façon analogue nous déduisons la pression partielle de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ qui s'exprime suivant

$$P = P_0 \cdot \frac{I_S - I_{AS}^*}{(I_S - I_{AS}^*)_0} \cdot \frac{\ln(I_S/I_{AS}^*)_0}{\ln(I_S/I_{AS}^*)}, \quad (4)$$

avec $I_{AS}^* = I_{AS} \cdot \left[\frac{\bar{V}_0 - \Delta\bar{V}}{\bar{V}_0 + \Delta\bar{V}} \right]^4$.

En utilisant les relations (2) et (3), nous pouvons ramener l'expression (4) à une formulation plus directement exploitable à partir des spectres expérimentaux sur lesquels les intensités sont prises égales à la hauteur des bandes:

$$P = \frac{P_0}{T_0} \cdot \frac{I_S - I_{AS}}{(I_S - I_{AS})_0} \cdot T, \quad (5)$$

P_0 et $(I_S - I_{AS})_0$ sont déterminées à une température de référence T_0 , I_S : hauteur de la raie Stokes, I_{AS} : hauteur de la raie anti-Stokes, T : température en Kelvin déterminée précédemment.

Méthode des bandes de rotation

La théorie des transitions de rotation pure des gaz diatomiques est amplement décrite dans la littérature mais souvent avec des divergences nécessitant un choix critique. Aussi avons-nous choisi d'utiliser l'expression de l'intensité d'une raie de rotation pure donnée par DRAKE et ROSENBLATT [2] qui est proportionnelle d'une part à la densité des espèces m dans un même état d'énergie [$N_m(J)$] et d'autre part à la section efficace différentielle de ces mêmes espèces $d\sigma/d\Omega$ pour les transitions permises $\Delta J = \pm 2$:

$$I(J, T) = K'(T) \cdot N_m(J, T) \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}(J), \quad (6)$$

K' est une constante dépendant de la température prenant en compte une collection de données expérimentales.

Les expressions quantiques des densités d'espèces m

et de leurs sections efficaces différentielles sont

$$-N_m(J, T) = \frac{N_m \cdot g_m(J) \cdot (2J + 1) \exp[-F(J)hc/kT]}{\sum_J \{g_m(J) \cdot (2J + 1) \exp[-F(J)hc/kT]\}} \quad (7)$$

$$-\frac{d\sigma}{d\Omega}(J) = \bar{V}^4 \cdot \beta_m^2 \cdot S(J) \cdot f_m(J) / (2J + 1) \quad (8)$$

avec $\bar{V} = (\bar{V}_0 \pm \Delta\bar{V})$: nombre d'onde d'une transition $\Delta J = \pm 2$, $F(J)$: énergie du niveau de rotation, $S(J)$:

force de bande de rotation $S(J) = \frac{3(J + 1)(J + 2)}{2(2J + 3)}$,

$g_m(J)$: facteur de dégénérescence du spin nucléaire, $f_m(J)$: facteur correctif dû à la distorsion centrifuge de la molécule, β_m : constante de polarisabilité anisotrope, N_m : concentration de l'espèce m .

Pour la détermination de la température à partir des relations (6)–(8) nous pouvons effectuer quelques simplifications pour les termes $F(J)$ et $f_m(J)$.

Nous avons pris l'énergie de niveau de rotation dans la forme simplifiée suivante:

$$F(J) = B \cdot J \cdot (J + 1) \text{ avec } B = 1,93 \text{ cm}^{-1}.$$

La constante rotationnelle B est déterminée par l'intervalle moyen qui équivaut à $4B$ entre deux bandes de rotation consécutives du spectre expérimental.

Nous avons également pris le facteur correctif dû à la distorsion centrifuge $f_m(J)$ de la molécule égal à l'unité. DRAKE et ROSENBLATT mentionnent dans leurs travaux [2] que la correction d'intensité pour la distorsion centrifuge est négligeable pour $J < 20$ pour toutes les molécules diatomiques sauf H_2 . JAMES et KLEMPERER [3] montrent une modification notable de ce facteur à partir de $J = 10$ pour certaines molécules comme HCl et HBr . Lors de la simulation du spectre de CO nous avons calculé les valeurs de $f_m(J)$ (cf. Tableau 1) qui justifient l'approximation $f_m(J) = 1$ pour des valeurs de J inférieures à 16 qui sont celles utilisées dans la détermination de la température.

De plus, dans le cas d'une molécule hétéropolaire comme CO le facteur de dégénérescence du spin nucléaire $g_m(J)$ est égal à l'unité pour les bandes Stokes et anti-Stokes.

L'intensité d'une bande de rotation peut encore s'écrire suivant la relation logarithmique:

$$\ln \frac{I}{\bar{V}^4 \cdot S(J) \cdot f_m(J) \cdot g_m(J)} = \frac{-F(J)hc}{k} \cdot \frac{1}{T} + \ln K''(T). \quad (9)$$

Tableau 1. Calcul du facteur de distorsion centrifuge $f_m(J)$ de CO

j	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$f_m(J)$	1,0001	1,0002	1,0003	1,0005	1,0007	1,0010	1,0013	1,0017	1,0021	1,0026	1,0031
j	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
$f_m(J)$	1,0037	1,0043	1,0050	1,0057	1,0064	1,0072	1,0081	1,0089	1,0099	1,0109	

K'' correspond à une collection de données et dépend de la température.

L'exploitation de cette relation est assez aisée à partir des considérations précédentes. Il est possible de la représenter assez simplement en fonction de $F(J)$ c'est-à-dire en fonction du nombre quantique J . La température T peut être facilement déterminée par une résolution graphique dans laquelle la pente de la droite obtenue pour plusieurs bandes de rotation correspond à $1/T$. Le traitement de la relation logarithmique précédente par une méthode de moindres carrés nous donne directement la température avec son coefficient de validité.

SIMULATION DES SPECTRES DE ROTATION PURE DE CO

Pour évaluer la fiabilité de la méthode précédente de détermination de la température à partir des bandes de rotation, nous avons effectué la simulation du spectre de CO à partir de l'expression théorique de l'intensité d'une bande de rotation pure (6)–(8).

Pour ce faire nous avons dû préciser les facteurs et expressions suivantes:

K' : constante déterminée en prenant une bande du spectre expérimental comme référence, $F(J)$: énergie du niveau de rotation égale à

$$F(J) = B_0 J(J+1) - D_0 J^2(J+1)^2 + H_0 J^3(J+1)^3.$$

Les valeurs des constantes ont été prises égales à [4]

$$B_0 = 1,9313; D_0 = 6,1198 \cdot 10^{-6}; H_0 = 5,89 \cdot 10^{-12}$$

β_m , constante de polarisabilité anisotrope, est donnée théoriquement en fonction du tenseur de polarisabilité qui se réduit à une expression simple (matrice diagonale) si l'axe spatial z dans un repère orthonormé est pris comme axe principal de la molécule.

$$\begin{aligned} \alpha_{xx} &= \alpha_{yy} = \alpha_{\perp} \\ \alpha_{zz} &= \alpha_{\parallel} \quad \text{d'où } |\beta_m| = |\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}|. \quad (10) \\ \alpha_{zx} &= \alpha_{yz} = \alpha_{xy} = 0 \end{aligned}$$

Dans le cas de CO, nous avons pris les valeurs des coefficients du tenseur diagonalisé données par BRIDGE et BUCKINGHAM [5]

$$\begin{aligned} \alpha_{\perp} &= 1,80 \text{ \AA}^3 \\ \alpha_{\parallel} &= 2,33 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

Dans la formule de la section efficace, la valeur prise en compte est β_m^2

$$\beta_m^2 = 28,09 \times 10^{-50} \text{ cm}^6,$$

$f_m(J)$, facteur correctif dû à la distorsion centrifuge de la molécule ou interaction rotation-vibration, a pour expression d'après [2] et [6]

$$\begin{aligned} f_m(J) &= 1 + 4x^{-1} \cdot B_0/W_0 \cdot [J(J+1) \\ &+ (J+1)(J+2)]. \quad (11) \end{aligned}$$

x est un coefficient fonction du rayon internucléaire à

l'équilibre et de la constante de polarisabilité anisotrope:

$$x = \frac{\beta_e}{r_e} \cdot \left(\frac{\partial \beta}{\partial r} \right)_{r=r_e}^{-1}. \quad (12)$$

Pour x nous avons adopté la valeur 0,27 donnée par ASAWAROENGCHAI et ROSENBLATT [6]. Dans ces conditions nous pouvons calculer la valeur de $f_m(J)$ en fonction de (J) . Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau 1.

Compte tenu de ces précisions nous pouvons calculer l'intensité des différentes raies de rotation à chaque température. Nous avons obtenu ainsi des spectres de raies [Fig. 3(a) et 3(b)] sur lesquels apparaît nettement le déplacement des populations de l'état fondamental aux états excités avec l'augmentation de la température.

Pour passer d'un spectre théorique de raies au spectre expérimental de bandes, il faut procéder dans le cas des transitions de rotation pure à une convolution raie par raie.

Le profil de la bande de rotation expérimentale correspond au produit de convolution de la forme de la bande excitatrice par la fonction spectrale d'appareil imposée par la géométrie des fentes du spectromètre.

La forme de la bande excitatrice est une combinaison linéaire [7] d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne:

$$\begin{aligned} Y &= G(X) = Y_0 \{ f \cdot \exp[\ln 2(2(X_0 - X)/\Delta X \frac{1}{2})^2] \\ &+ (1-f)/[1 + (2(X_0 - X)/\Delta X \frac{1}{2})^2] \}, \quad (13) \end{aligned}$$

avec $0 \leq f \leq 1$.

Le spectromètre est équipé de fentes d'entrée et sortie rectangulaires de même dimension et d'ouverture variable. La fonction spectrale d'appareil est le produit de convolution des fonctions fentes d'entrée et de sortie et avec une ouverture identique de fentes la fonction spectrale d'appareil est triangulaire:

$$A(\bar{V}) = 1 - \bar{V}/S_0 \text{ pour } -S_0 \leq \bar{V} \leq S_0. \quad (14)$$

S_0 est l'ouverture spectrale des fentes et vaut

$$S_0 = p\Delta\bar{V} \frac{1}{2} \text{ avec } 0 \leq p \leq 1.$$

L'expression du profil de la bande de rotation expérimentale devient

$$I(\bar{V}) = I_0(\bar{V}) \int A(\bar{V} - \bar{V}') \cdot G(\bar{V} - \bar{V}') d\bar{V}' \quad (15)$$

ou encore

$$I(\bar{V}) = I_0(\bar{V}) \cdot (A * G)_V,$$

dans lesquelles

$I_0(\bar{V}) = Y_0$ = hauteur de la raie calculée d'après (6),
 $I(\bar{V}) = Y$ = hauteur de la bande ou de raie convoluée,
 $\bar{V}' = X$ = pas de convolution, $\Delta\bar{V} \frac{1}{2} = \Delta X \frac{1}{2}$ = largeur de la bande à mi-hauteur, $\bar{V} = X_0$ = nombre d'onde d'une transition de rotation $\Delta J = \pm 2$.

Nous avons pris \bar{V}' égale à $0,2 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\bar{V} \frac{1}{2}$ a été déterminée expérimentalement d'après le profil quasi-gaussien de l'excitatrice. En travaillant avec une ouver-

ture de fentes d'entrée et de sortie du spectromètre de 400 μm , la largeur à mi-hauteur ($\Delta\bar{V}_{\frac{1}{2}}$) mesurée sur l'excitatrice vaut 4 cm^{-1} .

Le produit de convolution des deux fonctions précédentes $A * G$ correspond également au produit de leur transformée de Fourier $TF(A) \cdot TF(G)$. La transformée de Fourier d'une fonction triangulaire est de la forme

$$\left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 \quad \text{avec } x = \frac{\pi p \Delta\bar{V}_{\frac{1}{2}}}{V}$$

En fixant les contributions équivalentes ($f = 0.5$) des fonctions, gaussienne et lorentzienne, et en faisant varier p entre ses limites, on obtient divers profils de bandes de rotation. On a obtenu de bons résultats avec $p = 0$ (cas limite de l'ouverture spectrale infiniment petite) c'est-à-dire

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 = 1 \quad \text{et} \quad TF[A(\bar{V})] = 1.$$

Après des essais de différentes combinaisons linéaires d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne (f variable), nous avons obtenu une bonne simulation des bandes de rotation de CO en ne prenant pas en compte la contribution de Lorentz ($f = 1$). RICHTER [9] a simulé les bandes de rotation pure de H_2 et de N_2 de façon analogue en leur donnant uniquement l'expression d'une Gaussienne. En conclusion nous avons simulé le spectre de rotation pure de CO avec le modèle simple suivant:

$$I(\bar{V}) = I_0(\bar{V}) \cdot TF[G(\bar{V})]. \quad (16)$$

Ce modèle nous a donné une bonne corrélation avec les spectres expérimentaux. Celle-ci ne se justifie que par comparaison des surfaces des bandes expérimentales et simulées puisque les hauteurs des raies calculées [cf. Fig. 3(a) et 3(b)] restent invariables par convolution. Les faibles différences relatives de surface observées sont un critère de qualité suffisant pour justifier notre bon modèle de convolution. Pour une température de 298 K, nous avons reporté ces dernières valeurs en pour cent sur le Tableau 2. L'augmentation de ces pourcentages lorsque J croît s'explique par les faibles intensités des bandes correspondantes qui dépendent principalement lors de leur détection expérimentale du rapport signal/bruit du photomultiplicateur.

Remarque: Nous avons été amenés lors de la simulation à déterminer la section efficace différentielle totale de la molécule de CO. Sommée sur 41 nombres quantiques, elle vaut

$$\sum_{j=0}^{40} \frac{d\sigma}{d\Omega} = 8,43 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{St.}$$

RESULTATS ET DISCUSSION

La détermination ponctuelle des températures du mélange gazeux en cours de CVT peut être effectuée à partir soit du monoxyde de carbone, soit du nickel tétracarbonyle. Pour tester la méthode, les mesures de températures ont été effectuées dans des cellules Raman en silice remplies soit par le monoxyde de carbone soit par le nickel tétracarbonyle, de pressions initiales connues. Les cellules sont ensuite chauffées dans un four multizone dans lequel elles sont maintenues à une température constante avec une précision du 1/10 de degré. La bonne connaissance de cette température de référence permet de contrôler la précision du calcul de température à partir de l'exploitation des spectres Raman.

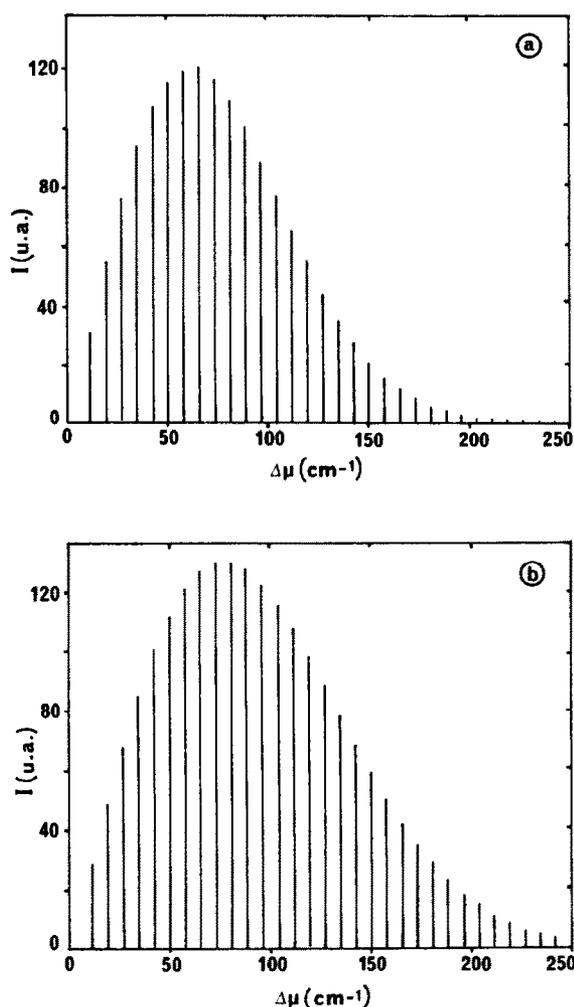


Fig. 3. Spectres de raie de CO. (a) $T = 298 \text{ K}$. (b) $T = 473 \text{ K}$.

Tableau 2. Différence relative en % des aires des bandes de rotation de CO, expérimentales et simulées, à 298 K

J_{initial}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$\Delta S/S_{\text{exp}}$ (% à 298 K)	2,4	1,1	0,9	0,7	0,2	0,0	0,4	0,7	0,6	1,2	1,4	1,8	2,5	2,7	3,3	4,0

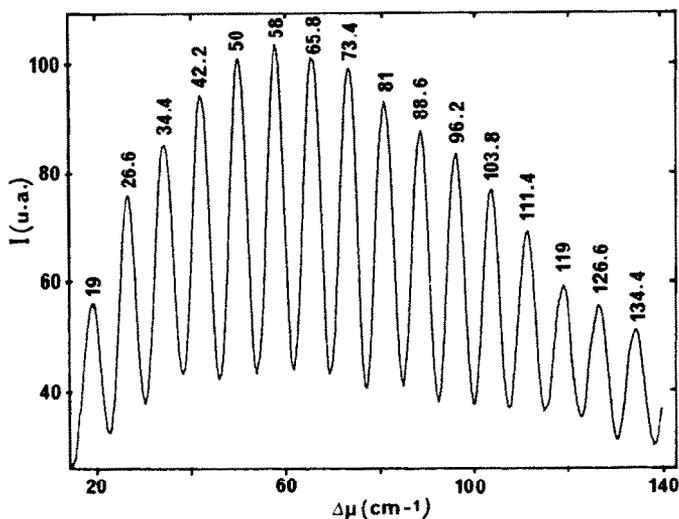


Fig. 4. Spectre Raman Stokes de rotation de CO à $T = 298$ K.

Le spectre Raman de CO présente de nombreuses bandes de rotation, que nous avons utilisées pour le calcul des températures (méthode des bandes de rotation). Nous nous sommes limités au seul domaine Stokes dans lequel nous avons 16 bandes utilisables ($J = 1$ à $J = 16$).

La Fig. 4 donne l'allure du spectre expérimental de CO à la température ambiante. La mesure de l'intensité des bandes a pu se faire à partir de leur hauteur ou de leur surface malgré l'évolution de la ligne de base due au recouvrement des pieds des bandes. Nous avons défini une nouvelle ligne de base passant par la jonction de chaque bande qui, grâce à leur forme symétrique nous a permis d'obtenir de bons résultats. La réduction des fentes de travail diminue le recouvrement au détriment de l'intensité de chaque bande sans apporter d'amélioration.

Les températures calculées par spectrométrie Raman par la méthode des bandes de rotation de CO sont résumées dans le Tableau 3, et comparées avec les températures mesurées. Dans la première colonne (1) sont reportées les températures calculées d'après les hauteurs des bandes et dans la seconde colonne (2) celles obtenues à partir de leurs surfaces; nous constatons une bonne concordance des températures entre ces deux modes de calcul. Au-dessus de 100°C la concordance entre la température calculée par spectrométrie Raman et celle mesurée par la sonde est excellente et de l'ordre du degré. Pour les températures proches de l'ambiante la précision de la méthode est moins bonne; les écarts entre les températures calculées et mesurées s'expliquent facilement dans ce domaine de température par la difficulté de régulation du four et par le manque de sensibilité du thermocouple chromel-alumel employé.

La détermination de la température de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gazeux a été faite par la méthode SAS. Sur le spectre de vibration-rotation de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gazeux nous avons

utilisé la bande $V_S(\text{Al})(\text{Ni}-\text{C})$ à $370,6\text{ cm}^{-1}$ parfaitement exploitable dans les domaines Stokes et anti-Stokes bien que partiellement recouverte à sa base par d'autres bandes. Ce recouvrement empêche la détermination précise de l'aire de la bande mais n'a pas d'influence notable sur la détermination de la hauteur des bandes Stokes et anti-Stokes. Les températures ainsi calculées sont reportées sur le tableau 4 et comparées avec les températures mesurées. Le domaine de température étudié est limité par la température de décomposition du nickel tétracarbonyle, cette dernière pouvant être induite par le rayonnement laser incident. Dans ce domaine de température proche de l'ambiante, avec les inconvénients signalés précédemment concernant la régulation du four et la sensibilité de la sonde, nous avons obtenu une détermination satisfaisante de la température avec une erreur moyenne de l'ordre de $1,5^\circ\text{C}$.

Tableau 3. Différence des températures mesurées et calculées (méthode des bandes de rotation de CO)

$T(^{\circ}\text{C})_{\text{mesurées}}$	$T_{\text{mesurées}} - T_{\text{calculées}}$ (1)	(2)
18,5	5,1	2,7
25	3,2	1,5
48,5	0,7	0,5
74	-2,7	-4,0
85,5	-2,2	-3,6
98	5,0	2,5
100	-0,1	-0,6
119,5	-0,6	1,5
148,5	1,2	1,3
160	1,3	0,9
190	0,9	-1,0
213	1,7	0,3
248	0,6	1,2

(1) Températures calculées d'après les hauteurs de bandes.

(2) Températures calculées d'après les surfaces de bandes.

En cours de CVT du nickel où les deux espèces CO et Ni(CO)₄ sont présentes dans la cellule de transport, il paraît judicieux de choisir la méthode de rotation appliquée aux bandes Stokes de CO car elle permet une détermination de température plus précise et dans un domaine plus étendu que la méthode SAS appliquée à une vibration fondamentale du spectre de Ni(CO)₄.

Par contre pour suivre l'évolution de la concentration des espèces gazeuses en cours de CVT qui se produit en présence d'un excès de CO [10, 11] nous avons mesuré la pression partielle de Ni(CO)₄ dont les variations sont plus significatives que celles du monoxyde de carbone. SCHÄFER [12] a récemment effectué le transport du nickel avec une pression initiale de CO de 1 atm à 25°C et il a estimé à 10⁻¹ atm la pression de Ni(CO)₄ dans la cellule de transport. Nous avons donc effectué un étalonnage préalable de pression avec Ni(CO)₄ contenu dans une cellule Raman chauffée dans un four multizone.

La mesure de la pression de Ni(CO)₄ a été effectuée à partir de la relation (5):

$$P = \frac{P_0}{T_0} \cdot \frac{I_S - I_{AS}}{(I_S - I_{AS})_0} \cdot T.$$

Les résultats des mesures effectuées sont reportés sous forme graphique sur la Fig. 5. Les valeurs des pressions ainsi calculées sont exprimées en Torr comme l'est la valeur de référence de la pression de vapeur saturante de Ni(CO)₄ utilisée pour déterminer la valeur de la constante *K* de la relation ci-dessus (*p* = 337,5 Torr à *T* = 294,15 K). Les températures utilisées pour le calcul des pressions sont les moyennes des valeurs contenues dans le Tableau 4, exprimées en Kelvin. Sur le graphe de la Fig. 5, où est reportée la pression calculée en fonction de la température nous observons trois parties distinctes qui correspondent aux trois domaines suivants:

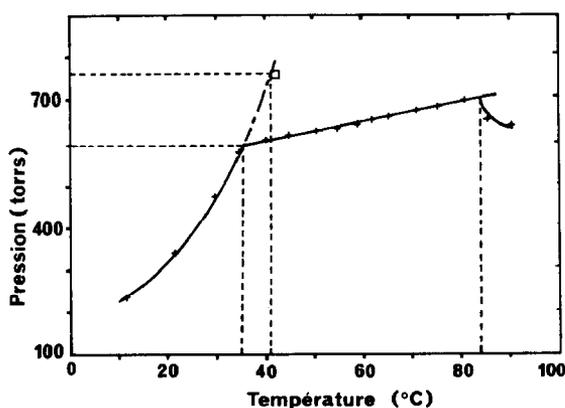


Fig. 5. Représentation de $P_{Ni(CO)_4} = f(T)$ calculées à partir de la bande $V_5(Al)(Ni-C) = 370,6 \text{ cm}^{-1}$.

le domaine de vapeur saturante jusqu'à $T_1 = 35^\circ\text{C}$, le domaine de vapeur sèche où la pression varie linéairement d'après la loi des gaz parfaits entre $T_1 = 35^\circ\text{C}$ et $T_2 = 84^\circ\text{C}$,

le domaine de décomposition de Ni(CO)₄ au-dessus de T_2 qui provoque une diminution de sa pression partielle. A partir du début de décomposition, un film mince de nickel se dépose sur les parois optiques de la cellule qui absorbe le rayonnement Raman diffusé et rend impossible toute mesure.

Pour évaluer la précision de cette méthode de détermination des pressions nous avons, à partir des différentes valeurs précédentes de pression de vapeur saturante, obtenu la relation logarithmique suivante:

$$\log_{10} P_{Ni(CO)_4} = -\frac{1494}{T(K)} + 7,60 \quad (\text{en Torr}),$$

qui nous permet de déduire la température d'ébullition normale de Ni(CO)₄. Pour 760 Torr nous obtenons une température de 316,55 K (43,4°C) valeur très proche de celle trouvée dans la littérature: 43,0°C [13] et qui peut être considérée comme critère de fiabilité de la méthode utilisée.

Pour déterminer le seuil de détection de Ni(CO)₄ nous avons comparé la hauteur de la seule bande Stokes [$V(A1) = 370,6 \text{ cm}^{-1}$] avec la pression de Ni(CO)₄ calculée d'après la relation (4). Dans le domaine de température étudié les hauteurs des bandes Stokes et anti-Stokes sont assez voisines d'où le choix de la hauteur de la seule bande Stokes comme paramètre retenu. Les résultats de cette comparaison sont reportés sur la Fig. 6 avec les conditions opératoires utilisées. Par extrapolation de la courbe obtenue nous pouvons situer, pour une hauteur de bande de 20 mm, la pression minimale de Ni(CO)₄ à $P_{Ni(CO)_4} = 40 \text{ Torr}$. Cette valeur peut encore être diminuée en jouant d'une part sur la sensibilité de l'appareil Ramanor et d'autre

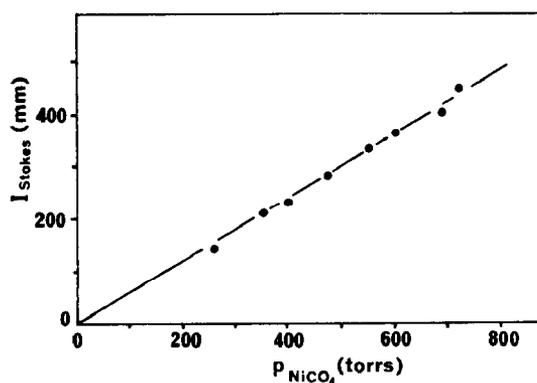


Fig. 6. Détermination du seuil de détection de Ni(CO)₄ (fentes 400 μm, P.M. 1500 V, $I_0 = 180 \text{ mW}$).

Tableau 4. Différence des températures mesurées et calculées (méthode SAS avec la bande $V_5(Al)(Ni-C)$)

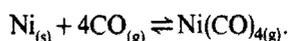
$T(^{\circ}\text{C})_{\text{mesurées}}$	10,0	21,0	26,0	30,0	35,0	40,0	46,0	50,0	55,0	58,0	61,0	66,0	70,0	75,0	80,0	86,0	90,0
$T_{\text{mes}} - T_{\text{cal}}$	-3	-1,8	-0,7	1,2	0,7	-0,6	2,2	-0,9	1,0	-1,8	-1,8	1,6	-2,2	-0,4	-1,5	0,8	1,1

part en utilisant un détecteur multicanaux. Ce dernier permet d'accumuler plusieurs spectres en un laps de temps beaucoup plus court qu'avec un détecteur monocanal et évite de cette manière la décomposition induite de Ni(CO)₄. Il est ainsi possible d'abaisser le seuil de détection à 10⁻³ atm compatible avec les estimations des variations de pression de Ni(CO)₄ au cours de la CVT du nickel [12].

Nous avons testé en observant dans un four transparent réalisé suivant la technologie SnO₂ le rayonnement Raman diffusé par CO et Ni(CO)₄. Le spectre de rotation pure de CO et le spectre de vibration-rotation de Ni(CO)₄ ne sont pas modifiés dans une enceinte recouverte de SnO₂ transparente dans le domaine visible. Seul le manque d'homogénéité dans le dépôt de SnO₂ nous a empêché de faire le suivi de la CVT du nickel dans ce four transparent.

CONCLUSION

Par spectrométrie de diffusion Raman nous avons déterminé la température et la pression des gaz intervenant dans la CVT du nickel qui repose sur la réaction équilibrée:



Nous avons également montré la faisabilité du suivi d'un tel transport dans un four transparent recouvert d'une pellicule de SnO₂.

La possibilité de comparer la température calculée à partir des spectres Raman de CO et de Ni(CO)₄ à celle mesurée (± 0,1 °C) nous a permis d'apprécier la précision de la méthode utilisée. Le monoxyde de carbone permet de déterminer la température d'un mélange gazeux avec une précision de l'ordre du degré dans un grand domaine de température en utilisant son seul spectre Raman Stokes de rotation. La simulation du spectre de cette molécule diatomique a été effectuée à partir de l'intensité bien connue d'une raie de rotation convoluée par une fonction d'appareil et une fonction

gaussienne. La bonne concordance entre les spectres simulés et expérimentaux peut être considérée comme un critère de fiabilité de la méthode utilisée.

A partir du suivi de l'évolution d'une bande Raman de vibration-rotation dans les domaines Stokes et anti-Stokes nous avons déterminé quantitativement la pression partielle du nickel tétracarbonyle qui suppose la connaissance préalable de sa température. Le seuil de détection de cet espèce minoritaire au cours du transport est compatible avec les pressions habituellement rencontrées au cours de la CVT du nickel par le monoxyde de carbone.

Remerciements—Nous remercions M. OMALY (Université de Clermont-Ferrand II, B.P. 45, 63710 Aubiere), qui nous a procuré les fours transparents utilisant la technologie SnO₂. Ce travail a, par ailleurs, reçu l'aide financière du Centre National d'Etude Spatiale que nous tenons également à remercier.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. BRISSON, Doctorat de spécialité, Université de Clermont-Ferrand III (1983).
- [2] M. C. DRAKE et G. M. ROSENBLATT, *Combustion and Flame*, Vol. 33, p. 179 (1978).
- [3] T. C. JAMES et W. KLEMPERER, *J. chem. Phys.* **31**, 130 (1959).
- [4] H. W. KROTO, *Molecular Rotation Spectra*. John Wiley, New York.
- [5] N. J. BRIDGE et A. D. BUCKINGHAM, *Proc. R. Soc. (Lond.) A*, **255**, 334 (1966).
- [6] CH. ASAWAROENGCHAI et G. M. ROSENBLATT, *J. chem. Phys.* **72**, 2664 (1980).
- [7] R. D. FRASER et E. SUZUKI, *Anal. Chem.* **38**, 1770 (1966).
- [8] D. BARON, Doctorat de 3ème cycle, Université de Paris-Sud, centre d'Orsay (1985).
- [9] M. KOPPITZ, O. VESTAVIK, W. PLETSCHEN, M. MIRCEA et W. RICHTER, *J. Cryst. Growth* **68**, 136 (1984).
- [10] INTERNATIONAL MOND NICKEL LTD, communication privée citée par SPICE *et al.* [11].
- [11] J. E. SPICE, L. A. K. STAVELEY et G. A. HARROW, *J. chem. Soc.* **100**, (1955).
- [12] H. SCHÄFER, *Z. anorg. allg. Chem.* **493**, 17 (1982).
- [13] O. KUBASCHEWSKI et C. B. ALCOCK, *Metallurgical Thermochemistry*, 5th edn. Pergamon Press, Oxford.