

SPECTROMETRIE MÖSSBAUER ET SON APPLICATION A LA CARACTERISATION DES MATERIAUX

P.B. Fabritchnyi et K.V. Pokholok

*Cycle de conférences pour masters et doctorants se spécialisant en
chimie du solide (Faculté de Chimie, Université de Moscou
M.V. Lomonossov MGU)*

*traduit en français par **P.B. Fabritchnyi** sous la rédaction de
G. Le Flem et J. Etourneau (Centre National de la Recherche Scientifique –
Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, France)*

2012

Les principes physiques des diverses techniques de la spectrométrie nucléaire permettant de caractériser les propriétés chimiques de matériaux via les interactions hyperfines seront passés en revue. Parmi ces techniques, la place toute particulière de la spectrométrie Mössbauer, fondée sur la résonance γ nucléaire, sera montrée. Son application s'est avérée très fructueuse dans divers domaines de chimie: chimie minérale et structurale, chimie du solide, chimie de coordination, catalyse hétérogène, tribochimie, radiochimie, chimie analytique, nanochimie, géochimie etc... Pour cette raison, une discussion plus détaillée des aspects phénoménologiques et de mise en oeuvre pratique de la résonance γ nucléaire sera présentée. L'attention essentielle sera prêtée à la méthodologie de l'interprétation des paramètres spectraux visant à obtenir les informations sur l'état électronique de l'atome Mössbauer, la composition et la structure de son environnement local et ses interactions avec les atomes voisins. Enfin, les limitations intrinsèques de la spectrométrie Mössbauer seront analysées ainsi que les moyens de contourner certaines d'entre elles par dopage du matériau avec de petites quantités de dopant résonnant ("spectrométrie des sondes Mössbauer"). Ce cycle de conférences est destiné aux masters et doctorants, utilisateurs potentiels de la technique.

Sommaire des conférences

Conférence 1

Exemples de l'utilisation des rayonnements nucléaires en tant que source d'informations chimiques (méthode des traceurs radioactifs, "méthode $\Delta\lambda/\lambda$ ", réactions du positronium dans le milieu chimique, techniques μ SR et PAC). Principes de caractérisation chimique fondée sur l'analyse des interactions hyperfines).

Conférence 2

Principes physiques de l'effet Mössbauer. Isotopes résonnants. Spectrométrie Mössbauer des rayonnements γ : spectres d'absorption, d'émission et de réflexion. Spectrométrie Mössbauer d'électrons de conversion. Profile du pic résonnant. Facteurs déterminant la durée optimale d'enregistrement d'un "spectre Mössbauer correct".

Conférence 3

Paramètres Mössbauer. "Paramètres dynamiques": facteur f , déplacement thermique (déplacement Doppler du second ordre). Paramètres hyperfins. Déplacement isomérique (chimique).

Conférence 4

Interprétation des valeurs du déplacement isomérique. Déplacements isomériques d'éléments $5s5p$ (^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te). Déplacements isomériques de ^{57}Fe . Conversion des valeurs du déplacement isomérique soit obtenues avec une source différentes soit données par rapport à un absorbeur de référence différent.

Conférence 5

Interaction quadripolaire. Moments quadripolaires des noyaux et leur interaction avec le gradient de champ électrique EFG dans les cristaux. EFG créée par les électrons de valence. EFG créée par l'environnement ionique. Influence de la température. Signe de la constante de couplage quadripolaire.

Conférence 6

Rapport des intensités des composantes d'un doublet quadripolaire. Evolution de son asymétrie avec la température. Effet Goldansky-Karyagin.

Conférence 7

Eclatement hyperfin magnétique (éclatement Zeeman). Spectres Mössbauer de ^{57}Fe . Origine du champ hyperfin magnétique au noyau de fer. Interaction de contact de Fermi. Signe de H_c .

Conférence 8

Eclatement hyperfin magnétique dans les spectres Mössbauer de ^{119}Sn . Intensités des raies de la structure hyperfine magnétique. Interaction hyperfine magnétique et quadripolaire combinée pour $I_e = 3/2$. Exemples de l'interprétation des spectres à éclatement hyperfin.

Conférence 9

Application de la spectrométrie Mössbauer à l'étude des processus rapides. Echange électronique. Transition de Verwey dans la magnétite. Observation du superparamagnétisme dans les spectres de ^{57}Fe .

Conférence 10

Spectrométrie Mössbauer des atomes dopants. Méthode de la sonde Mössbauer diamagnétique. Facteurs influençant la valeur du champ magnétique au noyau d'un cation diamagnétique. Exemples de l'interprétation des spectres des sondes $^{119}\text{Sn}^{4+}$ au sein de certains composés des métaux 3d.

Conférence 11

Application des cations sondes diamagnétiques à l'étude de l'interface solide-gaz et des réactions se déroulant à la surface. Substrat antiferromagnétique modèle: Cr_2O_3 . Conditions nécessaires au déplacement des ions d'étain, d'antimoine et de tellure du volume vers la surface de Cr_2O_3 . Origine de la stabilisation des cations superficiels d'étain, d'antimoine et de tellure aux degrés d'oxydation inférieurs lors du recuit sous hydrogène.

Conférence 12

Application de la spectrométrie Mössbauer à l'étude des composés finement dispersés. Probabilité de transitions sans recul (valeur du facteur f). Déplacement isomérique. Eclatement quadripolaire. Eclatement hyperfin magnétique. Relaxation superparamagnétique. Excitations thermiques au sein des microparticules magnétiquement ordonnées.

Conférence 13

Application de la spectrométrie Mössbauer à l'étude de la cristallographie des composés magnétiquement ordonnés. Oxydes à structure de type spinelle. Application de la spectrométrie Mössbauer à l'étude des atomes de fer aux degrés d'oxydation supérieurs.

Conférence 14

Application de la spectrométrie Mössbauer à la catalyse hétérogène. Catalyseurs supportés comportant les composés de fer. Catalyseur de synthèse de l'ammoniac. Catalyseurs de désulfuration du pétrole à base de sulfure de fer et de sulfure mixte de fer et de molybdène. Réaction d'oxydation de CO par oxygène en présence de Cr_2O_3 dopé à l'étain.

Conclusion

Avantages et inconvénients de la spectrométrie Mössbauer en tant que technique de caractérisation physico-chimique des matériaux. Quand vaut-il la peine d'avoir recours à la spectrométrie Mössbauer?

Bibliographie

Conférence 1

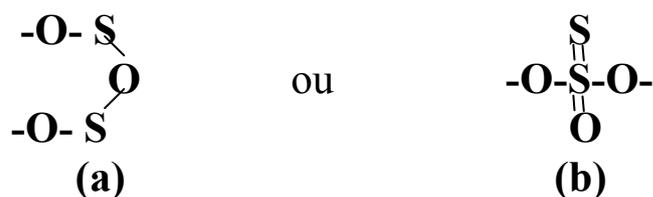
Exemples de mise en œuvre des rayonnements nucléaires pour obtenir des informations chimiques

Méthode des traceurs radioactifs [1]

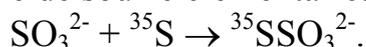
L'utilisation la plus simple des rayonnements nucléaires pour la caractérisation chimique est fondée sur la facilité de leur détection ce qui permet de « suivre » l'élément, possédant un isotope (nucléide) radioactif, en divers points du système étudié. Il s'agit de la méthode des *traceurs radioactifs*. Généralement elle permet de résoudre les problèmes de trois types:

- **Etude des processus de déplacement et de répartition des constituants dans les systèmes physico-chimiques** (détermination des paramètres de diffusion et d'autodiffusion, mise en évidence du déroulement des réactions d'échange, contrôle de l'étanchéité du système étudié etc...). Les expériences correspondantes peuvent comprendre la mise en évidence de la radioactivité (activité) des couches (tranches) de matériau solide à une distance variable du point d'application du traceur (« indicateur »), le contrôle de l'activité au sein d'une phase de système hétérogène, les mesures visant à détecter les fuites éventuelles etc...

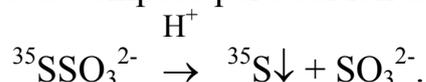
- **Caractérisation des liaisons intramoléculaires et élucidation du mécanisme des réactions chimiques.** En tant qu'exemple d'applications de ce type on peut indiquer la procédure mettant en jeu la synthèse du composé étudié dont l'un des constituant est dopé avec un traceur radioactif. L'analyse de la radioactivité de ce traceur permet de connaître sa répartition dans les produits de décomposition de l'entité chimique marquée. Ainsi, dans le cas de l'ion thiosulfate, $S_2O_3^{2-}$, *a priori* on peut envisager l'existence de deux espèces, l'une contenant les atomes de soufre chimiquement identiques (a) et l'autre comportant les atomes de soufre non équivalents (b):



Pour élucider la nature des liaisons du soufre il suffit de synthétiser le thiosulfate en utilisant le soufre élémentaire « marqué » avec ^{35}S (désintégration à rayons β , énergie maximale $E_\beta = 165 \text{ keV}$, demi période radioactive $t_{1/2} = 87 \text{ j}$). Afin d'obtenir l'ion thiosulfate, une solution de sulfite de sodium est portée à ébullition avec de la poudre de soufre élémentaire:



Ensuite l'anion $S_2O_3^{2-}$ est décomposé par addition d'acide



La distribution de l'activité dans les produits de décomposition est examinée ensuite. L'expérience montre que l'activité reste concentrée dans le précipité de soufre élémentaire. Cela signifie qu'au sein de l'ion thiosulfate les atomes de soufre ne sont pas équivalents ce qui donc exclut l'existence des espèces du type (a).

• **Applications analytiques.** Plusieurs procédés de détermination de la teneur de produits peu solubles par analyse de la distribution de la radioactivité entre les liquide et solide sont actuellement disponibles. Certains d'entre eux sont fondés sur le même principe que celui que nous venons de considérer. Aux fins analytiques il est également possible d'avoir recours à l'irradiation (activation) des échantillons analysés par les particules élémentaires suivie de la détermination de l'activité induite. Le plus souvent ce sont les neutrons qui sont utilisés à cet effet (analyse par activation neutronique). Le principe des telles déterminations découle de la comparaison de l'activité de l'élément étudié dans le matériau analysé (l'activité induite étant proportionnelle à la teneur de cet élément) avec celle de l'étalon irradié dans des conditions identiques.

La méthode des traceurs radioactifs n'a pratiquement pas de limitations quant aux éléments analysables indépendamment de l'état physique des produits concernés. Pourtant elle ne fournit que des informations indirectes sur la structure cristalline et électronique de la substance. Par ailleurs, il faut tenir compte du fait que l'application de cette technique est réglementée par des prescriptions concernant les travaux mettant en jeu les produits radioactifs en milieux non confinés.

Impact de la structure électronique de l'atome et des propriétés du milieu environnant sur les processus nucléaires

Les études ultérieures montrent que dans certains cas, les caractéristiques de la désintégration nucléaire s'avèrent dépendantes, bien que très faiblement, de la structure électronique de l'atome radioactif et de ses interactions avec les molécules et les atomes voisins. On peut donc profiter de l'existence d'une telle dépendance pour résoudre le problème inverse: accéder aux informations physico-chimiques sur les propriétés du milieu extranucléaire en analysant les caractéristiques de la désintégration nucléaire et/ou le comportement des particules nucléaires formées.

« Méthode de $\Delta\lambda/\lambda$ » [2]

Dans le cas de la désintégration nucléaire mettant en jeu la capture d'un électron orbital par le noyau (capture électronique CE) ou bien le transfert d'énergie de la transformation du noyau à un électron orbital éjecté de l'atome (transition isomérique convertie TIC), des mesures précises montrent que « la constante de désintégration radioactive » λ , figurant dans la loi fondamentale de radiochimie

$$-dN/dt = \lambda N, \quad (1.1)$$

ou N est le nombre d'atomes radioactifs,

n'est pas constante. En effet, il est mis en évidence que la vitesse de décroissance, $-dN/dt$, peut varier de quelques centièmes de pourcent en fonction de l'état

chimique des atomes de l'élément concerné. Cela est dû au fait que l'atome se trouvant à des degrés d'oxydation différents se caractérise par des populations différentes de ses couches de valence. Par conséquent les densités électroniques $|\Psi(0)|^2$ au site de son noyau s'avèrent également quelque peu différentes. Puisque la CE et la TIC impliquent l'existence d'un « contact » entre le noyau et les électrons, la probabilité de telles transformations nucléaires dépendra de la structure électronique de l'atome:

$$(\Delta\lambda/\lambda) \sim (\Delta|\Psi(0)|^2/|\Psi(0)|^2). \quad (1.2)$$

Ainsi, une étude expérimentale de la CE dans le nucléide ^7Be a montré [2] que la durée de vie moyenne τ ($\tau = 1/\lambda$) dans le cas du fluorure $^7\text{BeF}_2$ (configuration électronique de Be : $1s^2 2s^0$) est de 0,08% supérieure à celle de béryllium élémentaire (configuration électronique $1s^2 2s^2$). Cette différence montre que l'acquisition par le béryllium, lors de la réduction de BeF_2 , de deux électrons supplémentaires augmente la probabilité de la CE et, par conséquent, diminue la valeur de τ pour ^7Be à l'état élémentaire. Par ailleurs, une étude de la TIC dans le nucléide ^{99}Tc a permis d'établir [2] que la valeur de τ pour le sulfure $^{99}\text{Tc}_2\text{S}_7$ est de 0,27% supérieure à celle pour le pertechnétate $\text{K}^{99}\text{TcO}_4$. Le cas de ^{99}Tc présente un intérêt particulier. En effet, dans les deux composés considérés le technétium se trouve au même degré d'oxydation +7, étant caractérisé par une configuration électronique $5s^x 4d^y$. Par conséquent, la valeur plus élevée de τ (valeur plus basse de $|\Psi(0)|^2$) pour Tc_2S_7 suggère que le renforcement du caractère covalent des liaisons de Tc(VII) avec le soufre, affecte la population des orbitales $4d$ de façon plus marquée que celle des orbitales $5s$. Or l'augmentation du « nombre effectif » d'électrons $4d^y$ (qui ne contribuent pas directement à la valeur de $|\Psi(0)|^2$) conduit à un blindage plus fort de la contribution des électrons $5s^x$ et donc à la diminution de la valeur de $|\Psi(0)|^2$ au noyau de technétium. Ainsi ces deux exemples montrent-ils que le changement d'une caractéristique nucléaire (λ ou τ) peut servir de source d'informations importantes sur la liaison chimique.

Etude des interactions du positron avec son « environnement chimique » [3]

Le positron β^+ est une particule nucléaire qui peut être considérée comme «un électron positivement chargé» qui se forme lors de la transformation intranucléaire d'un proton en un neutron. La désintégration β^+ , ${}^1_1p \rightarrow {}^1_0n + e^+ + \nu$ (neutrino), est aussi nommée *émission de positron*. Elle se produit essentiellement dans les nucléides radioactifs à courte durée de vie obtenus artificiellement. Lorsque les positrons se trouvent dans un « milieu chimique » (qui pourrait être un gaz, un liquide ou un solide) ils voient leur énergie cinétique diminuer (ils deviennent « thermolysés ») et les collisions avec les électrons peuvent conduire avec une certaine probabilité à leur annihilation en tant que particules libres avec émission de photons. La durée de vie des positrons, avant qu'ils ne s'annihilent, dépend de la densité électronique du milieu de freinage. Dans les métaux la durée de vie d'un positron est de l'ordre de $1,5 \times 10^{-10}$ s. La collision entre un positron thermolysé et un électron peut également donner naissance à un système intermédiaire lié (e^+e^-) appelé *positronium*. Le positronium (Ps) ressemble à un atome d'hydrogène léger ayant un rayon de Bohr doublé. Le

positronium peut se former soit à l'état singulet (les spins du positron et de l'électron sont antiparallèles) soit à celui triplet (les spins sont parallèles). L'annihilation du positronium singulet conduit à l'émission de deux photons tandis que celle du positronium triplet engendre trois photons. Si l'orientation réciproque des spins de positron et d'électron est aléatoire, à chaque collision la formation de l'état triplet est trois fois plus fréquente que celle de l'état singulet. La durée de vie propre du positronium à l'état singulet et celui triplet avant l'annihilation est respectivement de 10^{-10} et 10^{-7} s (Tableau 1). Autrement dit, si après sa formation le positronium ne participe à aucune interaction, environ 25% des actes d'annihilation se produisent en 10^{-10} s et 75% en 10^{-7} s. Lorsque les positroniums ne sont pas formés la composante à longue durée de vie n'est pas observée et la durée de vie moyenne est d'environ 10^{-10} s.

Tableau 1.

Caractéristiques des positroniums aux états singulet et triplet

Singulet ($e^+\uparrow e^-\downarrow$), $S = 0$, $\tau = 10^{-10}$ s, émission de 2γ
Triplet ($e^+\uparrow e^+\uparrow$), $S = 1$, $\tau = 10^{-7}$ s, émission de 3γ

Transformations chimiques de Ps

Lors du contact avec un positronium les molécules oxydantes sont susceptibles de lui arracher son électron avec la formation d'un positron libre, dont l'annihilation est exempte d'émission simultanée de trois rayons γ (processus lent à $\tau = 10^{-7}$ s). Cela permet de suivre expérimentalement la vitesse d'oxydation du positronium triplet et donc accéder aux informations sur les propriétés du milieu contenant le positronium (concentration en oxydant, potentiel d'oxydation etc). Le taux de l'état triplet de *Ps* peut également varier par suite de l'échange électronique entre positron et molécule voisine. Un tel processus devient possible si la molécule contient un nombre impair d'électrons (le cas de NO ou NO₂) tandis qu'il n'est pas observé pour les molécules à nombre pair d'électrons (le cas de N₂O) [4]. Cela est dû au fait que l'échange électronique conduisant au renversement du spin de l'électron au sein du *Ps* (transition triplet \rightarrow singulet) ne se produit pas avec les molécules qui nécessitent une dépense d'énergie pour le découplage de spin. Quoique les expériences sur l'annihilation du positronium constituent une source d'information originale sur les propriétés physico-chimiques de la matière, l'appareillage complexe, que ces expériences impliquent, rend cette technique de caractérisation moins compétitive par rapport à celles de mise en œuvre plus simple.

Techniques de spectrométrie nucléaire permettant d'observer les interactions hyperfines

Le terme «*structure hyperfine d'un spectre*» s'applique aux manifestations spectrales de divers types d'interaction des noyaux avec leur environnement électronique (avant l'apparition de ce terme celui de «*structure fine d'un spectre*» était déjà largement utilisé en physique pour désigner les interactions

interélectroniques). Dans les formules décrivant toute interaction hyperfine il est toujours possible de séparer deux parties: la partie nucléaire et la partie électronique (chimique). Pour un chimiste le problème à résoudre réside dans l'interprétation de la «composante électronique» de l'interaction hyperfine étudiée. Deux techniques de caractérisation fondées sur l'analyse des interactions hyperfines, largement utilisées en chimie, sont la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la résonance quadripolaire nucléaire (RQN). Toutefois ces deux résonances, qui sont des techniques de radioscopie, sont appliquées à l'étude de la structure hyperfine du spectre des noyaux stables. Par conséquent, elles ne peuvent pas être classées parmi les techniques de spectroscopie de rayonnements nucléaires (techniques de «spectrométrie nucléaire»).

« **Méthode μSR** » (μSR = Rotation du Spin de muon) [5,6]

Dans cette technique c'est une autre particule nucléaire qui est utilisée: il s'agit du μ^+ -méson (muon) positivement chargé. Les μ^\pm -mésons sont formés lors de la désintégration des π^\pm -mésons (pions) générés par irradiation de cibles dans les accélérateurs à protons. La désintégration d'un π^+ -méson positivement chargé produit un μ^+ -méson et un neutrino : $\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu$, la durée de vie moyenne des π^\pm -mésons étant égale à $2,55 \times 10^{-8}$ s.

En ce qui concerne la méthode μSR , μ^+ -méson peut être considéré comme un proton léger ($m_\mu = 0,11 m_p$). Pourtant, à la différence du proton, le μ^+ -méson n'est pas stable (la durée de vie moyenne $\tau_\mu = 2,2 \times 10^{-6}$ s) et sa désintégration conduit à la formation d'un positron et deux neutrinos:



Quand μ^+ est arrêté dans la cible, la vitesse d'enregistrement des positrons en fonction du temps t écoulé depuis leur arrêt (fig. 1a) est définie par

$$N = N_0 \exp(-t/\tau_\mu) \quad (1.4)$$

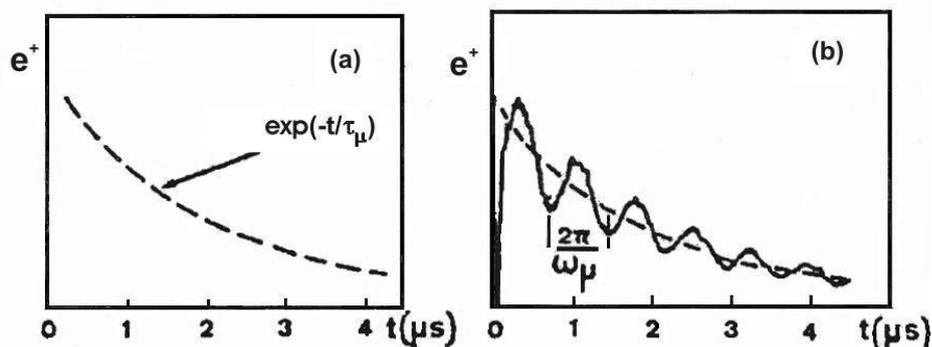


Fig. 1. Variation en fonction du temps de la vitesse de comptage de positrons émis par les muons positifs arrêtés dans un solide: (a) en absence de perturbations ; (b) en présence d'un champ magnétique donnant naissance à des oscillations amorties (spectre μSR).

Toutefois, en présence d'une perturbation magnétique (lorsque le matériau est diamagnétique l'expérience étant effectuée dans un champ magnétique extérieur ou lorsque le matériau de cible est magnétiquement ordonné), des oscillations amorties sont observées sur la courbe exponentielle (fig. 1b). L'analyse de ces oscillations est à la base de la spectrométrie μ SR [5].

Pour élucider l'origine de ces oscillations il est nécessaire de prendre en considération deux faits. Le premier est lié à la forte polarisation des faisceaux de μ^+ -mésons (au moins à 80%), c'est-à-dire la majorité des spins $S_\mu = 1/2$ est orientés dans la même direction. Le second est lié au caractère anisotrope de l'émission du positron dépendant de la direction du spin du muon concerné. La fonction de la probabilité $W(\theta)$ de l'émission d'un positron sous l'angle θ à la direction du spin S_μ est

$$W(\theta) = 1 + a \cos \theta, \quad (1.5)$$

où $a \approx 1/3$.

En présence d'un champ magnétique extérieur H_{ext} les spins S_μ effectuent un mouvement de précession dans le plan perpendiculaire à la direction du H_{ext} avec une fréquence $\omega_\mu = \gamma_\mu H_\mu$, où γ_μ est le rapport gyromagnétique de μ^+ (13,55 MHz/kG) et H_μ le champ magnétique effectif « ressenti » par le muon (fig. 2). En général la valeur de H_μ est différente de celle de H_{ext} . Cela est dû au fait que les noyaux en présence dans un solide possèdent des moments magnétiques qui créent au site de μ^+ un champ magnétique complémentaire par interaction dipolaire. Lorsque ces moments sont orientés de façon aléatoire, au lieu d'une seule fréquence de précession ω_μ un groupe de fréquences très proches apparaît ce qui provoque l'amortissement des oscillations traduisant la dépolarisation de l'ensemble de muons.

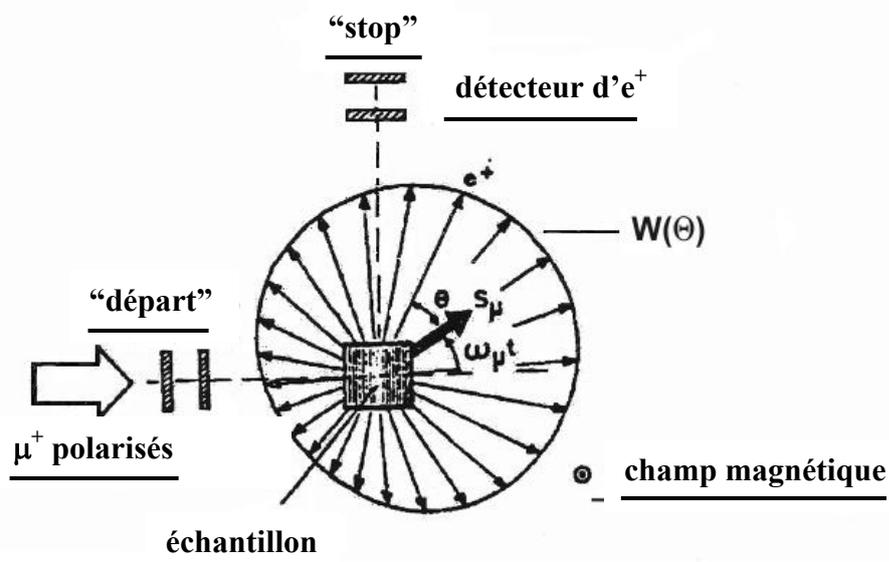


Fig. 2. Schéma d'une expérience μ SR dans un champ magnétique transversal. Le détecteur « départ » enregistre le muon incident; le détecteur « stop » enregistre le positron émergent; $W(\theta)$ représente la distribution angulaire des positrons. La longueur des flèches est proportionnelle à la probabilité de l'émission d' e^+ dans la direction correspondante. Le champ extérieur est orienté perpendiculairement au plan du dessin.

La variation de la vitesse de comptage des positrons, mesurée dans une direction déterminée en fonction du temps t est définie par la relation

$$N(t) = N_0 \exp(-t/\tau_\mu) [1 + AP(t) \cos(\omega_\mu t + \phi)], \quad (1.6)$$

↓ ↓

Amortissement Oscillations

où N_0 est la constante de normalisation, τ_μ la durée de vie moyenne de μ^+ , A l'anisotropie effective de la désintégration, $P(t)$ la fonction de la relaxation transversale décrivant la variation de la polarisation, ω_μ la fréquence de précession de Larmor, ϕ la constante de phase dépendant de la position du détecteur de positrons.

Lors de la diffusion des muons dans un solide, la fonction d'amortissement $P(t)$ relative à leur durée de vie moyenne peut être « approximée » par la formule d'Abraham

$$P(t) = \exp[-\sigma^2 \tau_C^2 \{ \exp(-t/\tau_C) - 1 + t/\tau_C \}], \quad (1.7)$$

où τ_C est le temps de corrélation proportionnel à la durée de séjour du positron au site considéré et σ^2 le second moment de la distribution de ω_μ .

On peut distinguer deux régimes de diffusion:

- la diffusion rapide : $\sigma^2 \tau_C^2 \ll 1$ et $P(t) \sim \exp(-\sigma^2 \tau_C t)$;
- la diffusion mettant en jeu les muons à l'état « gelé »: $\sigma^2 \tau_C^2 \gg 1$ et $P(t) \sim \exp(-\sigma^2 t^2/2)$.

Dans le premier cas le profil d'amortissement est de forme lorentzienne tandis que dans le second il est de forme gaussienne.

Sites de localisation du muon

Le signe positif de leur charge permet d'envisager la localisation des muons en sites interstitiels. La détermination du nombre de sites occupés par les muons devient possible en examinant le degré de dépolarisation des μ^+ arrêtés au sein du monocristal placé dans le champ magnétique extérieur. De plus, si l'on admet que le muon peut *a priori* occuper des sites tétraédriques ou octaédriques, dans ces deux cas son degré de dépolarisation sera différent en fonction de l'axe cristallographique selon lequel le champ extérieur H_{ext} est appliqué. L'expérience permet donc de donner la préférence à l'une de ces deux hypothèses.

Diffusion de muon

Généralement le muon n'est pas figé sur son site et se déplace d'un site à l'autre, même à basse température. Cela permet d'étudier la dépendance du processus de diffusion de μ^+ des facteurs structuraux et/ou extérieurs. Puisque les mécanismes de diffusion de muon et de l'hydrogène sont similaires de plusieurs points de vue, la mise en œuvre de la spectrométrie μ SR ouvre des perspectives intéressantes pour la solution d'un certains nombres de problèmes technologiques. Il suffit d'évoquer à cet égard le problème de « la fragilisation par l'hydrogène » responsable de la destruction spontanée des pièces métalliques [7] (par exemple, les tubes de conduites de gaz).

Champ magnétique effectif

L'obtention d'informations physico-chimiques par la technique μ SR devient possible par l'analyse de l'amortissement des oscillations (c'est-à-dire par la détermination du degré de dépolarisation traduisant la dispersion des valeurs des champs locaux ΔH_μ). Dans le cas de matériaux magnétiques l'étude de la valeur absolue de H_μ (valeur expérimentale de $\gamma_\mu \omega_\mu$) présente un grand intérêt. Dans le cas général la valeur du champ magnétique « ressentie » par le muon est la somme de contributions d'origine différente

$$H_\mu = H_{ext} + H_{dém} + H_L + H_{dip} + H_{hf} , \quad (1.8)$$

où H_{ext} est le champ extérieur, $H_{dém}$ le champ démagnétisant, H_L le champ de Lotentz, H_{dip} le champ dipolaire et H_{hf} le champ hyperfin.

En analysant les valeurs expérimentales de H_μ il faut tenir compte qu'elles ne concernent que les sites d'insertion et non pas ceux de substitution comme cela est le cas pour d'autres techniques de spectroscopie nucléaire. Les valeurs de H_μ sont beaucoup plus faibles (n'étant que de l'ordre de quelques kilogauss) par rapport aux champs hyperfins *nucléaires*. Pour cette raison la technique μ SR permet de mesurer les contributions au champ effectif d'origine électronique (H_L et H_{dip}) de façon beaucoup plus précise. Le muon étant exempt de couche électronique, le champ hyperfin ne peut être dû qu'aux électrons de conduction et donc observé que dans les matériaux conducteurs métalliques. La polarisation peut être créée soit par le champ extérieur, soit grâce à l'existence de l'aimantation locale (le cas de matériaux magnétiques).

A l'heure actuelle la technique μ SR est devenue un outil efficace d'étude de l'ordre magnétique dans les systèmes complexes en permettant de préciser la dynamique des processus rapides, mettre en évidence l'existence des sites non équivalents etc...

Technique des corrélations angulaires perturbées (CAP) [8]

Lors de l'émission successive de deux particules ou deux rayons γ (il s'agit du rayonnement électromagnétique d'origine nucléaire issu de *transitions isomériques* entre deux états isomères d'un même nucléide caractérisés par des spins différents), le noyau intermédiaire conservera la composante du moment de la quantité de mouvement en direction de l'émission du premier rayon et le vecteur du moment sera en mouvement de précession selon la direction indiquée. L'angle θ entre la direction de l'émission du premier et du second rayon n'est donc plus une valeur aléatoire. Afin de définir le caractère non aléatoire de la distribution des valeurs de θ on introduit le coefficient d'anisotropie

$$A = \frac{W(\pi)}{W(\pi/2)} - 1 , \quad (1.9)$$

où $W(\theta)$ est le nombre de cas par unité d'angle solide lorsque l'angle entre la direction de deux rayons successivement émis est égal à θ .

Si le noyau considéré est soumis à l'action de champs extérieurs (magnétique ou /et quadripolaire) l'interaction du moment magnétique ou/et quadripolaire avec le champ changera la direction de la précession. Ce changement affaiblira l'anisotropie et produira donc « une perturbation » dont l'analyse permettra de

déterminer la valeur du champ local. Toutefois, cet effet ne se produira qu'à condition que la durée de vie de l'état nucléaire intermédiaire soit supérieure au temps caractéristique de précession du moment nucléaire. Dans la technique CAP l'un des noyaux les plus utilisés est celui de ^{111m}Cd formé par la capture électronique dans ^{111}In . En se désintégrant le ^{111m}Cd émet en cascade deux rayons γ dont l'examen de la distribution angulaire (fig. 3) permet d'obtenir les informations sur l'environnement local des atomes de cadmium dans le matériau étudié.

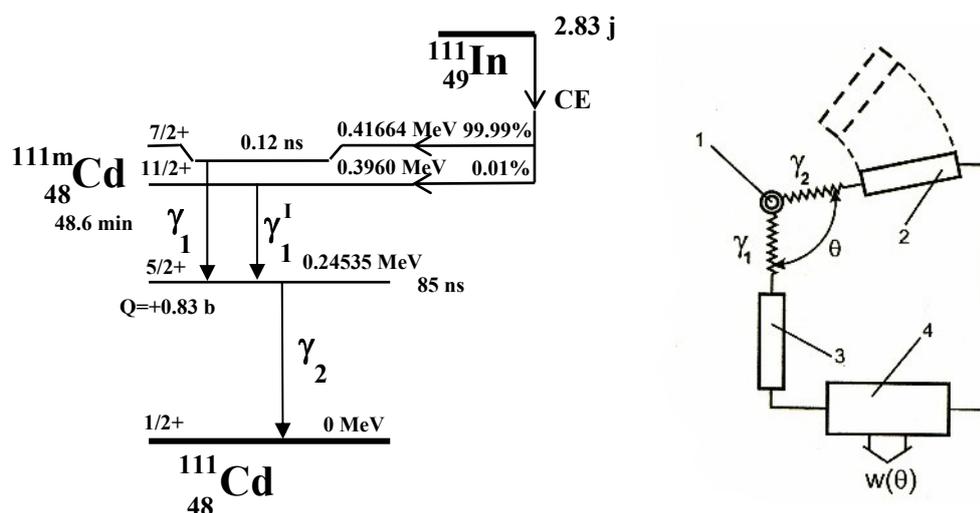


Fig. 3. Schémas de désintégration de ^{111}In et de ^{111m}Cd et circuit expérimental permettant d'étudier CAP : 1 – source ; 2,3 – détecteurs ; 4 – chaîne de porte.

La technique CAP permet d'analyser les produits à l'état solide, liquide ou gazeux. Les applications chimiques de cette technique restent néanmoins assez restreintes. Les diverses interactions hyperfines évoquées ci-dessus seront discutées de manière plus détaillée dans la partie principale de ce cycle de conférences consacrée à la spectrométrie Mössbauer.

Cette conférence nous a permis de voir que la solution de certains problèmes chimiques est possible à l'aide de plusieurs techniques, mettant en jeu les rayonnements ou particules nucléaires. Certes, les techniques évoquées ci-dessus - vu leurs complexités instrumentales, compétences théoriques « étrangers » à la problématique des Sciences des Matériaux ainsi que les investissements de l'implantation de toute technique de caractérisation physique - peuvent paraître assez exotiques à un chimiste du solide. Mais cet aperçu montre que l'études des interactions hyperfines est néanmoins une source d'informations susceptibles d'approfondir les connaissances chimiques. Par ailleurs, cet aperçu constitue un bon « background » permettant d'apprécier objectivement les avantages offerts par la mise en oeuvre de la spectrométrie Mössbauer fondée sur la résonance γ nucléaire.

Conférence 2

Effet Mössbauer

Il s'agit d'un phénomène physique observé dans les solides. L'effet Mössbauer consiste en *l'émission d'un rayon γ par un atome radioactif, se trouvant à l'état lié, sans perte d'une partie de l'énergie du rayonnement γ par effet de recul, et dans l'absorption résonnante de ce même rayon γ par un noyau d'un atome stable de même nature, se trouvant également à l'état lié.*

Cette découverte, récompensée par le Prix Nobel de physique, a été faite en 1958 par un jeune doctorant allemand Rudolf Mössbauer [9] dont la thèse était consacrée à l'étude de l'influence de la température sur l'absorption de rayonnement γ par les noyaux. Dans son travail il utilisait le radionucléide osmium-191 dont la désintégration bêta donnait naissance à l'iridium-191, également radioactif, qui passait à l'état stable par émission de rayons gamma. Un effet imprévu avait été observé : avec l'abaissement de la température la fluorescence nucléaire se renforçait au lieu de diminuer. Cette observation s'était avérée suffisante à Rudolf Mössbauer pour comprendre qu'il s'agissait d'un nouveau phénomène physique. La justesse de sa propre explication, quoiqu'elle parût pour le moins bizarre, a été très rapidement confirmée par d'autres travaux où l'existence du même effet avait été mise en évidence pour d'autres isotopes. Le développement ultérieur des recherches dans ce domaine allait vite aboutir à la création d'une nouvelle technique de caractérisation physico-chimique des solides : la *Spectrométrie Mössbauer*.

A l'heure actuelle l'effet Mössbauer est connu pour plus de 40 éléments. Les isotopes (nucléides) les plus fréquemment utilisés sont indiqués au Tableau 2. La « préhistoire » nucléaire du niveau Mössbauer (le premier état excité), les conditions de réalisation des expériences et la structure des spectres de divers nucléides peuvent être assez différents. Néanmoins quel que soit le nucléide, l'effet Mössbauer implique toujours une transition isomérique mettant en jeu *le noyau radioactif* qui passe à son état stable en émettant un rayon gamma (la source Mössbauer *s*). Ce rayon gamma est utilisé pour irradier l'absorbeur *a* contenant *les mêmes noyaux à l'état stable* afin de les faire passer à l'état excité (formation de l'isomère qui vient de se désintégrer dans la source). Lorsqu'on arrive à réaliser dans l'absorbeur le passage inverse à l'état excité on dit que *la résonance gamma-nucléaire* a lieu. Son principe est schématiquement représenté sur la fig. 4.

Tableau 2.

Isotopes Mössbauer et nombre de publications où ils ont été mis en œuvre (avant le début 2004) [10]

Isotopes utilisés dans plus de 1000 publications: ^{57}Fe , ^{119}Sn
Isotopes utilisés dans 100 à 1000 publications: ^{61}Ni , ^{67}Zn , ^{99}Ru , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{129}I , ^{181}Ta , ^{182}W , ^{191}Ir , ^{197}Au , ^{151}Eu , ^{155}Gd , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{170}Yb , ^{237}Np
Eléments possédant les isotopes Mössbauer qui ne sont pas toutefois utilisés dans la pratique: K, Mn, Ge, Kr, Tc, Ag, Xe, Cs, Ba, La, Hf, Re, Os, Pt, Hg, Pr, Nd, Pm, Sm, Tb, Dy, Ho, Lu, Th, Pa, U, Pu, Am

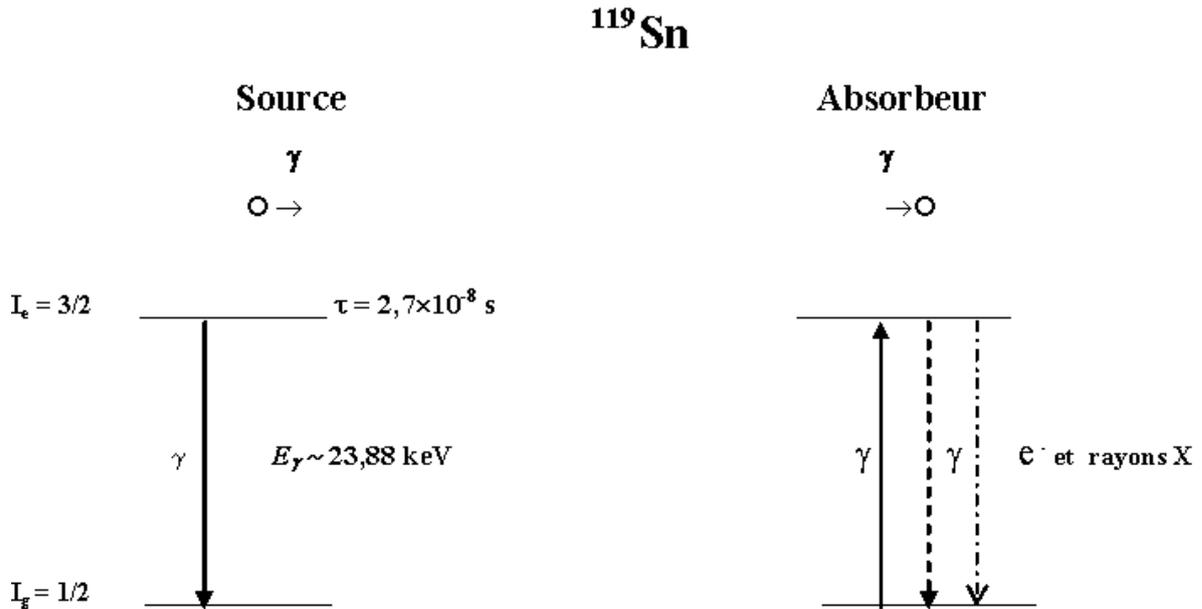


Fig. 4. Illustration schématique du principe de la résonance γ -nucléaire (cas de ^{119}Sn , abondance naturelle $\alpha = 8,58\%$).

A première vue, l'observation de la résonance γ -nucléaire semble impossible. En effet, l'isomère nucléaire métastable $^{119\text{m}}\text{Sn}$ (avec le spin $I_e = 3/2$) n'existe que pendant un certain laps de temps ce qui engendre, d'après Heisenberg, l'incertitude en énergie des rayons gamma émis. Autrement dit, une certaine dispersion des valeurs de l'énergie des rayons γ (« la largeur de l'état nucléaire » $\Gamma \neq 0$) apparaît. A son tour, l'incertitude en temps signifie que l'isomère à l'état excité ne peut être caractérisé que par une durée de vie moyenne τ . D'après le principe d'incertitude :

$$\Gamma \tau = \hbar. \quad (2.1)$$

En utilisant la relation entre τ et la demi période radioactive $t_{1/2}$ nous obtenons :

$$\Gamma = \frac{(\ln 2)\hbar}{t_{1/2}} = \frac{0,693\hbar}{t_{1/2}}. \quad (2.2)$$

Pour $^{119\text{m}}\text{Sn}$ la demi période radioactive $t_{1/2} = 1,85 \cdot 10^{-8} \text{ s}$. Dans ce cas la largeur de la distribution de l'énergie des γ est donc $\Gamma = 2,47 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$. Comparée à la valeur de $E_\gamma = 23,88 \text{ keV}$ la dispersion en énergie est tellement petite qu'elle ne peut évidemment pas être observée. Cependant cette évaluation de Γ donne une idée sur « l'exigence » des noyaux quant à l'énergie du rayonnement γ qu'ils peuvent absorber de façon résonnante. Pour faire passer le noyau de l'état fondamental ($I_g = 1/2$) au premier état excité ($I_e = 3/2$) l'énergie nécessaire à la restructuration du noyau doit lui être transmise avec une précision de l'ordre de Γ . C'était justement la raison qui avait fait douter de la possibilité d'observation expérimentale de la résonance γ -nucléaire. En effet, lors de l'émission d'un rayon gamma, emportant la partie largement prépondérante de l'énergie de la transformation nucléaire (c'est-à-dire, de l'énergie libérée par la formation de l'isomère $I_g = 1/2$), une autre partie de

l'énergie, quoique négligeable, devrait être conservée par le noyau sous la forme d'énergie de recul (et donc augmenter son énergie cinétique). L'énergie de recul E_R (et la diminution correspondante de l'énergie du rayon γ « émis avec recul ») est donnée par :

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}, \quad (2.3)$$

où M est la masse du noyau et c la vitesse de la lumière.

En substituant E_γ et M par les valeurs numériques relatives à la transition γ pour ^{119}Sn on obtient $E_R \sim 10^{-3}$ eV. Ainsi, la perte d'énergie par effet de recul est-elle 100000 fois supérieure à la valeur de Γ . La même conclusion est valable pour l'absorption d'un rayon γ par le noyau à l'état stable. Cela signifie que la raie d'émission et la raie d'absorption seront distantes de $2E_R$ ce qui rend impossible leur recouvrement vu l'étroitesse des deux distributions de l'énergie (fig. 5). Un tel raisonnement est valable si les noyaux participant à la résonance γ peuvent être considérés comme libres (se trouvant à l'état non lié), par exemple lorsqu'il s'agit des atomes étain sous forme de vapeur. Toutefois, la situation n'est plus la même quand les noyaux émetteurs de rayons γ et les noyaux stables irradiés par ces rayons font partie d'un réseau cristallin (ou appartiennent à un autre système en phase solide comportant un grand nombre d'atomes).

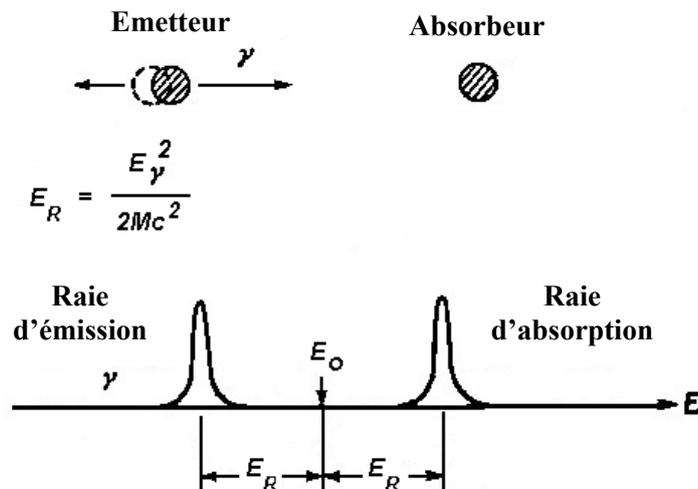


Fig. 5. Illustration des conséquences de l'effet de recul lors de l'émission et l'absorption d'un rayon γ par les noyaux libres [11].

Dans tels systèmes les atomes Mössbauer participent aux oscillations thermiques dont le caractère dépend de la nature des interactions interatomiques, de la structure de la substance, de la température et d'autres facteurs.

Considérons un cristal dont les oscillations thermiques peuvent être décrites par le modèle d'Einstein. Dans ce modèle le cristal formé par N atomes est représenté par $3N$ oscillateurs ayant la même pulsation ω . Divers niveaux d'énergie d'un solide selon Einstein sont définis par les nombres quantiques des oscillateurs. L'augmentation de l'énergie se produit de façon discrète par absorption d'un phonon d'énergie $\hbar\omega$ (généralement de l'ordre de 10^{-2} eV). Cela

signifie que le transfert d'énergie de recul au cristal lors de l'émission d'un rayon γ se fait par des « portions » multiples de $\hbar\omega$. Pour cette raison, si $E_R < \hbar\omega$, l'absorption d'énergie par le cristal n'est possible que lors de l'émission de plusieurs rayons γ . Ainsi, certains d'entre eux vont quitter le cristal « sans effet de recul » (fig. 6). Par conséquent, un pic non affecté par la génération de phonons apparaît dans le spectre de rayonnement γ de la source, la largeur de ce pic (« largeur naturelle ») n'étant déterminée que par le principe d'incertitude d'Heisenberg.

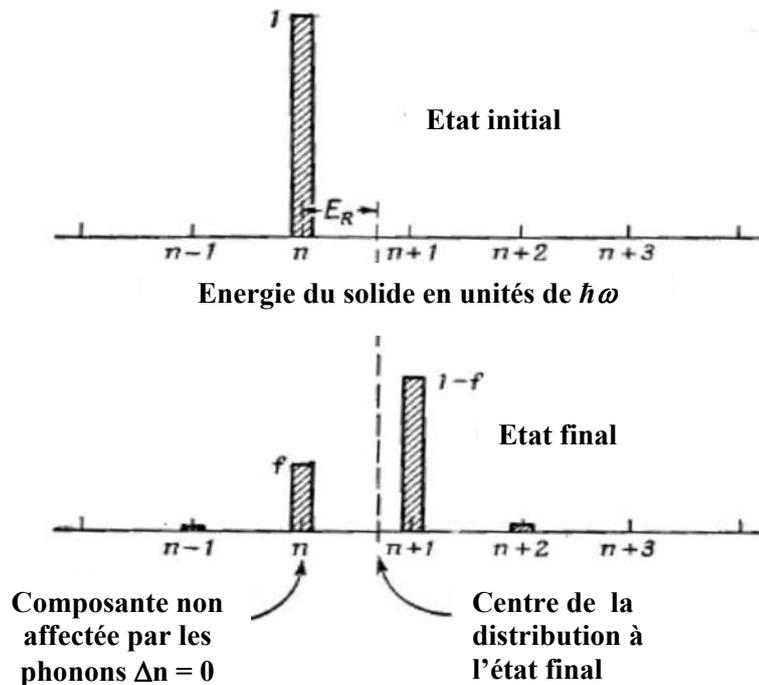


Fig. 6. Changement de l'état vibrationnel d'un cristal lors de l'émission des rayons γ par les atomes Mössbauer γ présents ($E_R < \hbar\omega$) [11].

Les rayons γ concernés (propres à l'absorption résonnante) se caractérisent par une résolution *relative* record en énergie. Ainsi, pour la transition Mössbauer de ^{119}Sn nous obtenons

$$\frac{\Gamma}{E_\gamma} = \frac{2,47 \times 10^{-8} \text{ eV}}{23,9 \times 10^3 \text{ eV}} \approx 10^{-12}. \quad (2.4)$$

Cela signifie que l'énergie de tels rayons γ Mössbauer peut être contrôlée avec une précision de l'ordre de 10^{-12} .

La fraction de transitions sans recul est appelée « facteur f » (f_s pour les sources et f_a pour les absorbeurs). Autrement dit, lors de la résonance γ nucléaire, du nombre total de rayons gamma émis sans recul (fraction f_s), seulement certains d'entre eux (fraction f_a) provoqueront le passage des noyaux irradiés à l'état excité. Appliquée à des nucléides Mössbauer différents la relation (2.3) montre que l'augmentation de l'énergie de rayonnement gamma fait croître l'énergie de recul

($E_R \sim E_\gamma^2$) et donc diminuer le facteur f , plus rapidement que la diminution de la masse du noyau résonnant ($E_R \sim \frac{1}{M}$).

Pour passer de l'effet Mössbauer (phénomène de la résonance γ -nucléaire) à la spectrométrie Mössbauer, il était nécessaire de trouver un moyen de moduler la valeur de l'énergie des rayons gamma. Ce problème a été résolu de façon élégante à l'aide de l'effet Doppler. Le mouvement de la source de rayonnement vers l'observateur (dont le rôle est généralement joué par l'absorbeur) ou en direction opposée avec une vitesse v (dont le signe est respectivement + ou -) fait varier l'énergie de rayon γ de

$$\pm \delta_D = \frac{\pm v}{c} E_\gamma . \quad (2.5)$$

En introduisant la valeur de $E_\gamma(^{119}\text{Sn}) = 23,88 \text{ keV}$ dans (2.5) on trouve que la variation en énergie associée à une vitesse Doppler, $v = 1 \text{ mm/s}$, est de l'ordre de 10^{-7} eV . Pour la transition Mössbauer considérée cette valeur est donc comparable à celle de $\Gamma_{\text{nat}} = 0,247 \times 10^{-7} \text{ eV}$.

Les expériences Mössbauer peuvent être réalisées différemment (Fig. 7). Dans la majorité des cas elles sont effectuées en « géométrie de transmission ». La source **s** (produit radioactif sous forme de poudre comprimée ou de feuille de métal placée dans une capsule hermétique) est fixée à la tige animée par un vibreur (générateur d'oscillations mécaniques). L'émission de rayons γ par la source se produit de manière isotrope, c'est-à-dire avec la même probabilité dans toutes les directions. A l'aide d'un écran de plomb percé par un trou, le faisceau de rayons γ est guidé par un *collimateur* en direction du détecteur. Sur le trajet du faisceau on place l'absorbeur **a**. L'absorbeur est généralement constitué d'une petite quantité de produit à analyser en poudre, distribuée de façon homogène à la surface (ou dans le volume) de la cellule de mesure. Si la quantité disponible de produit est insuffisante pour couvrir entièrement la surface, avant de procéder aux mesures, l'échantillon est mélangé avec un composé approprié de charge inerte exempt de l'élément Mössbauer concerné. Pour les expériences mettant en jeu ^{57}Fe ($E_\gamma = 14,41 \text{ keV}$, abondance naturelle $\alpha = 2,19\%$) on peut utiliser à cet effet le sucre en poudre, le charbon activé broyé, le nitrure de bore en poudre et d'autres substances n'absorbant que faiblement le rayonnement γ de façon non résonnante (par effet photoélectrique). L'utilisation de l'alumine (Al_2O_3) est toutefois à éviter puisqu'elle peut contenir des traces de fer, élément accompagnant géochimiquement l'aluminium: lors de mesures prolongées des pics parasites peuvent apparaître dans le spectre et donc fausser son interprétation.

L'enregistrement d'un spectre Mössbauer consiste à mesurer la vitesse de comptage de rayons γ (ou leur absorption dans l'échantillon) en fonction de la vitesse de la source (ou du numéro de canal du circuit d'enregistrement). Supposons que la source et l'absorbeur soient cristallographiquement identiques (p. ex., la source est constituée de $^{119\text{m}}\text{SnO}_2$ et l'absorbeur est $^{119}\text{SnO}_2$). Dans ce cas les énergies des transitions γ dans la source et l'absorbeur sont égales et le maximum

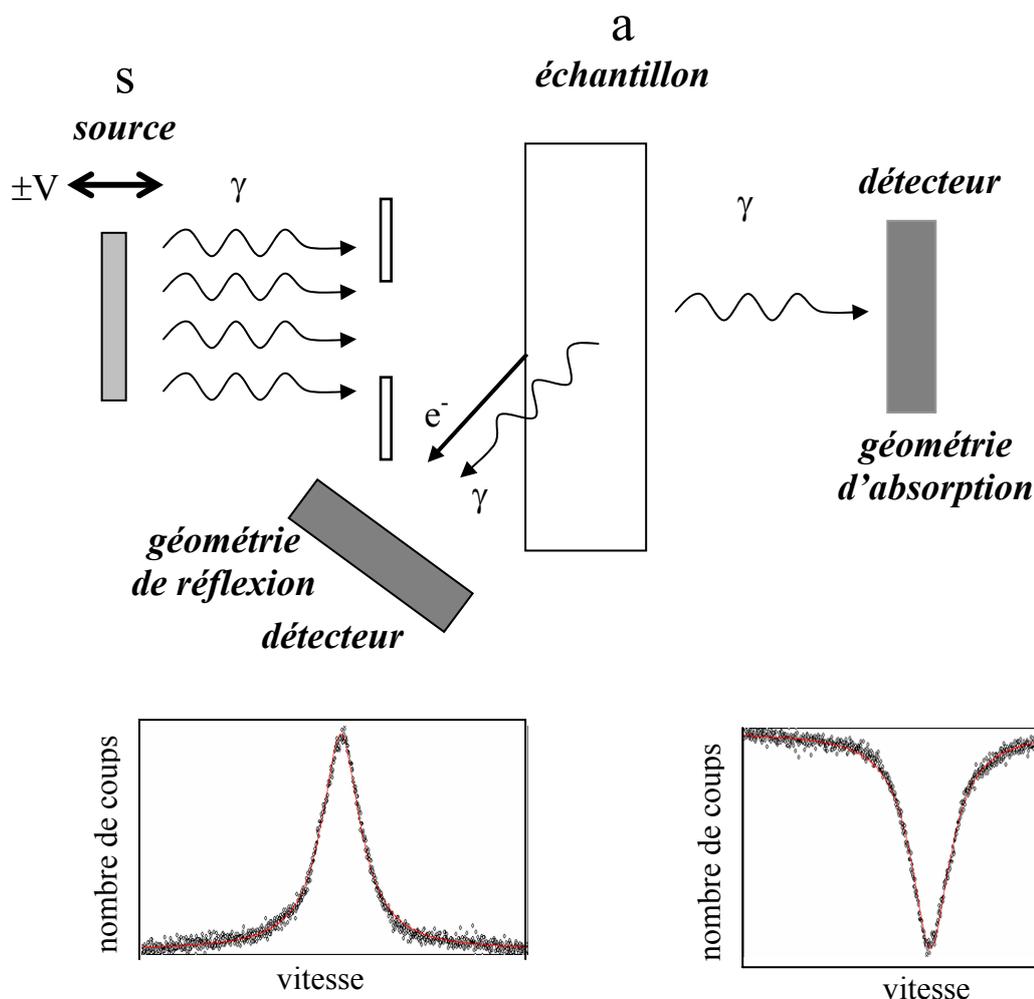


Fig. 7. Divers modes de réalisation de mesures Mössbauer.

d'absorption se situe à $v = 0$ mm/s. Après avoir absorbé un rayon γ émis en direction du détecteur, le noyau stable passe au premier état excité (cf. Fig. 4) et la réémission du rayon γ se produit à nouveau de façon isotrope. Le taux des rayons gamma secondaires émis en direction du détecteur sera donc petit ce qui se traduira par la diminution de la vitesse effective de comptage. L'effet de la diminution de la vitesse de comptage est en outre accentué par le fait que, dans l'absorbeur, la transition des noyaux de l'état excité à l'état fondamental se fait partiellement par transmission de l'énergie aux électrons de conversion (cf. Fig. 4), ces derniers n'étant pratiquement pas enregistrés par le détecteur de rayonnement γ . Quand la source s est mise en mouvement l'énergie des rayons gamma émis n'est plus égale à celle de la transition Mössbauer dans l'absorbeur. On observe donc l'affaiblissement de la résonance et l'augmentation de la vitesse de comptage qui devient finalement indépendante de la valeur de v .

Si le produit étudié est l'absorbeur, les spectres obtenus en géométrie de transmission sont appelés « *spectres Mössbauer d'absorption* » ou « *spectres Mössbauer* » tout court. Dans les cas où c'est la source qui est à étudier, les spectres sont appelés « *spectres Mössbauer d'émission* ».

Dans certains cas, au lieu de mesurer la vitesse de comptage de rayons γ *passés à travers* l'absorbeur, on étudie la variation de l'intensité du rayonnement à un grand angle par rapport à la direction initiale du faisceau (Fig. 7). Il s'agit des expériences réalisées en « *géométrie de réflexion* ». L'absorption résonante des γ dans l'absorbeur (responsable de la diminution de la vitesse de comptage par le détecteur placé derrière l'absorbeur) produira, au contraire, une augmentation du nombre de rayons γ réfléchis (diffus) à la même vitesse Doppler de la source. Les mesures en géométrie de réflexion demandent plus de temps mais elles permettent d'étudier des échantillons massifs qui, du fait de leur grande absorption, ne se laissent pas traverser par le rayonnement γ .

Pour observer l'absorption résonnante des rayons γ dans l'*absorbant* il est possible d'enregistrer non pas les rayons gamma mais les électrons formés dans les atomes lors de la désintégration des noyaux excités (*cf.* Fig. 4). Cela est dû au fait que l'émission de γ n'est pas le seul mode de désexcitation, la désintégration du niveau I_e étant également possible par transmission de l'énergie libérée aux électrons de conversion interne (*cf.* Conférence 1, « Méthode $\Delta\lambda/\lambda$ »). L'émission d'électrons de conversion par l'absorbeur ne peut se produire qu'après formation dans l'absorbeur des noyaux à l'état excité, donc après l'absorption résonnante des rayons γ . Pour cette raison, le(s) pic(s) d'électrons de conversion seront observé(s) aux vitesses Doppler correspondant à l'absorption résonnante de rayonnement γ . Toutefois dans ce cas, il s'agit non seulement d'un procédé différent d'enregistrement du même phénomène physique mais les informations que les *spectres Mössbauer à électrons de conversion* (SMEC) contiennent peuvent *a priori* être différentes de celles fournies par les spectres obtenus par enregistrement du rayonnement γ . Cela est dû au fait que le pouvoir pénétrant des électrons (qui sont des particules chargées) est beaucoup plus faible que celui des rayons gamma. Par conséquent, ce ne sont que les électrons formés dans les couches superficielles du produit analysé qui peuvent atteindre le détecteur (cette fois non sensible au rayonnement γ) (Fig. 7). Les spectres SMEC seront donc « enrichis » en informations concernant les couches superficielles dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques centaines de nanomètres.

Spectre Mössbauer

Le profil du pic d'absorption est défini par la dépendance de la « section d'absorption » d'un rayon γ en fonction de son énergie E

$$\sigma(E) = \sigma_0 [1 + 4(\frac{E - E_0}{\Gamma_a})^2]^{-1} \quad (2.6)$$

où E_0 est l'énergie « précise » d'absorption résonnante et Γ_a la largeur totale à mi-hauteur du maximum d'absorption (« largeur à mi-hauteur »).

On peut remarquer que la dépendance $\sigma(E)$ a une forme lorentzienne. La distribution en énergie des rayons γ sortant de la source est également décrite par (2.6). Ainsi, le spectre Mössbauer expérimentalement enregistré peut-il être considéré comme un résultat de l'analyse de la distribution de l'énergie des rayons

γ dans l'absorbeur à l'aide de la distribution de l'énergie des rayons γ émis de la source:

$$\sigma(E) = \sigma_0 [1 + 4(\frac{E - E_0}{\Gamma_s + \Gamma_a})^2]^{-1} . \quad (2.7)$$

Si, pour la source et l'absorbeur, la largeur de la distribution de l'énergie des rayons γ n'est déterminée que par la durée de vie de l'état excité, $\Gamma \equiv \Gamma_{\text{nat}}$ (la *largeur naturelle*), la largeur totale à mi-hauteur du spectre est égale à $2\Gamma_{\text{nat}}$ (valeur minimale observable expérimentalement).

L'intensité d'absorption résonnante est caractérisée soit par la « valeur de l'effet » $\varepsilon = \frac{N_\infty - N_0}{N_\infty} \times 100\%$ (où N_∞ et N_0 sont respectivement le nombre de coups enregistré en absence d'absorption résonnante et au maximum d'absorption), soit par l'aire du spectre $A = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(v) dv$. Ces deux paramètres spectraux dépendent aussi bien des propriétés de la source (facteur f_s) que des propriétés de l'absorbeur (de sa teneur en noyaux résonnants et de leur capacité d'absorber les rayons γ résonnants (facteur f_a). Ainsi, la valeur de ε ne peut-elle dépasser celle limitée par la fraction κ des rayons γ résonnants dans le rayonnement de la source. Un absorbeur très épais (« *absorbeur noir* ») retiendra pratiquement tous les rayons gamma propres à l'absorption résonnante et l'augmentation supplémentaire de la teneur en atomes Mössbauer n'affectera plus la valeur de ε (Fig. 8).

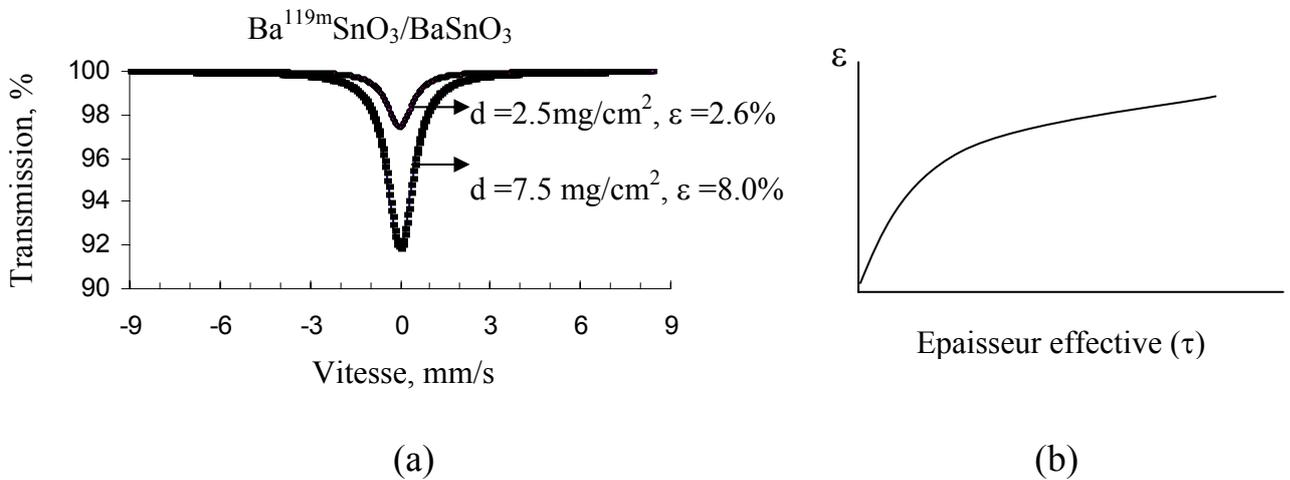


Fig. 8. Spectres de ^{119}Sn de deux échantillons de BaSnO_3 d'épaisseurs différentes enregistrés avec une source $\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ (a) et variation de ε avec l'épaisseur effective de l'absorbeur (b), ($\tau = \sigma_0 f_a n / \text{cm}^2$ où n est le nombre de noyaux d'isotope Mössbauer).

De plus, l'examen de la fig. 8 montre que pour un composé donné ($f_a = \text{const.}$) dans les absorbeurs minces ($\tau \leq 0,1$) à composition chimique constante, la valeur de ε (et donc de A) est proportionnelle à la teneur en isotope Mössbauer et, par conséquent, en élément concerné (l'abondance naturelle des isotopes d'un élément

est invariable). Cette proportionnalité rend possible les dosages fondés sur l'utilisation des spectres Mössbauer.

Considérons maintenant de façon plus détaillée les divers facteurs influençant la fraction κ des rayons γ utiles (ceux correspondant à la désexcitation du niveau Mössbauer) dans le rayonnement de la source. Nous avons déjà vu que ce n'est qu'une partie des transitions (f_a) qui peuvent se produire sans perte d'énergie par effet de recul. Admettons qu'à $T = 295$ K $f_s = 0,5$. Cela signifie que la moitié des γ émis lors de la désintégration du niveau Mössbauer sont utilisables pour l'absorption résonnante dans l'absorbeur. Toutefois, il faut savoir que des « radiations parasites », dépendant de la préhistoire du niveau Mössbauer, sont toujours présentes dans le rayonnement de toute source. En effet, pour que l'on puisse enregistrer les spectres Mössbauer, il est nécessaire que le niveau Mössbauer (qui est toujours de courte durée de vie) soit constamment « peuplé » et donc possède comme prédécesseur un « niveau nucléaire parent » de durée de vie suffisamment longue du point de vue pratique. Quelques schémas de désintégration des nucléides parents sont présentés sur la fig. 9 (par exemple pour ^{57}Fe , les niveaux nucléaires parents seraient ceux de ^{57}Co et ^{57}Mn). Les chaînes de désintégration des nucléides parents qui n'aboutissent pas au niveau Mössbauer ainsi que diverses impuretés radioactives présentes dans la source sont responsables de l'apparition des contributions parasites. Malgré les mesures prises afin de les réduire - (i) purification radiochimique du produit irradié utilisé pour la fabrication de la source, (ii) procédés spectroscopiques de suppression des contributions des rayonnements parasites à la vitesse effective de comptage - les contributions parasites augmentent toujours dans une certaine mesure la valeur de N_∞ et donc diminuent la valeur expérimentale de ε . L'effet des rayonnements parasites ressemble à la situation où l'on n'a pas réussi à couvrir entièrement avec le produit étudié la surface de la cellule de mesure. Le rayonnement - qui passe à travers les trous et ne dépend pas de la vitesse de modulation Doppler - masque l'effet de l'absorption résonnante aux endroits remplis. Ainsi, la valeur apparente de ε est-elle affectée par la valeur de κ .

Il est nécessaire de tenir compte de la valeur de ε lors du choix de la durée optimale de mesure de tel ou tel spectre. Rappelons à cet égard que même en absence d'absorption résonnante les nombres de coups enregistrés par un détecteur aux diverses vitesses Doppler (donc à des moments différents) ne peuvent être égaux que par hasard. Cela est dû au caractère aléatoire du phénomène de la désintégration radioactive, le nombre d'actes de désintégration durant un laps de temps n'étant pas une valeur constante. Par conséquent, en absence de résonance la ligne de base d'un spectre correspond qu'à une valeur moyenne de N_∞ et est caractérisée par une dispersion de $\pm\sqrt{N_\infty}$. Si un écart avec la valeur moyenne en un point du spectre est par erreur pris pour « l'absorption résonnante », la valeur fictive ε^* serait égale à $\frac{\sqrt{N_\infty}}{N_\infty} \times 100\%$.

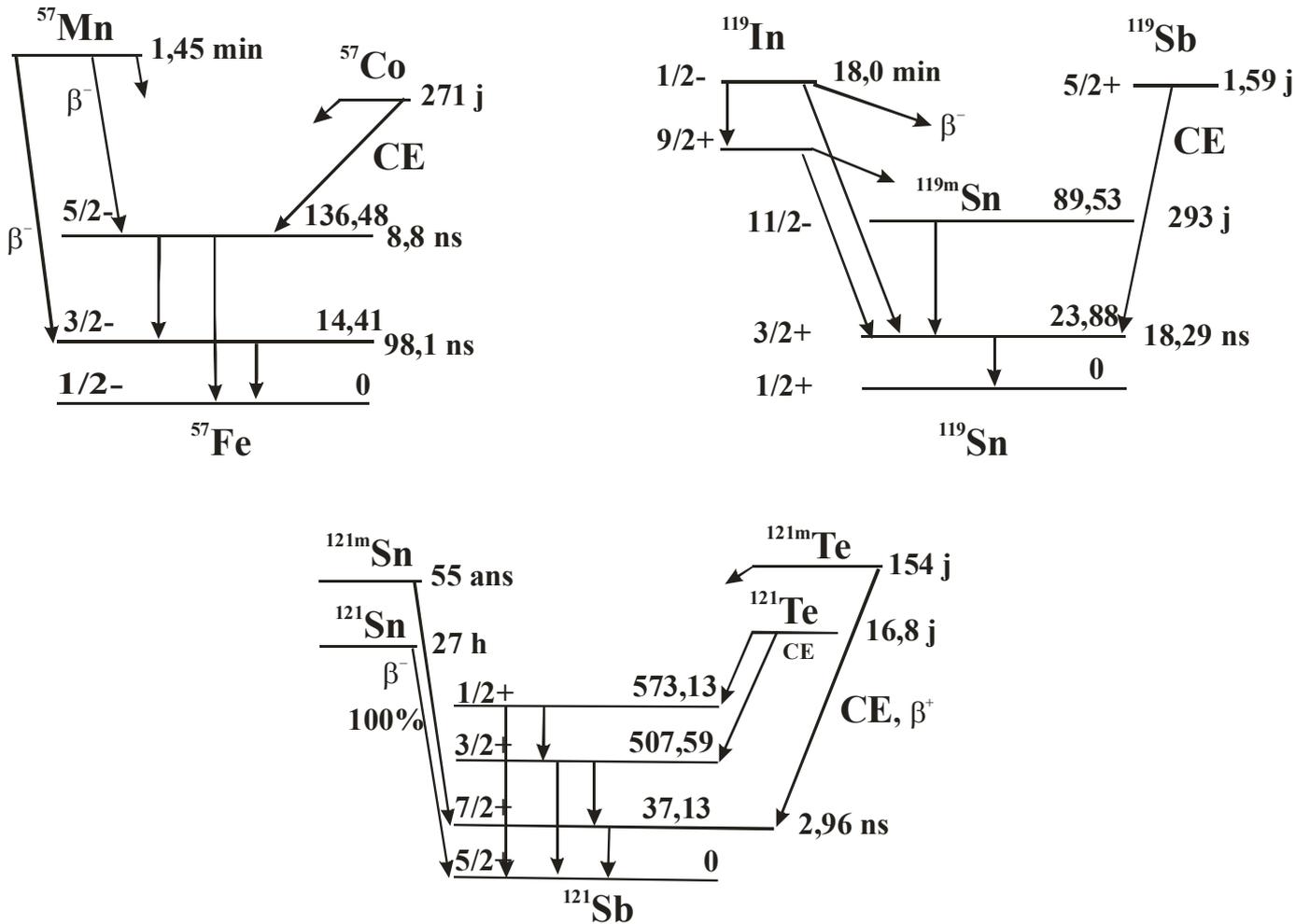


Fig. 9. Schémas de désintégration aboutissant à l'émissions des rayons γ Mössbauer par les noyaux de ^{57}Fe ($E_\gamma = 14,41$ keV), ^{119}Sn ($E_\gamma = 23,88$ keV) et ^{121}Sb ($E_\gamma = 37,13$) keV [10].

Les données rassemblées au Tableau 3 montrent que l'augmentation de la valeur de N_∞ (et, donc de la durée d'enregistrement du spectre) fait diminuer ε^* . La variation de ε^* en fonction du temps est toutefois très irrégulière.

Tableau 3.

Variation de la valeur fictive ε^* en fonction du nombre de coups enregistrés

Nombre de coups par canal	ε^* (%)
10000	1
40000	0,5
62500	0,4
90000	0,3
250000	0,2
1000000	0,1

Supposons par exemple qu'un spectre Mössbauer ait été enregistré avec $N_\infty = 10000$ et $\varepsilon = 10\%$. Alors, pour que la qualité statistique ($\varepsilon/\varepsilon^*$) du spectre d'un échantillon caractérisé par $\varepsilon = 1\%$ soit égale à celle du spectre précédent, la durée de mesure doit être 100 fois plus grande (pour avoir $N_\infty = 1000000$). Nous allons voir que pour augmenter la précision de la détermination de la majorité des paramètres Mössbauer il est préférable de travailler avec des échantillons minces caractérisés par des valeurs de ε relativement faibles. Ainsi, le choix de la durée optimale d'une mesure est toujours un compromis dépendant de l'allure générale du spectre et de l'intensité de toutes ses composantes.

Conférence 3

Paramètres des spectres Mössbauer

Paramètres dynamiques

Les paramètres appelés *dynamiques* sont liés aux vibrations thermiques des atomes. L'un de ces paramètres, le facteur f , a déjà été évoqué lors de l'examen du processus d'émission et d'absorption du rayonnement γ par les noyaux au sein d'un cristal. La valeur du facteur f permet d'évaluer la rigidité des liaisons de l'atome Mössbauer avec ses voisins. Le facteur f (parfois appelé facteur Debye-Waller ou facteur Lamb-Mössbauer) est défini par une expression générale caractérisant la probabilité des processus élastiques dont le déroulement ne donne pas naissance à des phonons:

$$f = \exp\left\{-\frac{4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right\} = \exp\{-k^2 \langle x^2 \rangle\}, \quad (3.1)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement γ ($\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c\hbar}{E_\gamma}$), k le vecteur d'onde ($2\pi/\lambda$) et $\langle x^2 \rangle$ la composante de l'amplitude quadratique moyenne des vibrations du noyau dans la direction d'émission du rayon γ .

D'après (3.1), pour que f soit proche de 1, il est nécessaire que le produit $k^2 \langle x^2 \rangle$ soit beaucoup plus petit que 1. Cela signifie que l'amplitude de déplacement du noyau de sa position dans le réseau doit être très inférieure à la longueur d'onde du rayonnement gamma.

L'expression (3.1) montre que la diminution de $\langle x^2 \rangle$ lors de refroidissement d'un cristal est accompagnée par l'accroissement de l'effet résonnant ε . Pour une température fixe, la valeur de f (et la valeur associée de $\langle x^2 \rangle$) ne sera déterminée que par la rigidité des liaisons de l'atome Mössbauer avec les atomes voisins.

Les informations physico-chimiques obtenues par l'examen des valeurs du facteur f peuvent être illustrées par les exemples suivants.

1. Considérons deux valeurs de f_a déterminées à la température ambiante ($T = \text{const.}$) pour un dopant Mössbauer ($^{119}\text{Sn}^{4+}$) déposé par imprégnation à la surface d'un substrat (Al_2O_3). Pour le même échantillon ($[\text{Sn}] = \text{const.}$) deux spectres Mössbauer étaient enregistrés: avant et après recuit de l'échantillon. Il s'est avéré que le recuit avait augmenté la valeur de l'effet résonnant ε (et donc celle de f_a). Cela signifie, d'après (3.1), que le recuit a fait diminuer la valeur de $\langle x^2 \rangle$. Ce changement est donc compatible avec le passage des ions dopants étain de la surface de particules, où ils se trouvaient essentiellement avant le recuit, vers les sites dans le volume où les amplitudes de vibrations thermiques des ions étain deviennent limitées par un plus grand nombre de voisins (l'augmentation du nombre de coordination du dopant). En revanche, l'absence de variations de ε aurait signifié que la vitesse de diffusion du dopant était trop faible pour modifier notablement la répartition du dopant par rapport à celle présente à la surface de particules de substrat. Les informations de ce genre, obtenues lors d'une étude

catalytique, pourraient élucider, par exemple, l'origine de la perte d'activité du catalyseur supporté lors de sa mise en oeuvre.

2. Comparons maintenant les valeurs de f_a relatives au dopant Mössbauer $^{57}\text{Fe}^{3+}$ au sein d'un composé intercalaire du graphite. Ce matériau était initialement obtenu sous forme de monocristaux. Leurs tranches fines étaient utilisées pour préparer un échantillon Mössbauer constitué d'une mosaïque de lamelles orientées perpendiculairement à la direction de propagation du faisceau γ . Son spectre ayant été enregistré, l'échantillon a été broyé dans un mortier. Le nouveau spectre a montré que la destruction de la texture initiale de l'échantillon par broyage a fait diminuer la valeur de ε . La teneur en ^{57}Fe ayant été la même dans deux échantillons et leurs spectres ayant été enregistrés à la même température, cette expérience met donc en évidence le caractère anisotrope des vibrations thermiques des cations Fe^{3+} . Par ailleurs, le changement observé de la valeur de ε (et donc celle de f_a moyenne) montre que les amplitudes de $\langle x^2 \rangle$ le long de la direction d'observation (celle du faisceau γ perpendiculaire au plan de lamelles) sont inférieures aux amplitudes au sein des plans: $\langle x^2 \rangle_{\perp}$ est inférieur à $\langle x^2 \rangle_{\parallel}$.

Remarque. Il est à rappeler que les expériences visant à mettre en évidence l'anisotropie du facteur f doivent être effectuées avec des *échantillons fins* permettant d'éviter «les effets de saturation» (cf. fig. 8). Pour une teneur égale en élément Mössbauer l'échantillon devient «un peu plus fin» à une température de mesure plus élevée (par suite de diminution de la valeur de f_a et donc l'épaisseur effective τ).

Calcul des valeurs de f_a

Les valeurs de f_a peuvent être déterminées par des méthodes différentes. En règle générale on utilise à cet effet la dépendance expérimentale de l'aire de spectre en fonction de la température de l'absorbeur. Les calculs reposent sur le modèle des vibrations thermiques de Debye dans son approximation de haute température. Il est à rappeler que le modèle des vibrations thermiques de Debye est, strictement parlant, applicable à la description des vibrations thermiques dans un cristal cubique monoatomique infini. L'avantage du modèle de Debye réside dans le fait qu'il permet d'exprimer la valeur de $\langle x^2 \rangle$ comme une fonction de la température, d'une part, et des propriétés spécifiques du matériau représentées par une caractéristique intégrale, sa température de Debye Θ_b , d'autre part. Celle-ci tient compte des liaisons chimiques, distances interatomiques, coordinance des sites et autres paramètres du solide concerné. Dans le modèle de Debye le cristal, comportant N atomes, est considéré en tant qu'un ensemble de $3N$ oscillateurs caractérisés par les pulsations ω_i . On admet que « la densité d'états » (probabilité des pulsations différentes) dans un spectre vibrationnel est définie par la relation :

$$\rho(\omega) = \frac{9N\omega^2}{\omega_{\max}^3} . \quad (3.2)$$

Autrement dit, dans ce modèle, la distribution des pulsations est donnée par une loi parabolique définie sur un intervalle s'étendant de $\omega = 0$ jusqu'à la valeur maximale ω_{\max} . La valeur de Θ_b est déterminée à partir de la relation $h\omega_{\max} = k_B\Theta_b$ (où k_B est la constante de Boltzmann). En approximation de haute température ($T > \Theta_b/2$), pour un absorbeur Mössbauer fin, l'expression suivante est valable :

$$\frac{d \ln f_a}{dT} = -\frac{6E_R}{k\Theta_D^2}. \quad (3.3)$$

Si la température de la source est constante, les variations de l'aire du spectre ne sont déterminées que par la dépendance thermique du facteur f_a :

$$\frac{d \ln A}{dT} = \frac{d \ln f_a}{dT}, \quad (3.4)$$

où A est l'aire du spectre normalisé à la ligne de base (nombre moyen de coups N_∞ enregistré en absence d'absorption résonnante).

Après substitution de $E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}$ dans (3.3), on obtient :

$$\frac{d \ln A}{dT} = -\frac{3E_\gamma^2}{kMc^2\Theta_D^2}. \quad (3.5)$$

La tangente de pente de la droite $\ln A(T)$ (Fig. 10) permet de calculer la valeur de Θ_D qui à son tour rendra possible la détermination de la valeur de f_a pour toute température à partir de la relation :

$$f_a = \exp \frac{-3E_\gamma^2 T}{kMc^2\Theta_D^2}. \quad (3.6)$$

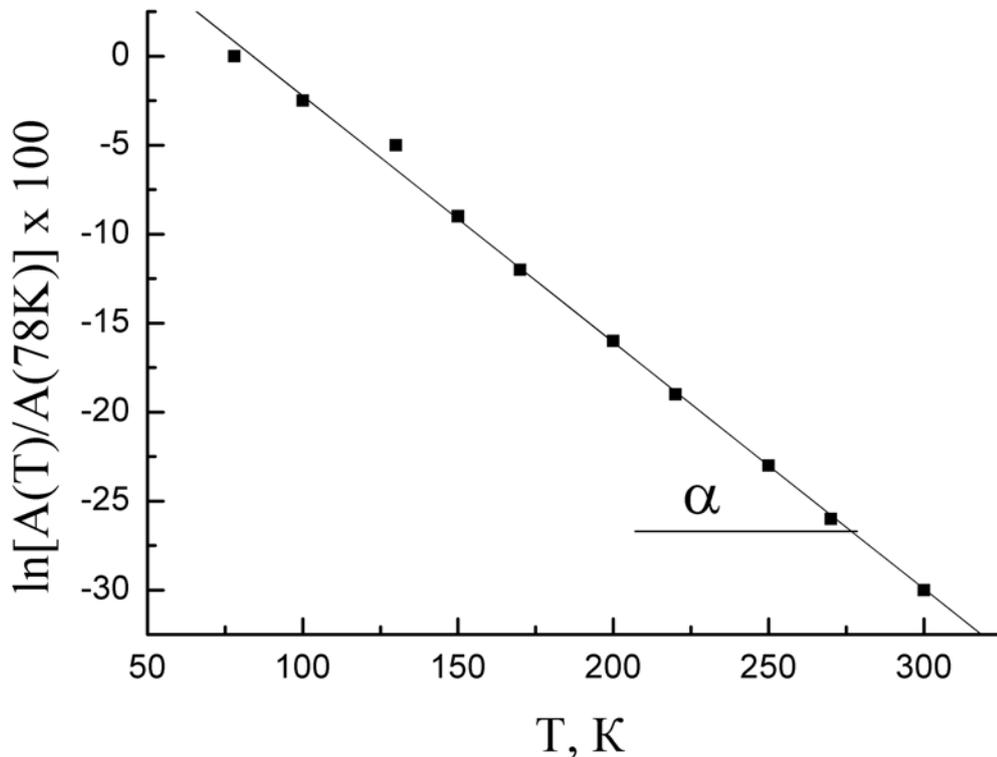


Fig. 10. Variation thermique de l'aire normalisée du spectre de $^{119}\text{Sn}^{4+}$ dans MnTiO_3 ($\text{tg } \alpha = 1,38 \times 10^{-3}$; $\Theta_D = 360 \text{ K}$).

Il est à souligner que pour l'observation de l'effet Mössbauer, il suffit que les valeurs de f_s et f_a soient différentes de zéro. En revanche, l'existence de l'ordre à grande distance n'est point une condition nécessaire pour rendre possibles les

transitions γ sans recul dans un solide. Autrement dit, la résonance γ nucléaire peut avoir lieu non seulement dans les produits cristallisés mais également dans les *matériaux amorphes*. Dans ce dernier cas la mise en oeuvre de la spectrométrie Mössbauer permet de pallier l'insuffisance des techniques de caractérisation radiocristallographique. Ce problème sera traité de façon plus détaillée dans une des conférences.

Par ailleurs, la spectrométrie Mössbauer est applicable à l'étude de *liquides gelés*. Toutefois, il est nécessaire de tenir compte du fait que les informations portées par tels spectres ne sont pas directement utilisables pour la caractérisation de l'élément Mössbauer *dans le liquide* (avant son passage à l'état solide). Tandis que le degré d'oxydation n'est généralement pas affecté par le refroidissement, l'environnement local de l'atome résonnant peut subir des changements importants par suite du relargage des constituants dissous, susceptible de modifier les nombres de coordination etc.

Déplacement Doppler du second ordre

Un autre paramètre dynamique d'un spectre Mössbauer est constitué par le déplacement Doppler du second ordre (appelé très souvent « déplacement thermique δ_T »). Il s'agit du déplacement du barycentre du spectre observé lorsque la température de la source est différente de celle de l'absorbeur. Ainsi, le déplacement thermique s'est-il manifesté dans l'expérience discutée ci-dessus portant sur la détermination de la valeur de Θ_b . Son apparition est due au fait que l'émission (ou l'absorption) d'un rayon gamma est accompagnée d'une diminution (augmentation) de la masse du noyau, δM . D'après la loi d'Einstein, le changement de la masse δM lors de l'émission d'un rayon γ :

$$\delta M = -E_\gamma / c^2. \quad (3.7)$$

Ainsi, même si l'émission n'était pas accompagnée par l'effet de recul, l'énergie cinétique du noyau E_{cin} , devenu plus léger, doit changer quelque peu. Puisque lors des transitions Mössbauer (sans recul) l'impulsion du noyau reste constante ($P = \text{const.}$), son énergie cinétique varie de :

$$\delta E_{cin} = \frac{\partial}{\partial M} \left(\frac{P^2}{2M} \right) \delta M = \frac{1}{2} \frac{\langle v_{nucl}^2 \rangle}{c^2} E_\gamma, \quad (3.8)$$

où $\langle v_{nucl}^2 \rangle$ est la vitesse quadratique moyenne du noyau vibrant.

En raison de la variation de l'énergie cinétique de l'atome, δE_{cin} , l'énergie du rayon gamma émis E_γ devient un peu différente de celle du réarrangement intranucléaire E_o provoqué par la transition isomérique: $E_\gamma = E_o - E_{cin}$.

Ainsi, plus la température du cristal est élevée, plus les valeurs de $\langle v_{nucl}^2 \rangle$ et δE_{cin} , sont grandes. Cela signifie que l'augmentation de la température fait croître la part d'énergie cinétique consommée dans le cristal et donc diminuer, quoique très légèrement, l'énergie des rayons γ résonnants. Par conséquent, si la température de la source est différente de celle de l'absorbeur, le maximum d'absorption résonnante n'est plus centré précisément sur la vitesse zéro.

Le modèle de Debye permet d'écrire l'expression suivante pour le changement relatif $\frac{\delta E_{\text{cin}}}{E_\gamma}$:

$$\frac{\delta E_{\text{cin}}}{E_\gamma} = -\frac{3k_B T}{2Mc^2} \left(1 - \frac{3}{8} \frac{\Theta_D}{T}\right). \quad (3.9)$$

En exprimant ce changement en unités de balayage de vitesse (Δv) du spectromètre, $\frac{\delta E_{\text{cin}}}{E_\gamma} = \frac{\Delta v}{c}$, on obtient :

$$\Delta v = -\frac{3}{2} \frac{k_B T}{Mc} \left(1 - \frac{3}{8} \frac{\Theta_D}{T}\right), \quad (3.10)$$

relation permettant de chiffrer le déplacement de la raie résonnante à la température T .

Lorsque $T \gg \Theta_D$ (approximation de haute température), l'expression (3.10) se simplifie :

$$\Delta v = -\frac{3}{2} \frac{k_B T}{Mc} \quad (3.11)$$

et Δv ne dépend plus de Θ_D (donc des propriétés spécifiques du cristal). En mettant dans (3.11) la valeur de la masse atomique de ^{119}Sn on trouve que le fait d'augmenter la température de 1 K conduit à une diminution du déplacement de $3,5 \times 10^{-4}$ mm/s. Pour l'isotope Mössbauer ^{57}Fe dont la masse est environ deux fois plus petite que celle de ^{119}Sn , la même augmentation de la température a pour conséquence un déplacement du barycentre d'absorption résonnante de $-7,0 \times 10^{-4}$ mm/s.

Il est toutefois à remarquer que « le déplacement thermique », peut *en principe* avoir lieu même si les températures de la source et de l'absorbeur sont égales. C'est d'ailleurs, pour cette raison, qu'il serait préférable d'appeler ce paramètre « déplacement Doppler de second ordre ». En effet, considérons une situation où la source est constituée de produit cristallin (p.ex. $^{119\text{m}}\text{SnO}_2$) tandis que l'absorbeur contient les molécules de dioxyde d'étain à la surface d'un support. Si la différence des constantes de force pour les atomes de ^{119}Sn , traduisant leur environnement non équivalent à la surface du support et au sein des cristaux de SnO_2 , conduit à une différence notable entre les valeurs de $\langle v_{\text{nucl}}^2 \rangle$, le déplacement du barycentre du spectre est également observé pour $T_s = T_a$.

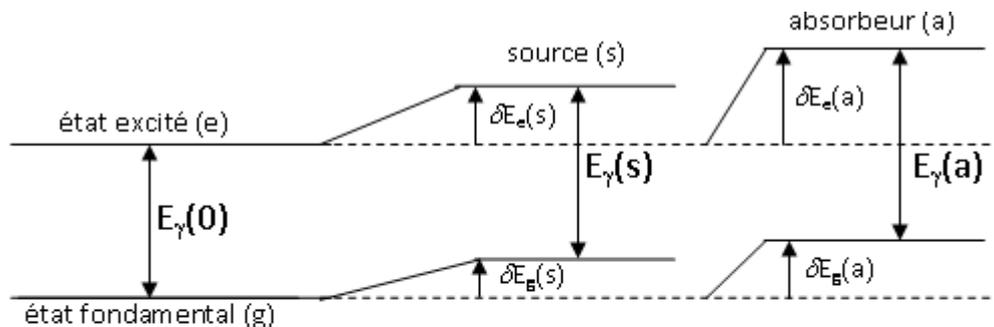
Paramètres hyperfins des spectres Mössbauer

Les spectres Mössbauer contiennent les informations concernant divers types d'interactions hyperfines permettant la caractérisation physico-chimique des matériaux.

Déplacement isomérique (chimique)

L'apparition du déplacement isomérique δ , se manifestant, ainsi que le déplacement thermique, sous forme de décalage du maximum d'absorption à la vitesse zéro, est due à l'interaction électrostatique du noyau avec les électrons environnants. L'énergie de cette interaction est différente pour deux isomères

nucléaires (l'état excité et l'état fondamental) impliqués dans la transition γ . Ceci explique l'appellation « déplacement *isomérique* » donnée à ce paramètre spectroscopique. Pour comprendre l'origine de l'inégalité en énergies de transition dans la source et dans l'absorbeur (c'est pour cette raison qu'on est obligé d'avoir recours à la modulation par effet Doppler (*cf.* Fig. 7)), nous sommes amenés à préciser le schéma de transition γ considéré ci-dessus. Il est nécessaire de tenir compte du fait que les noyaux ont des *dimensions finies*. Il faut également rappeler que pour certains nucléides, l'émission d'un rayon γ est accompagnée de la *diminution* du rayon nucléaire R , tandis que pour d'autres nucléides l'*augmentation* du rayon nucléaire est au contraire observée. Le changement de R fait varier la répartition (densité) spatiale de la charge positive du noyau Ze . Cela entraîne un changement de l'énergie d'interaction coulombienne de la charge nucléaire et de la densité de charge électronique $-e|\Psi(0)|^2$ au site du noyau. Si « l'état chimique » des atomes Mössbauer de la source et de l'absorbeur est identique (*p.ex.* la source est constituée de $^{119m}\text{SnO}_2$ et l'absorbeur est $^{119}\text{SnO}_2$), le déplacement des niveaux nucléaires dans la source et l'absorbeur par suite de la variation de R est identique. Par conséquent, l'énergie de transition entre deux niveaux nucléaires concernés, quoique décalés, dans la source $E_\gamma(s)$ et l'absorbeur $E_\gamma(a)$ restera inchangée. En revanche, si les états chimiques des atomes Mössbauer dans la source et l'absorbeur sont différents, le peuplement non équivalent des orbitales de valence conduira aux valeurs inégales de $-e|\Psi(0)|^2$. La valeur de $E_\gamma(s)$ sera donc différente de celle de $E_\gamma(a)$ et le maximum d'absorption résonnante sera observé à une vitesse $v \neq 0$. Pour cette raison ce paramètre spectrométrique est parfois appelé « déplacement *chimique* ». Le déplacement du barycentre du spectre est désigné par le symbole δ (Fig. 11).



$$\delta E = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \langle R^2 \rangle \cdot |\Psi(0)|^2$$

$$E_\gamma(a) - E_\gamma(s) \equiv \delta > 0$$

Fig. 11. Diagramme des niveaux nucléaires en présence d'un déplacement isomérique. Dans le cas considéré le déplacement isomérique de l'absorbeur est positif $\delta > 0$ (pour passer à l'état excité les noyaux « demandent » à augmenter quelque peu l'énergie des rayons γ émis par la source).

Il est à souligner que les spectres Mössbauer ne permettent pas de *déterminer* la valeur absolue de l'énergie de transition mais ils offrent la possibilité de *comparer* avec une précision vraiment fantastique les valeurs de l'énergie de transition γ dans une source et un absorbeur. Pour cette raison la valeur de δ mesurée expérimentalement pour un produit (absorbeur) dépend toujours de la source utilisée. Ainsi, en indiquant la valeur de δ pour tout matériau étudié est-il nécessaire de préciser la source ou mieux encore donner la valeur de δ par rapport à celui d'un composé de référence (Fe α pour la spectrométrie Mössbauer de ^{57}Fe et BaSnO_3 pour celle de ^{119}Sn).

Les déplacements isomériques sont définis par la relation suivante :

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{\langle R \rangle} \{ |\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \}, \quad (3.12)$$

où $\langle R \rangle = \frac{R_e + R_g}{2}$ est la valeur moyenne des rayons et $\Delta R = R_e - R_g$; $|\Psi_a(0)|^2$ et $|\Psi_s(0)|^2$ sont les densités électroniques totales au site des noyaux résonnants dans l'absorbeur et la source, respectivement.

La relation (3.12) décrivant une interaction de type hyperfin, deux termes peuvent être traités séparément. L'un, $\frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{\langle R \rangle}$, ne contient que des caractéristiques nucléaires tandis que l'autre n'est lié qu'à la structure électronique de l'atome (et dont l'origine est donc chimique). Il est à noter que l'augmentation de $|\Psi_a(0)|^2$ conduira à un déplacement δ *positif* pour les nucléides Mössbauer caractérisés par $\Delta R > 0$ (le cas de ^{119}Sn , ^{125}Te) et à un déplacement *néгатif* pour les nucléides à $\Delta R < 0$ (tels que ^{57}Fe , ^{121}Sb , ^{151}Eu). En analysant le signe et la valeur du terme $\{ |\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \}$, il faut se rappeler que la densité de charge $|\Psi(0)|^2$ est essentiellement créée par les électrons occupant diverses orbitales s (ψ_{ns}) de l'atome. Autrement dit, $|\Psi(0)|^2 = \sum_n |\psi_{ns}(0)|^2$. La valeur de δ étant proportionnelle à celle de $\{ |\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \}$, le déplacement isomérique dépendra en premier lieu de la différence en nombre d'électrons s de valence (ΔN_s) dans les atomes Mössbauer de l'absorbeur et la source.

Considérons le cas de ^{119}Sn . La configuration électronique de l'atome étain, comportant quatre électrons de valence, peut être écrite comme $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$. Pour l'étain au degré d'oxydation +4, comportant des liaisons « purement ioniques », la configuration électronique de la couche de valence s'écrit comme $5s^05p^0$ ce qui signifie que dans ce cas $N_s = 0$. La configuration électronique de la couche de valence pour l'étain divalent, comportant également des liaisons ioniques, sera $5s^25p^0$ ($N_s = 2$). Pour analyser le cas de la variété α de l'étain élémentaire (appelé « étain gris ») il est nécessaire de tenir compte du fait que dans ce matériau à structure diamant tout atome étain possède quatre voisins qui forment un tétraèdre parfait. Cela signifie que tout atome est engagé dans quatre liaisons équivalentes traduisant une hybridation sp^3 de ses électrons de valence. Autrement dit, la structure électronique de l'étain est déterminée par quatre liaisons $5s^15p^3$

dont chacune possède à 25% le caractère s . Cela permet donc d'admettre que dans ce cas chaque atome étain contient effectivement un seul électron $5s$. Admettons maintenant que la source utilisée pour l'enregistrement des spectres est constituée de $^{119m}\text{Sn } \alpha$. Dans ce cas les absorbeurs contenant l'étain au degré d'oxydation +4 posséderont des valeurs négatives de δ tandis qu'elles seront positives pour les composés de l'étain divalent (Fig. 12).

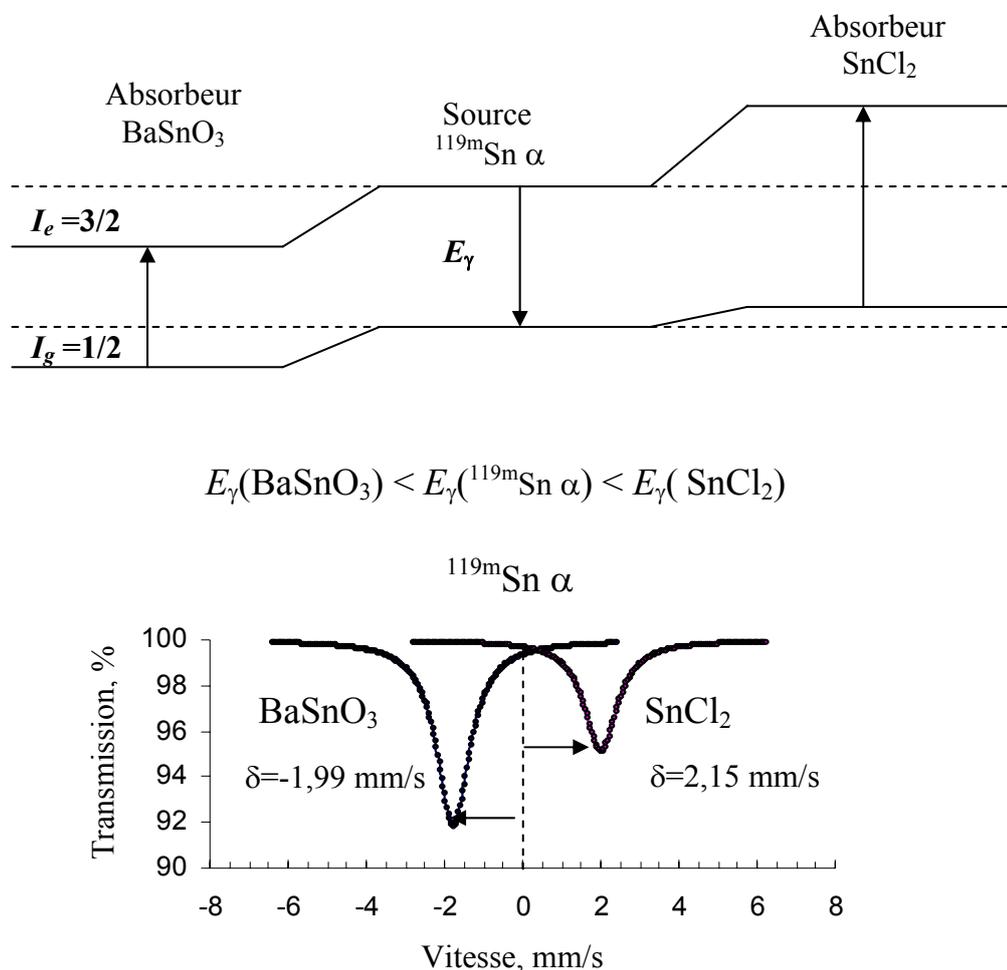


Fig. 12. Diagramme des niveaux d'énergie et spectres Mössbauer pour deux composés d'étain enregistrés avec la source $^{119m}\text{Sn } \alpha$.

Il va de soi que les valeurs de δ seront différentes, bien que dans une moindre mesure, pour les composés comportant l'étain au même degré d'oxydation mais entouré par des ligands à électronégativités différentes. Ceci est illustré par les spectres Mössbauer des halogénures d'étain SnX_4 (Fig. 13). L'augmentation de la valeur de δ lors du passage de SnF_4 à SnI_4 traduit bien l'augmentation du peuplement des orbitales $5s$ lié au renforcement du caractère covalent des liaisons formées par l'étain. Par conséquent, la valeur de déplacement isomérique permet non seulement de déterminer le degré d'oxydation de l'élément Mössbauer mais également d'accéder aux informations plus détaillées sur la liaison chimique. Pour cela il suffit de faire passer le rayonnement Mössbauer à travers le produit analysé, en se servant d'une source comportant les atomes résonnants à l'état

cristallochimique connu. Si dans l'échantillon étudié l'élément Mössbauer est présent avec plusieurs états non équivalents, son spectre sera constitué d'une superposition de composantes spectrales caractérisées par les valeurs de δ particulières.

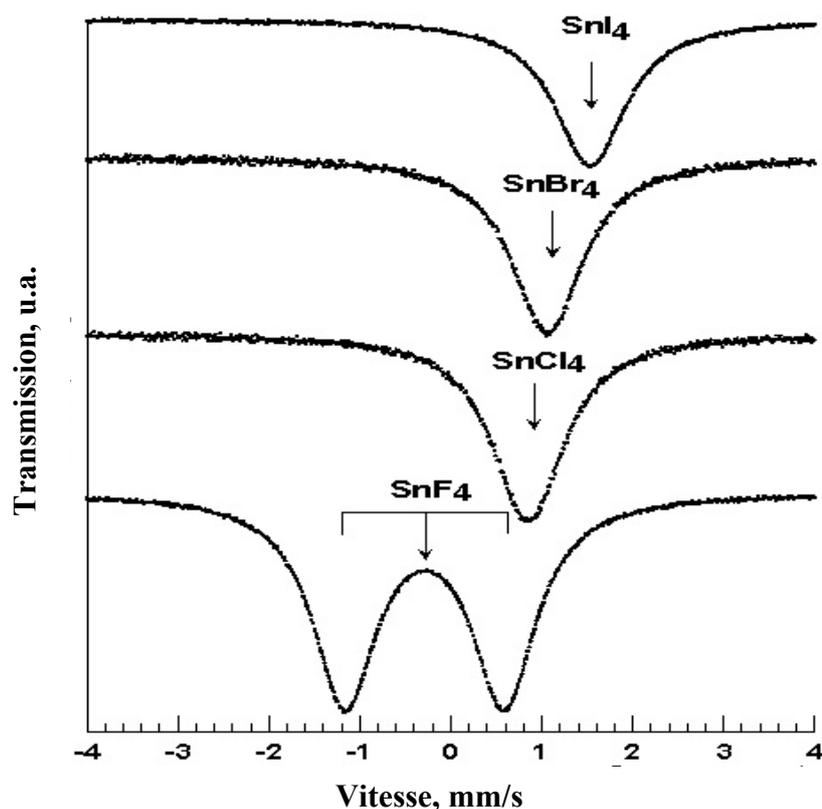


Fig. 13. Variation des déplacements isomériques de ^{119}Sn par rapport à BaSnO_3 dans les spectres des halogénures d'étain SnX_4 ($X = \text{halogène}$).

Un autre exemple est donné sur la Fig. 14 qui illustre le changement des spectres accompagnant l'oxydation de « l'étain blanc » ($\text{Sn } \beta$) lors de son recuit à l'air.

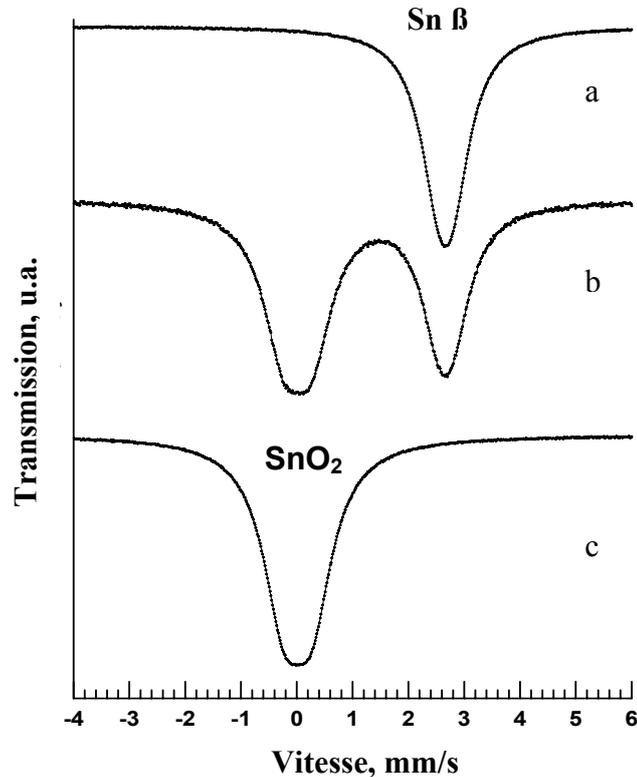


Fig. 14. Variation des spectres de ^{119}Sn lors du recuit à l'air de $\text{Sn } \beta$ (utilisé en tant qu'absorbeur). Source: $^{119\text{m}}\text{SnO}_2$. (a) échantillon de départ, (b) échantillon partiellement oxydé, (c) échantillon complètement oxydé.

Puisque le recuit conduit à l'apparition d'un pic situé vers $v = 0$ mm/s, cela signifie qu'il correspond aux atomes étain dont l'état cristallographique est identique à celui dans la source ($^{119\text{m}}\text{SnO}_2$). Ainsi, ces spectres indiquent-ils le passage direct de $\text{Sn } \beta$ à l'état tétravalent (sans formation de SnO). Il faut rappeler que pour les absorbeurs fins ($\tau \leq 0,1$) l'intensité de *chaque pic* est proportionnelle au produit $f_i n_i$ (probabilité d'absorption résonnante pour l'espèce i multipliée par la teneur en espèce i).

Il est important à souligner que les informations apportées par les spectres Mössbauer se rapportent directement aux solides concernés. Autrement dit, la spectrométrie Mössbauer est une technique de caractérisation *non destructive*, à la différence des méthodes de chimie analytique qui nécessitent la dissolution des échantillons solides. Cette opération peut avoir pour conséquence la perte d'informations sur l'état des atomes qui étaient présents dans le réseau cristallin, par exemple, sous forme de défauts. En interprétant les valeurs des déplacements isomériques il est nécessaire de prendre en considération que la valeur de $|\Psi(0)|^2$ peut être influencée non seulement par les électrons s mais également par d'autres électrons de valence. Ceci est dû au fait que les électrons p, d, f , incapables de produire une contribution directe à la valeur de $|\Psi(0)|^2$, peuvent toutefois affecter cette dernière (et donc le déplacement isomérique) en blindant les électrons s . Dans les structures comportant des liaisons covalentes le nombre effectif d'électrons s peut être en outre modifié par l'effet de l'hybridation d'orbitales. Ainsi, le nombre effectif d'électrons $5s$ dans l'atome étain au sein de $\text{Sn } \alpha$ est deux fois plus petit que celui dans l'atome étain isolé.

Conférence 4

Interprétation des valeurs des déplacements isomériques

Déplacements isomériques de ^{119}Sn

Le signe positif de ΔR pour la transition Mössbauer du noyau ^{119}Sn a été établi sans ambiguïté grâce à l'utilisation conjointe des données expérimentales portant sur la conversion électronique interne dans Sn β et SnO_2 [12]. Comme cela a été montré précédemment, la probabilité de la conversion interne est proportionnelle à la valeur de la densité électronique au site du noyau (*cf.* Conférence 1). Mesuré expérimentalement le taux de conversion dans la source de $^{119\text{m}}\text{Sn}$ β s'est avéré supérieur à celui dans $^{119\text{m}}\text{SnO}_2$. Ce résultat donc implique que $|\Psi_{\text{Sn}\beta}(0)|^2 > |\Psi_{\text{SnO}_2}(0)|^2$. Autrement dit, lorsque la source Mössbauer est constituée de SnO_2 et l'absorbeur est Sn β la différence $(|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2) > 0$. Puisque le déplacement δ observé dans spectre Mössbauer de Sn β obtenu avec une source $^{119\text{m}}\text{SnO}_2$ (+2,56 mm/s à 295 K) a un signe positif, cela indique d'après (3.12) que le signe du rapport $(\Delta R/\langle R \rangle)$ est également positif. Les calculs par la méthode de Hartree-Fock des valeurs de la densité électronique pour ces deux états de valence de l'étain ont en outre montré que $(\Delta R/\langle R \rangle) \approx 1,2 \times 10^{-4}$.

Pour la transition Mössbauer de ^{119}Sn une relation générale entre le déplacement isomérique et le nombre effectif d'électrons $5s$ et $5p$ dans la couche de valence de l'étain a été proposée par Flinn [13]

$$\delta = -0,38 + 3,01n_s - 0,20n_s^2 - 0,17n_s n_p, \quad (4.1)$$

où δ est le déplacement isomérique pour un matériau donné, étudié en tant qu'absorbeur à 77 K, par rapport à une source de $\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ à la température ambiante*.

**Le déplacement δ est donné par rapport à $\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ parce que ce stannate, ainsi que $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$, caractérisé par un déplacement isomérique zéro par rapport à $\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$, est le plus souvent utilisé dans la pratique. Le choix de ces deux composés de structure perovskite en tant que matériaux de la source est dû aussi bien à la valeur élevée du facteur f à l'ambiante qu'à leurs raie d'émission étroite (*cf.* ci-dessous).*

Pour divers états de valence de l'étain, les relations suivantes sont postulées entre les valeurs de n_s et n_p figurant dans (4.1) :

pour les composés de Sn(II): $n_s + n_p = 2$ (l'étain divalent contient deux électrons de valence sur les orbitales dont le caractère d'hybridation en fait définit la valeur de δ ,

pour l'étain à l'état proche de celui élémentaire: $n_s + n_p = 4$,

pour les composés de Sn(IV): $n_p = 3n_s$. Le coefficient « 3 » tient compte des contributions relatives des états p et s aux orbitales hybrides d'un ion Sn^{4+} occupant un site de symétrie tétraédrique (hybridation sp^3) ou octaédrique (hybridation sp^3d^2). La contribution des électrons $5d$ est considérée comme négligeable.

Les valeurs expérimentalement observées du déplacement isomérique pour divers composés d'étain sont en bon accord avec celles évaluées à partir de l'équation (4.1):

- les composés de l'étain divalent se caractérisent par les valeurs de δ comprises entre 2,3 et 4,4 mm/s,
- l'étain présent dans les systèmes du type métallique est caractérisé par un déplacement isomérique de l'ordre de 2,5 mm/s,
- pour les composés de l'étain tétravalent les valeurs de δ varient de 1,9 mm/s (cas de SnTe_4 comportant les liaisons essentiellement covalentes) à -0,4 mm/s (cas des composés à caractère très ionique, tel que K_2SnF_6).

Déplacements isomériques de ^{121}Sb et de ^{125}Te

L'étain, l'antimoine et le tellure permettent d'obtenir deux séries de composés « isoélectroniques », l'une contenant les cations Sn^{2+} , Sb^{3+} , Te^{4+} et l'autre les cations Sn^{4+} , Sb^{5+} et Te^{6+} . A titre d'exemple, on peut indiquer quelques « paires isoélectroniques » de composés d'étain et d'antimoine: $\{\text{SnF}_2/\text{SbF}_3\}$, $\{\text{Sn}\alpha/\text{InSb}\}$, $\{\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5\}$, $\{\text{K}_2\text{SnF}_6/\text{KSbF}_6\}$ (Fig. 15).

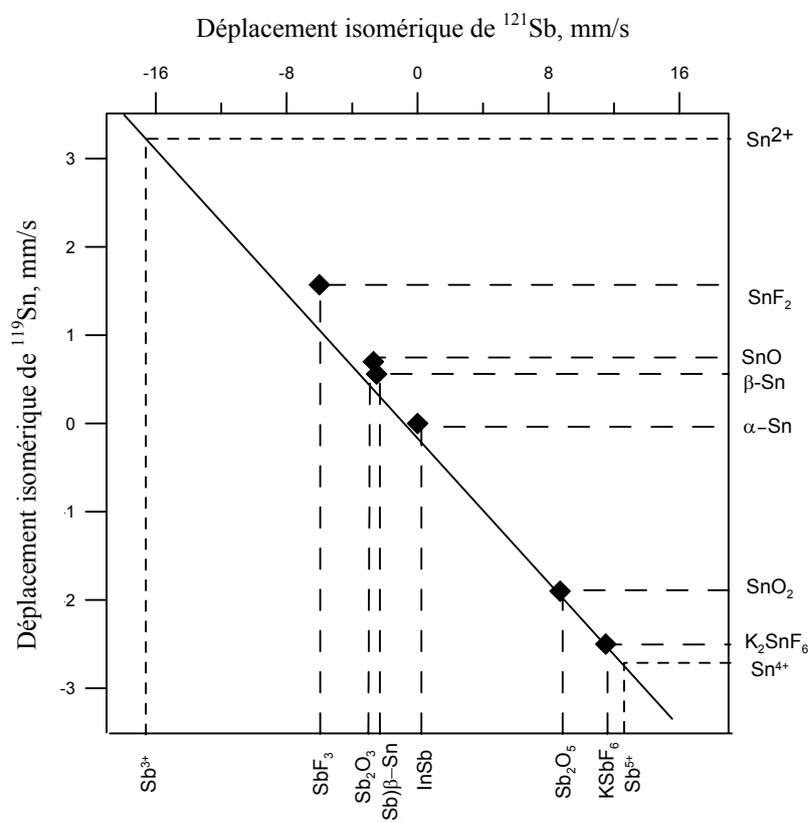


Fig. 15. Corrélation entre les valeurs des déplacements isomériques pour les composés isoélectroniques d'étain et d'antimoine [14].

Les valeurs des déplacements isomériques associées à de tels couples de composés se placent sur une droite dont la pente permet de déterminer la valeur du rapport $[(\Delta R / \langle R \rangle)_{^{121}\text{Sb}}] : [(\Delta R / \langle R \rangle)_{^{119}\text{Sn}}]$. En admettant $(\Delta R / \langle R \rangle)_{^{119}\text{Sn}} = 1,2 \times 10^{-4}$, on obtient ainsi la valeur de $\Delta R / \langle R \rangle$ pour la transition Mössbauer de ^{121}Sb : $(\Delta R / \langle R \rangle)_{^{121}\text{Sb}} = -6,6 \times 10^{-4}$. L'augmentation de la densité électronique aux noyaux de Sb, qui accompagne le passage des composés de l'antimoine (V) aux composés de l'antimoine (III), conduit par conséquent à la diminution du déplacement

isomérique. Par ailleurs, cette diminution des valeurs de δ est beaucoup plus rapide que la variation des valeurs de δ dans le sens inverse, observée dans les spectres de ^{119}Sn lorsqu'on passe des composés de Sn (IV) à ceux de Sn (II). Les gammes de valeurs des déplacements isomériques observés dans les spectres de ^{119}Sn et de ^{121}Sb sont indiquées à la fig. 16. Pour la transition Mössbauer de ^{125}Te il était établi de façon analogue que la valeur de $\Delta R/\langle R \rangle = +1,3 \times 10^{-4}$.

L'existence des nucléides Mössbauer pour les éléments $5s5p$, voisins dans le Tableau périodique, offre des nouvelles possibilités pour élucider le mécanisme de certains processus, notamment l'impact que peuvent avoir les additifs modificateurs comportant ces éléments sur les propriétés catalytiques des matériaux. En effet, la réponse catalytique associée aux dopants différents peut ainsi être comparée avec leurs charges formelles, rayons ioniques, configurations électroniques etc.

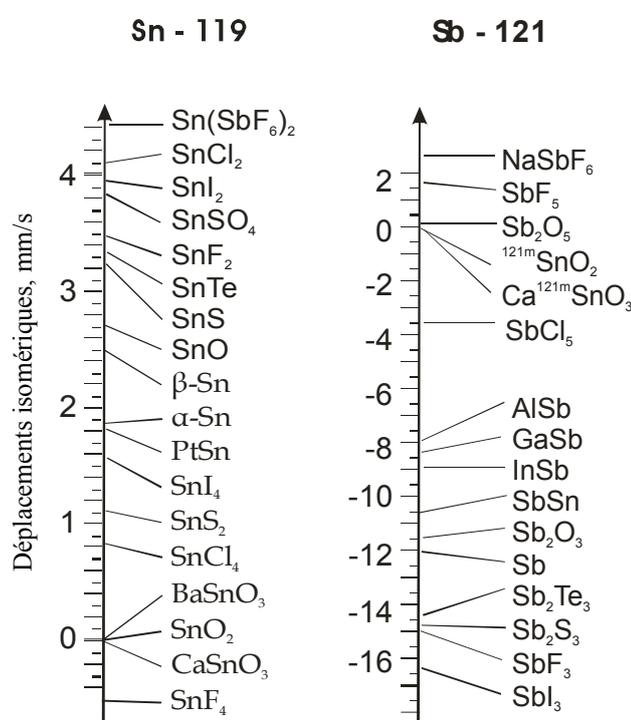


Fig. 16. Valeurs observées des déplacements isomériques de ^{119}Sn et de ^{121}Sb .

Déplacements isomériques de ^{57}Fe

L'atome de fer possédant, à l'état élémentaire, la configuration électronique $3d^64s^2$, peut être présent, au sein des composés minéraux, aux degrés d'oxydation variant de +2 à +6. Les valeurs des déplacements isomériques de ^{57}Fe dépendent non seulement du peuplement des orbitales $4s$ mais également de celui des orbitales $3d$. Il est établi que pour la transition Mössbauer aux noyaux de ^{57}Fe la valeur de $\Delta R/\langle R \rangle = -18 \times 10^{-4}$. Cela signifie, que dans le cas de ^{57}Fe (ainsi que pour ^{121}Sb), l'augmentation de $|\Psi_a(0)|^2$ conduit à la diminution de δ . Ainsi, l'oxydation d'un ion Fe^{2+} provoquera-elle une diminution du déplacement isomérique par suite du départ d'un électron $3d$ (qui blindait les électrons ns). La variation de la valeur du déplacement isomérique de ^{57}Fe en fonction de la densité de la charge des

électrons 3d et 4s pour diverses configurations électroniques a été pour la première fois théoriquement analysée par la méthode de Hartree-Fock dans le travail de Walker et al. [15]. Les résultats de ces calculs sont graphiquement présentés à la Fig. 17. Il est à souligner qu'en absence d'informations indépendantes sur les configurations électroniques du fer, les variations observées des valeurs de δ ne peuvent pas être interprétées en termes d'augmentation ou de diminution du

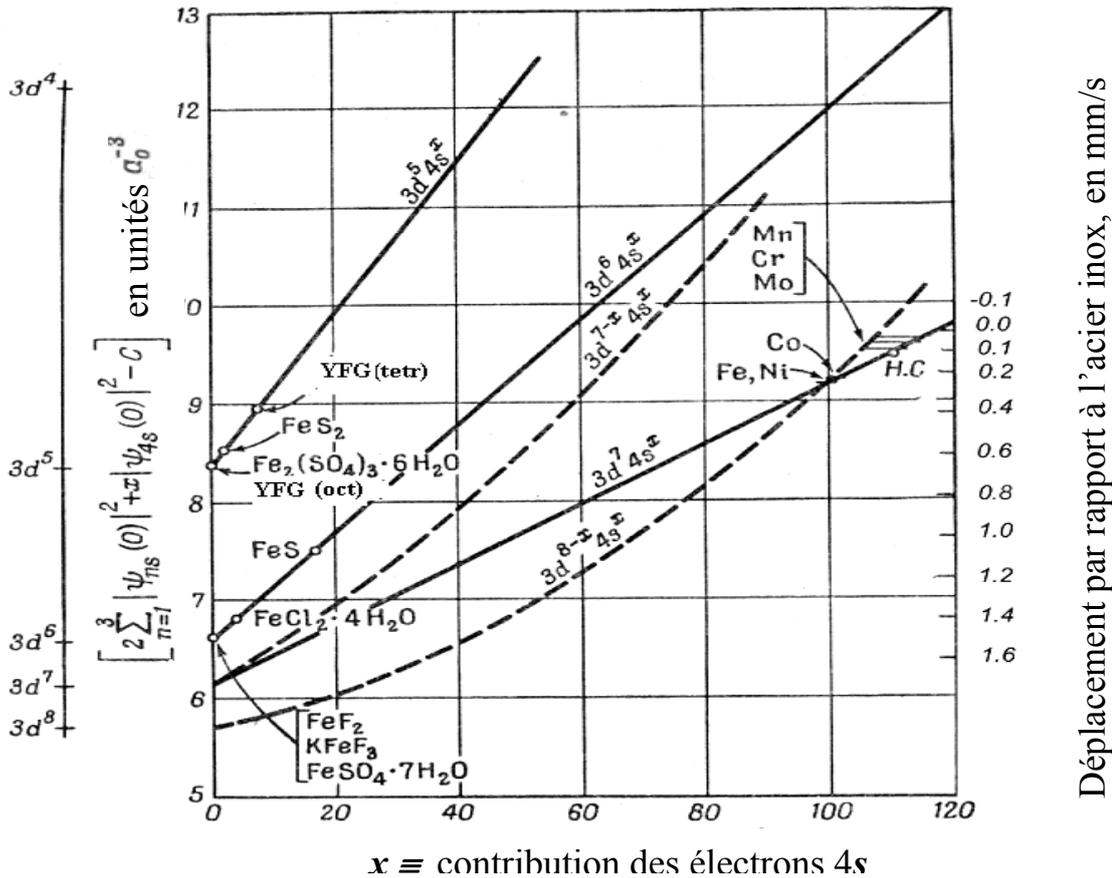


Fig. 17. Dépendance de la valeur du déplacement isomérique du ^{57}Fe , associée au peuplement des orbitales 3d et 4s, en fonction de la contribution des électrons 4s [15].

caractère covalent des liaisons dans les composés concernés. En effet, l'augmentation du peuplement des orbitales de valence 4s et 3d changerait le déplacement isomérique dans des sens opposés.

Les valeurs des déplacements isomériques pour quelques composés du fer (les valeurs $\delta/\text{Fe } \alpha$), de l'étain (δ/BaSnO_3), de l'antimoine (δ/InSb) et du tellure (δ/ZnTe) sont rassemblées au Tableau 4. L'examen de ces données permet de suivre la variation des valeurs de $|\Psi(0)|^2$ associée aussi bien au changement de la nature du ligand de l'atome Mössbauer se trouvant au même degré d'oxydation qu'au changement du degré d'oxydation de l'atome résonnant lié aux mêmes ligands.

Tableau 4.

Valeurs du déplacement isomérique pour quelques composés minéraux du fer, de l'étain, de l'antimoine et du tellure.

Composés	Degrés d'oxydation	Déplacements isomériques
^{57}Fe		$\text{Fe } \alpha$ (mm/s)
FeF_2	+2	+1,34
FeCO_3	+2	+1,23
FeF_3	+3	+0,48
FeOF	+3	+0,41
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$	+3	+0,36
$\text{Fe } \alpha$	0	0
SrFeO_3	+4	-0,17
$\text{La}_2\text{LiFeO}_6$	+5	-0,41
K_2FeO_4	+6	-0,89
^{119}Sn		δ/BaSnO_3 (mm/s)
SnCl_2	+2	+4,06
SnS	+2	+3,38
$\text{Sn } \beta$	0	+2,56
SnS_2	+4	+1,30
$\text{SnO}_2, \text{CaSnO}_3, \text{BaSnO}_3$	+4	0
SnF_4	+4	-0,40
^{121}Sb		δ/InSb (mm/s)
SbI_3	+3	-7,7
Sb_2S_3	+3	-5,9
Sb_2O_3	+3	-2,7
SnSb	0	-1,9
InSb	0	0
Sb_2O_5	+5	+8,7
NaSbF_6	+5	+11,5
^{125}Te		δ/ZnTe (mm/s)
Rb_2TeCl_6	+4	+1,9
Rb_2TeI_6	+4	+1,4
Te	0	+0,8
TeO_3	+6	-1,1
TeF_6	+6	-1,4

Dans tous les cas le signe positif du déplacement isomérique observé pour un composé donné montre que l'énergie de transition γ concernée est plus élevée que celle dans le composé de référence. Les résultats rassemblés au Tableau 4 permettent de définir les valeurs relatives des déplacements isomériques pour tous les composés considérés. Ainsi, la valeur de δ pour SnCl_2 donnée par rapport à SnS est égale à 0,68 mm/s et le déplacement isomérique de SbI_3 par rapport à NaSbF_6 $\delta = -19,2$ mm/s. Dans la pratique on est obligé d'avoir recours à la conversion des valeurs des déplacements isomériques surtout dans le cas de la spectrométrie Mössbauer de ^{57}Fe . Cela est dû au fait que les spectres de ^{57}Fe sont souvent enregistrés avec des sources différentes d'une part, et que dans le passé le nitropussiate de sodium $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ était également utilisé en tant que composé de référence, d'autre part. Par ailleurs, les spectres d'émission de ^{57}Co sont souvent enregistrés avec un absorbeur de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ce complexe hexacyanique est caractérisé par une raie singulet non élargie ce qui simplifie au maximum l'analyse du spectre Mössbauer observé). Pourtant ce composé n'a jamais servi de référence pour les déplacements isomériques relatifs aux spectres Mössbauer d'absorption (lorsque le produit analysé est l'absorbeur). Avant de considérer la procédure de conversion des déplacements expérimentaux provenant des spectres enregistrés avec des sources différentes (ou rapportés dans la littérature par rapport aux composés de référence différents) il est utile de préciser les impératifs concernant une bonne source Mössbauer:

- La raie d'émission d'une « source standard » destinée à être utilisée pour l'enregistrement des spectres d'absorption des divers composés doit avoir la forme d'un singulet. Dans ce cas le nombre de pics présents dans le spectre Mössbauer sera égal à celui de transitions résonnantes dans l'échantillon étudié (absorbeur). Si le spectre d'émission de la source est constitué d'un plus grand nombre de raies, cela ne pourrait qu'encombrer inutilement le spectre Mössbauer résultant. Ainsi, la présence de deux raies dans le spectre d'émission ferait au moins doubler le nombre de pics expérimentalement observés.
- La largeur de la raie d'émission Γ_s doit être proche de la largeur naturelle Γ_{nat} , limite inférieure définie par le principe de l'incertitude (cf. Conférence 2). Tout élargissement de la raie d'émission (dont les causes éventuelles seront traitées plus loin) aurait pour effet la dégradation de la résolution du spectre Mössbauer.
- Il est préférable que la source possède une valeur élevée de f_s à la température ambiante (lors des mesures Mössbauer la source peut se trouver en dehors du cryostat).
- Il est nécessaire que la source soit chimiquement stable à l'air (absence de réactions d'oxydation, hydrolyse etc).

La mise en œuvre des absorbeurs de référence est également due à la nécessité de l'étalonnage de la « gamme des vitesses Doppler ». Dans les spectromètres couramment utilisés, l'enregistrement des impulsions se fait dans les canaux d'un dispositif de stockage dont les numéros correspondent aux valeurs définies de la vitesse de modulation Doppler v . En fonction de la nature du matériau étudié, pour chaque spectre il convient de choisir la gamme de balayage en vitesses optimale.

Dans les spectromètres Mössbauer l'enclenchement de chaque cycle de balayage est synchronisé avec celui de stockage d'impulsions dans le circuit d'accumulation. Le balayage en vitesses est généralement assuré par le mouvement de la source en régime d'accélération constante. Au cours de chaque cycle la variation de la vitesse v se fait de la valeur négative minimale à la valeur positive maximale ou vice-versa. La mise en œuvre d'un nombre suffisamment grand de canaux d'enregistrement permet d'admettre que chaque canal est associé à une vitesse constante de mouvement de la source. Pour rendre possible toute interprétation des spectres initialement enregistrés en fonction du numéro des canaux, les spectres doivent être convertis pour que la position de chaque pic soit exprimée en vitesse Doppler. A cet effet il est nécessaire de disposer d'un absorbeur dont le spectre Mössbauer contient au moins deux pics bien résolus dont les positions, en unités de vitesse, sont connues avec une très grande précision (par exemple, grâce à la détermination directe des vitesses v de la source à l'aide d'un interféromètre à laser). Le spectre d'un tel absorbeur d'étalonnage permet de calculer la vitesse par canal et de déterminer le numéro du canal correspondant à la vitesse zéro de la source. Parfois on utilise en tant qu'absorbeur d'étalonnage le nitroprussiate de sodium (NPS), dont le spectre est constitué de deux pics (Fig. 18). Lorsqu'on cherche à étalonner une plus large gamme de vitesses il est préférable de choisir le fer métallique $Fe \alpha$ dont le spectre est un sextuplet. Dans ce dernier cas on arrive en outre à contrôler la linéarité du balayage des vitesses. Il va de soi que le spectre Mössbauer du $Fe \alpha$ peut également être utilisé pour étalonner les gammes de vitesses plus étroites qui ne renfermeront qu'une partie des pics du sextuplet. Le déplacement isomérique des spectres à éclatement hyperfin en deux raies (cas de $Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$) ou un sextuplet (cas de $Fe \alpha$) correspond à la position de leur « barycentre ». Un composé de référence (qui peut être celui d'étalonnage) permet de définir une échelle unique des déplacements isomériques pour toutes les sources et absorbeurs (Fig. 18). La mise en œuvre d'une telle échelle ne pose aucun problème si l'on souvient que le *déplacement positif d'une source* signifie que l'énergie des rayons gamma émis par cette source est *supérieure* à celle de la transition γ dans le composé de référence $Fe \alpha$. Le déplacement isomérique pour le spectre d'absorption de $Fe \alpha$ enregistré avec une source $^{57}Co(Ag) \delta = -0,499$ mm/s, tandis que avec une source $^{57}Co(Rh) \delta = -0,109$ mm/s. Cela signifie que pour rendre possible l'absorption résonnante dans $Fe \alpha$ l'énergie du rayonnement de la seconde source doit être diminuée dans une plus grande mesure que celle de la première source.

Supposons maintenant que d'après les données de la littérature, un certain composé se caractérise par un déplacement isomérique $\delta = +1,00$ mm/s par rapport à $Fe \alpha$ (autrement dit, dans ce composé l'énergie de transition était plus grande que dans $Fe \alpha$). D'après l'échelle des déplacements ce composé doit avoir la valeur expérimentale de $\delta = (1,00 - 0,227) = 0,773$ mm/s dans le spectre obtenu avec une source $^{57}Co(Cu)$ et $\delta = (1,00 + 0,147) = +1,147$ mm/s avec une source $^{57}Co(Cr)$ émettant les rayons γ résonnants dont l'énergie est inférieure à celle de la transition Mössbauer dans $Fe \alpha$. De la même manière, si le déplacement isomérique d'un composé dont le spectre est mesuré avec une source $^{57}Co(Pt)$ est égal à $-1,20$ mm/s,

lors de la rédaction d'une publication, le déplacement doit être indiqué par rapport à Fe α : $\delta/\text{Fe } \alpha = -1,20 - (0,344) = -0,856 \text{ mm/s}$. Conformément à la fig. 18, cette valeur montre qu'il s'agit d'un composé comportant le fer au degré d'oxydation +6.

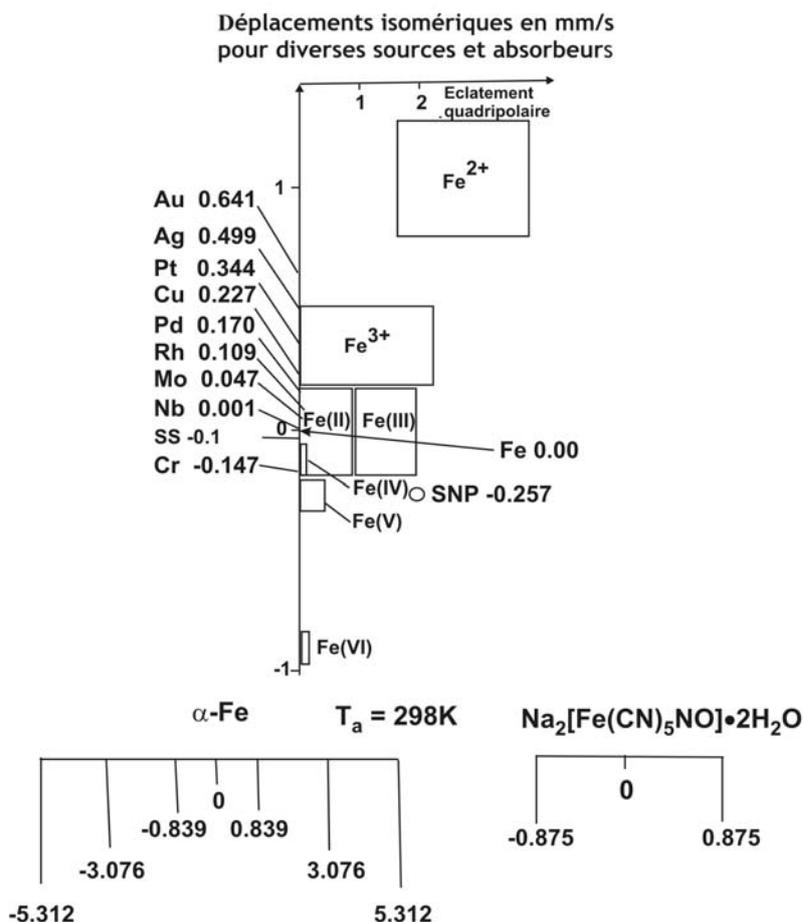


Fig. 18. Valeurs des déplacements isomériques des raies d'émission des sources du ^{57}Co couramment utilisées dans la spectrométrie Mössbauer de ^{57}Fe . Les valeurs de δ sont données par rapport à l'absorbeur de référence Fe α . En bas sont indiquées les positions (en mm/s) des composantes des spectres de Fe α et de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par rapport à leurs barycentres.

A la fig. 18 est indiquée avec un cercle la position du nitoprussiate de sodium (NPS), composé utilisé parallèlement avec Fe α , en tant qu'absorbeur de référence ($\delta/\text{Fe } \alpha = -0,257 \text{ mm/s}$) dans les publications antérieures. En dehors de l'échelle des déplacements isomériques (en ordonnées) la fig. 18 comporte également l'échelle des éclatements quadripolaires Δ (en abscisses). Les couples de valeurs (δ, Δ) permettent de définir les domaines de manifestation spectrale du fer présent aux divers degrés d'oxydation. L'éclatement quadripolaire des spectres Mössbauer sera considéré à la Conférence 5.

Conférence 5

Couplage quadripolaire

Moments quadripolaires des noyaux

A deux dernières conférences l'interaction électrostatique d'un noyau de forme sphérique avec son environnement électronique a été traitée. Cette interaction - de type coulombien - est responsable du *déplacement* des niveaux nucléaires qui se manifeste dans les spectres sous la forme de *déplacement isomérique*. Ce paramètre peut être considéré comme une empreinte spectrale d'une « interaction électrique monopolaire ». L'interaction hyperfine d'un type nouveau appelée *couplage quadripolaire* n'est possible que pour les noyaux dont la forme est *asphérique*. Au lieu de provoquer le déplacement des niveaux le couplage quadripolaire les fait éclater en certain nombre de sous-niveaux. Avant de procéder à la discussion des interactions quadripolaires et de leurs manifestations dans les spectres Mössbauer il est utile de rappeler certaines propriétés du spin nucléaire. Les données expérimentales actuellement disponibles provenant de la physique nucléaire montrent que de nombreux noyaux atomiques possèdent un *moment cinétique intrinsèque* J . Diverses tentatives antérieures pour expliquer l'existence des moments nucléaires par la rotation des noyaux doués de masse et de charge ont manifestement échoué. Les propriétés observées des moments nucléaires s'étant avérées non conformes aux prévisions fondées sur de telles théories de rotation, il apparaît que l'origine des moments nucléaires est en fait plus complexe. Pour l'étude des solides à l'aide de la spectrométrie Mössbauer, l'origine des moments nucléaires n'a toutefois pas d'importance capitale et en pratique il suffit de considérer leurs propriétés observées. Il est expérimentalement établi que le module du moment cinétique J de tout noyau atomique est invariablement défini par la relation :

$$J = \hbar \sqrt{I(I+1)}. \quad (5.1)$$

En fonction du type du noyau, le nombre I appelé *nombre de spin* ou simplement *spin nucléaire* peut être entier, fractionnaire ou nul. Les données expérimentales permettent d'admettre que le spin d'un noyau atomique est une combinaison de spins des particules élémentaires constituants du noyau. Il s'agit des protons et des neutrons dont le spin est égal à $\frac{1}{2}$. Ainsi, lorsque le nombre isotopique (c'est-à-dire la somme de protons et de neutrons dans le noyau) est *impair*, le *spin est fractionnaire*. Si le nombre de masse est pair et le numéro atomique (la somme de protons dans le noyau) est impair, le spin est entier. Enfin, si le nombre de masse aussi bien que le numéro atomique sont pairs, le spin est nul. L'étude du comportement des noyaux atomiques dans les champs magnétiques constants et forts a montré que les projections possibles du spin I sur une direction imposée (direction du champ magnétique appliqué) au lieu de former un ensemble continu ne prennent que l'une des $(2I + 1)$ valeurs possibles: $I, (I - 1), \dots, -I$.

La valeur du spin I est une caractéristique fondamentale du noyau. Notamment la forme du noyau est liée à la valeur de I . Dans le cas général les noyaux

constituent un ellipsoïde de révolution. Un cas particulier est celui des noyaux où $I = 0$ ou $1/2$ pour lesquels la distribution de la charge nucléaire est sphérique. Afin de définir l'écart à la distribution sphérique (pour les noyaux à $I \geq 1$), on utilise un paramètre spécifique appelé *moment quadripolaire du noyau* Q :

$$eQ = \int_V (3z^2 - r^2) \rho_{z^+} dV, \quad (5.2)$$

où ρ_{z^+} est la densité de la répartition de la charge électrique au sein du noyau, r le rayon vecteur dont l'origine est située au barycentre du noyau et e la charge du proton.

Cette relation permet d'assimiler en quelque sorte le noyau à un « quadripôle », cadre comportant à ses quatre coins les charges électriques de signe alterné. Placé dans un champ électrique non uniforme, le quadripôle réagira à celui-ci pour y prendre une orientation particulière. D'après (5.2), les noyaux étirés le long de l'axe z posséderont un moment quadripolaire positif ($Q > 0$) tandis que pour les noyaux qui sont aplatis selon ce même axe le moment quadripolaire est négatif ($Q < 0$). Les noyaux sphériques possèdent $Q = 0$. Les moments quadripolaires des noyaux sont exprimés en *barns* ($1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) dont la dimension est celle d'une unité d'aire. Les moments quadripolaires du premier état excité ($I_e = 3/2$) de deux nucléides Mössbauer le plus souvent utilisés, ^{57}Fe et ^{119}Sn , sont de signe opposé: $Q_{3/2}(^{57}\text{Fe}) = + 0,21 \text{ b}$ et $Q_{3/2}(^{119}\text{Sn}) = - 0,064 \text{ b}$. Le moment quadripolaire de l'état fondamental ($I_g = 1/2$) est nul dans le deux cas.

Interaction du moment quadripolaire nucléaire avec un gradient de champ électrique dans les cristaux

Les énergies des sous-niveaux nucléaires engendrés par l'interaction du moment quadripolaire Q avec le gradient de champ électrique GCE sont définies par la relation :

$$E_m = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \quad (5.3)$$

où $eV_{zz}Q$ est la « *constante de couplage quadripolaire du noyau* », V_{zz} est la composante principale (composante z) de GCE, m_I les projections possibles du spin I sur l'axe z (c'est-à-

dire, $m_I = I, I-1, \dots, -I$) et η le paramètre d'asymétrie de GCE: $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ (où les

composantes de GCE sont choisies de telle manière que $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$). Par conséquent, les valeurs possibles du paramètre d'asymétrie sont comprises entre $0 \leq \eta \leq 1$.

Le paramètre η est égal à zéro pour les cristaux comportant un axe de symétrie d'ordre $n \geq 3$ puisque dans ce cas $V_{xx} = V_{yy}$.

La relation (5.3) comportant le paramètre m_I à la puissance 2, les projections des spins qui ne se distinguent que par leur signe, resteront dégénérées en énergie. Le nombre de sous-niveaux engendrés par l'éclatement quadripolaire d'un état nucléaire à spin I peut donc être facilement calculé. Ainsi, dans le cas de $I = 3/2$ on observera deux sous-niveaux:

$$E_{\pm 3/2} = \frac{eV_{zz}Q}{4} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (5.4)$$

$$E_{\pm 1/2} = -\frac{eV_{zz}Q}{4} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}.$$

L'espacement de ces sous-niveaux ΔE (souvent désigné par la seule lettre grecque Δ) est égal à $\frac{eV_{zz}Q}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$. Puisque le moment quadripolaire de l'état fondamental $Q_{1/2} = 0$, le niveau I_g reste non éclaté. Dans ce cas l'absorption d'un rayon γ résonnant par un noyau Mössbauer stable est susceptible de faire passer ce dernier à l'un ou l'autre sous niveau de l'état excité I_e . Par conséquent, les maxima d'absorption résonnante seront observés à deux vitesses Doppler et le spectre Mössbauer sera un doublet (Fig. 19).

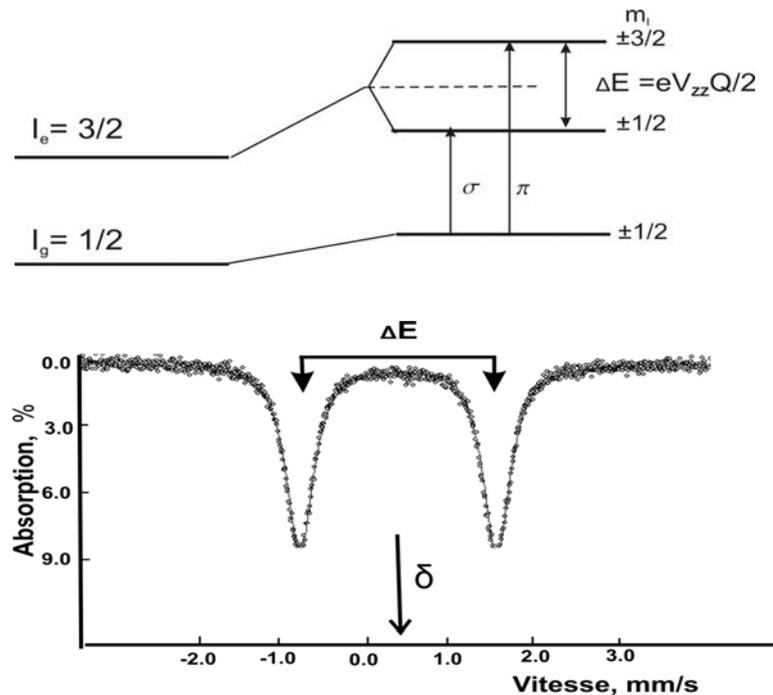


Fig. 19. Diagramme d'éclatement quadripolaire du niveau $I_e = 3/2$ dans un absorbeur à structure cristalline de symétrie axiale ($\eta = 0$) et spectre Mössbauer obtenu avec une source à éclatement quadripolaire nul.

Il est facile de voir que le déplacement isomérique d'un doublet quadripolaire correspond à la position de son barycentre. Lorsque $V_{zz} \rightarrow 0$, le doublet dégénère en un singulet.

La fig. 19 illustre la situation existante lorsque les rayons γ d'énergie supérieure (dans le spectre Mössbauer, leur pic est situé à une vitesse Doppler plus grande que celle de l'autre pic) correspondent à la transition du niveau $I_g = 1/2$ vers le sous-

niveau $I_m = \pm 3/2$ (transition π). Toutefois, ce même pic pourrait aussi bien être associé à la transition vers le sous-niveau $I_m = \pm 1/2$ (transition σ). Tout dépend du signe du produit $eV_{zz}Q$ (rappelons qu'ici e est la charge du proton). Si $eV_{zz}Q > 0$, c'est le sous-niveau $I_m = \pm 3/2$ qui possédera l'énergie supérieure tandis que pour $eV_{zz}Q < 0$ ce serait le cas du niveau $I_m = \pm 1/2$. Ce fait doit être pris en considération lorsqu'on analyse un diagramme d'éclatement quadripolaire. Le signe de Q est actuellement connu pour tout nucléide Mössbauer et il ne dépend naturellement pas des propriétés chimiques ou structurales du matériau étudié. En revanche, le signe de V_{zz} dans chaque cas concret sera fonction de la configuration électronique de l'élément Mössbauer concerné et de son environnement local (géométrie de la disposition des ions voisins et leurs charges). Pour cette raison, en absence d'informations complémentaires, le doublet représenté à la fig. 19 ne permet d'accéder qu'à la valeur absolue de $|eV_{zz}Q| = 2\Delta E$.

Avant de considérer diverses possibilités de la détermination du signe de $eV_{zz}Q$ il convient de discuter d'abord l'origine des gradients de champ électrique. Il existe deux sources principales de GCE:

- les charges des ions environnant le noyau Mössbauer dans le réseau cristallin,
- les orbitales de valence partiellement remplies de l'atome Mössbauer lui-même.

Les ions voisins produisent un GCE non zéro (la composante principale de GCE est souvent analysée sous la forme $q = V_{zz}/e$) lorsque leur disposition autour de l'atome Mössbauer est caractérisée par une symétrie plus basse que la symétrie cubique. Si la structure cristalline est connue et si l'on admet que les charges ioniques sont ponctuelles, la valeur et le signe de q , au niveau de l'atome Mössbauer (c'est-à-dire, au niveau des orbitales de valence externes) peuvent être facilement calculés à partir des données cristallographiques disponibles. La valeur ainsi obtenue sera toutefois différente de la valeur de GCE au site de *noyau* (c'est-à-dire, au niveau de l'espace occupé par la charge nucléaire). Cette divergence est due au fait que le GCE créé par les charges extérieures déforme le cœur atomique de façon à augmenter la valeur de GCE ressenti par le noyau. Ce phénomène est appelé *effet anti-écran*. La valeur effective de GCE au site de noyau au sein d'un solide q_s peut être exprimée à partir de celle de q_i de GCE créé par les charges extérieures à l'aide du facteur anti-écran de Sternheimer γ_∞ :

$$q_s = (1 - \gamma_\infty) q_i. \quad (5.5)$$

La composante de GCE provenant du déséquilibre résultant des orbitales de valence partiellement remplies de l'atome Mössbauer, q_v , dépasse dans la majorité des cas celle de q_i (les électrons faisant partie d'un atome sont plus près de son noyau que les charges extérieures). Cette contribution au GCE est également modifiée par le cœur atomique, impact qui est pris en considération par le facteur écran R_s . Dans le cas général le gradient résultant de champ au site de noyau est ainsi défini par la relation :

$$q_r = (1 - \gamma_\infty) q_i + (1 - R_s) q_v. \quad (5.6)$$

Les calculs des facteurs anti-écran et écran ont été effectués par Sternheimer et divers autres auteurs [16]. Même si la précision des estimations théoriques est assez basse, elles montrent néanmoins que les valeurs de γ_∞ et R_s doivent être prises en compte pour rendre possible une interprétation quantitative des valeurs expérimentales d'éclatement quadripolaire. A titre d'exemple, pour un ion Fe^{3+} à spin fort (configuration électronique $t_{2g}^3 e_g^2$), à répartition sphérique d'électrons, on admet $\gamma_\infty = -9,14$. Pour un ion Fe^{2+} , également à spin fort, sur un site octaédrique (configuration électronique $t_{2g}^4 e_g^2$), possédant un électron $3d$ « disbalancé », c'est à dire apparié sur l'une ou l'autre des orbitales t_{2g} , on admet $R_s = +0,32$. D'après [17], pour un cation Sn^{4+} (configuration électronique $5s^0 5p^0$) $\gamma_\infty = -10$.

GCE dû aux charges des ions environnants

Considérons le couplage quadripolaire pour les cations Mössbauer caractérisés par une répartition symétrique d'électrons de valence. Dans ce cas $q_v = 0$ et la valeur de l'éclatement quadripolaire ne reflète plus que le degré de distorsion de la symétrie de disposition des ions autour du cation Mössbauer. Les valeurs de V_{zz} et η peuvent être calculées à partir des équations suivantes:

$$V_{zz} = \sum_a e_a \frac{3 \cos^2 \theta_a - 1}{r_a^3}, \quad (5.7)$$

$$\eta = \frac{1}{V_{zz}} \sum_a e_a \frac{3 \sin^2 \theta_a \cos 2\varphi_a}{r_a^3}, \quad (5.8)$$

où r_a, θ_a et φ_a sont les coordonnées sphériques de la charge e_a associée au voisin a de l'atome Mössbauer.

La sommation correspondante (calcul des *sommes de réseau*) peut être effectuée numériquement à partir des données radiocristallographiques à l'aide des programmes d'ordinateur créés pour les structures de divers types. L'incertitude essentielle dans les valeurs calculées de V_{zz} et η est due au fait que les composés étudiés sont souvent considérés comme « *purement ioniques* ». Dans ce cas les charges des ions environnants sont admises égales aux degrés d'oxydation des atomes concernés, ce qui constitue en fait une approximation trop simpliste.

L'examen de (5.7) permet de faire quelques conclusions importantes:

- La valeurs de V_{zz} étant proportionnelle à r_a^{-3} , la contribution de la charge e_a diminue rapidement au fur et à mesure qu'elle s'éloigne de l'atome Mössbauer. Pour cette raison l'éclatement quadripolaire provient essentiellement de l'environnement local.
- L'éclatement quadripolaire d'un spectre ($\Delta \neq 0$) exclut la symétrie cubique de l'environnement *local* du site de l'atome Mössbauer dans le matériau étudié.
- La présence des plusieurs composantes spectrales à éclatement quadripolaire différent (plusieurs doublets) implique l'existence au moins autant de sites structuraux non équivalents.

L'influence du coefficient angulaire $(3\cos^2\theta - 1)$ figurant dans (5.8) peut être illustrée à l'aide d'un exemple souvent rencontré dans la pratique. Il s'agit d'un cation Mössbauer « sphériquement symétrique » Fe^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^2$) se trouvant dans un environnement octaédrique d'anions d'oxygène (Fig. 20).

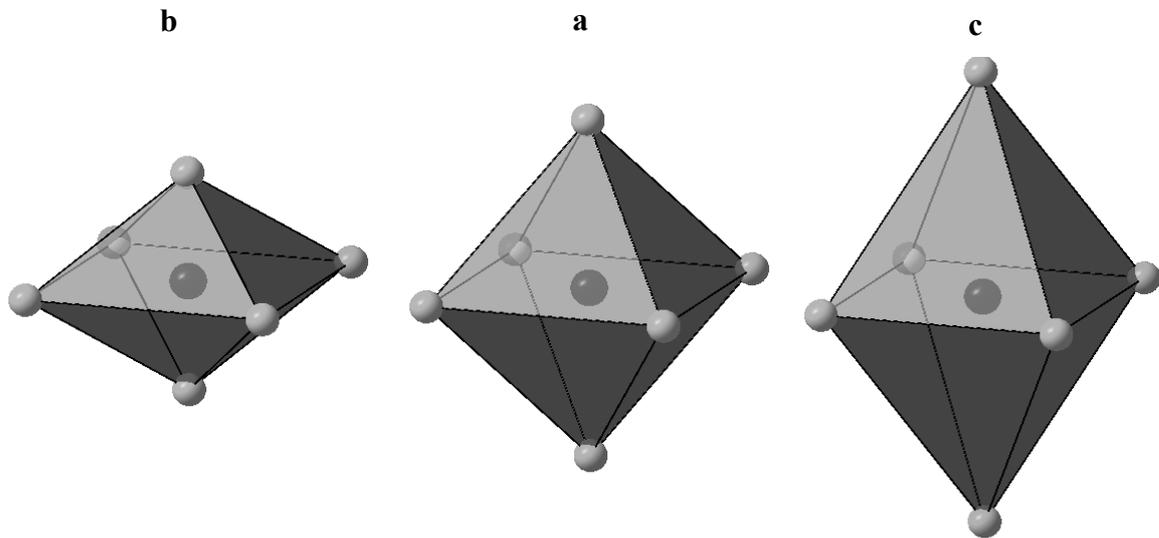


Fig. 20. Ion Fe^{3+} dans divers environnements octaédriques oxygénés: un octaèdre régulier (a), deux octaèdres (b) et (c) comportant une distorsion tétragonale de type différent.

Admettons d'abord que le polyèdre oxygéné ne soit distordu et puisse être considéré comme un octaèdre parfait (a). Après avoir choisi l'un de ses axes quaternaires en tant que l'axe z , pour calculer la valeur de V_{zz} les contributions suivantes doivent être prises en considération:

- Les contributions de deux anions O^{2-} voisins situés sur l'axe z ($\theta_a = 0$) à une distance r_o de l'atome Mössbauer occupant le centre de l'octaèdre. Pour chacun de ces deux anions le coefficient angulaire est égal à +2.
- Les contributions de quatre anions O^{2-} voisins situés également à la distance r_o de l'atome Mössbauer mais se trouvant dans le plan de base ($\theta_a = \pi/2$). Pour chacun de ces quatre anions le coefficient angulaire est égal à -1.

Ainsi dans le cas d'un octaèdre régulier les six contributions indiquées se voient compensées ce qui conduit à $V_{zz} = 0$ et l'éclatement quadripolaire n'est pas observé.

Supposons maintenant que l'octaèdre oxygéné est *étiré* selon un axe quaternaire (b). Dans ce cas deux anions O^{2-} coaxiaux se trouveront à une plus grande distance ($r_o + d$) de l'atome Mössbauer que les quatre anions oxygènes coplanaires. La contribution des voisins coaxiaux devient donc inférieure à celle des voisins coplanaires et, puisque les anions sont chargés négativement, V_{zz} aura un signe positif. En revanche, si l'octaèdre est aplati selon cet axe quaternaire (c) une telle distorsion conduira au $V_{zz} < 0$.

L'exemple considéré montre l'importance de la détermination du signe de V_{zz} pour l'interprétation du couplage quadripolaire de l'atome Mössbauer.

GCE dû aux électrons de valence

Dans un atome hydrogénoïde la composante principale de GCE créé par un électron à l'état caractérisé par une fonction d'onde ψ_{nlm_l} est donnée par la relation :

$$eq_{nlm} = 2e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_l \frac{3m^2 - l(l+1)}{(2l+3)(2l-1)}. \quad (5.9)$$

La valeur moyenne de $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_l$ pour un électron non relativiste associé à un nombre quantique l est calculée à l'aide de l'équation :

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_l = \frac{Z^3}{n^3 l(l+1/2)(l+1)a_0^3}, \quad (5.10)$$

où Z est la charge effective du noyau et a_0 le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène.

Un électron s ($l=0$), dont la répartition est sphérique, ne crée pas de GCE au site de noyau. Le gradient maximal provient des électrons p ($l=1$).

Ainsi, la valeur de GCE créé par un électron de valence (q_v) est proportionnelle, comme c'était le cas de q_i , à la valeur de $\langle 1/r^3 \rangle$. Toutefois, comme il a déjà été noté, puisque les ions voisins sont plus distants du noyau (leur espacement est au moins égal à la valeur du rayon atomique) les valeurs de $|q_i|$ s'avèrent généralement très inférieures à celles de $|q_v|$. Pour cette raison la prise en considération de la contribution q_i ne devient nécessaire que dans les cas où les gradients de champs créés par les électrons de valence sont presque tout à fait compensés mutuellement. Il faut cependant souligner que, même si $|q_i| \ll |q_v|$, la révélation spectrale d'un éclatement quadripolaire associé à la contribution des électrons de valence dépendra de l'environnement local de l'atome Mössbauer dans le réseau cristallin. Considérons l'exemple d'un ion Fe^{2+} à spin fort ($t_{2g}^4 e_g^2$) occupant un site de symétrie octaédrique. A la différence du fer trivalent Fe^{3+} , l'ion Fe^{2+} possède six électrons $3d$ et son « électron de trop » occupera l'une des orbitales t_{2g} à basse énergie. Ces orbitales (d_{xz} , d_{yz} et d_{xy}) sont orientées vers les espacements entre anions tandis que les orbitales e_g sont dirigées vers les anions (Fig. 21). Lorsque l'octaèdre n'est pas distordu, l'extra-électron sera présent à la fois sur trois orbitales t_{2g} . Cette situation est équivalente à une répartition sphérique de cet électron et, par conséquent, $q_v = 0$ (malgré le « déséquilibre » nominal d'électrons).

Considérons maintenant le cas d'un octaèdre distordu. Si l'octaèdre est aplati selon un axe z , la distorsion tétragonale créée abaissera l'énergie de l'orbitale d_{xy} qui sera donc occupée par le sixième électron. Dans cette situation le « déséquilibre » électronique (q_v) donnera naissance à un fort éclatement quadripolaire. Dans le cas général la valeur de l'éclatement quadripolaire dû aux électrons de valence dépendra du rapport entre la différence en énergie de

l'orbitale d_{xy} et deux autres orbitales t_{2g} , d'une part, et l'énergie thermique $k_B T$ figurant dans l'exposant Boltzmann $\exp(W/k_B T)$ qui définit le peuplement des niveaux concernés (W étant l'espacement entre les niveaux) d'autre part. Lorsque la distorsion est faible (W est petit), un éclatement quadripolaire important ne sera observé qu'à basse température. L'augmentation de la température provoquera la diminution de q_v par suite la délocalisation activée de l'électron d concerné sur trois orbitales t_{2g} . Ainsi, une dépendance thermique accentuée de la valeur de l'éclatement quadripolaire est un indice de son origine électronique, l'atome Mössbauer étant en outre censé occuper un site faiblement distordu.

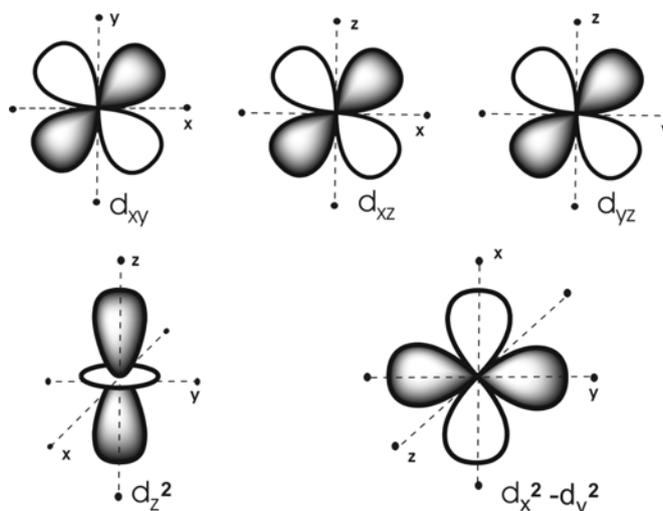


Fig. 21. Répartition des densités de charge des électrons e_g et t_{2g} . Les points noirs représentent les anions d'oxygène.

La dépendance de l'éclatement quadripolaire de ^{57}Fe du type de répartition des électrons sur les orbitales $3d$ permet donc de contrôler l'état de spin des ions fer. Envisageons que le matériau étudié comporte les ions Fe^{2+} à spin fort occupant des sites octaédriques distordus. Comme il était indiqué ci-dessus, ces ions Fe^{2+} sont caractérisés par un déséquilibre d'électrons qui donne naissance à un éclatement quadripolaire fort (au moins à une température suffisamment basse). Le passage de ces ions ferreux à l'état de spin faible conduira au peuplement total des orbitales t_{2g} par les six électrons $3d$ disponibles ce qui fera diminuer la valeur de V_{zz} . En revanche, dans le cas du Fe^{3+} le passage de l'état à spin fort à celui à spin faible provoquera une évolution contraire: une augmentation importante de la valeur de Δ sera observée (par suite de la création d'un trou sur l'une des orbitales t_{2g}). Les transitions de ce type peuvent se manifester lorsqu'on fait varier la température d'enregistrement des spectres. Elles sont également caractéristiques de l'origine électronique du GCE.

Quant à la contribution de réseau, en absence de transformations structurales dans le matériau étudié, son évolution thermique n'est que très faible (effet traduisant la quasi permanence des distances interatomiques).

Dans le cas des « cations isoélectroniques » Sn^{4+} , Sb^{5+} et Te^{6+} dont la configuration correspond formellement à celle $5s^0 5p^0$, le déséquilibre de

distribution des électrons n'existe pas. Les valeurs de GCE d'origine réticulaire ne sont généralement pas suffisantes pour conduire à une structure résolue et ne provoquent qu'un élargissement plus ou moins marqué du spectre « singulet ».

Au contraire, dans les spectres des cations isoélectroniques Sn^{2+} , Sb^{3+} et Te^{4+} , possédant un doublet non engagé, de forts couplages quadripolaires sont généralement observés. Leur existence est due au fait que sur les sites possédant nombre de coordinance faible, le doublet non engagé adopte partiellement un caractère $5p$ et devient ainsi « stéréochimiquement actif » (le doublet électronique se voit repoussé par les ligands de l'atome Mössbauer vers la région de la sphère de coordination exempte de ligands) (Fig. 22).

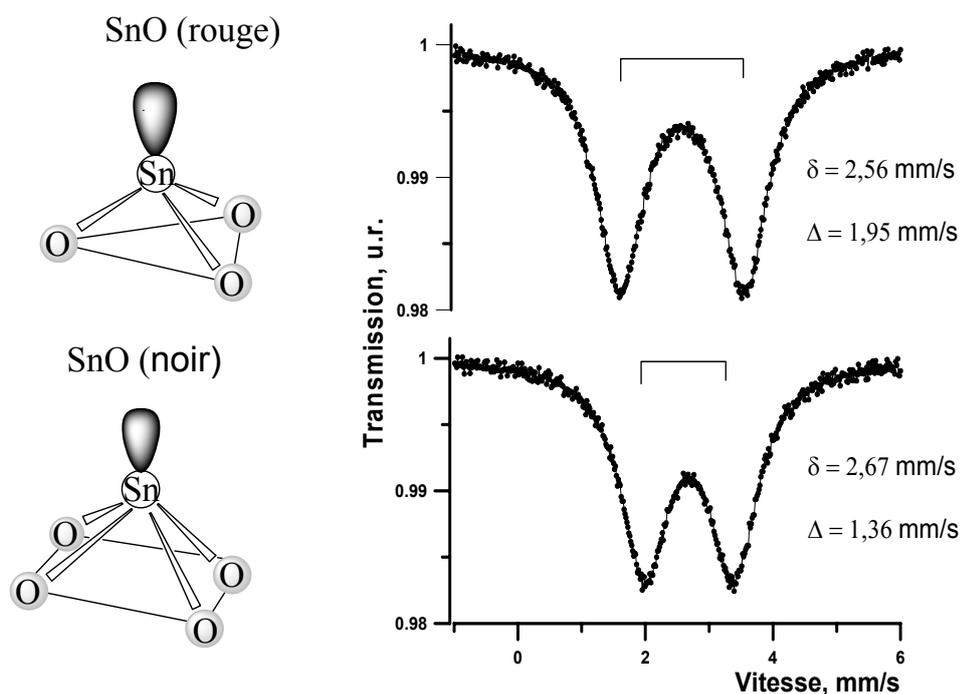


Fig. 22. Spectres Mössbauer de deux variétés structurales de SnO et environnements locaux de l'étain possédant un doublet non engagé stéréochimiquement actif.

L'étude des spectres de ^{119}Sn des composés stanneux a mis en évidence l'existence d'une corrélation entre les valeurs de δ et Δ : le renforcement du caractère s du doublet non engagé fait augmenter le déplacement isomérique et diminuer l'éclatement quadripolaire (Fig. 23). L'éclatement quadripolaire des spectres de composés stanneux traduit le caractère covalent des liaisons qui est responsable du mélange d'une fonction d'onde $5p$ à la configuration $5s^2$. L'accroissement de la covalence fait diminuer δ et augmenter Δ . Dans les composés associés à la droite supérieure, la liaison covalente est dirigée le long de l'axe z et la fonction d'onde de Sn n'adopte partiellement qu'un caractère p_z . En revanche dans les composés associés à la droite inférieure, la liaison se fait de préférence dans le plan xy (avec une participation égale des états p_x et p_y). Dans le premier cas, pour le même caractère p des liaisons formées, la valeur de GCE sera

deux fois plus grande et de signe opposé par rapport à celle relative aux composés du second type.

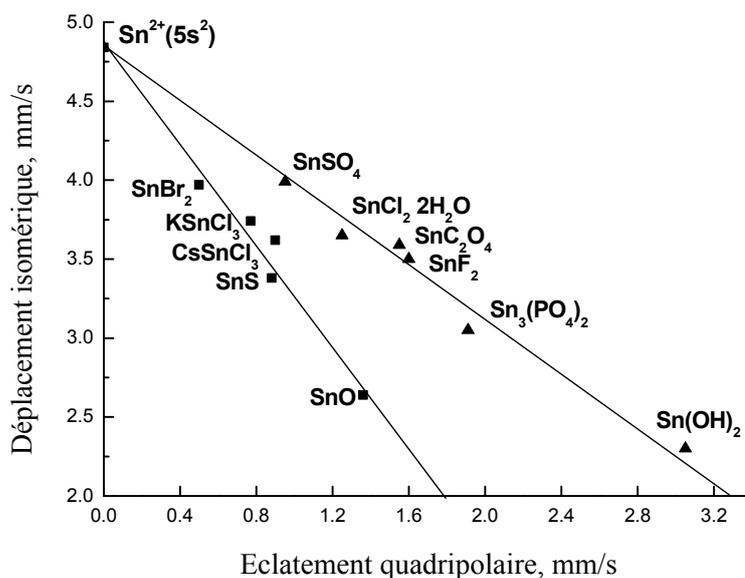


Fig. 23. Corrélations entre les valeurs des déplacements isomériques et des éclatements quadripolaires dans les spectres de ^{119}Sn des composés stanneux [13].

Quant à la mise en œuvre des diverses techniques expérimentales permettant de déterminer les valeurs de GCE il convient de faire deux remarques suivantes:

- Deux états nucléaires sont toujours impliqués à la résonance γ . Pour cette raison afin de rendre possible la détermination du GCE par spectrométrie Mössbauer, il suffit que $Q \neq 0$ pour l'un de deux états (pour l'état excité). Dans le cas de la résonance nucléaire quadripolaire (RNQ) ce ne sont que des isotopes stables qui sont mis en œuvre. Pour cette raison si un élément quelconque ne possède pas d'isotope à $Q \neq 0$ ou si l'abondance naturelle d'un tel isotope est très faible, l'élément concerné devient inutilisable pour la caractérisation RNQ.
- Puisque la durée de vie τ des sous-niveaux de l'état *excité* a une valeur finie, la précision de la détermination de Δ est inévitablement limitée par le principe d'incertitude (*cf.* Conférence 2). Dans les meilleurs cas elle est de l'ordre de 0,1%. Pour les mesures fondées sur la RNQ (mettant en jeu, par exemple, l'isotope ^{121}Sb avec $I_g = 5/2$ et, par conséquent, $Q \neq 0$), les valeurs des fréquences résonnantes sont mesurées pour les transitions entre les sous-niveaux du noyau stable ($\tau = \infty$). Pour cette raison la précision des mesures de la valeur de $eV_{zz}Q$ par la technique RNQ est toujours supérieure à celle déterminée par spectrométrie Mössbauer et n'est limitée que par l'inexactitude de la détermination de la valeur de la fréquence (qui est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} %).

Conférence 6

Rapport des intensités des composantes d'un doublet quadripolaire

Influence de l'orientation d'un échantillon par rapport à « l'axe d'observation »

Lors de la discussion du couplage quadripolaire l'attention était jusqu'à présent prêté à la *position* des raies de la structure hyperfine. Toutefois, l'examen des intensités des raies d'un doublet constitue également une source d'informations sur le matériau étudié. Cela est dû au fait qu'au cours de l'absorption d'un rayon gamma la probabilité de peuplement des sous-niveaux quadripolaires de l'état excité, $m_I = \pm 3/2$ et $m_I = \pm 1/2$, dépend différemment de « l'angle d'observation » θ , c'est-à-dire, de l'angle entre la direction de propagation du faisceau du rayonnement et l'axe de symétrie du cristal (la direction du GCE). Les dépendances angulaires sont illustrées par les données relatives au cas d'un GCE possédant une symétrie axiale (Tableau 5).

Tableau 5.

Evolution de l'intensité des composantes d'un doublet quadripolaire en fonction de l'angle d'observation θ dans le cas d'une transition $I_g(1/2) \rightarrow I_e(3/2)$

Transition	Dépendance angulaire	Probabilité relative des transitions π et σ dans un échantillon polycristallin
$\frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{3}{2}$ (transition π)	$\frac{3}{2}(1 + \cos^2 \theta)$	1
$\frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$ (transition σ)	$1 + \frac{3}{2} \sin^2 \theta$	1

L'examen des données de ce tableau permet de tirer quelques conclusions importantes. Ainsi, dans le cas d'un échantillon polycristallin dont les particules sont disposées de façon aléatoire les unes par rapport aux autres (et, par conséquent, par rapport à la direction du faisceau de rayons gamma), la valeur moyenne de $\cos^2 \theta$ pour une sphère est $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ tandis que la valeur de $\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$. La substitution de ces valeurs moyennes dans les expressions des dépendances angulaires montre que les deux transitions auront la même probabilité.

Si l'échantillon est un monocristal dont la structure cristallographique est connue, on peut le monter de telle ou telle autre façon par rapport au faisceau de rayons et examiner l'impact de cette manipulation sur les intensités des composantes du doublet quadripolaire. Admettons que le cristal soit monté de telle façon que la direction du rayonnement incident coïncide avec son axe de symétrie ($\theta = 0$). Dans ce cas l'intensité de la transition π sera 3 fois plus grande que celle de la transition σ . En revanche, si l'axe de symétrie du cristal est perpendiculaire à la

direction du faisceau ($\theta = 90^\circ$), l'intensité de la composante π sera inférieure à celle de la composante σ ($I_\pi = 0,6I_\sigma$). La fig. 24 illustre la variation des spectres de ^{57}Fe d'un échantillon orienté de pentacarbonyl de fer observée lorsqu'on fait varier l'angle θ . L'intensité sensiblement plus grande de la composante située à la vitesse Doppler positive signifie que cette composante est associée à la transition π . Dans le cas des échantillons monocristallins ou préparés sous la forme d'une mosaïque de particules dont les facettes ont une orientation préférentielle, la dépendance différente des intensités des transitions π et σ permettront de déterminer la valeur de $|m_I|$ qui correspond au sous-niveau quadripolaire d'énergie plus élevée ce qui revient à définir le signe de $eV_{zz}Q$. Les intensités des composantes d'un doublet peuvent également s'avérer inégales pour les échantillons polycristallins texturés (orientés spontanément). C'était notamment grâce à cet effet que le signe du moment quadripolaire du premier état excité de ^{119}Sn a pu être déterminé. Dans le travail de Boyle et al. [19] les échantillons polycristallins de quelques composés minéraux de l'étain divalent ont été étudiés. Tandis que les spectres de la variété orthorhombique de SnO comportaient un doublet à composantes d'intensité sensiblement égale, le doublet quadripolaire observé pour la variété tétragonale présentait une asymétrie très prononcée: l'intensité du pic situé à la vitesse positive dépassait nettement celle de l'autre pic (Fig. 25). Une étude radiocristallographique de ce dernier échantillon a mis en évidence une orientation préférentielle des particules, leur axe c étant dirigé perpendiculairement au plan de l'échantillon. Autrement dit, la direction de V_{zz} coïncidait avec l'axe d'observation. Ainsi, l'asymétrie observée du doublet indiquait que pour la variété tétragonale la valeur de $eV_{zz}Q$ était de signe positif. Une analyse théorique de l'activité stéréochimique du doublet non engagé du Sn(II) au sein de ce composé avait montré que $V_{zz} < 0$. Puisque $eV_{zz}Q > 0$ cela implique que le signe du moment quadripolaire du premier état excité de ^{119}Sn est également négatif.

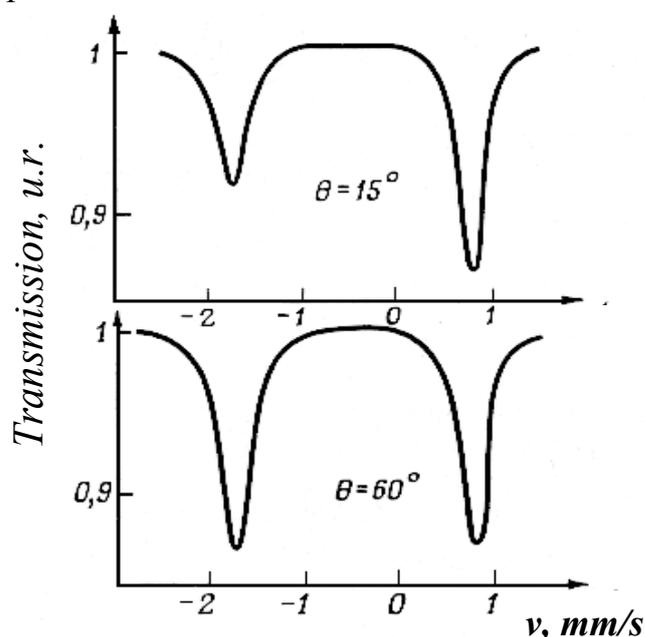


Fig. 24. Spectres de ^{57}Fe d'un échantillon orienté de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ enregistrés pour deux valeurs de θ [18].

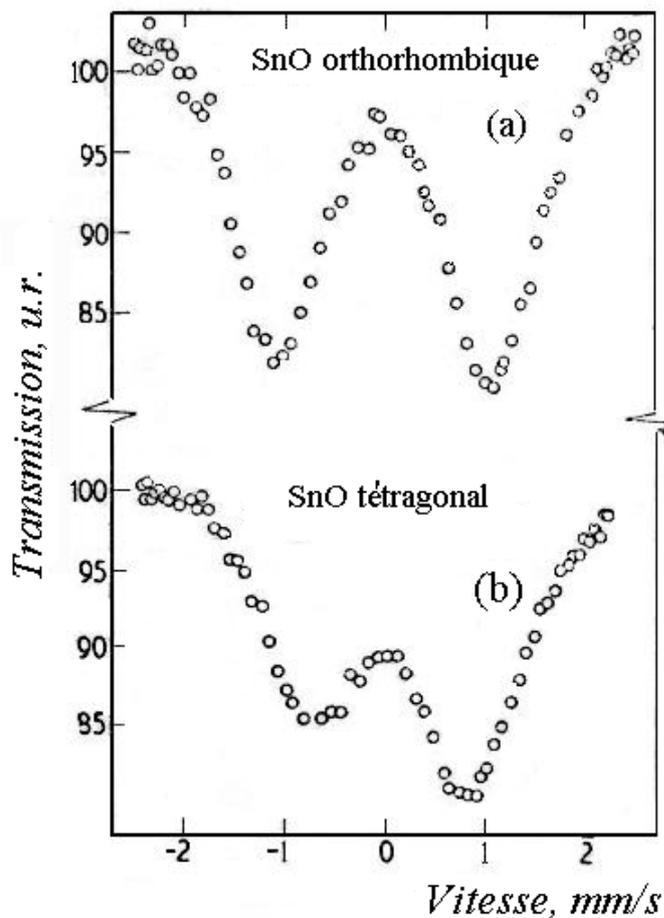


Fig. 25. Spectres de ^{119}Sn des échantillons polycristallins de deux variétés de SnO [19]. Les barycentres des deux spectres sont situés vers la vitesse nulle, $^{119\text{m}}\text{Sn}$ β ayant été utilisée en tant que source Mössbauer.

Comme autre exemple, on peut évoquer une poudre de graphite contenant des cations intercalés $^{57}\text{Fe}^{3+}$. Dans ce cas, même après broyage, les facettes de nombreuses particules seront toujours placées parallèlement les unes aux autres (elles garderont une certaine « orientation préférentielle »). Pour cette raison les intensités des composantes du doublet quadripolaire seront inégales et dépendantes de l'angle d'inclinaison du plan de l'échantillon par rapport à la direction du faisceau de rayons gamma. Cette particularité permet de mettre en évidence l'origine « orientationnelle » de l'asymétrie. Toutefois, lorsque le spectre Mössbauer comporte un doublet à composantes d'intensité inégales, il ne faut naturellement pas perdre de vue que la cause de son asymétrie peut être différente de celle que nous venons de discuter.

Effet Goldansky-Karyagin [20]

L'asymétrie des composantes d'un doublet quadripolaire appelée « effet Goldansky-Karyagin » a été mise en évidence lors d'une étude des échantillons polycristallins non texturés. La condition nécessaire pour l'existence de l'effet Goldansky-Karyagin (G-K) est le caractère anisotrope bien prononcé des vibrations thermiques de l'atome Mössbauer. L'anisotropie des vibrations thermiques (les différentes amplitudes quadratiques moyennes des déplacements de l'atome selon diverses directions cristallographiques) conduit

aux valeurs inégales des probabilités de transitions sans recul (f_z, f_x, f_y). Pour cette raison et dans ce cas, les expressions décrivant la dépendance des intensités des transitions π et σ (I_π et I_σ) doivent être présentées sous la forme :

$$\begin{aligned} I_\pi &= I_0(1 + \cos^2 \theta) \times f(\theta), \\ I_\sigma &= I_0(1 + \frac{3}{2} \sin^2 \theta) \times f(\theta). \end{aligned} \quad (6.1)$$

Ainsi peut-on envisager une situation où la variation de $f(\theta)$, pour un échantillon polycristallin, conduira à un rapport $I_\pi/I_\sigma \neq 1$ bien que les valeurs moyennes pour une sphère soient toujours $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ et $\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$.

Etant donné qu'à très basse température les amplitudes des vibrations atomiques deviennent sensiblement égales, indépendamment de la structure, les intensités (aires) des composantes du doublet quadripolaire deviennent égales aussi. Par conséquent, un signe distinctif de l'effet G-K est (à la différence de l'asymétrie due à la texture) l'affaiblissement de l'asymétrie avec l'abaissement de la température.

A la fig. 26, qui illustre par un exemple l'effet G-K, sont représentés les spectres des ions Fe^{3+} localisés à la surface des particules de $\text{Al}_2\text{O}_3 \eta$.

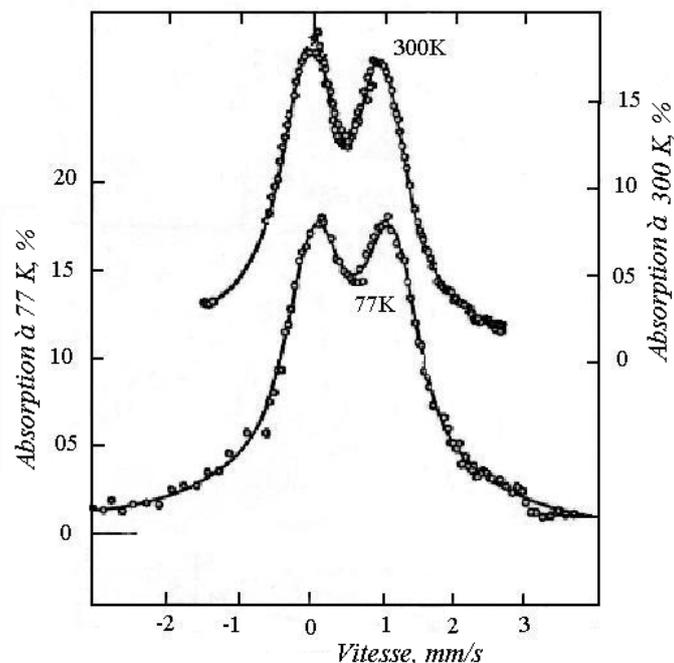


Fig. 26. Spectres Mössbauer des ions d'impureté $^{57}\text{Fe}^{3+}$ à la surface des particules de $\text{Al}_2\text{O}_3 \eta$ à deux températures [21].

L'asymétrie du doublet, qui devient plus accentuée lorsque la température augmente de 77 à 300 K, met donc en évidence le renforcement de l'anisotropie des vibrations thermiques des cations de fer à la température ambiante. Admettons que la structure cristalline du composé étudié comporte un axe de symétrie ternaire ou d'un ordre plus élevé (direction choisie en tant que l'axe z) : dans ce cas, pour les amplitudes des vibrations de l'atome Mössbauer, nous pouvons écrire $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle \neq \langle z^2 \rangle$. Si l'orientation des

particules est aléatoire, le rapport de l'intensité R sera déterminé par la relation :

$$R = \frac{I_\pi}{I_\sigma} = \frac{\int_0^1 (1+u^2) \exp(-\varepsilon u^2) du}{\int_0^1 (\frac{5}{3} - u^2) \exp(-\varepsilon u^2) du} , \quad (6.2)$$

où $u \equiv \cos \theta$, $\varepsilon = k^2(\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle)$ et $k = 2\pi/\lambda = E_\gamma/\hbar c$ le vecteur d'onde du rayon gamma.

Les valeurs des intégrales dans (6.2) sont présentées à la fig. 27 sous forme de la dépendance $R = R(\varepsilon)$ [21].

Après avoir déterminé expérimentalement la valeur du rapport des aires de deux composantes, il devient donc possible de calculer la différence des amplitudes quadratiques moyennes selon les directions différentes (pour un atome superficiel il s'agirait, par exemple, des vibrations perpendiculaires et parallèles à la surface d'une particule). Toutefois, pour rendre possible l'interprétation de l'asymétrie observée, il est nécessaire de savoir lequel des deux pics correspond à la transition π ou σ et donc de déterminer le signe de la constante de couplage quadripolaire $eV_{zz}Q$ pour l'atome Mössbauer dans le matériau étudié.

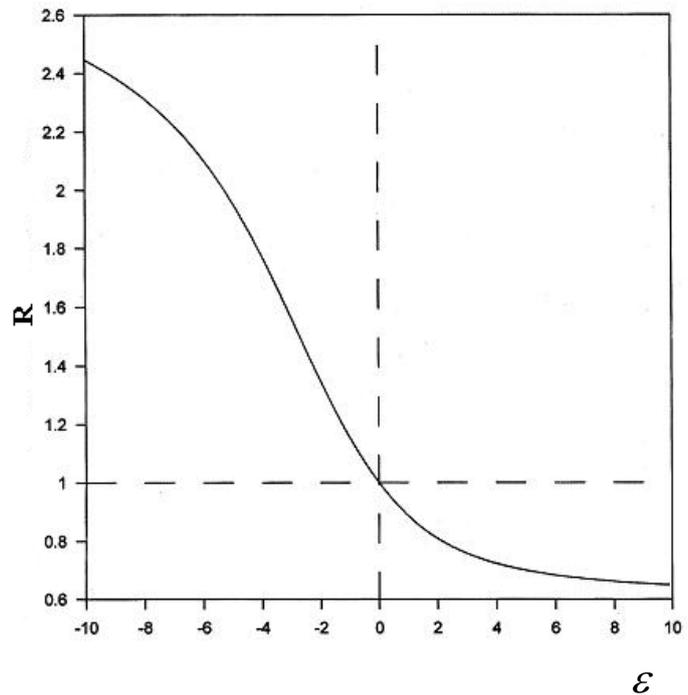


Fig. 27. Variation du rapport R en fonction du paramètre ε [21]

L'analyse des spectres de $^{57}\text{Fe}^{3+}$ a montré que dans le cas considéré, $eV_{zz}Q > 0$. Cela signifie qu'à la température ambiante les amplitudes des vibrations des ions ferriques dans la direction perpendiculaire à la surface sont supérieures à celles se développant dans le plan de la surface ($\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle \approx 10^{-18} \text{ cm}^2$).

Dans un échantillon polycristallin isotrope les particules sont orientées de façon aléatoire par rapport au faisceau de rayons gamma. Par conséquent, lorsqu'il s'agit d'un GCE axialement symétrique ($\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle$), l'expression suivante peut être écrite pour la valeur du facteur f :

$$f = \exp\left\{-k^2 \left(\frac{\langle z^2 \rangle + 2\langle x^2 \rangle}{3}\right)\right\}. \quad (6.3)$$

La résolution du système de deux équations :

$$k^2 (\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle) = \varepsilon$$

$$\frac{k^2}{3} (\langle z^2 \rangle + 2 \langle x^2 \rangle) = -\ln f, \quad (6.4)$$

où ε et f sont les valeurs déterminées expérimentalement, permet d'accéder aux valeurs absolues de $\langle z^2 \rangle$ et $\langle x^2 \rangle$.

La fig. 27 montre que la valeur de R augmente avec celle de $|\varepsilon|$. Cela signifie que pour la même valeur de la différence ($\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle$), l'effet G-K sera plus prononcé pour le rayonnement dont la valeur de k^2 est plus grande, celle-ci étant proportionnelle au carré de la valeur de l'énergie E_γ^2 . C'est pour cette raison que l'effet G-K est plus souvent observé dans les spectre de ^{119}Sn ($E_\gamma = 23,88$ keV), que dans ceux de ^{57}Fe ($E_\gamma = 14,4$ keV).

Si lors de mesures Mössbauer un doublet asymétrique est observé (Fig. 28), tout d'abord il faut s'assurer que ce doublet soit associé à un état individuel de l'atome résonnant. A cet effet il convient de comparer les largeurs à mi-hauteur de deux pics. Si ces largeurs ne sont pas égales (par exemple, la valeur de Γ est plus grande pour le pic associé à la valeur plus petite de ν), cela signifie que l'asymétrie est due à la superposition de plusieurs composantes spectrales se caractérisant par les valeurs différentes de δ et Δ . Ainsi, le spectre de la fig. 28 comporte deux doublets dont l'un possède un déplacement isomérique plus grand et un éclatement quadripolaire plus faible. Pour cette raison, les pics des

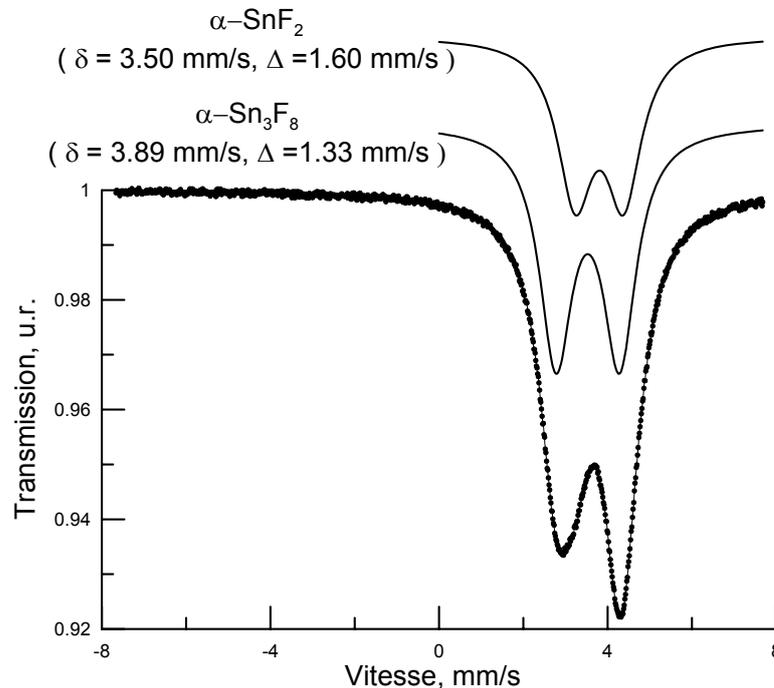


Fig. 28. Exemple d'une asymétrie du spectre de ^{119}Sn due à la superposition de deux doublets avec $\delta_1 < \delta_2$ et $\Delta_1 > \Delta_2$ (l'échantillon contient deux fluorures différents de l'étain divalent).

doublets différents coïncideront de façon plus précise dans le pic résultant situé à droite. Pour la même raison ce pic sera plus intense et plus étroit que le pic situé à gauche.

A priori on ne peut non plus exclure la possibilité que le « doublet » asymétrique soit en fait constitué de deux singulets (traduisant la présence de deux formes chimiques non équivalentes à éclatement quadripolaire nul se caractérisant par des valeurs de δ très différentes). Il est évident que l'asymétrie d'un tel doublet sera indépendante de l'orientation de l'échantillon. L'augmentation de la température fera varier la valeur du rapport R des aires de deux pics. Si la valeur expérimentalement observée dépasse celle théorique maximale de $|\varepsilon| = 3$ pour l'effet G-K, on pourra conclure que l'asymétrie du « doublet » a une autre origine. Toutefois, assez souvent il est difficile de donner la préférence à l'une ou l'autre des interprétations de l'asymétrie qui peut par ailleurs être masquée par les effets de saturation. Puisque ces effets deviennent plus accentués à basse température (par suite de l'augmentation de la valeur du facteur f), le spectre deviendra plus symétrique. Une telle variation pourrait donc conduire à une conclusion erronée sur l'existence de l'effet G-K, tandis qu'en réalité l'asymétrie aurait une autre origine, telle que la texture de l'échantillon.

Conférence 7

Eclatement hyperfin magnétique (éclatement Zeeman)

Spectres Mössbauer de ^{57}Fe

Comme cela a déjà été évoqué au cours de conférences précédentes, un noyau possédant un spin I peut avoir $(2I + 1)$ projections m du spin sur la direction du champ magnétique agissant sur ce noyau: $m = I, (I - 1), \dots, -I$. Puisque au spin nucléaire I est associé un moment magnétique $\bar{\mu}_H$, la projection du vecteur $\bar{\mu}_H$ sur la direction \bar{H} prendra l'une des valeurs :

$$\bar{\mu}_H = g\hbar I, g\hbar(I-1), \dots, -g\hbar I, \quad (7.1)$$

où g est le rapport gyromagnétique (facteur g nucléaire).

Ainsi, l'interaction du moment magnétique nucléaire $\bar{\mu}_H$ avec le champ magnétique \bar{H} donne naissance au système de $(2I + 1)$ sous-niveaux d'énergie:

$$E_m = -gH\hbar I, -gH\hbar(I-1), \dots, +gH\hbar I. \quad (7.2)$$

Les valeurs des moments magnétiques nucléaires sont exprimées en unités de *magnéton nucléaire* $\mu_N = 0,505 \times 10^{-23}$ erg/G ($1\mu_N$ est donc environ 2000 fois plus petit qu'un magnéton de Bohr μ_B).

Considérons le diagramme d'éclatement hyperfin magnétique dans le cas de ^{57}Fe . L'interaction du champ magnétique H , agissant sur les atomes de fer dans l'échantillon étudié, avec le moment magnétique $\mu_g = +0,09\mu_N$ de l'état fondamental ($I_g = 1/2$), donnera naissance aux $(2I_g + 1 = 2)$ sous-niveaux :

$$E_{m_i=+1/2} = -\frac{\mu_g(1/2)H}{I_g} \quad \text{et} \quad E_{m_i=-1/2} = -\frac{\mu_g(-1/2)H}{I_g}. \quad (7.3)$$

L'espacement entre ces sous-niveaux sera égal à $\frac{\mu_g H}{I_g} = 2\mu_g H$. Puisque $\mu_g > 0$, c'est l'énergie du sous-niveau associé à $m_i = -1/2$ qui sera plus grande. L'interaction entre le champ H et le moment magnétique de l'état excité ($I_e = 3/2$, $\mu_e = -0,15 \mu_N$) engendra quatre sous-niveaux d'énergie:

$$E_{m_i=+3/2} = -\frac{2\mu_e(3/2)H}{3}, \quad E_{m_i=+1/2} = -\frac{2\mu_e(1/2)H}{3}, \quad (7.4)$$

$$E_{m_i=-1/2} = -\frac{2\mu_e(-1/2)H}{3}, \quad E_{m_i=-3/2} = -\frac{2\mu_e(-3/2)H}{3}.$$

Dans ce cas l'espacement entre deux de n'importe quels sous-niveaux voisins sera égal à $\frac{\mu_e H}{I_g} = \frac{2}{3}\mu_e H$. Puisque $\mu_e < 0$, cette fois c'est l'énergie du sous-niveau associé à $m_i = +\frac{3}{2}$ qui sera la plus grande. Ainsi, dans l'absorbeur le rayon gamma

résonnant sera absorbé par l'un des sous-niveaux dont l'énergie est $E_{m_i=+1/2}$ ou $E_{m_i=-1/2}$, ce qui fera passer le noyau à l'un des quatre sous-niveaux de l'état excité $E_{m_i=+3/2}$, $E_{m_i=+1/2}$, $E_{m_i=-1/2}$ ou $E_{m_i=-3/2}$ (Fig. 29).

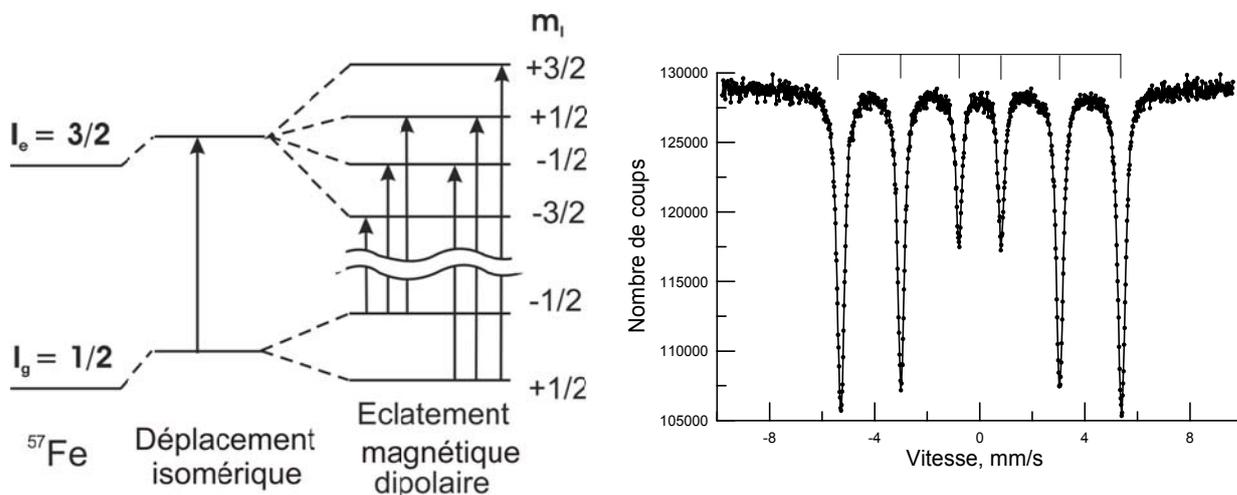


Fig. 29. Diagramme d'éclatement hyperfin magnétique de l'état fondamental (I_g) et du premier état excité (I_e) de ^{57}Fe (a) et spectre Mössbauer à éclatement hyperfin magnétique dans le cas de Fe α (b).

Dans le cas des transitions magnétiques dipolaires, les transitions *permises* sont celles pour lesquelles les variations du nombre quantique magnétique $\Delta m = 0$ ou ± 1 . Six transitions auront donc lieu pour le ^{57}Fe . Par conséquent, l'absorption résonnante sera observée à six vitesses différentes et le spectre Mössbauer sera un sextuplet. La fig. 29 permet d'établir facilement la correspondance entre les diverses transitions individuelles sur le diagramme des sous-niveaux d'énergie, d'une part, et les pics du sextuplet Mössbauer, d'autre part. Ainsi, le pic situé à la vitesse maximale (qui nécessite une addition Doppler maximale à l'énergie du rayon gamma incident) est associé à la transition du sous-niveau inférieur de l'état fondamental ($E_{m_i=+1/2}$) vers le sous-niveau supérieur de l'état excité ($E_{m_i=+3/2}$). De la même manière, le pic situé à une vitesse la plus négative correspond à la transition du sous-niveau $E_{m_i=-1/2}$ vers le sous-niveau $E_{m_i=-3/2}$.

Il est à remarquer à ce propos que des interactions hyperfines du même type apparaissent dans les spectres RMN. Toutefois dans les expériences RMN on étudie le comportement des noyaux placés dans un champ magnétique permanent où ils sont soumis à l'action du rayonnement électromagnétique de fréquence résonnante. Les spectres RMN traduisent donc l'excitation des transitions à $\Delta m = \pm 1$ entre les sous niveaux d'un seul état (fondamental) du noyau, ces transitions étant accompagnées par émission ou absorption du rayonnement électromagnétique dans le domaine de radiofréquences.

La fig. 29 permet de voir que le déplacement isomérique d'un spectre à éclatement magnétique correspond à la position du barycentre du sextuplet.

Autrement dit, la valeur de δ correspond à la position, sur l'échelle de vitesses Doppler, des mi-distances entre les pics d_{1-6} , d_{2-5} ou d_{3-4} , les indices 1, ..., 6 désignant les pics du sextuplet dans l'ordre croissant de leur énergie. L'attribution des pics d'un sextuplet aux transitions gamma individuelles permet d'utiliser pour le calcul des valeurs de H les espacements (exprimés en unités d'énergie) entre divers pics appropriés du sextuplet. Dans la pratique, pour une évaluation rapide de la valeur de H il est aisé de se servir des relations comportant la valeur de l'espacement entre les pics exprimé en unités de mm/s, qui permettent d'accéder directement à la valeur du champ hyperfin magnétique en unités de kOe*:

- l'espacement d_{1-6} entre le 1er et le 6ème pics extérieurs du spectre est lié à la valeur de H par la relation H (kOe) = $31,1 \times d_{1-6}$ (mm/s) ;
 - l'espacement d_{2-5} entre le 2-ème et le 5-ème pics est lié à H par la relation H (kOe) = $53,7 \times d_{2-5}$ (mm/s) ;
 - l'espacement d_{3-4} entre le 3-ème et le 4-ème pics est lié à H par la relation H (kOe) = $85,7 \times d_{3-4}$ (mm/s).
- * 10 kOe = 1 Tesla (T).

Origine du champ hyperfin magnétique au noyau de fer

La source initiale de l'apparition d'un champ magnétique *interne*, donnant lieu à l'éclatement Zeeman des spectres Mössbauer de ^{57}Fe , est due à la présence dans la couche électronique de l'atome de fer des électrons $3d$ non appariés. On sait que dans les composés comportant les cations de fer entourés par les anions ligands à champ faible, tels que F^- ou O^{2-} la répartition des électrons se fait conformément à la règle de Hund. Dans ce cas les cations de fer sont généralement présents à l'état à *spin fort*, ce que signifie qu'ils possèdent un nombre maximal possible d'électrons d non appariés et, par conséquent, un spin S maximal. Ainsi, la couche électronique d'un ion Fe^{3+} ($3d^5$) à spin fort comportera cinq électrons non appariés ($S = 5/2$) ; pour un ion Fe^{2+} ($3d^6$) à spin fort leur nombre sera égal à quatre ($S = 2$). La présence dans la couche électronique $3d$ de l'atome Mössbauer d'un moment magnétique non compensé (admettons qu'il soit dirigé vers le haut \uparrow) provoque une certaine perturbation dans la répartition spatiale des électrons occupant les orbitales s . Dans les atomes privés de moment magnétique net la répartition spatiale des électrons s ne dépend pas de la direction de leur spin (\uparrow) ou (\downarrow). Toutefois, en présence des électrons $3d$ non compensés (\uparrow), les électrons s ayant la même orientation (\uparrow) commencent effectivement à s'étirer vers la couche $3d$. Pour un électron s occupant l'une des orbitales internes (de nombre quantique principal $n = 1$ ou 2) cet effet conduit à l'apparition au site du noyau d'un excès de densité d'électrons à orientation de spin opposée (\downarrow) (Fig. 30).

Le champ hyperfin qui en résulte H_c est appelé *champ de contact de Fermi*:

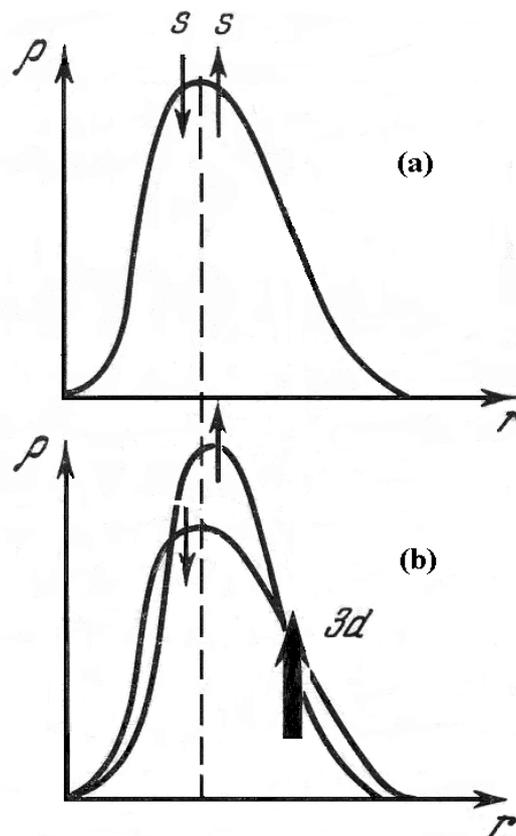
$$H_c = -\frac{8\pi}{3} \mu_B \sum_i |\psi_{\uparrow}^2(0)|_i - |\psi_{\downarrow}^2(0)|_i \quad (7.5)$$

(où μ_B est le magnéton de Bohr ($\mu_B = 0,928 \times 10^{-20}$ erg/G) ; la sommation concerne tous les orbitales s peuplées de l'atome)

et son interaction avec le noyau est appelée *interaction de contact de Fermi*.

Lorsqu'il s'agit des électrons $4s$, qui peuvent être considérés comme extérieurs par rapport aux électrons $3d$, l'attraction effective de l'électron $4s$ (\uparrow) vers l'électron $3d$ (et donc vers le noyau) produira, au contraire, une augmentation de sa densité de spin au site du noyau. Par conséquent la contribution de cet électron $4s$ au champ de contact sera de *signe positif*. (Dans ce contexte les termes *positif* et *négatifs*

Fig. 30. Distribution spatiale $\rho(r)$ de la densité de charge pour les électrons s dans les orbitales entièrement remplies au sein d'un atome en absence (a) et en présence (b) de densité de spin non compensée des électrons $3d$ [22]



seront expliqués au paragraphe suivant).

La polarisation de spin des électrons $3s$ crée également une contribution positive au champ H_c . Les calculs par la méthode de Hartree-Fock ont montré que le champ résultant de la polarisation de spin de tous les électrons s de l'atome est de *signe négatif* pour tout élément $3d$. La précision des valeurs calculées de H est toutefois insuffisante pour rendre possible une interprétation quantitative des valeurs du champ hyperfin déterminées expérimentalement. Cela est dû au fait que les valeurs de H_c ainsi obtenues constituent une différence de très grandes valeurs dépendant fortement des particularités de l'environnement local de l'atome considéré de l'élément $3d$. L'étude des spectres Mössbauer des divers composés oxygénés de fer a montré qu'à saturation (à $T \rightarrow 0$ K) un électron $3d$ non apparié crée un champ hyperfin de l'ordre de 110 kOe. Cette valeur permet donc d'évaluer le nombre d'électrons non appariés dans la couche $3d$ à partir de la valeur observée de $H_{T \rightarrow 0 \text{ K}}$ et ainsi d'obtenir des informations complémentaires sur l'état d'oxydation du fer.

Le signe de H_c a été pour la première fois déterminé expérimentalement par Hanna et al. [23] par comparaison des valeurs observées du champ hyperfin pour ^{57}Fe au sein du fer métallique dans les spectres enregistrés en absence de champ

magnétique extérieur ($|H_c| = 333$ kOe) et en présence d'un champ magnétique appliqué $H_0 = 17,6$ kOe. Les mesures ont été effectuées à 300 K, température à laquelle le fer se trouvait à l'état ferromagnétique. Lors des mesures Mössbauer dans le champ magnétique appliqué les moments magnétiques des domaines (et des atomes individuels) étaient dirigés le long de H_0 et le champ effectif aux noyaux de fer était égal à $H_{\text{eff}} = H_c + (\sim H_0)$ kOe. Or les spectres Mössbauer ont montré qu'en présence du champ appliqué la valeur de H_{eff} a diminué de 18 kOe environ, valeur proche de H_0 . Cela signifie que le champ de contact de Fermi, beaucoup plus grand en valeur absolue que H_0 , est dirigé de façon opposée à ce dernier. C'est justement ce fait qui est sous-entendu dans l'affirmation « le *champ H_c est de signe négatif* ». Le signe négatif de H_c montre que la contribution prépondérante à ce champ hyperfin est due à la polarisation de spin des électrons internes (1s et 2s).

Dans certains cas la valeur du champ magnétique effectif au site des noyaux de ^{57}Fe peut comporter, outre la contribution majeure provenant de l'interaction de contact de Fermi, un certain nombre d'autres contributions:

le moment magnétique orbital L crée un champ $H_L = -2\mu_B \langle \frac{1}{r^3} \rangle L$ ($L = 0$ pour les ions Fe^{3+} à spin fort).

l'interaction dipolaire du noyau avec le spin de son propre atome conduit à $H_D = -2\mu_B \langle \frac{3r(S \times r)}{r^5} - \frac{S}{r^3} \rangle$ (dans un cristal cubique en absence d'interaction spin-orbitale $H_D = 0$).

Lorsqu'un champ extérieur H_0 est appliqué à l'échantillon ce champ induit un **champ démagnétisant H_{DM}** et un **champ de Lorentz $4\pi M/3$** où M est le moment magnétique par unité de volume de l'échantillon. Ainsi, le champ local au site de noyau de ^{57}Fe devient :

$$H_{\text{loc}} = H_0 + \frac{4}{3}\pi M - H_{DM}. \quad (7.6)$$

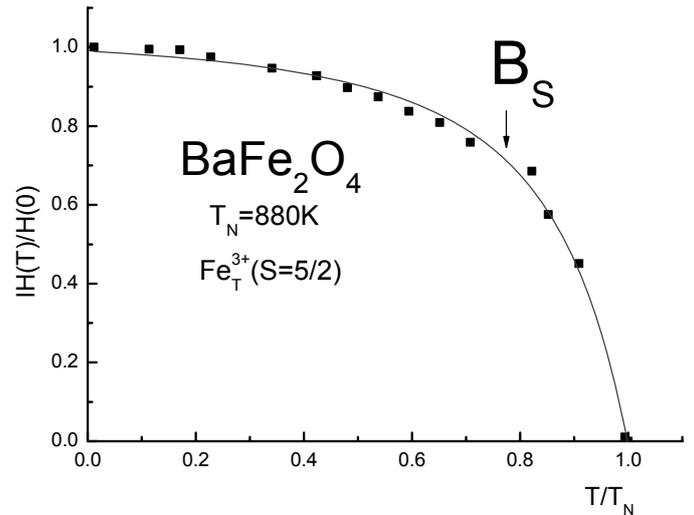
Dans le cas des systèmes métalliques il est, en outre, nécessaire de tenir compte de l'interaction de contact associée aux **électrons de conductivité 4s** qui se voient également polarisés par le spin net de la couche électronique 3d. Toutes ces différentes contributions, dont le signe peut être négatif ou positif, sont susceptibles dans certain cas de rendre difficile l'interprétation des valeurs expérimentales de H en termes d'état de valence et de covalence des liaisons formées par l'atome de fer, notions familières aux chimistes.

Pour qu'une structure d'éclatement Zeeman puisse apparaître dans le spectre de ^{57}Fe en absence de champ magnétique appliqué il est nécessaire que, dans le matériau étudié, les moments électroniques du fer possèdent une composante moyenne non nulle le long de l'axe de facile aimantation. Cette condition est remplie pour les substances se trouvant à l'état magnétiquement ordonné (ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique). L'éclatement magnétique des niveaux commence à apparaître aux températures juste au-dessous du point d'ordre magnétique, appelé la *température de Curie (T_C)* dans le cas de composés ferro ou ferrimagnétique et la *température de Néel (T_N)* lorsqu'il s'agit

des composés antiferromagnétiques. Dans le domaine magnétiquement ordonné l'abaissement de la température fait croître l'aimantation du sous-réseau (des sous-réseaux) et, par conséquent, la valeur du champ hyperfin magnétique sondé par le ^{57}Fe . Dans de nombreux cas cette variation thermique est décrite de façon suffisamment précise par la fonction de Brillouin B_S . A titre d'exemple la fig. 31 représente la variation thermique du champ hyperfin sur les noyaux de fer dans le ferrite de baryum BaFe_2O_4 . L'analyse de l'évolution de $H(T)$ permet d'évaluer rapidement la température d'ordre magnétique (T_N). Il devient donc possible d'identifier le produit étudié même dans les cas où d'autres paramètres Mössbauer ne le permettent pas (comme c'est par exemple le cas de trois variétés de FeOOH α , β et γ). A une température de mesure T la valeur de H dépendra de la valeur du rapport $T/T_{C(\text{ou } N)}$, autrement dit de l'éloignement de T du point d'ordre magnétique. Pour cette raison, afin de rendre possible l'interprétation chimique des différences observées au niveau des valeurs de H pour deux composés différents, ces valeurs doivent être déterminées à *saturation*, c'est-à-dire, lorsque $T/T_{C(\text{ou } N)}$ tend vers zéro et les valeurs de H ont déjà pratiquement atteint leur maxima, désormais sans être influencées par les températures d'ordre magnétique différentes de ces deux composés étudiés.

Les mesures Mössbauer permettent de déterminer non seulement la température mais aussi le type d'ordre magnétique. En effet, dans les *composés ferromagnétiques*, tels que $\text{Fe } \alpha$, les atomes occupent des sites cristallographiques équivalents, leur moments magnétiques étant respectivement parallèles. Par conséquent, le spectre Mössbauer du $\text{Fe } \alpha$ ne comportera qu'un seul sextuplet (*cf.* Fig. 29). L'application d'un champ magnétique extérieur fera diminuer la valeur de H , comme cela été montré précédemment, mais un seul sextuplet sera toujours présent dans le spectre. Dans les *composés antiferromagnétiques*, tels que BaFe_2O_4 ou un oxyde simple tel que $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ qui sera considéré plus loin, les cations Fe^{3+} sont répartis de façon régulière dans deux sous-réseaux « ferromagnétiques » dont les moments sont *orientés antiparallèlement*. Puisque les sites de fer sont identiques au point de vue cristallographique le spectre Mössbauer obtenu en absence de champ appliqué ne comportera de nouveau qu'un seul sextuplet. Si l'absorbeur est une poudre, ses particules sont donc orientées de façon aléatoire et le champ magnétique extérieur ($H_0 \ll H$) augmentera légèrement la valeur de H pour certains ions Fe^{3+} et la diminuera pour d'autres ions en fonction de l'orientation des particules (et des moments des cations Fe^{3+} qu'elles contiennent) par rapport à la direction de H_0 . Par conséquent, un élargissement des composantes du sextuplet sera observé. En revanche si l'échantillon est un monocristal, il peut être monté de façon à faire coïncider l'axe d'aimantation avec la direction de H_0 .

Fig. 31. Variation thermique de la valeur du champ hyperfin magnétique H pour les ions Fe^{3+} dans le monoferrite de baryum BaFe_2O_4 . Dans la structure de ce composé antiferromagnétique les cations de fer occupent les sites tétraédriques formés par les anions O^{2-} [24]. La ligne continue représente la fonction de Brillouin B_S .



Dans ce cas deux systèmes de pics d'éclatement magnétique associés l'un à $H_1 = H + H_0$ et l'autre à $H_2 = H - H_0$, dont les contributions sont égales, apparaîtront dans le spectre.

A titre d'exemple d'un *composé ferrimagnétique* il est possible de considérer la variété γ de l'oxyde ferrique Fe_2O_3 dont la structure est de type spinelle. Les moments magnétiques des cations dans les sous réseaux tétraédrique et octaédrique sont orientés antiparallèlement. Le spectre Mössbauer de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ (Fig. 32a) comporte donc deux sextuplets traduisant la présence de deux sites non équivalents de fer. Les contributions spectrales de ces deux sextuplets sont inégales ce qui est dû au nombre différent de cations Fe^{3+} dans les sites A et B, la formule de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ pouvant être écrite comme $[\text{Fe}_{1,0}]_A(\text{Fe}_{5/3}\square_{1/3})_B\text{O}_4$. Toutefois, dans ce cas la différence entre les valeurs de H_A et H_B (à 4,2 K $H_A = 513$ kOe et $H_B = 530$ kOe) n'est pas suffisante pour l'observation des « sous-spectres » A et B même partiellement résolus. Dans le champ extérieur ($H_0 \sim 50$ kOe) c'est le moment résultant d'un domaine (coïncidant avec la direction des moments du sous-réseau B plus peuplé par les cations de fer) qui sera spontanément orienté le long le champ appliqué. Ainsi la valeur de H_0 va s'ajouter à H_A et se soustraire de H_B , les deux champs hyperfins H_A et H_B ayant un signe négatif. Par conséquent la différence $|H_A - H_B|$ atteindra 83 kOe. La résolution nettement améliorée des composantes A et B ne laisse plus de doutes quant à la présence de deux sextuplets dans le spectre de ^{57}Fe et donc de deux sous-réseaux antiferromagnétiques non compensés. La disparition du 2-ème et du 5-ème pics dans le spectre (b) est due à l'orientation des moments magnétiques de fer par les champs appliqués par rapport à la direction du faisceau de rayons gamma. Cet effet sera spécialement traité à la Conférence 8.

Outre les composés magnétiquement ordonnés, contenant toujours des quantités

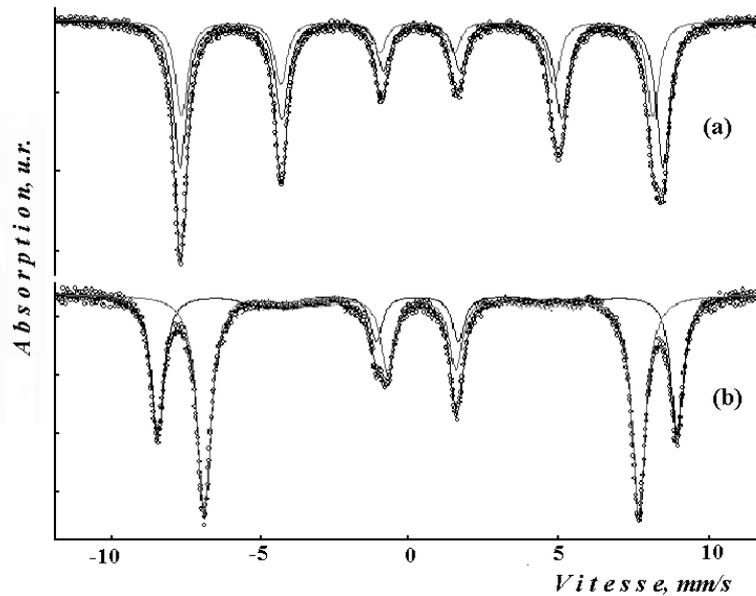


Fig. 32. Spectres Mössbauer de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ soit $[\text{Fe}_{1.0}]_A(\text{Fe}_{5/3}\square_{1/3})_B\text{O}_4$ à la température ambiante en absence (a) et en présence (b) d'un champ extérieur $H_0 = 50 \text{ kOe}$ appliqué le long de la direction de propagation du faisceau de rayons gamma (b) [25].

relatives élevées d'éléments magnétiques, l'éclatement Zeeman peut parfois être observé dans les cas où les ions Fe^{3+} sont au contraire présent à l'état très dilué dans un composé diamagnétique tel que Al_2O_3 . Pour les concentrations de l'ordre de 0,1% les ions de fer peuvent être considérés en tant qu'impuretés paramagnétiques isolées qui n'induisent pas des interactions spin-spin. L'éclatement des niveaux énergétiques de telles impuretés par le champ cristallin est très faible et aux températures d'ordre - qui sont de quelques Kelvin - tous les états à $S_z = \pm 1/2, \pm 3/2$ et $\pm 5/2$ s'avèrent remplis. Lorsque leurs temps de relaxation sont longs chacun des ces états sera associé à une polarisation particulière de spin des électrons s et, par conséquent, à une valeur particulière de H_c . Pour cette raison à des températures suffisamment basses, les spectres de ^{57}Fe sont constitués par une superposition complexe de « sous-spectres » magnétiquement éclatés. Leur analyse représente une tâche difficile qui est, toutefois, assez rarement rencontré dans les systèmes appartenant à la chimie du solide.

Conférence 8

Eclatement hyperfin magnétique des spectres de ^{119}Sn

Même si les atomes d'étain à tous les degrés d'oxydation possèdent des propriétés diamagnétiques, les systèmes des raies d'éclatement Zeeman peuvent parfois apparaître dans les spectres Mössbauer de ^{119}Sn . Puisque le spin du premier état excité de $^{119\text{m}}\text{Sn}$ est $I_e = 3/2$ et le spin de l'état fondamental est $I_g = 1/2$, tout comme c'était le cas de ^{57}Fe , le diagramme des niveaux d'énergie comportera 4 sous-niveaux de l'état excité et 2 sous-niveaux de l'état fondamental. La ressemblance entre les spectres de ^{119}Sn et de ^{57}Fe est accentuée par le fait que les moments magnétiques de l'état fondamental et celui de l'état excité ont des signes opposés (pour ^{119}Sn $\mu_g = -1,046\mu_N$; $\mu_e = +0,69\mu_N$). Pour cette raison le spectre magnétiquement éclaté de ^{119}Sn comportant une structure hyperfine résolue sera constitué d'un sextuplet. La structure d'éclatement quadripolaire est généralement observée dans les spectres de ^{119}Sn dans deux cas :

- Lorsque le produit étudié est placé dans un champ magnétique extérieur suffisamment fort ($H_0 \geq 40$ kOe) ;
- Lorsque l'étain se trouve au sein de la structure d'un composé magnétiquement ordonné.

A titre d'exemple la fig. 33 représente le spectre des ions $^{119}\text{Sn}^{4+}$ introduits en tant qu'une impureté dans le réseau cristallin de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$.

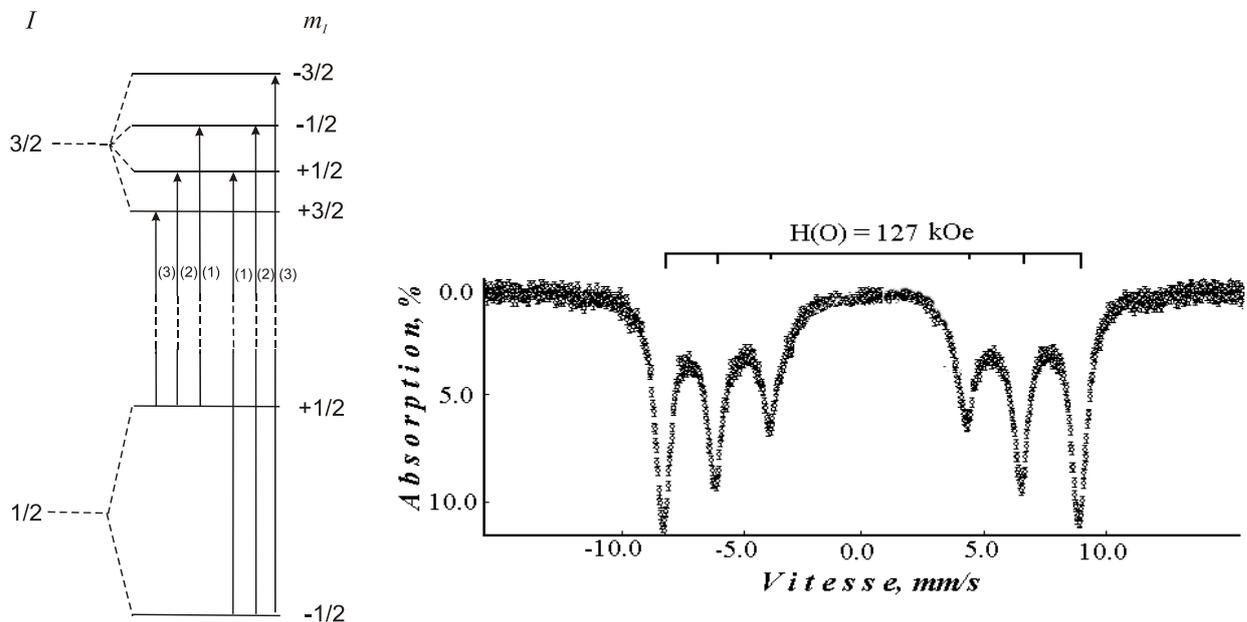


Fig. 33. Diagramme d'éclatement Zeeman des niveaux de ^{119}Sn et spectre Mössbauer des ions dopants $^{119}\text{Sn}^{4+}$ (0,3 % at.) dans $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$. La source est $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$. $T_s = T_a = 296$ K [26].

Tout comme pour ^{57}Fe , afin de déterminer la valeur du champ magnétique H , il suffit de mesurer l'espacement entre les pics appropriés du sextuplet et de substituer ensuite la valeur trouvée à l'une des équations données ci-dessous:

* H (kOe) = $7,278 \times d_{1-6}$ (mm/s), où d_{1-6} est l'espacement entre le 1^{er} et le 6^{ème} pic qui est la somme de l'éclatement de l'état fondamental et l'éclatement global de l'état excité qui est égal au triple de l'espacement entre les sous-niveaux voisins de l'état excité;

* H (kOe) = $12,02 \times d_{2-4}$ (mm/s), où d_{2-4} correspond à l'éclatement de l'état fondamental;

* H (kOe) = $55,31 \times d_{2-3}$ (mm/s), où d_{2-3} correspond à l'espacement entre les sous-niveaux voisins de l'état excité.

La non égalité des coefficients figurant dans les équations utilisées pour le calcul des valeur de H dans le cas de ^{119}Sn et de ^{57}Fe est due à la différence des valeurs des moments magnétiques nucléaires, d'une part, et des valeurs de l'énergie du rayonnement résonnant d'autre part. (Dans le cas de ^{119}Sn l'unité de vitesse de modulation Doppler est associée à un déplacement en énergie plus important, la valeur de δ_b étant proportionnelle à E_γ (cf. Conférence 1).

Intensités des raies de la structure hyperfine magnétique

Comme c'était le cas pour l'interaction quadripolaire, les probabilités des transitions entre divers sous-niveaux des états magnétiquement éclatés I_g et I_e dépendent différemment de la valeur de l'angle θ entre la direction du champ magnétique H (axe de quantification) et celle de propagation du rayonnement gamma (axe d'observation). Les probabilités des diverses transitions dipolaires magnétiques permises en fonction de la valeur de l'angle θ pour la transition isomérique $I_g=1/2 \rightarrow I_e=3/2$ (ceci est le cas des expériences Mössbauer mettant en jeu les noyaux ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{125}Te , etc...) sont données au Tableau 6.

Tableau 6.

Variation de la probabilité des transitions magnétiques dipolaires M1 (le moment orbital porté par un quantum gamma est $L = 1$) entre les divers sous-niveaux des états $I_g=1/2$ et $I_e=3/2$ en fonction de l'angle θ entre la direction d'émission des rayons gamma et la direction du champ magnétique H

Transition	Δm	Dépendance angulaire	Probabilité relative de transition
$1/2 \rightarrow 3/2$ $-1/2 \rightarrow -3/2$	+1 -1	$9/4 (1+\cos^2 \theta)$	3
$1/2 \rightarrow 1/2$ $-1/2 \rightarrow -1/2$	0 0	$3 \sin^2 \theta$	2
$1/2 \rightarrow -1/2$ $-1/2 \rightarrow 1/2$	-1 +1	$3/4 (1+\cos^2 \theta)$	1

L'examen de ce tableau permet de tirer quelques conclusions:

- Dans le cas d'un échantillon polycristallin dont les particules sont orientées au hasard par rapport au faisceau incident de rayons gamma, on obtient respectivement 1/3 et 2/3 pour les valeurs moyennes de $\langle \cos^2\theta \rangle$ et $\langle \sin^2\theta \rangle$. La substitution de ces valeurs dans les relations des dépendances angulaires montre donc que les intensités (aires) des pics observés dans le spectre dans l'ordre de l'augmentation de la vitesse Doppler vont évoluer comme 3:2:1:1:2:3.
- Si la direction des rayons gamma coïncide avec celle du champ magnétique ($\theta = 0$), le spectre ne comportera que 4 pics (le 2^{ème} et le 5^{ème} pics disparaîtront) dont les intensités seront en rapport 3:0:1:1:0:3.
- Pour $\theta = \pi/2$ les intensités des pics vont apparaître dans les rapports 3:4:1:1:4:3.

Il est à tenir compte du fait que les valeurs indiquées des intensités des pics ne seront observées que pour les échantillons fins. Lorsque l'épaisseur effective τ ($\tau \sim f_a n$, cf. Conférence 2) de l'échantillon augmente, les effets de saturation vont pallier les différences des intensités).

Les mesures à valeurs fixes de θ deviennent possibles lorsque les échantillons sont monocristallins ou préparés sous la forme de mosaïque de facettes cristallographiques définies par clivage. De tels échantillons ne sont plus indispensables lorsqu'il s'agit des produits possédant des propriétés ferro ou ferrimagnétiques. Dans ce cas c'est le champ magnétique appliqué qui effectuera le « montage » des particules. Toutefois, il est à tenir compte du fait que les matériaux possédant un moment magnétique « net » après leur séjour dans un champ extérieur conserveront partiellement l'orientation des domaines magnétiques créée par ce champ (présence d'une « texture magnétique »). Il en résultera donc une perturbation du rapport théorique entre les intensités des pics du spectre Mössbauer.

Interaction hyperfine magnétique et électrique combinée pour $I_e = 3/2$

Les interactions hyperfines magnétique et électrique se manifestent simultanément lorsque le composé étudié est présent à l'état magnétiquement ordonné ($H \neq 0$) et sa structure cristalline possède une symétrie inférieure à la symétrie cubique ($V_{zz} \neq 0$). Une telle situation est souvent rencontrée dans la pratique. Dans le cas général l'hamiltonien d'interaction hyperfine combinée n'a pas de solution analytique et ce sont des procédés numériques qui doivent être utilisés pour déterminer le jeu de paramètres décrivant les spectres Mössbauer. La définition analytique des paramètres d'interaction hyperfine devient toutefois possible dans certains cas particuliers.

L'axe de symétrie du GCE coïncide avec la direction de H

Dans ce cas les valeurs de l'énergie E_{m_i} des sous-niveaux différents de l'état fondamental I_e sont définies par la relation:

$$E_{m_i} = -g\mu_N H m_i + (-1)^{|m_i|+1/2} \times \frac{eV_{zz}Q}{4}. \quad (8.1)$$

Le premier terme décrit l'interaction purement magnétique et l'autre définit le déplacement quadripolaire des sous-niveaux magnétiques, c'est-à-dire la valeur de leur « déplacement quadripolaire » $\varepsilon_Q = 1/4(eV_{zz}Q)$.

Il est à remarquer que le déplacement quadripolaire des sous-niveaux différents ne se fait pas dans une seule direction. Pour cette raison les positions des séparations d_{1-6} , d_{2-5} , d_{3-4} sont décalées de $\pm \varepsilon_Q$ par rapport à δ . La différence entre le 6-ème et le 5-ème pics, d'une part, et le 1-er et le 2-ème pics du sextuplet, d'autre part, est égale à la constante de couplage quadripolaire: $d_{6-5} - d_{1-2} = eV_{zz}Q$.

L'axe de symétrie du GCE forme avec la direction de H un angle θ

Dans ce cas il n'y a pas de solution analytique. Toutefois, si l'interaction magnétique est beaucoup plus forte que l'interaction quadripolaire ($eV_{zz}Q/\mu_e H \ll 1$), les valeurs de E_{m_I} peuvent être déterminées avec une précision suffisamment bonne à partir de l'équation:

$$E_{m_I} = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \times \frac{eV_{zz}Q}{4} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right). \quad (8.2)$$

Il découle donc de la relation (8.2) que la valeur du déplacement quadripolaire $\varepsilon_Q = 1/4(eV_{zz}Q) \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}$ dépend de l'angle θ . Cela signifie que la valeur de ε_Q ne sert plus de mesure de la vraie constante de couplage quadripolaire. Ainsi, la valeur nulle de la constante de couplage quadripolaire apparente ne permet pas encore d'affirmer que $V_{zz} = 0$. Le déplacement quadripolaire sera nul pour toute valeur de V_{zz} si $\theta = \arccos \frac{1}{\sqrt{3}}$. L'existence de l'interaction quadripolaire peut être démontrée

par des mesures effectuées aux températures supérieures au point d'ordre magnétique. Si la structure magnétique du matériau étudié est connue, l'analyse des valeurs du déplacement quadripolaire apparent permet de déterminer la valeur de θ qui devient une source complémentaire d'informations sur la configuration de l'environnement de l'atome Mössbauer. Le spectre représenté à la fig. 34 correspond à l'angle $\theta = 78^\circ$. Un effet de déplacement quadripolaire similaire quoique moins prononcé s'est déjà manifesté dans les cas des ions Sn^{4+} introduits au sein de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ (cf. Fig. 33).

Lorsque les interactions magnétiques et quadripolaires sont comparables en énergie et l'angle $\theta \neq 0$ deux pics complémentaires associés aux transitions interdites apparaissent dans le spectre. Dans un tel cas les positions et intensités des pics de la structure hyperfine peuvent être déterminées par des méthodes de calcul numérique en fonction des paramètres suivants: H , $eV_{zz}Q$, θ , φ , η (Fig. 35). De tels spectres permettent *a priori* de déterminer le signe de la constante de couplage quadripolaire pour l'atome Mössbauer lors des études des échantillons polycristallins. Une interaction combinée peut être créée de façon artificielle en mettant un composé non magnétique (diamagnétique) dans un champ magnétique extérieur suffisamment fort.

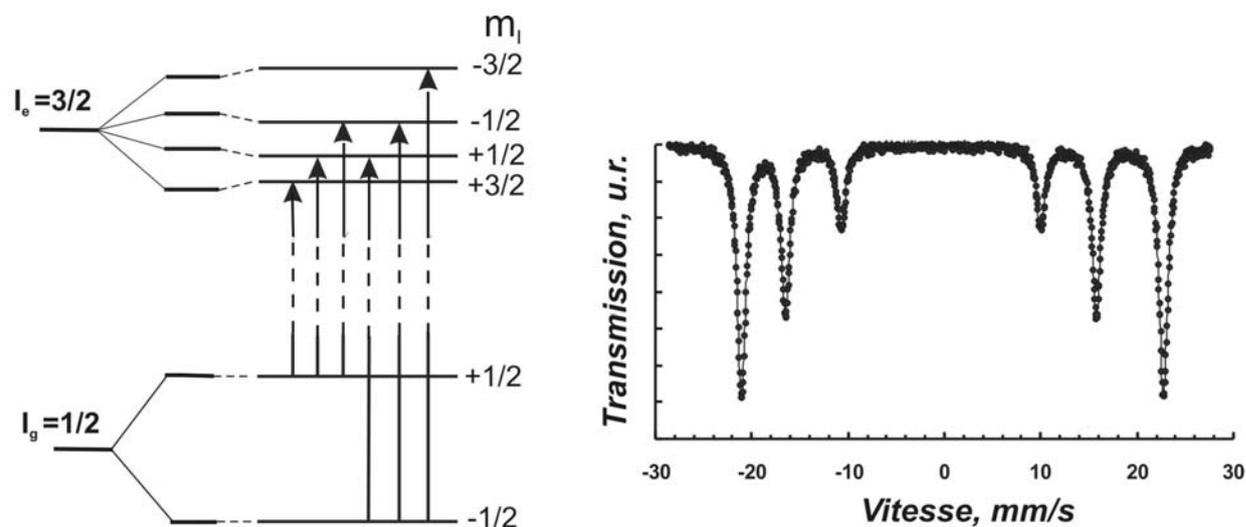


Fig. 34. Diagramme des sous-niveaux d'énergie et transitions permises dans le cas d'une interaction magnétique et quadripolaire combinée pour les ions d'impureté $^{119}\text{Sn}^{4+}$ en site octaédrique au sein de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [27]

Dans ce cas l'analyse de la perturbation du doublet quadripolaire par le champ magnétique permettra d'établir le signe de $eV_{zz}Q$. Cette méthode a été appliquée à l'étude de composés de l'étain divalent. Les mesures Mössbauer effectuées dans un champ magnétique appliqué $H \sim 50$ kOe ont montré que le signe de $eV_{zz}Q$ pour $^{119\text{m}}\text{Sn}$ au sein de SnF_2 , SnO , SnS , $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, SnC_2O_4 est positif. Puisque le moment quadripolaire du premier état excité $Q_{3/2} < 0$, cela implique $V_{zz} < 0$ pour tous les composés mentionnés ce que permet d'en déduire que ces atomes d'étain possèdent un excès de densité électronique p_z (le GCE est dû au caractère p_z de l'orbitale non liante de Sn^{2+}).

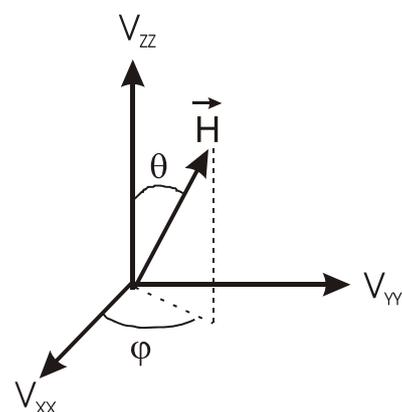


Fig. 35. Système de coordonnées utilisé lors de l'analyse de l'interaction hyperfine magnétique et quadripolaire combinée dans le cas de $eV_{zz}Q \sim \mu H$.

Exemples d'interprétation des spectres magnétiquement éclatés

Spectres Mössbauer de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$

La variété α de Fe_2O_3 est présente dans la nature sous la forme d'un minéral qu'on appelle l'hématite. Cet oxyde ferrique possède la structure du corindon et se trouve à l'état antiferromagnétique aux températures inférieures à $T_N = 961$ K. Les ions Fe^{3+} occupent des sites identiques au sein des octaèdres comportant une distorsion trigonale. Dans le domaine antiferromagnétique à la température $T_M = 263$ K a lieu la « transition de Morin ». Au-dessus du point de Morin les moments magnétiques

des ions Fe^{3+} se trouvent dans le plan (111) ; ils sont donc perpendiculaires à l'axe trigonal [111]. Aux températures inférieures à T_M les moments des ions Fe^{3+} sont orientés selon cet axe (l'axe z sur la fig. 36a). Les spectres Mössbauer de ^{57}Fe enregistrés à $T > T_M$ et $T < T_M$ sont représentés sur la fig. 36b ; les valeurs des paramètres spectraux correspondants sont rassemblés dans le Tableau 7.

En commençant l'interprétation des paramètres Mössbauer il convient de considérer tout d'abord la valeur de déplacement isomérique. Les valeurs de δ figurant dans le Tableau 7 sont données par rapport à $\text{Fe } \alpha$. Puisque pour Fe^{3+} le rapport $(\Delta R / \langle R \rangle) > 0$, le fait que $\delta_{\text{Fe } \alpha} > 0$ signifie que la densité électronique au site des noyaux du fer $|\Psi(0)|^2$ dans $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ est inférieure à celle dans $\text{Fe } \alpha$. Ce résultat traduit l'état non occupé de l'orbitale $4s$ des ions Fe^{3+} , à la différence du cas du fer métallique. Par ailleurs, la présence dans le spectre d'un seul sextuplet montre que les ions Fe^{3+} occupent des sites identiques.

Un examen plus attentif des spectres montre que les distances entre les pics voisins ne sont pas toutes égales. La non équidistance observée traduit l'existence d'un déplacement quadripolaire des composantes de la structure hyperfine magnétique. Cet effet n'est point surprenant étant donnée la symétrie non cubique du réseau cristallin de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ ($V_{zz} \neq V_{xx} = V_{yy}$) : les mesures effectuées à $T > T_N$ ont confirmé que le spectre de ^{57}Fe , en absence d'interaction magnétique, était un doublet quadripolaire.

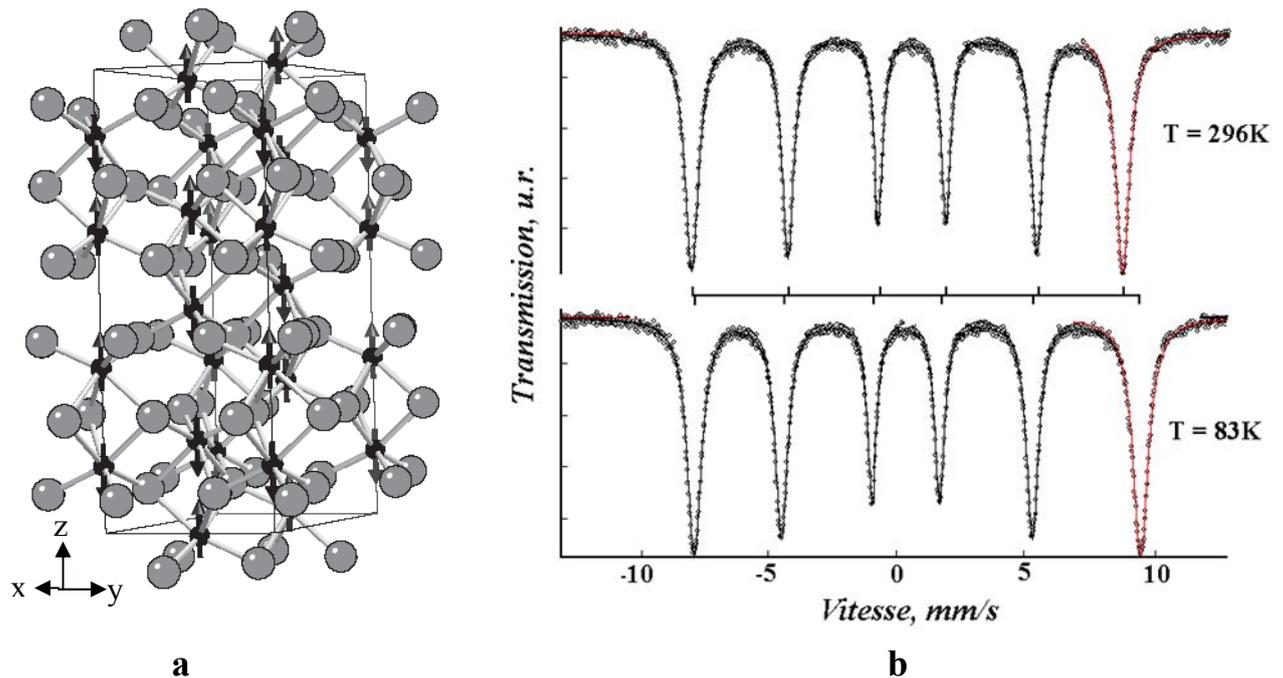


Fig. 36. Fragment de la structure cristalline et magnétique de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ à une température au-dessous du point de Morin (a) et spectres Mössbauer d'un échantillon polycristallin de l'hématite de part et d'autre de T_M (b).

Tableau 7.

Variation des paramètres Mössbauer observée lors de la transition de Morin dans $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ [28]

T (K)	H (kOe)	$d_{1-2} - d_{5-6}$ (mm/s)	$\delta/\text{Fe } \alpha$ (mm/s)	θ (rad)
296	518	+0,42	+0,39	$\pi/2$
83	542	-0,82	+0,49	0

Une particularité intéressante réside dans le fait que la différence ($d_{1-2} - d_{5-6}$) est négative à $T = 83$ K, tandis qu'elle change de signe à $T = 295$ K. Un tel changement du déplacement quadripolaire des composantes de la structure hyperfine magnétique est en accord avec la variation du coefficient angulaire ($3\cos^2\theta - 1$) traduisant la réorientation de 90° des moments magnétiques du fer par rapport à l'axe de symétrie du réseau cristallin. Les spectres de ^{57}Fe confirment donc la validité de l'interprétation de la transition de Morin proposée à partir des résultats d'études par diffraction de neutrons.

Dans le cas d'échantillons monocristallins il existe une autre possibilité d'observation de la transition de Morin par spectrométrie Mössbauer. A cet effet dans [29] les auteurs ont utilisé un échantillon sous la forme de mosaïque de petits monocristaux. Leur axe trigonal était perpendiculaire au plan de l'échantillon (c'est-à-dire, parallèle à la direction de propagation du faisceau de rayons γ).

Les spectres enregistrés de part et d'autre de T_M sont représentés sur la fig. 37.

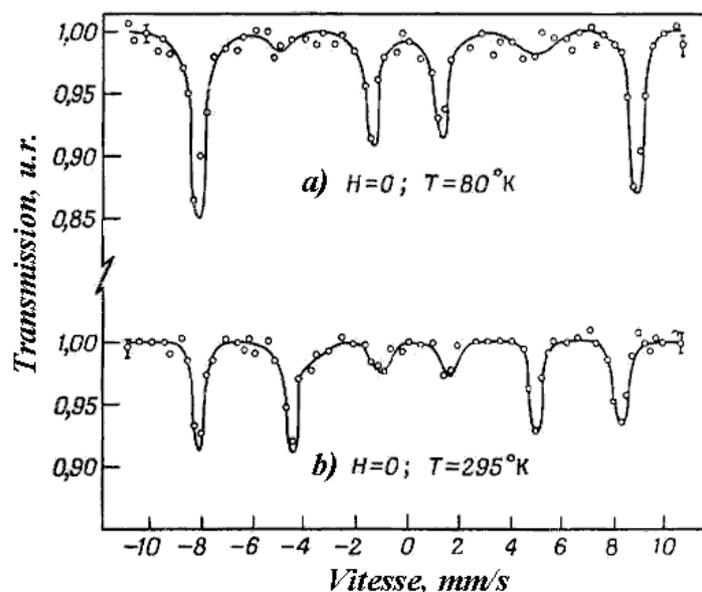


Fig. 37. Manifestation de la transition de Morin dans les spectres de ^{57}Fe d'un échantillon orienté de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ [29].

A $T = 80$ K les intensités des 2-ème et 5-ème pics sont proches de zéro. Cela signifie que l'angle φ entre la direction du faisceau des rayons gamma et la

direction de H (et, par conséquent, la direction de μ_{Fe}) est également proche de zéro. Les moments magnétiques des ions Fe^{3+} sont donc orientés selon l'axe trigonal.

Spectres Mössbauer des ions dopants $^{119}\text{Sn}^{4+}$ au sein de MnTiO_3

Le titanate de manganèse possède une structure de type ilménite et devient antiferromagnétiquement ordonné aux températures inférieures à $T_N = 66$ K. Les cations constituants principaux Mn^{2+} et Ti^{4+} occupent les sites octaédriques oxygénés. Au sein de la structure de MnTiO_3 une répartition ordonnée des cations Mn^{2+} et Ti^{4+} est observée avec pour conséquence la formation alternée de couches de manganèse et de titane le long de l'axe $[111]$.

A 293 K le spectre est constitué par un singulet avec $\delta/\text{BaSnO}_3 = +0,13$ mm/s [30]. Cette valeur de δ (proche de zéro) montre que les atomes d'étain dans le composé étudié se trouvent au même degré d'oxydation que dans la source BaSnO_3 (c'est-à-dire à l'état tétravalent). Le signe positif de δ indique toutefois que la valeur de densité électronique $|\Psi(0)|^2$ au site des noyaux de Sn^{4+} au sein de MnTiO_3 est quelque peu supérieure que celle présente dans le stannate ce qui peut être expliquée par un plus grand peuplement des orbitales $5s$ de l'étain au sein de la structure ilménite. La largeur totale à mi-hauteur du pic d'absorption résonnante, $\Gamma = 1,1$ mm/s dépasse notablement celle de $\Gamma_{\text{réf.}} = 0,85$ mm/s observée pour un échantillon de référence, à savoir l'absorbant fin de BaSnO_3 qui possède une structure cubique. Cela signifie que pour les sites occupés par l'étain dans MnTiO_3 la valeur du GCE est non nulle mais elle n'est pas suffisamment grande pour qu'un doublet même partiellement résolu puisse apparaître dans le spectre. Le traitement du spectre en supposant qu'il soit constitué par un doublet non résolu (en admettant pour chaque pic la valeur de $\Gamma = 0,85$ mm/s) a montré que l'éclatement quadripolaire correspond à $\Delta = 0,40$ mm/s. L'abaissement de la température de l'échantillon jusqu'à 78 K était accompagné par les variations suivantes des paramètres Mössbauer:

- l'absorption résonnante s'est élevée (ce que traduit l'augmentation de la valeur du facteur f) ;
- la valeur de δ a aussi quelque peu augmenté (variation due au déplacement thermique, la température de la source étant toujours constante $T_s \equiv 293$ K);
- La valeur de Δ est restée inchangée (ce qui traduit un changement négligeable des distances interatomiques dans la gamme de température concernée).

Quant au spectre à 5 K (Fig. 38) il est tout à fait différent de celui enregistré à

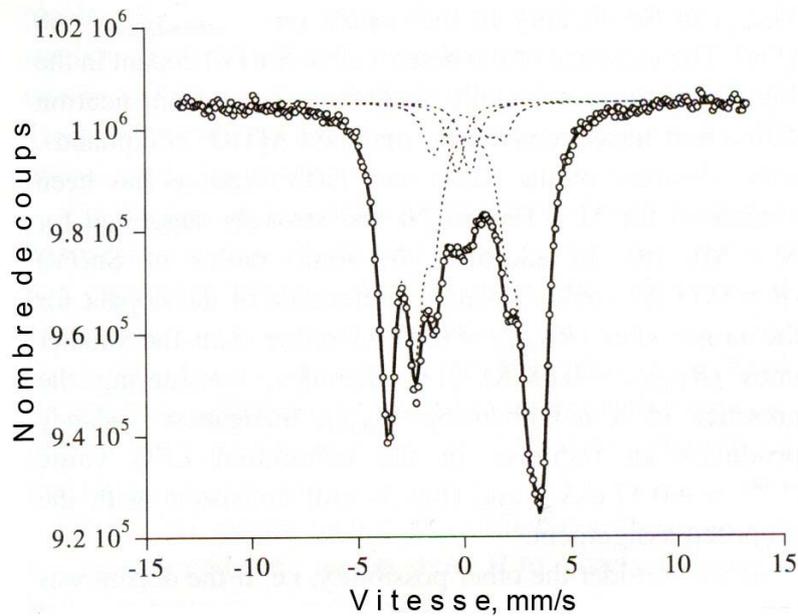


Fig. 38. Spectre Mössbauer d'un échantillon MnTiO_3 dopé avec 0,5 % at. Sn^{4+} ; $T_{\text{mes.}} = 5 \text{ K}$ [30].

78 K. Cette fois, au lieu d'un pic unique, on observe l'apparition d'un système de raies mettant en évidence l'existence d'une interaction hyperfine combinée caractérisée par le jeu suivant de paramètres spectraux :

$$\delta = 0,19 \text{ mm/s}, H = 52,5 \text{ kOe}, eV_{zz}Q = -0,80 \text{ mm/s}.$$

L'apparition à $T < T_N$ d'un champ magnétique transféré aux noyaux d'étain démontre l'insertion du dopant dans la structure de MnTiO_3 . La comparaison des interactions quadripolaires observées dans le domaine paramagnétique, d'une part, et dans le domaine antiferromagnétique, d'autre part, montre que $|eV_{zz}Q| = 2\Delta$. Les études par diffraction neutronique [31] ont montré que les moments magnétiques des ions Mn^{2+} , et donc le champ magnétique H créé par ces ions, sont dirigés le long de l'axe [111]. Par conséquent la valeur $|eV_{zz}Q| = 2\Delta$ implique $\theta = 0$, ce qui signifie que la direction de V_{zz} au site des cations d'impureté coïncide avec l'axe de symétrie du composé matrice. Le signe négatif de $|eV_{zz}Q|$ implique $V_{zz} > 0$. Dans la partie centrale du spectre, deux composantes complémentaires sont présentes. L'une d'elles (doublet « asymétrique ») montre qu'une partie minoritaire des cations Sn^{4+} ($\sim 10\%$) subissent une polarisation de spin affaiblie (ils possèdent un nombre réduit de voisins magnétiquement actifs). L'autre composante (un singulet) montre que sensiblement la même proportion des ions Sn^{4+} sont restés en dehors de la structure de titanate de manganèse. Les spectres mesurés à $T > T_N$ n'ont pas permis de déceler ces états non équivalents de l'étain puisque ils étaient tous caractérisés par $H = 0$. L'exemple considéré met donc en évidence la sensibilité accrue des spectres Mössbauer des cations diamagnétiques dopants appliqués à l'étude de composés magnétiquement ordonnés.

Conférence 9

Application de la spectrométrie Mössbauer à l'étude des processus rapides

Même si l'enregistrement d'un spectre Mössbauer peut parfois prendre quelques jours voire quelques semaines, les informations qu'il contient sont toutefois à être considérées comme obtenues « instantanément ». Cela est dû au fait que l'état excité, dont la désintégration produit le rayon gamma Mössbauer, est caractérisé, habituellement par une durée de vie assez courte (*cf.* Conférence 2). Ce fait permet de comparer le rayon gamma résonnant à un éclair instantané donnant la possibilité de discerner l'environnement local que possédait le noyau résonnant pendant un laps de temps comparable à la durée de vie de l'état excité. Pour cette raison dans certains cas l'analyse des spectres Mössbauer permet de préciser l'origine des propriétés moyennes révélées par les techniques possédant « un temps caractéristique de la mesure » plus long que celui associé aux expériences Mössbauer (τ_{MS}). Il va de soi que cette affirmation ne concerne pas les cas où il s'agit d'un processus se déroulant lors de l'enregistrement du spectre avec une vitesse comparable avec la durée des mesures. Par exemple, si l'échantillon étudié à l'air s'oxyde lors des mesures, les contributions spectrales des états initial et oxydé dépendront de la durée d'enregistrement.

Echange électronique

Considérons en tant qu'exemple d'étude des processus rapides, la variation des paramètres Mössbauer des spectres de ^{57}Fe lors d'un *transfert d'un électron entre atomes voisins de fer* présents à des degrés d'oxydation différents. Admettons qu'il s'agit des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} occupant des octaèdres voisins formés par les anions d'oxygènes, comme c'est le cas au sein du réseau cristallin de la magnétite Fe_3O_4 . Il est évident que l'existence d'un tel « *échange électronique* » ne peut pas être mise en évidence par les procédés d'analyse chimique. Les mesures de la susceptibilité magnétique ne permettent pas non plus de démontrer la présence d'électrons délocalisés. En effet, l'équivalence structurale des sites implique l'appartenance des cations de fer hétérovalents au même sous-réseau magnétique. Pour cette raison le transfert des électrons ne peut pas affecter l'aimantation de l'échantillon. Bien que l'apparition des électrons délocalisés devrait en principe provoquer l'augmentation de la conductivité électrique, il ne faut pas oublier que sa variation peut être d'origine différente (telle que la présence d'impuretés etc).

La mise en évidence d'un échange électronique devient possible à l'aide la spectroscopie Mössbauer. En effet, si la fréquence de saut des électrons est inférieure à $\frac{1}{\tau_{MS}}$, deux états individuels Fe^{2+} et Fe^{3+} (caractérisés par leurs propres paramètres Mössbauer) seront observés dans le spectre de ^{57}Fe . En revanche, si les sauts s'effectuent plus fréquemment que $\frac{1}{\tau_{MS}}$, la contribution de la configuration électronique moyenne $\text{Fe}^{2,5+}$ apparaîtra dans le spectre. Ainsi, l'existence d'un échange électronique thermiquement activé a été observée lors de l'étude

Mössbauer [32] des spinelles $Zn^{2+} | Zn_{(1-x)/2}^{2+} Ti_{(1+x)/2}^{4+} Fe_{1-x}^{3+} Fe_x^{2+} | O_4$. Au sein de ces phases les ions ferreux et ferriques n'occupent que les sites octaédriques (B). Les mesures ont été effectuées dans le domaine paramagnétique ($T > T_C$). Dans les spectres de deux échantillons, $Zn^{2+} | Zn_{0,5}^{2+} Ti_{0,5}^{4+} Fe^{3+} | O_4$ (1) et $Zn^{2+} | Ti^{4+} Fe^{2+} | O_4$ (2), qui ne contenaient que les ions de fer d'un seul type (soit Fe^{3+} , soit Fe^{2+}), un doublet quadripolaire unique était présent. Les paramètres du doublet, à 300 K, associé aux échantillons (1) et (2) étaient nettement différents:

$$(1) Fe^{3+}, \delta_{Fe\alpha} = +0,18 \text{ mm/s}, \Delta = 0,42 \text{ mm/s},$$

$$(2) Fe^{2+}, \delta_{Fe\alpha} = +0,83 \text{ mm/s}, \Delta = 2,20 \text{ mm/s},$$

ce qui permettait de distinguer facilement ces composantes spectrales lorsqu'elles étaient présentes simultanément (Fig. 39).

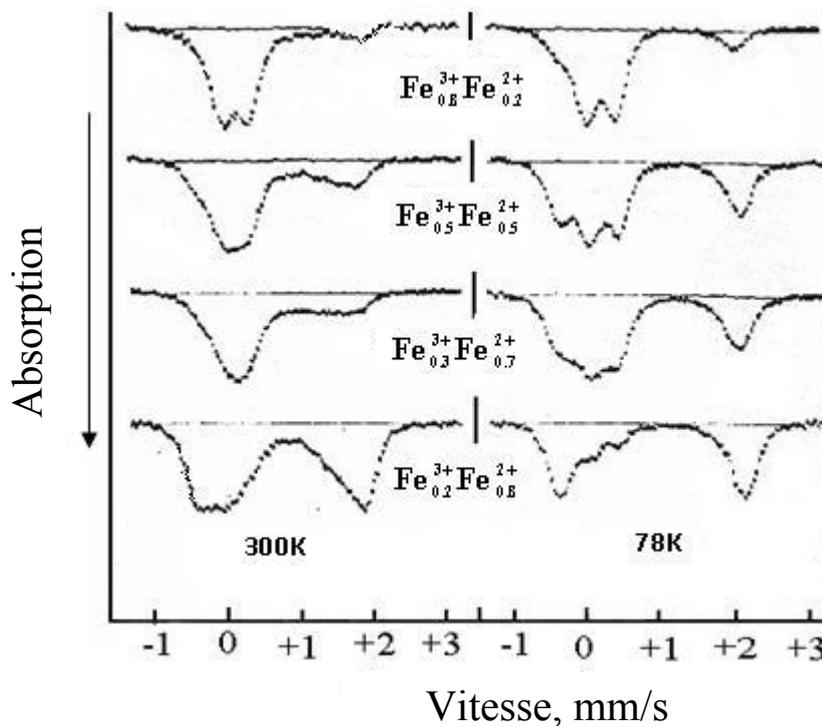


Fig. 39. Spectres des échantillons $Zn^{2+} | Zn_{(1-x)/2}^{2+} Ti_{(1+x)/2}^{4+} Fe_{1-x}^{3+} Fe_x^{2+} | O_4$ aux températures différentes.

Dans le cas des échantillons contenant à la fois les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , en dehors de ces deux doublets, la présence d'une absorption continue dans l'intervalle de 0,7 à 1,7 mm/s a été observée. A température ambiante, la contribution de l'absorption continue s'est avérée maximale ($\sim 40\%$) pour l'échantillon caractérisé par un rapport des concentrations $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 1$. A 78 K, cette contribution s'est abaissée à 16%. Un tel changement des spectres suggérait donc l'existence d'un échange électronique rapide entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , la hauteur des barrières à franchir par l'électron paraissant en outre différente pour les diverses paires Fe^{2+}/Fe^{3+} .

En fait cela signifie que les sites B ne peuvent pas être considérés comme tout à fait identiques, la composition de leur environnement cationique le plus proche

(contenant les ions Zn^{2+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} et Fe^{2+}) étant différente. Pour cette raison, à une température donnée (300 K), les contributions des configurations électroniques des entités Fe^{3+} et Fe^{2+} à l'état mixte pour les diverses paires Fe^{2+}/Fe^{3+} se caractérisent par un poids statistique varié. Autrement dit, l'absorption continue traduit l'existence d'une répartition des états mixtes non équivalents. L'abaissement de la température fait diminuer la fréquence de sauts des électrons. Les ions de fer pour lesquels la fréquence de transfert a atteint une valeur de l'ordre de 10^7 s, commencent à apparaître dans les spectres de ^{57}Fe en tant que formes chimiques individuelles (Fig. 40).

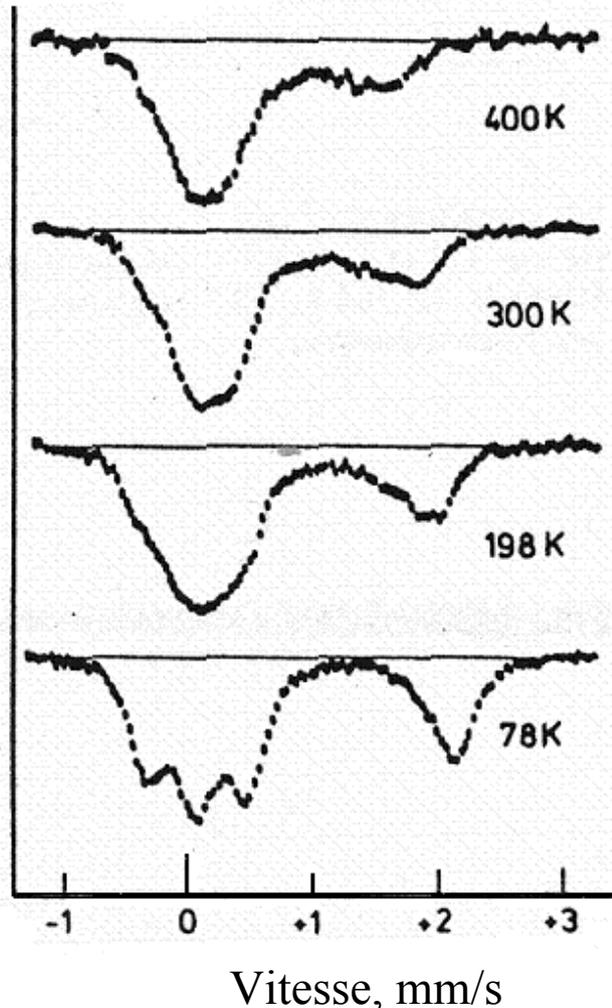


Fig. 40. Variation thermique des spectres de ^{57}Fe de l'échantillon comportant des quantités égales de Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Un processus analogue de délocalisation d'un électron entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} (caractérisés à 77 K par $\delta_1 = 1,25$ mm/s, $\Delta_1 = 2,64$ mm/s et $\delta_2 = 0,46$ mm/s, $\Delta_2 = 0,56$ mm/s, respectivement) a été observé, à partir de 180 K, dans un nanocomposite à base d'hydroxyde de fer et disulfure de molybdène [33]. Cette fois l'apparition des ions de fer à l'état mixte $Fe^{2,5+}$ s'est manifestée sous forme d'une nouvelle composante spectrale possédant des valeurs intermédiaires du déplacement isomérique et de l'éclatement quadripolaire : à 340 K $\langle\delta\rangle = 0,79$ mm/s et $\langle\Delta\rangle = 0,86$

mm/s. La contribution de la composante de $\text{Fe}^{2,5+}$ augmentait avec la température (Fig. 41).

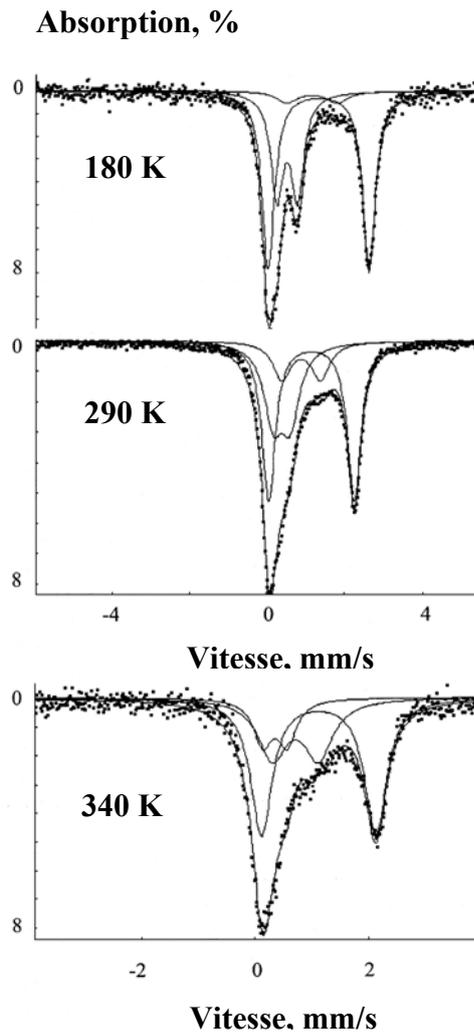


Fig. 41. Spectres Mössbauer d'un nanocomposite à base d'hydroxyde de fer et de disulfure de molybdène enregistrés aux diverses températures [33].

Un autre exemple de l'étude Mössbauer des processus rapides concerne les ferrates de strontium non stœchiométriques SrFeO_{3-y} [34]. Dans cette série de composés les spectres de ^{57}Fe ont mis en évidence l'existence d'un transfert électronique entre les ions à spin fort Fe^{3+} et Fe^{4+} . Dans ce cas l'électron e_g délocalisé provenait d'un ion Fe^{3+} . Cet échange électronique a donné naissance à un état de valence mixte « $\text{Fe}^{3,5+}$ ». Les exemples considérés montrent donc que les processus d'échange électronique peuvent avoir lieu dans divers type de composés à valence mixte. Toutefois dans certains cas l'augmentation de la température non seulement favorise le transfert électronique mais également fait varier le type de polyèdres comportant les cations engagés dans l'échange. Cette circonstance peut considérablement compliquer l'interprétation des spectres Mössbauer.

Transition de Verwey dans la magnétite

Dans ce cas il s'agit d'un transfert électronique ayant lieu dans le composé magnétiquement ordonné. La magnétite $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$ possède une structure de type spinelle. Les cations dans le sous-réseau B sont présents à deux degrés

d'oxydation, tandis que dans le sous-réseau A ils sont tous trivalents. Le nombre inégal de cations dans deux sous réseaux donne naissance aux propriétés *ferrimagnétiques* de Fe_3O_4 . La température élevée de l'ordre magnétique ($T_C = 874$ K) permet d'admettre qu'à la température ambiante tous les cations ont pratiquement atteint les valeurs de H maximales (les valeurs « à saturation »). A cette température la magnétite possède une conductivité électrique de type métallique mais à $T \sim 120$ K cet oxyde devient un isolant. Cette variation des propriétés électriques est accompagnée par l'abaissement de la symétrie du réseau cristallin qui devient monoclinique. Cette transformation appelée « *la transition de Verwey* » est due aux sauts électroniques thermiquement activés entre les cations hétérovalents au sein du sous-réseau B. Aux températures inférieures au point de Verwey (T_V) chaque cation Fe^{2+} retient son sixième électron $3d$ ce qui se traduit par une alternance des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} sur les sites B le long des directions cristallographiques $[110]$. A $T = T_V$ le sixième électron passe à l'état délocalisé, c'est-à-dire qu'il n'appartient plus à un cation particulier dans le sous réseau B. Ce processus apparaît clairement sur les spectres de ^{57}Fe (Fig. 42).

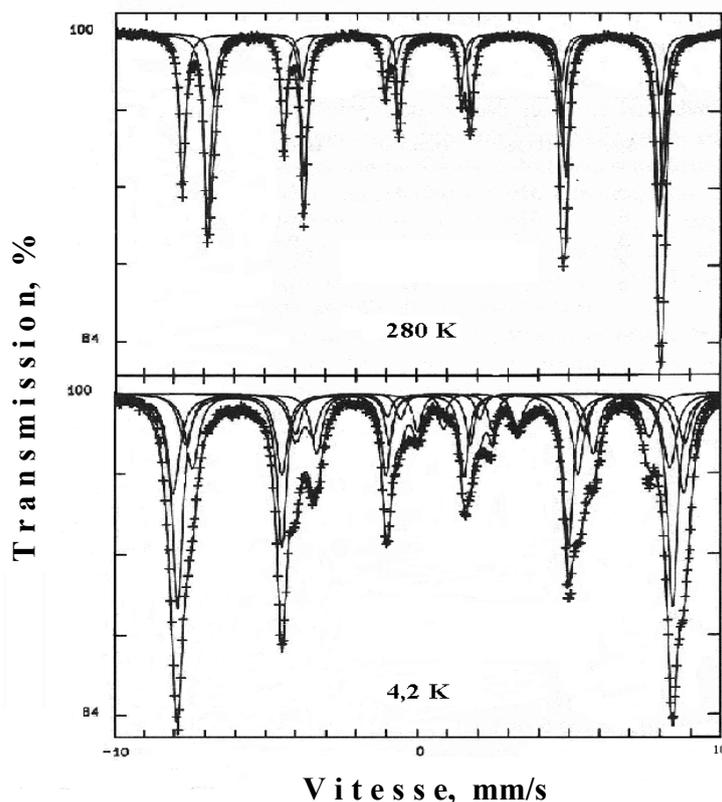


Fig. 42. Spectres Mössbauer de la magnétite à 280 et 5 K [35].

A $T > T_V$ le spectre contient deux sextuplets, le rapport de leurs intensités étant égal à 2 : 1. Le rapport observé permet d'attribuer le sextuplet à contribution prépondérante aux cations de fer présents sur les sites B et l'autre sextuplet aux cations sur les sites A. Ces sextuplets se caractérisent par les paramètres Mössbauer suivants:

$\delta_A/\text{Fe } \alpha = 0,27 \text{ mm/s}$ et $H_A = 492 \text{ kOe}$; $\delta_B/\text{Fe } \alpha = 0,67 \text{ mm/s}$ et $H_B = 461 \text{ kOe}$.

Les valeurs de δ_A et H_A sont typiques pour les ions Fe^{3+} possédant un environnement oxygéné tétraédrique. Elles sont quelque peu inférieures à celles observées pour les ions Fe^{3+} sur sites octaédriques ce qui traduit le renforcement du caractère covalent des liaisons de fer avec la diminution du nombre de coordination. L'augmentation de la densité électronique $|\Psi_{4s}(0)|^2$ qui en résulte fait diminuer aussi bien la valeur de δ (puisque pour ^{57}Fe $\Delta R/R < 0$) que celle de H (à cause de l'augmentation de la contribution positive créée par les électrons $4s$ à spin polarisé au champ effectif H_{eff} dont le signe est négatif). En revanche, les valeurs de δ_B et H_B sont très différentes de celles généralement observées pour les ions Fe^{3+} localisés sur un site octaédrique (par exemple, dans Fe_2O_3 α à 296 K $\delta_{\text{Fe } \alpha} = 0,39 \text{ mm/s}$ et $H_A = 518 \text{ kOe}$; voir ci-dessous, Conférence 10). Dans le cas de Fe_3O_4 les valeurs de δ_B et H_B peuvent être considérées comme intermédiaires entre celles associées aux ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , donc correspondant à l'état mixte « $\text{Fe}^{2,5+}$ ». Cela signifie que les sauts d'électrons d'un cation à l'autre se produisent si rapidement que les spins nucléaires du ^{57}Fe ne « ressentent » qu'un champ moyen susceptible de les affecter. Ainsi, à $T > T_V$ la fréquence de précession du spin nucléaire (précession de Larmor, $\nu_{L(I_{3/2})} = \frac{\nu I}{2\pi I \hbar} H$, qui est de l'ordre de $4 \times 10^7 \text{ s}$) devient

inférieure à la fréquence de sauts électroniques $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. Pour cette raison le spectre Mössbauer à 280 K est non seulement compatible avec l'hypothèse de Verwey mais donne en plus une idée de la vitesse de ce processus électronique.

A $T < T_V$ le spectre Mössbauer s'avère plus complexe que celui attendu dans le cas le plus simple lorsque les ions identiques Fe^{2+} et les ions identiques Fe^{3+} sont présents dans le sous réseau B. Ainsi, l'environnement local des ions particuliers dans les deux sous réseaux est en fait quelque peu différent. Cette conclusion permet de comprendre pourquoi la transition de Verwey ne se produit jamais à une température fixe mais dans un certain intervalle de température, la valeur de T_V dépendant fortement de la stœchiométrie, du degré d'homogénéité et de la présence d'impuretés.

Observation du superparamagnétisme dans les spectres de ^{57}Fe

L'état superparamagnétique de la matière dans certain sens peut être considéré comme celui intermédiaire entre l'état paramagnétique et l'état magnétiquement ordonné. En absence de champ magnétique, dans un matériau paramagnétique les moments magnétiques des cations sont dirigés chaotiquement, leur orientations changeant continuellement. A un état *magnétiquement ordonné* (ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique) les moments des cations sont alignés le long d'une direction cristallographique particulière (le long du vecteur d'aimantation). Dans un échantillon à l'état superparamagnétique la direction des moments magnétiques n'est pas chaotique: un axe de facile aimantation se voit conservée comme c'est le cas dans un composé magnétiquement ordonné. Néanmoins à toute température différente du 0 K les moments des cations sont susceptibles de renverser rapidement leur orientation. Un tel comportement

ressemble dans certaine mesure à celui des moments d'un paramagnétique. Le superparamagnétisme est observé pour de très petites particules d'un échantillon qui, à la même température est magnétiquement ordonné à l'état d'un cristal de grande dimension. Pour un ensemble de particules, dont chacune possède un volume V , il existe une probabilité finie que le vecteur d'aimantation changera spontanément sa direction. La probabilité de ce processus est proportionnelle à la valeur de $e^{-2KV/k_B T}$ où K est la constante d'anisotropie, caractéristique spécifique de la substance étudié, et k_B la constante de Boltzmann. La grandeur permettant d'évaluer la vitesse de ce processus est le temps de relaxation superparamagnétique (le laps de temps entre deux orientations opposées successives de l'aimantation):

$$\tau_{sp} = (1/\alpha f) e^{2KV/k_B T}, \quad (9.1)$$

où α est le coefficient géométrique (qui est égal au nombre de modes disponibles de changement de l'orientation du vecteur d'aimantation).

Pour que le vecteur d'aimantation puisse changer sa direction il doit franchir la barrière d'énergie $2KV$ dont la hauteur est proportionnelle au volume de la particule. Ainsi, peut-on prévoir une situation où, dans des particules de volume suffisamment petit et à des températures qui ne soient pas trop basses, le temps de relaxation superparamagnétique s'avère inférieur au temps caractéristique de la mesure de la technique utilisée. Quant à la spectroscopie Mössbauer, l'existence de la relaxation superparamagnétique se traduira, en fonction de la composition granulométrique de l'échantillon, par une disparition partielle ou totale de la structure d'éclatement hyperfin magnétique. Dans ce cas l'éclatement magnétique ne sera plus observé même si l'enregistrement des spectres est effectué bien au-dessous de la température d'ordonnement magnétique du produit concerné à l'état cristallin. En discutant les possibilités d'étude expérimentale des propriétés superparamagnétiques il est nécessaire de préciser que le même échantillon finement dispersé peut se comporter, en fonction du temps caractéristique de la mesure, soit comme un superparamagnétique, soit comme un «système» à magnétisme stationnaire. Par exemple, il est montré dans [36], qu'à une même température ($T = 295$ K), les particules de NiFe_2O_4 avec un diamètre égal à 16,8 nm lors de mesures magnétiques statiques (dont le temps caractéristique τ_m est de l'ordre de quelques secondes) révèlent des propriétés superparamagnétiques. En revanche dans les expériences Mössbauer ($\tau_{MS} \sim 10^{-8}$ s) elles se comportent comme celles d'un composé magnétiquement ordonné. Une analyse des spectres Mössbauer enregistrés à des températures variées permet de caractériser la fonction de répartition de la taille des particules de ce type. L'application de la spectroscopie Mössbauer à l'étude des systèmes finement dispersés sera traitée dans un cours particulier (Conférence 12).

Conférence 10

Spectrométrie Mössbauer des atomes dopants

Comme il a été mentionné à la Conférence 2, le nombre d'isotopes Mössbauer, faciles à utiliser expérimentalement, est très réduit. Toutefois, en petites quantités ces isotopes peuvent être introduits au sein de pratiquement n'importe quelle structure cristalline. L'utilisation des atomes d'impureté Mössbauer en tant que sondes résonnantes pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques permet donc d'élargir considérablement le domaine d'application de cette technique puissante.

Il s'est avéré que dans de nombreux cas l'étude des spectres des dopants résonnants apporte des informations adéquates concernant les propriétés intrinsèques de la matière (il s'agit des caractéristiques telles que la température d'ordre magnétique, le mécanisme de compensation de la charge lors de substitutions hétérovalentes etc). Néanmoins, il faut toujours tenir compte du fait que les atomes d'impureté sont capables de modifier de façon plus ou moins sensible les propriétés de l'échantillon ainsi étudié. Par ailleurs l'atome sonde peut se trouver, de surcroît, à l'épicentre de la perturbation qu'il crée localement. Autrement dit, les spectres d'un cation dopant ne peuvent pas toujours être considérés comme *représentatifs* de la matière étudiée non dopée. Toutefois ce sont justement ces spectres qui contiendront des informations concernant la réaction de cette matière à la présence d'un tel ou tel autre atome d'impureté. Ainsi, les atomes sondes Mössbauer permettent-ils parfois de « jeter un coup d'oeil » dans les propriétés latentes du composé étudié. Dans d'autres cas la spectrométrie des sondes Mössbauer peut être utilisée pour mettre en évidence le mécanisme d'action d'un dopant, spécialement introduit au sein d'un matériau, afin d'optimiser ses propriétés fonctionnelles. Dans ces cas les spectres Mössbauer deviennent source d'information sur le mécanisme d'impact modificateur de l'additif concerné.

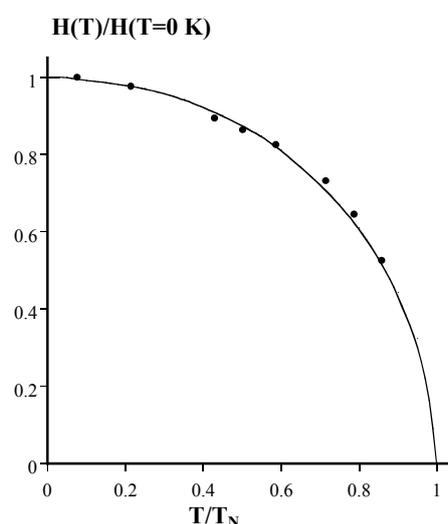
Méthode de la sonde Mössbauer diamagnétique

Lors de la mise en œuvre des additifs en tant que sondes (c'est-à-dire lorsqu'on cherche à obtenir à l'aide des atomes d'impureté des informations sur la matière qui les renferme) il est souhaitable que la teneur en dopant soit aussi basse que possible (moins de 1% at.). Cela permet de minimiser son impact modificateur mais complique inévitablement la mise en évidence des conséquences de l'insertion des atomes dopants dans la structure cristalline concernée. Sans quoi de telles études perdent évidemment tout leur sens. Toutefois, si les atomes d'impureté sont *non magnétiques* (diamagnétiques) et le produit étudié est présent à un *état magnétiquement ordonné*, la mise en évidence de leur insertion dans la structure ne pose pas de problème. En fait dans ce cas l'atome d'impureté devient entouré par les cations magnétiquement « actifs » qui produisent la polarisation de spin de son cortège électronique. Par conséquent dans le spectre d'une sonde Mössbauer *non*

magnétique une structure *d'éclatement hyperfin magnétique* apparaît. Deux exemples de « spectres magnétiques » des cations non magnétiques ont été déjà considérés lors de l'une des conférences précédentes (spectres des échantillons de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ et de MnTiO_3 dopés avec 0,3% Sn^{4+}). Dans ce cas le niveau de dopage est évidemment trop faible pour que l'analyse radiocristallographique puisse nous renseigner sur l'insertion du dopant dans la structure, le changement des distances réticulaires associé à la présence du dopant ne pouvant être que négligeable. Or les spectres Mössbauer, mettant en évidence la polarisation de spin des atomes d'étain, permettent ainsi d'exclure de façon non ambiguë la présence du dopant en dehors de la structure magnétique. En outre, comme le montre la fig. 43, les interactions hyperfines magnétiques de la sonde ^{119}Sn commencent à se manifester à une température proche de celle de mise en ordre magnétique dans le composé étudié. L'augmentation ultérieure de $H(T)$ pour les températures décroissantes est en bon accord avec la variation thermique de l'aimantation des sous-réseaux définie par la fonction de Brillouin.

Fig. 43. Variation de la valeur du champ magnétique aux noyaux de ^{119}Sn dans MnTiO_3 [30].

La courbe solide représente la fonction de Brillouin pour le spin $S = 5/2$ (Mn^{2+}) et la température de Néel de MnTiO_3 $T_N = 70$ K.



Ces résultats ne laissent donc plus de doutes quant à la participation des ions d'étain aux interactions magnétiques de MnTiO_3 . Par conséquent ils attestent l'insertion du dopant dans la structure cristalline du titanate. L'augmentation de la concentration en étain jusqu'à une certaine valeur, caractéristique du composé étudié, est accompagnée par l'apparition dans la partie centrale du spectre d'un pic dont les paramètres sont attribuables à SnO_2 (ce pic indique la formation des « clusters » d'un composé intrinsèque du dopant). Ainsi, malgré la très faible concentration totale en étain, le spectre de ^{119}Sn permet-il de déterminer la part des ions Sn^{4+} effectivement introduits au sein de la matière magnétiquement ordonnée.

Facteurs influençant la valeur du champ magnétique transféré au noyau d'un cation diamagnétique

Cette question a une importance toute particulière pour l'interprétation des spectres d'éclatement hyperfin des cations diamagnétiques en termes de leur(s) environnement(s) atomique(s) local(aux). A l'heure actuelle le calcul théorique des valeurs de H aux noyaux des cations diamagnétiques dans la structure d'un isolant magnétiquement ordonné particulier n'est toujours pas possible. Toutefois, il existe un certain nombre de faits expérimentaux fiables qui peuvent être utilisés afin de caractériser l'environnement magnétiquement actif d'un cation Mössbauer diamagnétique.

Spectres de $^{119}\text{Sn}^{4+}$ au sein des orthoferrites des éléments des terres rares $\text{Re}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ [37]

Ces composés possèdent une structure perovskite distordue. Chaque cation Fe^{3+} (ainsi que le cation Sn^{4+} remplaçant Fe^{3+}) occupe un site octaédrique formé par les anions O^{2-} et possèdent six voisins Fe^{3+} le long des axes de la maille, les spins électroniques de ces Fe^{3+} étant antiparallèles (Fig. 44).

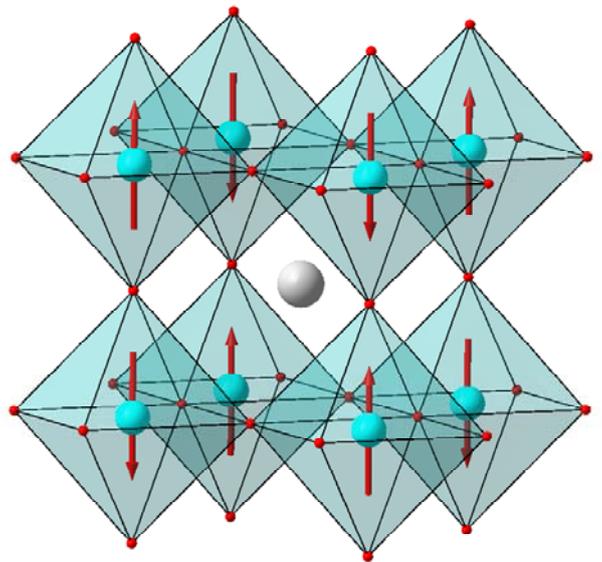
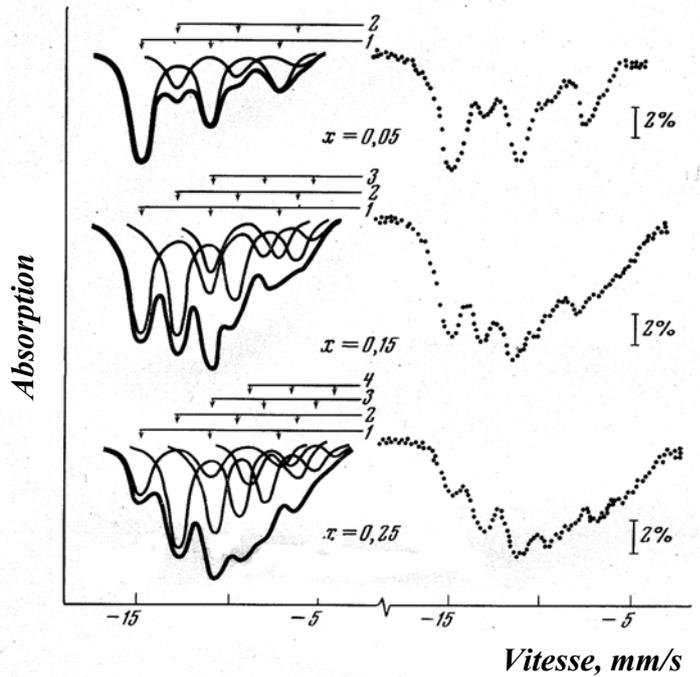


Fig. 44. Fragment de la structure cristalline et magnétique des orthoferrites de terres rares.

Les spectres Mössbauer de ^{119}Sn obtenus à 78 K ($T \ll T_N$) contiennent plusieurs sextuplets (Fig. 45). Les valeurs de H associées à ces sextuplets se sont avérées multiples de $\frac{1}{6}H_{\max}$ (où H_{\max} est la valeur correspondant au sextuplet à l'éclatement maximal). En outre, il est établi que la variation des contributions relatives des sextuplets au fur et à mesure de l'augmentation de x est en bon accord avec la variation de la probabilité statistique $P(k)$ de l'apparition à la place des cations Fe^{3+} , d'un ou de plusieurs ions Sn^{4+} dans l'environnement le plus proche d'un Sn^{4+} donné, (ce qui provoque la rupture d'un ou de plusieurs couplages magnétiques):

$$P(k) = C_6^k (x)^{6-k} (1-x)^k \quad (k = 0, 1, 2, \dots, 6). \quad (9.1)$$

Fig. 45. Moitiés gauches des spectres théoriques (traits pleins) et expérimentaux (points) des ions $^{119}\text{Sn}^{4+}$ dans les orthoferrites $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ à 78 K [37]. Les traits fins pleins et les flèches indiquent les composantes Zeeman particulières associées aux sites des ions étain comportant des environnements cationiques non équivalents:
 1 – (6Fe+0Sn); 2 – (5Fe+1Sn);
 3 – (4Fe+2Sn); 4 – (3Fe+3Sn).



Cette étude a donc mis en évidence que le champ magnétique aux noyaux d'étain est en fait une somme de contributions partielles indépendantes créées par ses voisins magnétiques (dans le cas considéré les contributions des six voisins magnétiques étaient équivalentes).

Spectres des ions $^{119}\text{Sn}^{4+}$ au sein des phases isostructurales $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ et $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ [38]

L'analyse des spectres a montré que la valeur de H_{max} à 78 K dans le cas de l'orthoferrite de lanthane (216 kOe) est presque dix fois plus grande que celle observée pour le chromite correspondant. L'absence de corrélation avec le nombre d'électrons 3d non appariés de Fe^{3+} et Cr^{3+} d'une part, et les valeurs de H_{max} , d'autre part, signifient que la polarisation de spin des ions Sn^{4+} dépend non pas du spin global du cation mais de la distribution des électrons dans les orbitales 3d. La différence observée dans les valeurs de H_{max} paraît logique si l'on se souvient que l'ion Cr^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^0$), à la différence de celui Fe^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^2$), est exempt d'électrons 3d dirigés vers les anions O^{2-} voisins appartenant également à la sphère de coordination de $^{119}\text{Sn}^{4+}$ (Fig. 46).

Ainsi, dans le cas du chromite, la délocalisation de la densité de spin non appariée du chrome vers l'étain se produit-elle beaucoup plus faiblement que dans le cas de l'orthoferrite. Le champ magnétique transféré, quoique relativement faible, observé dans $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ est dû à la distorsion de la structure

perovskite des deux composés comparés*. Une conclusion analogue sur l'influence prédominante des orbitales e_g demi-remplies a été faite lors de l'étude des valeurs de $H_{T \rightarrow 0}$ aux noyaux des ions $^{119}\text{Sn}^{4+}$ au sein de MnO [39], CoO [40] et NiO [41].

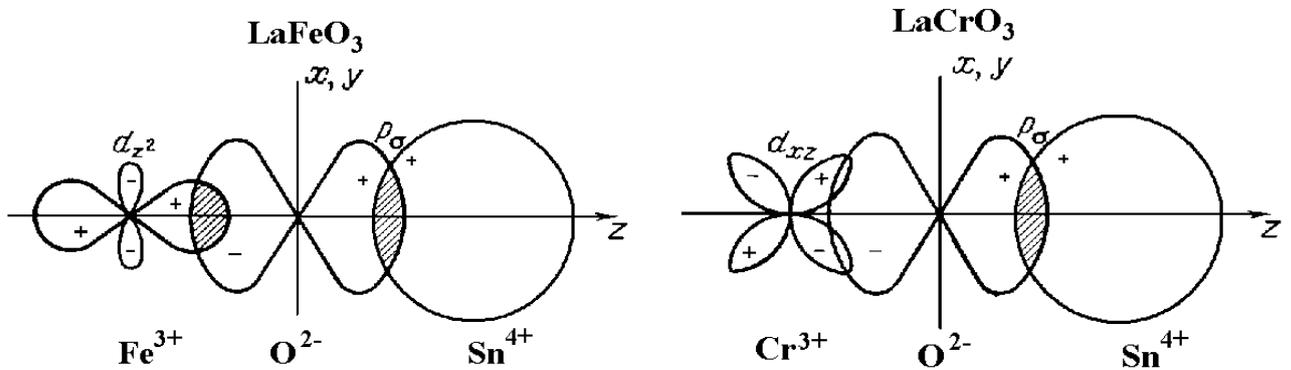


Fig. 46. Géométrie de recouvrement des orbitales impliquées à la polarisation de spin des cations dopants Sn^{4+} présents dans la structure de type pérovskite.

Les valeurs de H aux noyaux d'étain dans ces oxydes se sont avérées pratiquement égales malgré les valeurs très différentes des moments magnétiques des cations Mn^{2+} ($3d^5$), Co ($3d^7$) et Ni^{2+} ($3d^8$). Cela traduit bien le fait que dans ces composés antiferromagnétiques, possédant la structure du type NaCl, la polarisation de spin des ions Sn^{4+} ne peut se produire que par superéchange mettant en jeu les orbitales e_g (demi-remplies dans chacun des trois cations $3d$).

Comparaison des valeurs de H aux noyaux des cations isoélectroniques $^{119}\text{Sn}^{4+}$ et $^{121}\text{Sb}^{5+}$ dans le sous-réseau octaédrique du ferrite NiFe_2O_4 [42]

L'analyse des spectres de ^{119}Sn et de ^{121}Sb a permis d'établir que le cortège électronique de Sb^{5+} s'est avérée plus polarisé en spin que celui du cation Sn^{4+} . Cela devient compréhensible si l'on admet que le processus principal, responsable de la création du champ magnétique, réside dans le transfert covalent $3d \rightarrow 5s$ de la densité de spin du cation magnétique vers l'orbitale $5s$ du cation sonde diamagnétique. La délocalisation de l'électron $3d$ se produit plus facilement dans l'environnement d'un ion Sb^{5+} susceptible de former avec les oxygènes des liaisons plus covalentes celles formées par un ion Sn^{4+} . L'hypothèse sur le rôle prépondérant du transfert $3d \rightarrow 5s$ est par ailleurs corroborée par l'augmentation

*Dans les pérovskites distordues LaFeO_3 et LaCrO_3 les valeurs des angles Fe-O-Fe et Cr-O-Cr ne sont égales qu'à 160° environ. Cela implique un recouvrement partiel de type π . Cet effet fait diminuer la valeur de H ressentie par $^{119}\text{Sn}^{4+}$ lorsqu'on passe du LaFeO_3 au LuFeO_3 (l'angle Fe-O-Fe(Sn^{4+}) diminue ce qui affaiblit le transfert prépondérant mettant en jeu les orbitales e_g du Fe^{3+}). En revanche, le passage du LaCrO_3 au LuCrO_3 est accompagné par une augmentation de la valeur de H (la diminution de l'angle Cr-O-Cr(Sn^{4+}) est favorable au recouvrement du type π mettant en jeu les orbitales t_{2g} du Cr^{3+} , privé d'électrons e_g).

rapide des valeurs de H aux noyaux de Sn^{4+} , présents dans des sites comportant un environnement cationique similaire, accompagnant le renforcement du caractère covalent des liaisons dans la séquence

FeF_3 (130 kOe) [43] – LaFeO_3 (216 kOe) [38] – $\text{MnS } \alpha$ (340 kOe) [44].

Analyse des valeurs de H aux noyaux des ions $^{119}\text{Sn}^{4+}$ et $^{119}\text{Sn}^{2+}$ localisés dans des sites à environnement magnétique équivalent dans le réseau de $\text{MnS } \alpha$ [44]

Bien que le cation Sn^{2+} possède l'orbitale extérieure $5s$ remplie (qui est plus proche des cations magnétiques voisins que les orbitales internes ns de l'étain et qui aurait dû, par conséquent, subir une plus forte polarisation de spin), la valeur de $H_{T \rightarrow 0} = 27$ kOe s'est avérée presque 13 fois inférieure à celle relative au cation Sn^{4+} (344 kOe), formellement privé d'électrons $5s$. Cet résultat, à première vue paradoxal, met en évidence le rôle prédominant du transfert $3d \rightarrow 5s$, ce dernier ne devenant possible qu'après la « libération » de l'orbitale $5s$ grâce à l'oxydation de Sn^{2+} .

Les recherches effectuées jusqu'à présent ont permis de caractériser l'environnement des cations de ^{119}Sn (et, dans certains cas, des cations de ^{121}Sb et ^{125}Te) au sein des composés simples des métaux $3d$ suivants :

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$, Cr_2O_3 , V_2O_3 , FeF_3 , $\text{MnS } \alpha$, MnO , CoO , NiO , VO_2 , CrO_2 [45]. Les résultats obtenus ont rendu possibles:

- La détermination du mécanisme de compensation de charge des cations hétérovalents dans divers composés matrices et la caractérisation de la position réciproque des défauts ponctuels différents aux divers stades du processus étudié.
- La mise en évidence de la formation des microdomaines à structure intrinsèque dans le réseau cristallin du composé matrice.
- La caractérisation des distorsions structurales de l'environnement local du cation dopant.
- La mise en évidence des corrélations entre les propriétés structurales et magnétiques.

En tant qu'exemples d'application des cations sondes diamagnétiques à l'étude des transitions structurales accompagnées de changement des propriétés magnétiques on peut considérer les résultats relatifs à deux oxydes de vanadium dopés à l'étain : VO_2 (0,16% at. Sn^{4+}) et V_2O_3 (0,5 % at. Sn^{4+}).

Spectres des ions $^{119}\text{Sn}^{4+}$ dans VO_2 [46]

A $T_t = 340$ K le dioxyde de vanadium subit une transformation intéressante : au-dessus de T_t ce composé possède une structure rutile ($P4_2/mnm$) et se caractérise par une conductivité électrique de type métallique; au-dessous de T_t la structure devient monoclinique ($P2_1/c$) et VO_2 révèle les propriétés semi-conductrices. Initialement il avait été envisagé que cette transition pouvait être due à la mise en ordre antiferromagnétique des moments des ions V^{4+} ($3d^1$) dans la phase de basse température. Toutefois l'étude des spectres RMN de ^{51}V avait mis en évidence l'absence d'ordre magnétique dans cet oxyde, au moins jusqu'à 77 K. Pour

expliquer cette contradiction J.B. Goodenough avait émis une hypothèse de la formation d'une liaison homopolaire cation-cation par les électrons $3d$ appartenant aux cations voisins [47] ce qui ferait perdre à ces cations V^{4+} leurs propriétés magnétiques *a priori* anticipées. Néanmoins les spectres Mössbauer de $^{119}\text{Sn}^{4+}$ ont révélé, à partir de $T = T_t$, la polarisation de spin de la couche électronique du dopant (Fig. 47).

Comme il s'agit d'un cation non magnétique présent au sein d'un composé non magnétique ce résultat peut à première vue paraître paradoxal. Mais en réalité il confirme de façon originale la justesse de l'hypothèse de J.B. Goodenough. L'ion Sn^{4+} , après avoir remplacé l'un des cations V^{4+} dans le réseau de VO_2 , ne peut pas former une liaison homopolaire avec son voisin V^{4+} . Il libère donc le spin de celui-ci. Par conséquent ce cation V^{4+} devient capable de polariser la couche électronique

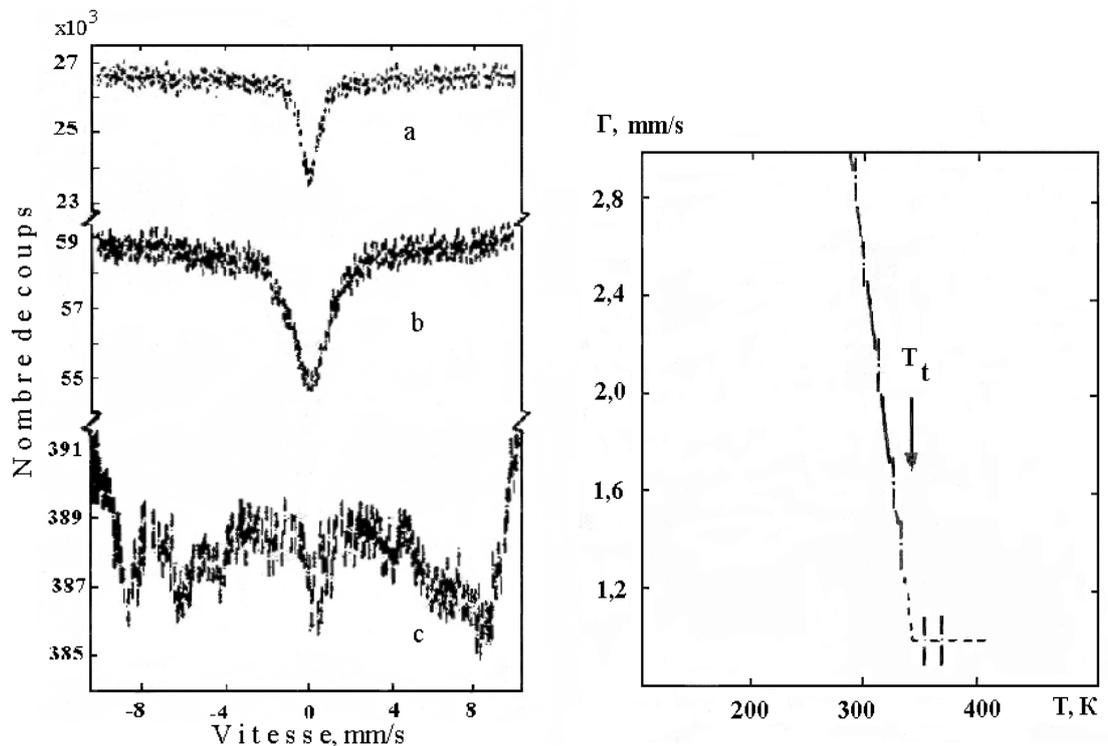


Fig. 47. Spectres des ions dopants $^{119}\text{Sn}^{4+}$ dans VO_2 à 353 (a), 313 (b) et 77 K (c) et variation de la valeur de la largeur à mi-hauteur Γ aux températures proche de T_t [46]. Le pic singulet au centre du spectre à 77 K met en évidence la présence d'une partie des ions d'étain en dehors de la structure de VO_2 .

de l'ion Sn^{4+} qui a rompu la liaison vanadium – vanadium. Ce même raisonnement permet également de comprendre l'absence d'un effet analogue dans VO_2 dopé avec $^{57}\text{Fe}^{3+}$. En fait, un cation Fe^{3+} , à la différence de celui Sn^{4+} , est un additif hétérovalent. Ainsi, sa charge positive déficitaire serait-elle compensée localement par l'apparition d'un cation V^{5+} qui possède les propriétés diamagnétiques ($3d^0$). L'exemple de VO_2 dopé à 0,16% Sn^{4+} , que nous venons de considérer, met bien en évidence les risques d'une interprétation hâtive des propriétés intrinsèques du matériau matrice en se servant d'informations fournies par les cations dopants. Ainsi, l'apparition de l'éclatement hyperfin magnétique dans les spectres de $^{119}\text{Sn}^{4+}$

à $T < T_t$ aurait pu être faussement attribuée, en absence d'informations indépendantes fournies par d'autres techniques de caractérisation, à la mise en ordre antiferromagnétique des moment de V^{4+} .

Spectres des ions $^{119}\text{Sn}^{4+}$ dans V_2O_3 [48]

Cet oxyde subit également une transition structurale: la variété de haute température, à structure de type corindon, à $T_t = 155$ K devient monoclinique. On sait que les moments magnétiques de V^{3+} ($3d^2$) au sein de la phase monoclinique sont ordonnés antiferromagnétiquement. Pour cette raison les spectres de $^{119}\text{Sn}^{4+}$, comme on pouvait s'y attendre, comportaient une composante magnétiquement éclatée qui traduisait la polarisation de spin de la couche électronique des cations d'étain. Les mesures Mössbauer réalisées en fonction de la température ont en outre permis de mettre en évidence deux effets inattendus (Fig. 48).

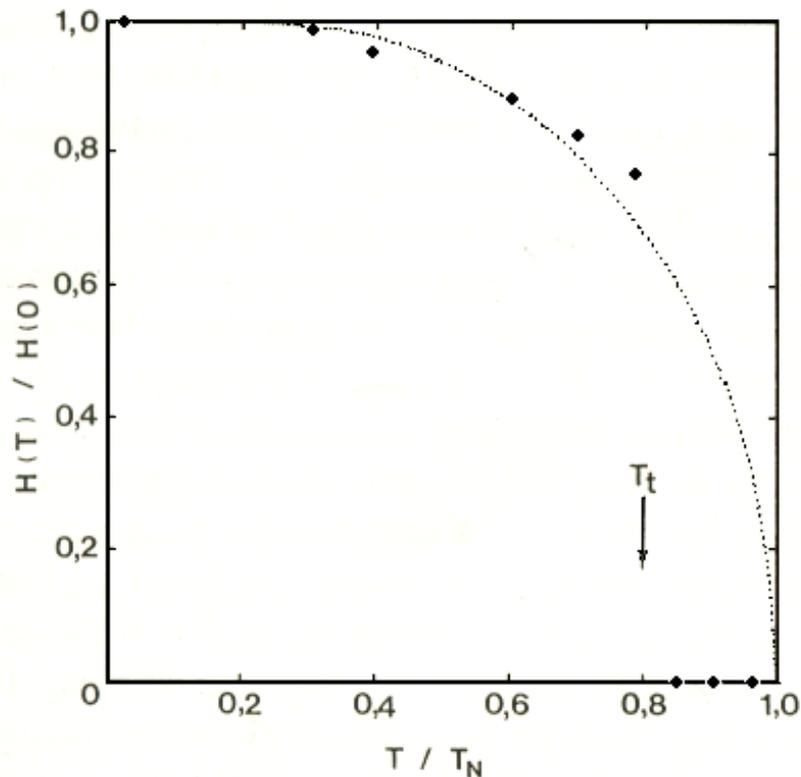


Fig. 48. Variation de $H(T)$ pour les ions $^{119}\text{Sn}^{4+}$ au sein de V_2O_3 [48]. La courbe en pointillé représente la fonction de Brillouin pour $S = 1$ ($V^{3+} : 3d^2$) ; $T_N = 200$ K.

Une telle variation de $H(T)$ signifie que le passage de V_2O_3 de l'état paramagnétique à l'état antiferromagnétique est dû à la transformation structurale (et non pas l'inverse). Autrement dit, la valeur de $T_N = 200$ K doit être considérée comme un point de Néel fictif de la phase monoclinique qui n'existe plus à cette température.

Conférence 11

Application des cations sondes diamagnétiques à l'étude de l'interface solide-gaz et des réactions se déroulant à la surface

Les matières traitées aux premières conférences de ce cycle permettent de conclure que la spectrométrie Mössbauer, au moins dans sa version de mise en œuvre la plus courante (enregistrement des spectres d'absorption), ne peut certainement pas être considérée comme une technique de caractérisation de la surface. Cela est dû au grand pouvoir de pénétration du rayonnement γ . Par conséquent la contribution spectrale des atomes superficiels dans le spectre intégrale, hormis les systèmes très dispersés, est-elle le plus souvent négligeable par rapport à celle associée aux atomes présents au cœur des particules. La situation devient différente lorsque les atomes Mössbauer sont ceux d'impureté et lorsque l'on arrive à les localiser immédiatement à la surface des particules. Dans ce cas les informations contenues dans les spectres Mössbauer caractériseront sélectivement l'environnement local des atomes sondes superficiels ainsi que les changements y survenant par suite des réactions chimiques se déroulant à l'interface. L'importance toute particulière de tels processus pour la Chimie, est évidente : il suffit de mentionner l'exemple de la catalyse hétérogène.

Pour localiser les atomes sondes dans les sites du type superficiel il est *a priori* possible d'avoir recours à diverses méthodes. Une d'entre elles est fondée sur l'imprégnation du produit support étudié avec une solution contenant un élément Mössbauer approprié. Le produit imprégné est séché et ensuite recuit pour permettre à l'atome Mössbauer de « s'insérer dans la structure de la surface ». Toutefois, ce stade est difficile à contrôler: si la température n'est pas suffisamment élevée une partie de la substance déposée restera en dehors du composé support; en revanche, si la température est trop élevée l'agent d'imprégnation pénétrera à une profondeur excessive. La température optimale de recuit peut considérablement varier d'un cas à un autre (puisqu'elle dépend de la vitesse de diffusion du composant d'impureté utilisé et de sa solubilité effective dans le composé support particulier) et sa détermination devient donc un problème délicat. Une autre complication provient du fait que le système impureté-dopant, ainsi créé, se trouve à un état hors d'équilibre. Cela peut entraîner une variation ultérieure de la répartition du dopant, considérée initialement comme optimale, lors de l'utilisation ultérieure du matériau dopé. De tels processus sont souvent observés dans les catalyseurs modifiés par introduction d'additifs superficiels où ils peuvent devenir la source de l'instabilité des performances, connue sous le nom de *vieillessement*.

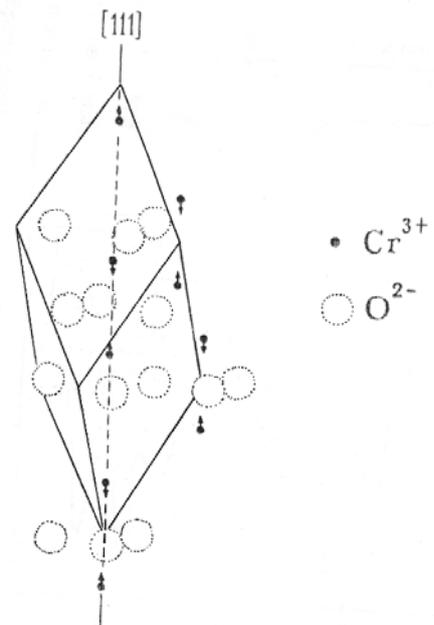
Parfois la localisation des atomes dopants dans les sites superficiels peut être atteinte autrement. A cette fin, on peut notamment profiter de l'impact de l'atmosphère gazeuse qui est susceptible de faire changer l'état de valence, et par conséquent, les types de coordination des atomes constituant l'interface. Il est établi que dans certaines substances les atomes d'impureté peuvent

« spontanément » se déplacer du cœur à la surface pour achever la formation de cette dernière. Cela permet donc d'obtenir des échantillons, ayant la même composition chimique, qui comporteront le dopant, soit au cœur des particules, soit à l'interface solide-gaz en fonction de l'atmosphère de recuit. Par conséquent l'étude Mössbauer de tels substances ouvre la possibilité non seulement de caractériser la répartition du dopant dans le matériau étudié, mais également d'accéder aux informations concernant le mécanisme de l'impact modificateur du dopant sur les propriétés fonctionnelles du matériau gouvernées par la surface.

Cr₂O₃ dopé à ¹¹⁹Sn

Avant de procéder à la discussion des spectres Mössbauer des cations d'impureté il convient de rappeler que l'oxyde de chrome (III) possède la structure corindon et devient antiferromagnétiquement ordonné au-dessous du point de Néel $T_N = 308$ K (Fig. 49). Au sein du Cr₂O₃ les ions Cr³⁺ occupent les sites octaédriques formés par les anions oxygène.

Fig. 49. Orientation des moments magnétiques de Cr³⁺ dans la maille de Cr₂O₃.



Cr₂O₃ contenant 0,12% at. Sn⁴⁺ dans le cœur des cristallites [49]

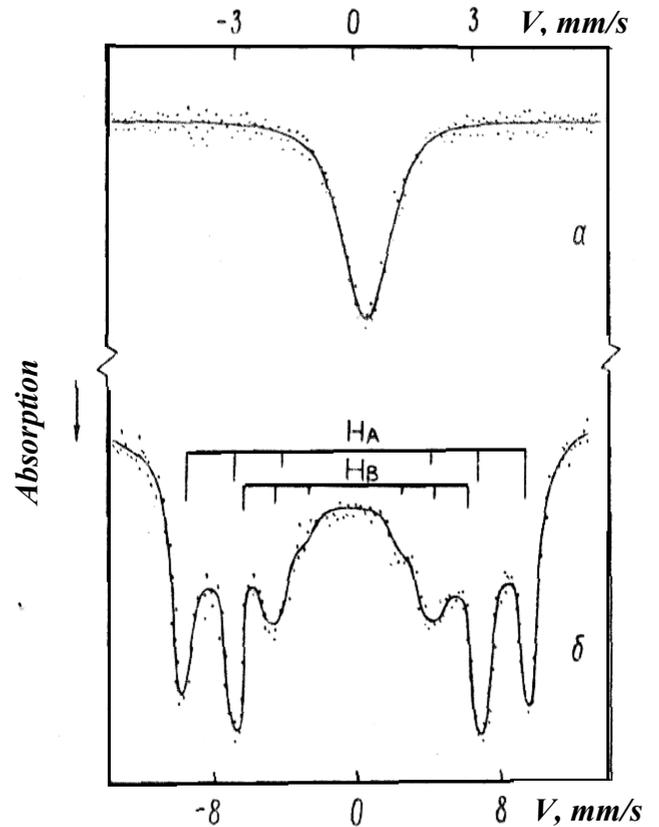
Les échantillons concernés ont été obtenus par coprécipitation des ions Cr³⁺ et Sn⁴⁺ (enrichis à 92 % en isotope ¹¹⁹Sn) suivie par recuit à l'air (pendant 6 h à 723 K) du précipité formé de CrSn_x(OH)_{3+4x}.

Les spectres de ¹¹⁹Sn (Fig. 50) ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Les ions d'étain sont présents au degré d'oxydation +4, comme en témoigne le faible déplacement isomérique par rapport à la source Ca^{119m}SnO₃ ($\delta = +0,20$ mm/s).
- Le passage de l'oxyde de chrome à l'état antiferromagnétique est accompagné par la polarisation de spin des ions Sn⁴⁺ (apparition de l'éclatement hyperfin magnétique aux températures au-dessous de T_N). Ce changement atteste donc la présence de ces ions dans la structure de Cr₂O₃.

- Dans le spectre de basse température deux systèmes de raies d'éclatement hyperfin sont observés. Cela met en évidence la répartition des ions Sn^{4+} sur des sites à environnement cationique, « magnétiquement actifs », non équivalents ;
- La contribution spectrale du sextuplet caractérisé par le champ transféré le plus fort ($H_A = 140$ kOe) est 2 fois supérieure à celle associée au champ le plus faible ($H_B = 90$ kOe).

Fig. 50. Spectres de ^{119}Sn obtenus après recuit à l'air d'un échantillon d'hydroxyde de chrome (III) contenant les ions coprécipités Sn^{4+} (0,12 % at.) ; (a) $T_{\text{mes}} = 300$ K ; (b) $T_{\text{mes}} = 80$ K.



La présence de deux composantes spectrales est à attribuer à la compensation de charge nécessitée par l'introduction de l'ion Sn^{4+} par formation des lacunes V_{Cr} , selon le schéma $3\text{Sn}^{4+} + V_{\text{Cr}} \rightarrow 4\text{Cr}^{3+}$, avec une localisation de la lacune à proximité d'un cation dopant Sn^{4+} (ce dernier sera donc privé de l'un de ses voisins magnétiques). Puisque les lacunes se créent à raison 1 V_{Cr} pour 3 Sn^{4+} , l'apparition de deux sextuplets, dont les contributions spectrales sont dans le rapport 2 : 1, suggère qu'un tiers des lacunes de chrome sont engagées comme paires $\{\text{Sn}^{4+} - V_{\text{Cr}}\}$.

- Dans la structure de Cr_2O_3 chaque cation Cr^{3+} (ainsi l'ion Sn^{4+} qui occupe son site) possède quatre voisins Cr^{3+} à spins électroniques parallèles. Trois d'entre eux, situés dans le plan (111) sont coplanaires avec le cation origine ; le quatrième voisin se trouve, à une distance la plus courte du site considéré, sur l'axe ternaire [111] passant par le cation origine. Trois voisins dans le plan (111) sont donc équivalents. Par conséquent, si la lacune V_{Cr} était localisée à la place de l'un d'entre eux, la valeur de H_A pour un ion Sn^{4+} dans le site à environnement local complet aurait été égale

$$H_A = 3 h_{(111)} + 1 h_{[111]} = 3(140 - 90) \text{ kOe} + h_{[111]} \geq 150 \text{ kOe},$$

où $h_{(111)}$ et $h_{[111]}$ sont les contributions provenant des cations voisins Cr^{3+}

correspondants.

Etant donné que cette valeur hypothétique dépasse celle de $H_A = 140$ kOe expérimentalement observée, le sextuplet associé à H_B doit être attribué à l'ion Sn^{4+} comportant une lacune voisine V_{Cr} le long de l'axe $[111]$. Il s'en suit que la contribution $h_{[111]}$ vaut environ 30 kOe.

Cr₂O₃ contenant les ions d'étain à la surface des cristallites [50]

Les spectres Mössbauer (Fig. 51), obtenus après recuit sous H_2 à 1200 K de l'hydroxyde coprécipité $\text{Cr}(\text{OH})_3:\text{Sn}^{4+}$, sont très différents de ceux que nous venons de discuter.

Le spectre enregistré au-dessus du point de Néel, à 320 K, avec l'échantillon se trouvant, lors des mesures, toujours sous H_2 , est constitué d'une superposition de deux doublets quadripolaires. L'un est caractérisé par le déplacement isomérique $\delta_1 = +2,69$ mm/s et l'éclatement quadripolaire $\Delta_1 = 2,14$ mm/s, tandis que pour l'autre les valeurs $\delta_2 = +2,78$ mm/s et $\Delta_1 = 1,95$ mm/s sont observées [51].

Les paramètres indiqués montrent sans ambiguïté que ces deux doublets proviennent des ions Sn^{2+} dotés d'une paire d'électrons non engagés. Leur caractère stéréochimiquement actif, révélé par l'éclatement quadripolaire très important, implique la présence de ces ions dans les sites à faible nombre de coordination ($\text{NC} = 3$).

Cette conclusion donc exclut la présence des cations Sn^{2+} dans les sites octaédriques et, par conséquent, elle permet de rejeter leur localisation dans le cœur des cristallites de Cr_2O_3 . A une température de mesure légèrement inférieure à $T_N = 310$ K un élargissement magnétique apparaît dans le spectre, cet élargissement s'accroissant rapidement avec le refroidissement progressif de l'échantillon. Un telle évolution du spectre atteste la participation des ions Sn^{2+} aux interactions magnétiques de Cr_2O_3 et donc l'appartenance de ces ions à l'oxyde étudié. Enfin aux températures $T_{\text{mes}} \ll T_N$ le spectre révèle deux systèmes de raies d'éclatement hyperfin. Chacun de ces deux « sous-spectres » met en évidence l'existence des interactions hyperfines combinées de ^{119}Sn . Il s'agit d'un couplage simultané

Absorption, %

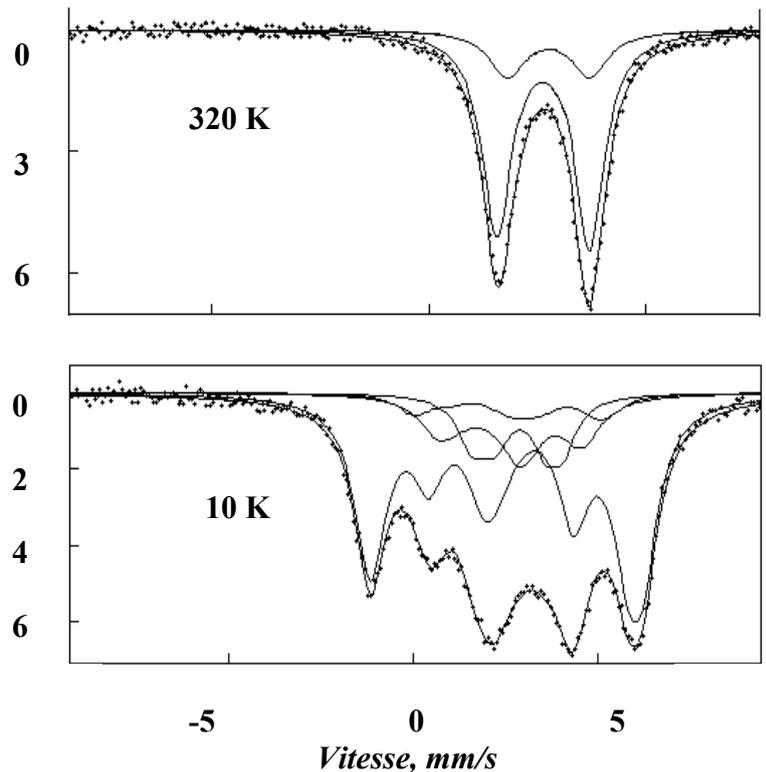


Fig. 51. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn , obtenus *in situ* à deux températures différentes, après recuit de $\text{CrSn}_x(\text{OH})_{3+4x}$ sous hydrogène à 1200 K [51].

magnétique et quadripolaire de force comparable. Ainsi ce spectre ne laisse plus de doutes quant à la présence des ions Sn^{2+} en tant que centres d'impureté au sein de l'oxyde de chrome antiferromagnétique. L'analyse du spectre à 10 K a permis de conclure que la majorité des ions Sn^{2+} est localisée dans la première couche cationique adjacente à la surface, dans des sites représentés à la fig. 52.

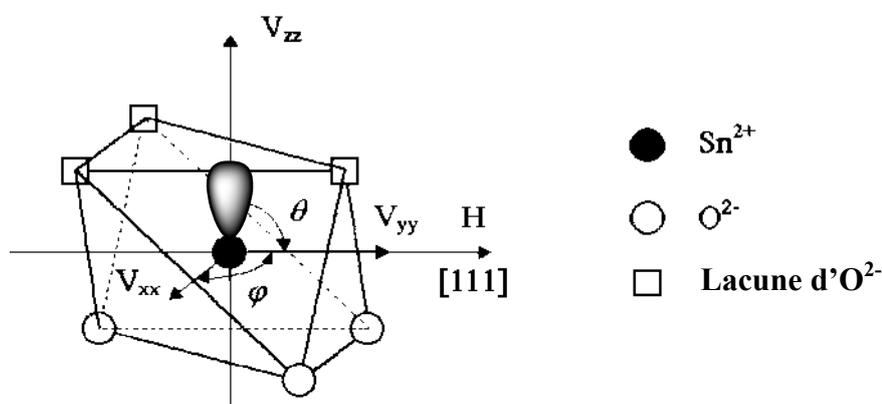


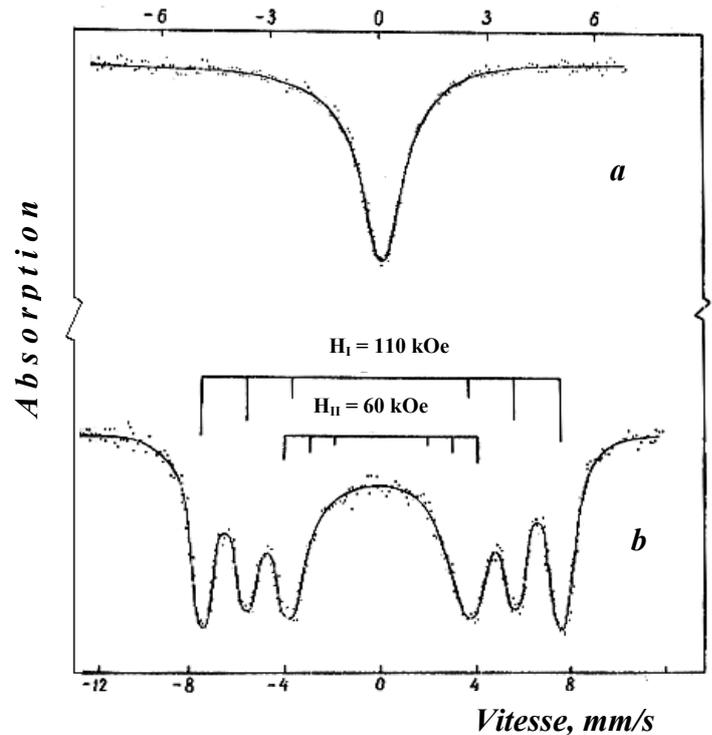
Fig. 52. Structure d'un centre d'impureté de Sn^{2+} au sein de la première couche cationique adjacente à la surface de Cr_2O_3 .

Les mesures Mössbauer ont permis de mettre en évidence une particularité très significative: la mise de l'échantillon au contact de l'air ambiant a provoqué le passage quasi instantané de l'étain à l'état tétravalent (Fig. 53).

La rapidité de déroulement de cette réaction d'oxydation démontre bien l'accessibilité particulièrement facile des ions d'étain aux molécules d'oxygène. L'ensemble de tous ces faits, établis grâce aux mesures Mössbauer, permet de conclure que dans l'échantillon concerné les ions Sn^{2+} ne peuvent être présents qu'à la surface des cristallites de Cr_2O_3 . C'est bien à la surface qu'ils continuent à être polarisés « en spin » par les cations voisins Cr^{3+} tout en possédant une coordinance plus basse que dans le cœur de cristallites et c'est notamment à la surface que la réaction d'oxydation ne nécessite pas de diffusion des molécules d'oxygène vers les couches profondes de grains.

Enfin, la localisation superficielle des ions d'étain a pu être confirmée de façon indépendante par spectrométrie photoélectronique par rayons X (souvent appelée « technique XPS »). L'application de cette technique, qui a rendu possible la détermination du rapport des teneurs $[\text{Sn}]/[\text{Cr}]$ dans les couches adjacentes d'une épaisseur de 2 à 3 nm, a montré que le rapport $[\text{Sn}]/[\text{Cr}] = 0,12$. Cette valeur est 40 fois supérieure à celle caractérisant la composition globale de l'échantillon (le rapport des quantités de chrome et d'étain utilisées dans la synthèse $R = 0,003$).

Fig. 53. Evolution des spectres (représentés à la Fig. 48) après mise de l'échantillon au contact de l'air ambiant. Enregistrement à 310 K (a) et 78 K (b).



Ce résultat met donc en évidence un enrichissement « anormal » de couches superficielles en étain ce qui tout à fait compatible avec la présence du dopant à l'interface.

L'origine du déplacement des ions d'étain du cœur vers la surface des cristallites est liée à l'aptitude des ions Sn^{2+} à occuper les sites de faible coordination. Ces derniers sont énergétiquement défavorables pour le cation Cr^{3+} , dont la configuration électronique t_{2g}^3 le pousse à préserver sa coordination octaédrique. Par conséquent les cations Cr^{3+} , voisins d'un ion d'étain superficiel, stabilisent celui-ci au degré d'oxydation +2, puisque ses voisins Cr^{3+} gardent leurs ions oxygènes qui auraient pu être perdus lors du passage des ions Sn^{2+} à l'état métallique. Ceci permet d'expliquer la stabilité remarquable des ions Sn^{2+} superficiels lors de recuit sous hydrogène qui préservent leur degré d'oxydation +2 même à 1200 K. Un effet analogue d'« enrichissement anormal » de la surface de Cr_2O_3 en cations d'impureté a été mis en évidence lors de recuit sous hydrogène des échantillons dopés avec $^{121}\text{Sb}^{5+}$ et $^{125}\text{Te}^{6+}$ [52]. L'accumulation des ions d'antimoine et de tellure à la surface des cristallites s'explique par la formation des cations « isoélectroniques » Sb^{3+} et Te^{4+} , possédant, comme ceux Sn^{2+} , une paire d'électrons non partagés stéréochimiquement actifs qui leur permet d'occuper les sites à faible coordination.

Les études ultérieures ont permis de mettre en évidence la localisation des ions Sn^{2+} à la surface des cristallites de V_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$ et de solutions solides $\text{Cr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$. Dans le dernier cas, il a été établi que le recuit sous hydrogène provoquait l'enrichissement de la surface de cristallites non seulement en étain mais, cette fois, également en ions Al^{3+} qui peuvent aisément s'accommoder, à la différence des ions Cr^{3+} , à des sites tétraédriques (avec $\text{NC} < 6$).

L'aptitude des atomes superficiels à réagir facilement, à l'ambiante, avec divers gaz a permis de suivre, par spectrométrie Mössbauer, le réarrangement ultérieur de l'environnement anionique des cations dopants introduits. Ainsi, ces expériences

ont-elles montré que l'interaction des cations superficiels Sn^{2+} avec les halogènes ne conduisait point à la stabilisation des cations formés Sn^{4+} dans des sites à environnement anionique mixte. Au lieu de se trouver dans un environnement oxyhalogéné les cations oxydés Sn^{4+} se sont avérés distribués sur des sites de deux types où ils sont entourés uniquement par les anions oxygènes ou bien uniquement par les anions halogènes. Les ions Sn^{4+} , liés aux anions oxygènes, restent « polarisés en spin », étant toujours présents au sein de la première couche cationique superficielle. En revanche, les ions Sn^{4+} , entourés par les anions halogènes, se voient arrachés du support oxygéné ($H = 0$ kOe à 100 K). Ainsi, grâce à ce réarrangement de l'environnement primaire des ions Sn^{4+} , la réaction chimique avec les molécules de X_2 , au lieu de conduire à l'insertion dans la surface de nouveaux défauts (anions X), au contraire lui permet de se débarrasser partiellement des atomes d'impuretés qui y étaient déjà présents. Par ailleurs, une étude de l'interaction des cations superficiels Sn^{2+} et Sn^{4+} avec les gaz acides (HCl ou HF) a permis de mettre en évidence la corrosion chimique de la surface sous action de ces gaz en atmosphère réductrice et la passivation de la corrosion après exposition préalable des échantillons à l'air. Parmi les composés supports mentionnés, permettant de localiser les éléments $5s5p$ à la surface de leurs cristallites, l'oxyde de chrome présente un intérêt particulier grâce à son activité catalytique dans de très nombreuses réactions chimiques. Dans ce cas les spectres Mössbauer de ^{119}Sn , ^{121}Sb et de ^{125}Te deviennent une source d'informations sur le mécanisme d'impact modificateur associé aux additives d'éléments concernés.

Le développement des travaux sur l'application des cations sondes Mössbauer à l'étude de la surface nécessite la recherche d'autres composés supports appropriés à cette fin.

Conférence 12

Application de la spectrométrie Mössbauer à l'étude des composés finement divisés

Les composés finement divisés (qui sont « amorphes » aux rayons X), d'une part, et ceux se trouvant à l'état cristallin, d'autre part, peuvent avoir la même composition chimique mais se distinguer néanmoins par leurs caractéristiques spectrales. Cela est dû aussi bien à la teneur relative différente en atomes superficiels, possédant un environnement local spécifique, qu'aux propriétés particulières d'un « nano-matériau » dans son ensemble.

Probabilité de transitions sans recul (valeur du facteur f).

En abordant l'application de l'effet Mössbauer à l'étude des systèmes finement divisés, comportant les particules dont le diamètre est de l'ordre de quelques nanomètres, il serait logique de se poser la question suivante : « Les transitions sans recul peuvent-elles en fait être observées dans de telles particules ? ». Effectivement, même si l'énergie de recul associée à l'émission d'un rayon gamma est consommée lors de l'excitation collective de l'ensemble des atomes d'une nanoparticule, la masse de cette dernière peut s'avérer insuffisante pour que l'effet de recul puisse être considéré comme négligeable par rapport à la largeur naturelle. Dans ce cas, pour ajuster l'énergie du rayon gamma à la résonance, il sera nécessaire de compenser la perte d'énergie due au recul de la nanoparticule toute entière. Cela nécessiterait des vitesses de Doppler incomparablement plus grandes que celles habituellement utilisées dans les expériences Mössbauer. Toutefois, l'effet de recul dans les nanoparticules individuelles n'a jamais pu être expérimentalement observé en raison de l'existence des liaisons chimiques entre les atomes se trouvant à la surface des particules voisines. Ces liaisons s'avèrent suffisantes pour qu'un nombre d'atomes beaucoup plus grand que celui renfermé dans une nanoparticule (dans un cristallite) isolée soit engagé dans la dissipation de l'énergie de recul. Cette conclusion est confirmée par les résultats d'une étude Mössbauer des particules d'or finement divisées qui étaient incorporées dans la gélatine [53]. Les spectres de ^{197}Au ont mis en évidence (i) l'absence des pics à des vitesses « anormalement grandes » et (ii) l'intensité accrue du pic d'absorption résonnante « normale » (c'est-à-dire l'augmentation du facteur f) dans les particules de diamètre égal à 6 nm par rapport à l'intensité du pic observé pour des particules de 20 nm de diamètre. Ainsi, même les plus petites particules n'ont pas nécessité une compensation d'énergie supplémentaire pour rendre possible l'absorption résonnante. A première vue, l'augmentation de la valeur du facteur f pour les petites particules paraît assez surprenante et justifie donc un commentaire particulier. Cet effet a été attribué au fait que la répartition des longueurs d'ondes des oscillations thermiques dans le cas d'une nanoparticule est exempte de longueurs d'ondes dépassant la taille de celle-ci. Par conséquent, la diminution de

la contribution des phonons à grandes longueurs d'ondes (ou de basses énergies), les plus facilement excitable lors des transitions non-résonnantes, fait accroître la température de Debye effective au fur et à mesure de la diminution de la taille des particules.

Toutefois, dans la grande majorité des cas, l'augmentation du degré de dispersion conduit à la diminution de l'intensité de l'absorption résonnante. Une telle évolution du facteur f traduit donc l'influence prépondérante de l'affaiblissement des liaisons chimiques au sein des couches superficielles par rapport aux liaisons dans le cœur des particules. La diminution de la valeur du facteur f a été observée dans les nanoparticules de tungstène, d'étain, d'oxydes hydratés de fer ainsi que d'oxydes d'étain (« acides stanniques ») et dans d'autres systèmes très finement divisés.

Le déplacement isomérique n'est pas affecté de façon significative par la la taille des particules.

L'éclatement quadripolaire, dans de très nombreux cas, augmente dans les systèmes finement divisés. A titre d'information on peut indiquer les résultats obtenus pour les nanoparticules de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ formées dans les pores de silicagel (Tableau 8) [54].

Tableau 8.

Variation des valeurs de l'éclatement quadripolaire dans les spectres de ^{57}Fe de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ avec la taille des particules

Diamètre moyen des particules (nm)	< 10	$13,5 \pm 1$	15 ± 1	18 ± 1
Eclatement quadripolaire (mm/s)	$0,68 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,03$

L'éclatement hyperfin magnétique. La particularité essentielle du spectre Mössbauer d'un composé finement divisé est l'absence d'éclatement hyperfin magnétique dans son spectre à une température de mesure nettement inférieure au point de mise en ordre magnétique du même composé à l'état cristallin. L'origine de la disparition de la structure hyperfine du spectre de ^{57}Fe est liée à *la relaxation superparamagnétique* rapide des moments magnétiques électroniques des cations Fe^{3+} (cf. Conférence 9). Une analyse quantitative des spectres Mössbauer a été pour la première fois effectuée par W. Kündig et al. [54]. Leur étude a porté sur divers échantillons comportant des particules finement divisées de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ déposées sur le silicagel. Ce support a d'abord été imprégné avec de la solution de nitrate de fer (III) et ensuite recuit afin de décomposer le nitrate, pénétré dans les pores de silicagel et ainsi obtenir les particules d'oxyde ferrique. Les parois des pores empêchaient d'agglomérer les particules voisines de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$, leur diamètre moyen dépendant la concentration de la solution de nitrate ferrique utilisée (l'augmentation de la concentration faisait accroître la taille des particules).

Comme cela a déjà été évoqué au cours de conférences précédentes, la structure cristalline de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ comporte un axe trigonal c . Au-dessous de $T_N = 961 \text{ K}$, la mise en ordre des moments magnétiques des ions Fe^{3+} donne naissance à une

structure magnétique comportant l'alternance des plans (111) ferromagnétiques antiparallèles. Au point de la transition de Morin T_M (pour l'hématite cristalline pure $T_M = 260$ K) les moments magnétiques des cations, qui étaient, au-dessus de T_M , sensiblement parallèles aux plans (111), changent leur direction de 90° pour devenir alignés selon l'axe c . Ainsi, à température ambiante, les moments de fer restent-ils encore parallèles aux plans (111). Le renversement de la direction du vecteur d'aimantation au sein de chaque plan ferromagnétique peut s'opérer de deux façons : soit dans le sens des aiguilles d'une montre, soit dans le sens inverse. Cela conduit donc, au coefficient $\alpha = 2$ dans l'équation 9.1 (*cf.* Conférence 9). Pour calculer le coefficient \mathbf{f} on doit disposer des valeurs numériques des caractéristiques suivantes de Fe_2O_3 : la constante d'anisotropie K , la masse moléculaire A et la densité ρ :

$$\mathbf{f} = KA/\rho N_A h = 7,7 \times 10^8 \text{ K (cm s g}^{-1}\text{)}, \quad (12.1)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro et h la constante de Planck.

Dans le cas général le résultat des mesures des propriétés magnétiques dépendra du rapport entre le temps de relaxation superparamagnétique des spins électroniques, τ_{SP} , et le temps caractéristique propre à la technique de mesure utilisée (temps d'observation) τ_{obs} . Pour $\tau_{\text{obs}} \ll \tau_{\text{SP}}$, les propriétés apparentes des particules seront celles associées au magnétisme stationnaire tandis que pour $\tau_{\text{obs}} \gg \tau_{\text{SP}}$ elles vont rappeler celles d'un matériau paramagnétique.

Un sextuplet d'éclatement hyperfin magnétique apparaîtra dans le spectre Mössbauer si tous les nombres quantiques magnétiques m_I et, par conséquent, les sous-niveaux d'énergie concernés sont bien définis pour le noyau résonnant (*cf.* le diagramme de la fig. 25, Conférence 6). Pour cela il est nécessaire que la fréquence de précession de Larmor ν_L , dans le champ magnétique H soit inférieure à $1/\tau_{\text{SP}}$ pour chacun des deux spins nucléaires impliqués dans la transition Mössbauer. Il en résulte que pour un échantillon, dont le spectre Mössbauer comporte un éclatement magnétique, le temps caractéristique de mesure est défini par la valeur de $1/\tau_L$.

On sait que la valeur de τ_L , inversement proportionnelle à la valeur du spin I , est directement proportionnelle à la valeur du moment magnétique μ_I et à celle de H :

$$\nu_L = \frac{\mu_I}{2\pi I \hbar} H \quad (12.2)$$

La transition Mössbauer affectant deux isomères nucléaires, chacun d'eux est caractérisé par sa propre valeur de ν_L . Dans cette approche il suffit de considérer la valeur la plus petite de ν_L (c'est-à-dire, utiliser pour l'analyse d'un spectre la valeur de ν_L associée à l'état $I = 3/2$ qui est caractérisée par la valeur plus petite de ν_L et par la valeur plus grande de I). En substituant, dans l'équation (12.2), le champ hyperfin par sa valeur typique pour les ions Fe^{3+} à des températures proches de la saturation de l'aimantation, $H = 500$ kOe, on obtient $\nu_L(I_{3/2}) = 4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Le sextuplet d'éclatement hyperfin magnétique sera donc observé dans le spectre à condition que $\tau_{\text{SP}} \gg 2,5 \times 10^{-8} \text{ s}$. En revanche, si $\tau_{\text{SP}} \ll 2,5 \times 10^{-8} \text{ s}$ le noyau

Mössbauer ne « ressentira » qu'un champ moyen $\langle H \rangle = 0$, traduisant l'existence de deux directions opposées du spin électronique des ions Fe^{3+} , ce qui provoquera la disparition du sextuplet d'éclatement hyperfin. Cela permet d'introduire la notion de volume critique V_{crit} pour lequel $\tau_{\text{SP}} = \tau_{\text{L}}$. D'après (9.1) et (12.2) pour V_{crit} une relation d'égalité suivante est valable :

$$\ln(4 \times 10^{-4} K) = 2KV_{\text{crit}}/k_{\text{B}}T. \quad (12.3)$$

La fig. 54 illustre l'évolution des spectres de ^{57}Fe , à température ambiante, des particules de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ caractérisées par des valeurs différentes du diamètre radiocristallographique: $d < 10$ nm, $d = 13,5$; 15; 18 et $d > 50$ nm. On peut remarquer que dans le spectre de l'échantillon à $d < 10$ nm on n'observe qu'un doublet, celui-ci étant dû à l'interaction quadripolaire. Cela signifie que le temps de relaxation superparamagnétique est inférieur à τ_{L} au sein de pratiquement toutes

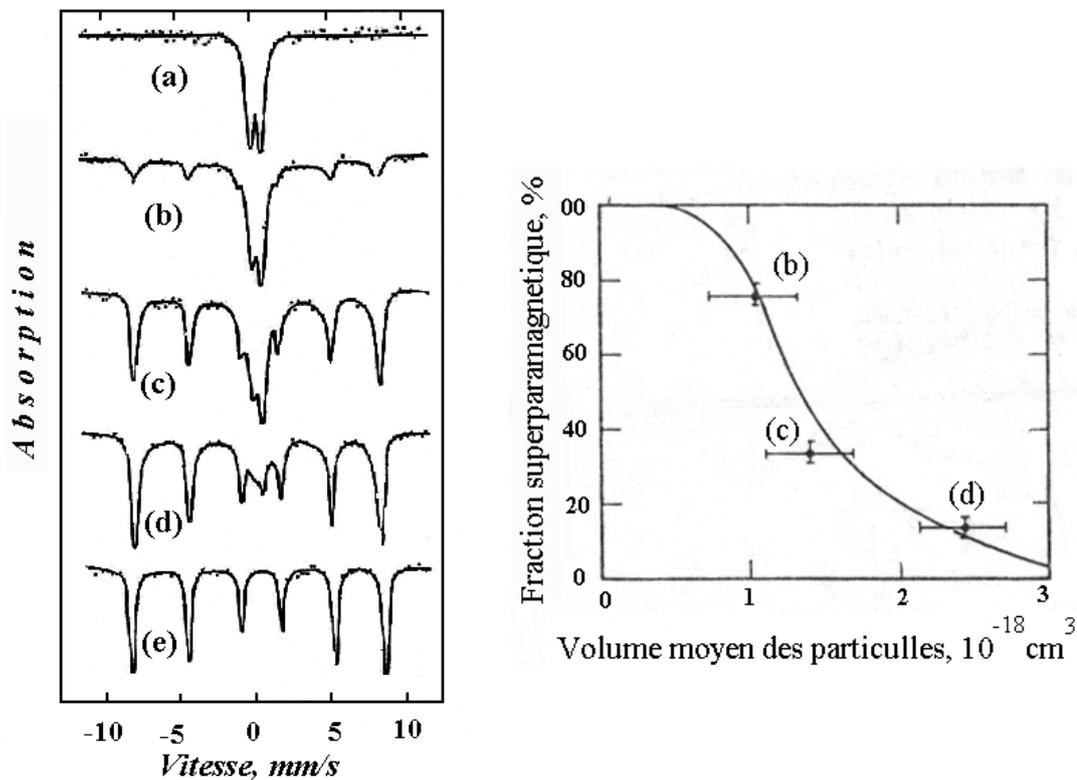


Fig. 54. Spectres Mössbauer et pourcentage de cations Fe^{3+} , à 295 K, se trouvant dans les particules de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ superparamagnétiques et antiferromagnétiques au sein des échantillons caractérisés par des valeurs différentes de diamètre radiocristallographique (c'est-à-dire calculée par la formule de Scherrer) : $d < 10$ nm (a), $d = 13,5$ nm (b), 15 nm (c), 18 nm (d) et $d > 50$ nm (e) [54].

les particules de cet échantillon. Au fur et à mesure de l'augmentation de d le spectre commence à révéler l'apparition d'un sextuplet magnétique dont la contribution s'accroît au dépend du doublet non magnétique. Si l'on admet que les ions Fe^{3+} dans tous les échantillons sont caractérisés par une même probabilité de

transition sans recul ($f_a = \text{const.}$), la valeur du rapport des aires du sextuplet et du doublet sera déterminée par celle du rapport des nombres d'atomes de fer dans les particules magnétiquement ordonnées et superparamagnétiques.

Sur cette même figure, du côté droit, est présentée la variation des contributions relatives du doublet et du sextuplet en fonction du volume des particules calculé à partir de la formule $V = \frac{\pi d^3}{6}$. Cette figure permet donc de conclure que les contributions spectrales du doublet et sextuplet sont égales lorsque $V = 1,3 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$. Cette valeur conduit à celle de $K = 4,7 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$.

Par ailleurs, nous pouvons également suivre l'évolution des spectres d'un même échantillon ($d = 13,5 \text{ nm}$) en fonction de la température. Comme on pouvait s'y attendre, la diminution de la température (augmentation de τ_{SP}) fait accroître la contribution relative de la composante sextuplet. Pour cet échantillon les aires du sextuplet et du doublet deviennent égales à $T = 206 \text{ K}$ (Fig. 55). La substitution de

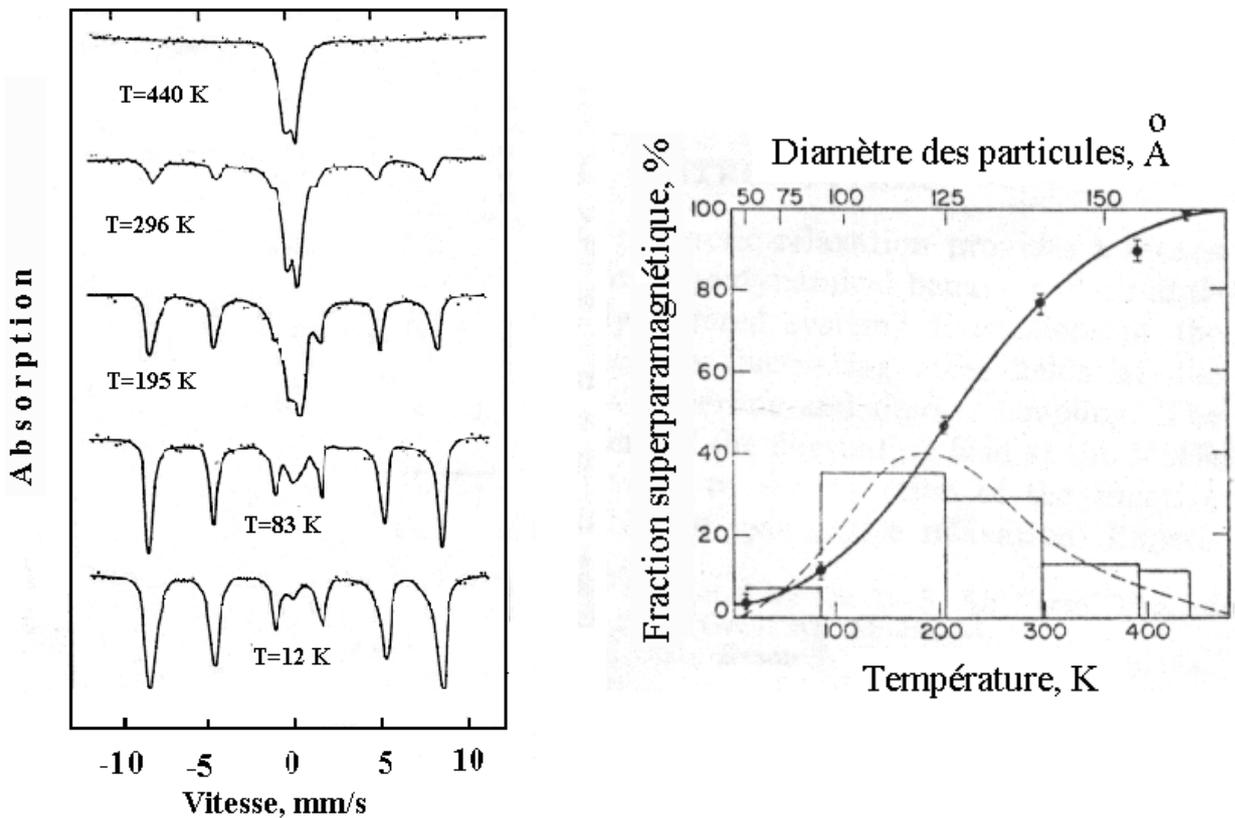


Fig. 55. Variation thermique des spectres du ^{57}Fe d'un échantillon de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ à $d = 13,5 \text{ nm}$ et distribution des valeurs des diamètres des particules (« composition granulométrique » de l'échantillon) [54].

cette valeur dans (12.3) conduit à $K = 4,1 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$, valeur permettant à son tour de déterminer la distribution des diamètres des particules.

Ainsi l'exemple considéré montre-il que l'étude par spectrométrie Mössbauer des composés magnétiques finement divisés permet de préciser les contributions individuelles dont la somme est perçue comme le diamètre radiocristallographique moyen. Par ailleurs, un avantage important de la caractérisation Mössbauer réside

dans la possibilité de mettre en évidence la présence dans le produit étudié des domaines « amorphes » qui restent « invisibles » aux rayons X. La variation de la forme du spectre de ^{57}Fe en fonction de la taille des particules, discutée au cours de cette conférence, permet d'appliquer la spectrométrie Mössbauer à l'étude du processus de cristallisation de divers composés de fer. *A priori*, la spectrométrie Mössbauer des sondes résonnantes peut également être utilisée pour la caractérisation de la composition granulométrique. Toutefois, dans ce cas, il est nécessaire de s'assurer que le dopant résonnant utilisé n'affecte pas notablement, en tant qu'atome d'impureté, la cristallogénèse de la substance étudiée par le biais de ces dopants sondes. A cet effet il serait judicieux de comparer les compositions granulométriques fournies par deux sondes résonnantes possédant des caractéristiques cristallogénétiques différentes (tels que les ions $^{57}\text{Fe}^{3+}$ et $^{119}\text{Sn}^{4+}$). Si deux distributions concernées s'avèrent similaires cela permettra d'en conclure que les informations fournies par ces sondes peuvent être considérées comme représentatives des propriétés du produit non dopé.

Excitations thermiques au sein des microparticules magnétiquement ordonnées

Dans les travaux portant sur l'étude de la relaxation superparamagnétique par spectrométrie Mössbauer de ^{57}Fe la taille des particules varie généralement entre 2 et 20 nm. Les résultats concernant Fe_2O_3 α microcristallin, considérés dans le paragraphe précédent, montrent qu'au-dessous d'une certaine température T_b (appelée « température de blocage ») une structure d'éclatement hyperfin apparaît dans le spectre. Au-dessus de T_b le sextuplet d'éclatement hyperfin se transforme en deux raies ou en une seule raie (en fonction de la symétrie du site occupé par le ^{57}Fe , associée ou pas à la présence des interactions quadripolaires). Par ailleurs, aux températures proches de T_b , on aurait pu *a priori* s'attendre à un élargissement des raies du sextuplet dû aux valeurs intermédiaires du temps de relaxation. Cependant, dans de nombreux systèmes finement dispersés, un autre effet a été expérimentalement observé: les valeurs de H au noyau du ^{57}Fe à $T < T_b$ se sont avérées notablement inférieures à celles relatives aux échantillons cristallisés. Afin d'expliquer la réduction de la valeur de H , il a été suggéré que cet effet aurait pu traduire l'abaissement de la température de mise en ordre magnétique (c'est-à-dire, du point de Néel, T_N , ou de Curie, T_C) avec la diminution de la taille des particules. Toutefois, une telle explication paraissait assez douteuse, au moins pour les substances à valeur élevée de $T_{N(\text{ou } C)}$. En effet la persistance de la différence dans les valeurs de H à basse température aurait impliqué un abaissement invraisemblablement fort de la température de mise en ordre magnétique. Une interprétation adéquate de la réduction de la valeur de H a été proposée dans [55]. Les auteurs ont attiré l'attention sur la possibilité de l'existence, aux températures inférieures à T_b , d'oscillations de l'aimantation par rapport à la direction associée à tel ou tel autre minimum d'énergie concret. En effet, l'énergie d'anisotropie peut être définie comme

$$E(\theta) = -KV \cos^2 \theta, \quad (12.4)$$

où θ est l'angle entre le vecteur d'aimantation de la particule et l'axe de facile aimantation.

Il était montré ci-dessus que lorsque la barrière d'énergie KV est inférieure ou comparable en grandeur à l'énergie thermique $k_B T$, l'aimantation peut basculer d'un minimum d'énergie, associé à $\theta = 0$, à l'autre minimum associé à $\theta = \pi$. Il s'agissait donc de la relaxation superparamagnétique observée aux températures $T > T_b$. En revanche, pour $T < T_b$ le vecteur d'aimantation était admis fixé soit à $\theta = 0$, soit à $\theta = \pi$. Cependant à basse température (lorsque $k_B T \ll KV$) il existe en fait une certaine probabilité que le vecteur d'aimantation d'une particule formera avec l'axe facile ($\theta = 0$) un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$:

$$P(\theta) = \exp[-E(\theta)/kT] \sin \theta d\theta / \int_0^{\pi/2} \exp[-E(\theta)/kT] \sin \theta d\theta. \quad (12.5)$$

Par conséquent, la valeur moyenne de l'aimantation sera :

$$\langle M(T) \rangle = M_0(T) \langle \cos \theta \rangle_T, \quad (12.6)$$

où M_0 est l'aimantation d'une grande particule à la température T et $\langle \cos \theta \rangle_T$ la valeur moyenne de $\cos \theta$ à la température donnée.

En désignant par β le rapport $k_B T/KV$ on peut écrire

$$h(\beta) = \langle \cos \theta \rangle_T = \frac{\int_0^{\pi/2} \exp[(1/\beta) \cos^2 \theta] \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \exp[(1/\beta) \cos^2 \theta] \sin \theta d\theta}. \quad (12.7)$$

Lorsque $\beta \ll 1$, l'amplitude des fluctuations est petite ce qui permet d'arriver à l'approximation suivante :

$$h(\beta) = \langle \cos(\theta - \theta_0) \rangle_T \cong 1 - k_B T/2KV. \quad (12.8)$$

Les fréquences de telles fluctuations sont généralement très supérieures à celles des précessions de Larmor des spins du noyau Mössbauer ($\tau_L \sim 10^8$ s). Par conséquent, la valeur de H s'avère proportionnelle à la valeur moyenne de l'aimantation $\langle M(T) \rangle$. Les excitations magnétiques collectives conduisent donc à une certaine réduction de la valeur du champ hyperfin magnétique qui peut être « approximé » dans la majorité des cas par l'équation [55] :

$$H(V, T) = H(V_\infty, T)(1 - kT/2K_e V), \quad (12.9)$$

où K_e est la constante d'anisotropie effective (moyenne) et V_∞ le volume de la particule infiniment grande.

D'après le modèle « des excitations thermiques collectives », juste au-dessous de T_b , les spectres des substances à composition granulométrique hétérogène seront influencés par la distribution de la taille des particules et non pas par les valeurs intermédiaires du temps de relaxation superparamagnétique. La validité de ce modèle a été prouvée lors de l'étude des échantillons finement dispersés de magnétite caractérisés par diverses valeurs moyennes du diamètre d des particules.

L'analyse des spectres Mössbauer a confirmé l'existence d'une relation linéaire entre les valeurs moyennes de H et les valeurs de la température (Fig. 56). La pente

des droites observées a permis de calculer la valeur de la constante d'anisotropie magnétique.

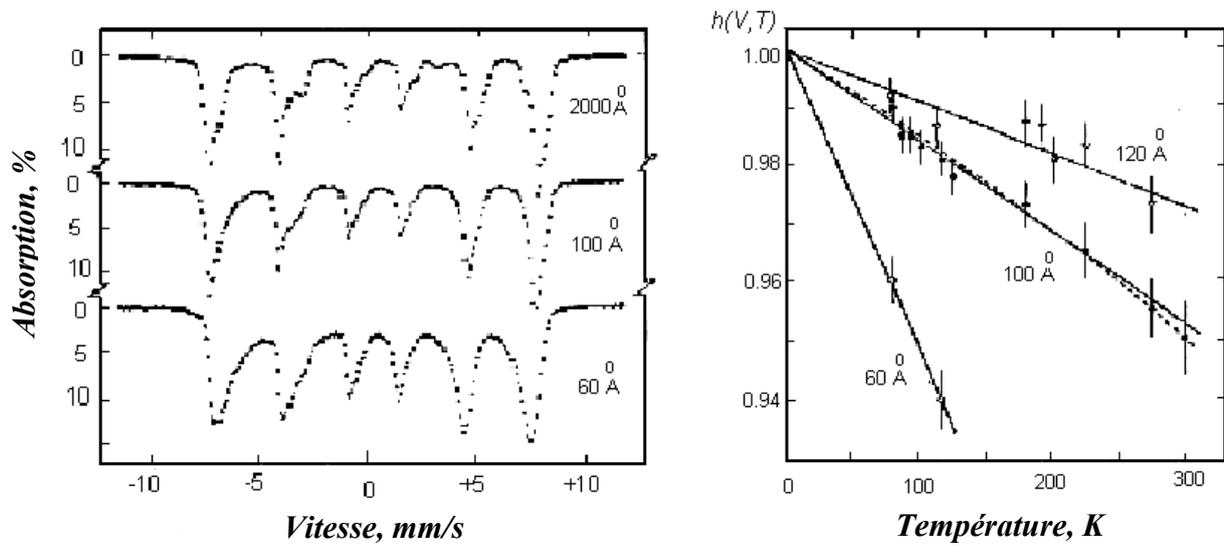


Fig. 56. Spectres Mössbauer à 80 K (à gauche) et variation du paramètre $h(V,T) = H(V,T)/H(V_\infty,T)$ en fonction de la température pour les particules de Fe_3O_4 à diamètres d différents (à droite) [55].

Les résultats présentés sur la fig. 56 montrent que la diminution de la taille des particules fait considérablement accroître la valeur de K_e (déterminée à partir de la pente). Par conséquent la prise en compte des excitations magnétiques collectives permet d'accéder à des informations complémentaires sur la composition granulométrique. Ces informations pourraient par exemple être utilisées pour suivre les processus de vieillissement des catalyseurs.

Conférence 13

Application de la spectrométrie Mössbauer à l'étude de la cristallographie des composés magnétiquement ordonnés

Il s'agit d'un sujet à l'origine de la grande majorité des études Mössbauer effectuées jusqu'à ce dernier temps dans le domaine de la chimie des solides. Certains de ces travaux ont déjà été discutés lors des conférences précédentes (*cf.* par exemple, les résultats portant sur l'étude Mössbauer de la magnétite). La présente conférence vise à développer les approches méthodiques essentiellement utilisées pour accéder, à partir de l'analyse des données ne concernant qu'un seul des constituants du produit étudié, aux informations concernant le produit dans son ensemble. L'attention sera en premier lieu prêtée aux divers composés oxygénés complexes de fer.

Oxydes à structure de type spinelle

Les matériaux magnétiques concernés sont largement utilisés pour diverses applications techniques (dispositifs hautes fréquences, noyaux des unités de mémoire, pigments magnétiques pour le stockage de l'information). Le spinelle le plus simple est défini par une formule AB_2O_4 où A et B représentent un cation divalent et un cation trivalent, respectivement. La structure cristalline de type spinelle est formée par arrangement cubique compact d'anions d'oxygène avec les sites tétraédriques et octaédriques partiellement remplis par les cations. La maille comporte 32 anions, 8 cations dans les sites tétraédriques et 16 cations dans les sites octaédriques (Fig. 57). La structure spinelle permet de faire varier dans de larges limites la composition de ces deux sous-réseaux cationiques. C'est notamment cette particularité des spinelles qui avait en son temps permis de vérifier, les nouveaux concepts de la physique et de chimie du solide (théorie du ferromagnétisme de Néel, énergie de stabilisation par le champ des ligands, existence de l'effet Jahn-Teller coopératif).

En dehors de cations di et trivalents la structure spinelle peut comporter les cations monovalents (Li^+ , Cu^+), tétravalents (Ge^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mn^{4+}), pentavalents (V^{5+} , Sb^{5+} , Nb^{5+}) et hexavalents (W^{6+} , Te^{6+}). Dans certaines structures de type spinelle les sites, généralement occupés, peuvent s'avérer vacants. Les spinelles dans leur majorité sont susceptibles de former les solutions solides. Ceci donne naissance à une très grande diversité des répartitions possibles des cations sur les sites cristallographiques disponibles.

Les propriétés magnétiques et électriques des spinelles dépendent du mode de répartition des cations dans les sites tétraédriques () et octaédriques [].

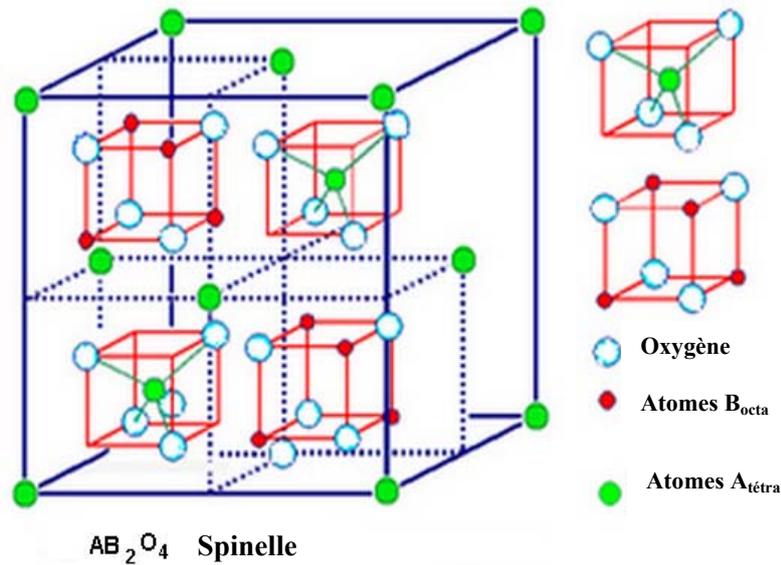


Fig. 57. Structure cristalline de type spinelle.

Dans le cas des spinelles binaires deux situations limites sont possibles :

- Au sein du réseau tétraédrique aussi bien que dans le réseau octaédrique les cations d'un seul type sont présents. Un tel spinelle $(A^{2+})[B^{3+}_2]O_4$ est appelé *normal*;
- Le réseau octaédrique comporte les cations de type différent en quantité égale. Un tel spinelle $(B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$ est appelé *inverse*.

Toutefois, la distribution cationique observée peut être très souvent considérée comme partiellement inverse (c'est-à-dire elle est intermédiaire entre les deux cas limites mentionnés).

L'une des origines de l'existence des spinelles normaux et inverses est liée à la tendance des cations à occuper les sites dont le nombre de coordination est le plus favorable au point de vue de la stabilisation par le champ cristallin. Pour la majorité des spinelles à base de fer (*ferrites*) le champ cristallin constitue le facteur décisif qui détermine l'apparition de telle ou telle autre répartition cationique (en dépit du fait que la différence en énergie de stabilisation pour les sites octaédriques et tétraédriques est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à l'énergie totale d'un cristal). Cela traduit le faible impact du mode de distribution cationique aussi bien sur l'énergie d'interaction coulombienne (énergie de Madelung) que sur l'énergie de répulsion de Born (associée au recouvrement partiel des couches électroniques des atomes voisins). Pour les systèmes complexes le pronostic théorique d'une distribution cationique particulière peut s'avérer une tâche difficile. Le problème est partiellement dû au fait que les éléments de transition sont susceptibles de changer aisément leur degré d'oxydation. Par ailleurs, dans les spinelles le mode de distribution cationique dépend beaucoup de la température et des conditions concrètes de synthèse des échantillons. Or les coefficients atomiques de diffusion des rayons X ne diffèrent généralement pas de façon suffisante pour permettre une détermination fiable de la distribution de cations dans les sous-réseaux. Dans la grande majorité des cas, l'application des techniques de caractérisation indirectes fondées sur la mesure des propriétés

magnétiques ou électriques ne permet pas d'établir le mode de distribution cationique. Toutefois, si l'on arrive à le déterminer, l'état de valence des cations peut être mis en évidence à l'aide de techniques de caractérisation indirectes. Dans le cas des ferrites la spectrométrie Mössbauer de ^{57}Fe constitue une technique de caractérisation aussi bien de l'état de valence des cations que de leur mode de distribution dans les sous-réseaux. Les spectres de ^{57}Fe montrés sur la fig. 58 illustrent la fiabilité de reconnaissance du fer divalent et du fer trivalent dans le cas de deux composés à structure spinelle pris à titre d'exemples.

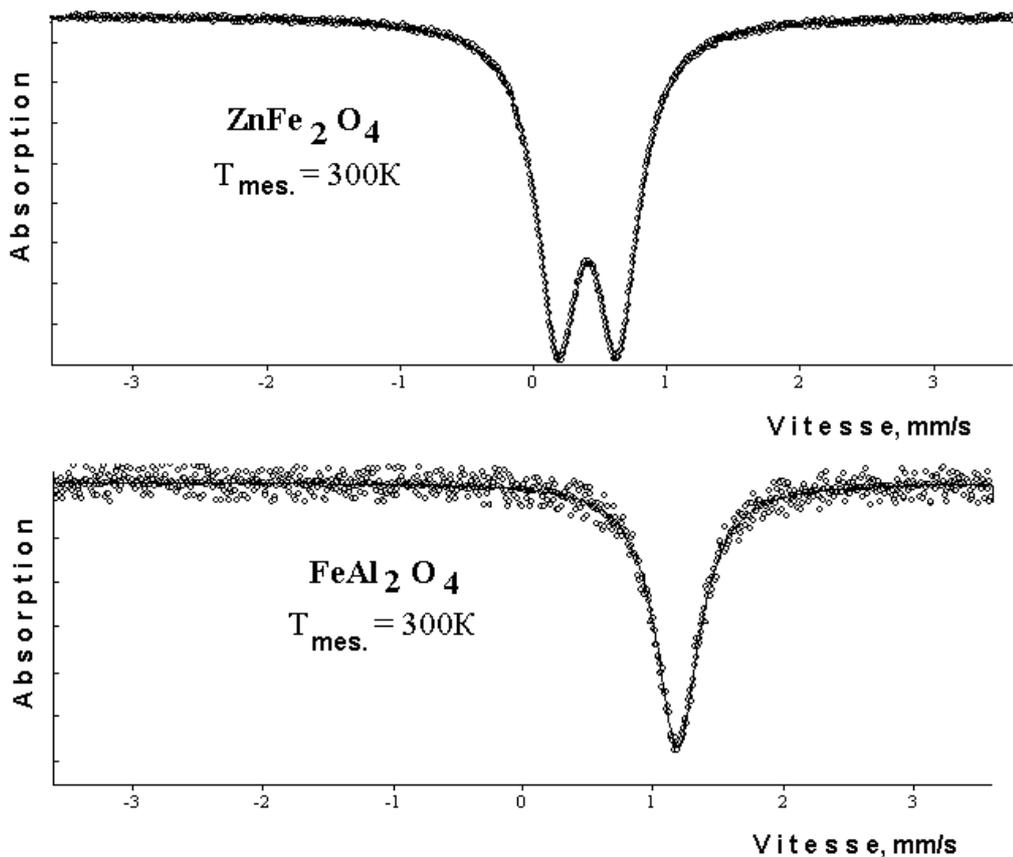


Fig. 58. Spectres Mössbauer de deux phases spinelles à $T > T_C$. Au sein de ZnFe_2O_4 les ions Fe^{3+} occupent les sites octaédriques tandis que dans FeAl_2O_4 les ions Fe^{2+} se trouvent dans les sites tétraédriques.

Les paramètres spectraux (H, δ et Δ) des cations Fe^{3+} dans les sites A et B se distinguent suffisamment pour mettre en évidence le mode de localisation de ces cations dans le composé étudié. A partir de la distribution des cations Fe^{3+} établie il devient possible, en admettant pour le spinelle la formule AB_2O_4 , de préciser la distribution dans les sous-réseaux d'un autre cation constituant « non résonnant ». L'avantage des spinelles ferrimagnétiques réside dans le fait que les mesures Mössbauer effectués avec un échantillon placé dans le champ magnétique permettent d'améliorer la résolution spectrale des composantes individuelles (cf. Conférence 8).

Si un nouveau cation est introduit dans la structure de type spinelle, sa présence dans un des sous-réseaux diminuera la contribution spectrale des cations de fer concernés. Il va de soi que le même effet sera observé dans tout autre composé comportant plusieurs sous-réseaux cationiques. En tant qu'exemple, on peut évoquer une structure brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ (Fig. 59), composé qui peut être considéré comme une perovskite déficitaire en oxygène (*cf.* Fig. 44).

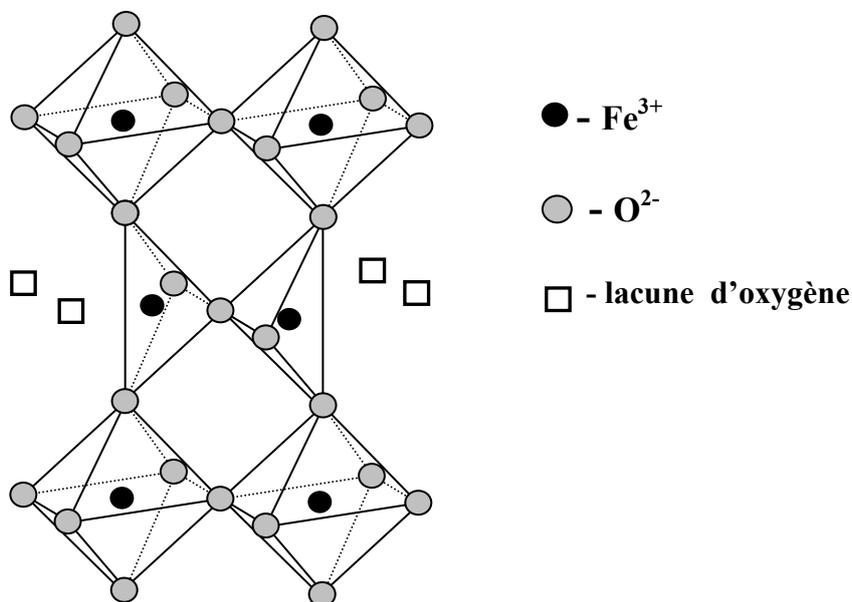


Fig. 59. Un fragment de la structure de $\text{SrFeO}_{2,5}$ (structure de type brownmillerite).

Les changements observés sont illustrés sur la fig. 60 [56]. L'identification du site occupé par un substituant permet de caractériser ensuite son impact sur les paramètres d'interactions hyperfines des cations de fer, ses voisins. Lors de telles études il est devenu particulièrement important d'atteindre la résolution spectrale maximale des sextuplets de ^{57}Fe associés aux sous-réseaux A et B.

Application de la spectrométrie Mössbauer à l'étude des atomes de fer aux degrés d'oxydation supérieurs

Les atomes de fer ($3d^6 4s^2$) peuvent être présents aux plusieurs degrés d'oxydation dont les plus courants en chimie minérale sont +2, +3, +4, +5 et +6. La spectrométrie Mössbauer de ^{57}Fe permet de suivre l'impact du peuplement des orbitales $3d$ sur la valeur du déplacement isomérique et du champ hyperfin magnétique. Elle permet en outre d'étudier la corrélation entre ces deux paramètres. Une étude théorique avait montré [57] que la diminution du nombre d'électrons $3d$ dans la couche électronique de l'atome du fer (et, par conséquent, l'affaiblissement du blindage des électrons s par les électrons $3d$) devait faire accroître la valeur de la densité électronique au site de noyau $|\Psi(0)|^2$ et faire décroître la valeur du déplacement isomérique (étant donné le signe négatif du rapport de $\Delta R/\langle R \rangle$ pour le ^{57}Fe).

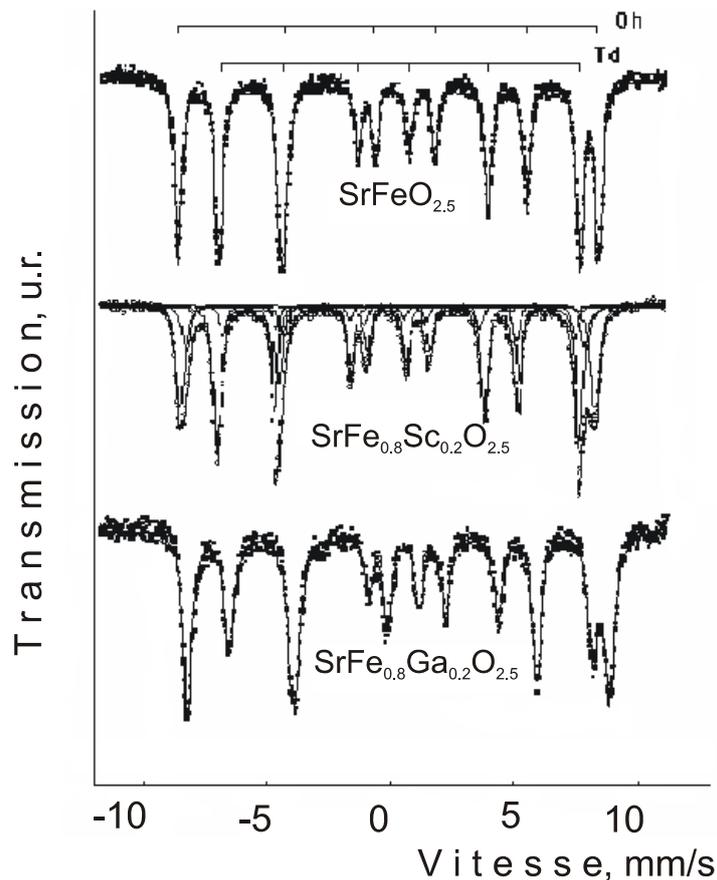


Fig. 60. Variation des spectres de ^{57}Fe d'un brownmillerite antiferromagnétique $\text{SrFeO}_{2.5}$ ($T_N = 517\text{ K}$) due à l'introduction des cations Sc^{3+} et Ga^{3+} . $T_{\text{mes}} = 78\text{ K}$ [56]. L'attribution des sextuplets aux sites octaédrique et tétraédrique est indiquée dans le haut de la figure.

Cette conclusion a pu être expérimentalement confirmée par les mesures Mössbauer. Les résultats des calculs Hartree-Fock pour les atomes de fer se trouvant au degré d'oxydation +6 au sein d'un anion FeO_4^{2-} ont également suggéré [57] que le peuplement des orbitales $3d$ dans ce cas devait dépasser la valeur nominale pour la configuration $3d^2$ tandis que le nombre effectif d'électrons non appariés devait au contraire être inférieur à 2. La validité de ces prévisions théoriques a été confirmée par l'analyse des valeurs du déplacement isomérique et du champ hyperfin magnétique [58]. La valeur de $H = 147\text{ kOe}$ expérimentalement déterminé pour K_2FeO_4 à $0,15\text{ K}$ (!!!) (Fig. 61) s'est avérée sensiblement inférieure à la valeur de 220 kOe correspondant à la présence de deux électrons non appariés, anticipée pour la configuration électronique $3d^2$. Cette différence traduit le transfert de la densité électronique des anions d'oxygène vers les orbitales $3d$ nominale ment vides. Ce même effet est à l'origine de la valeur élevée du déplacement isomérique ($\delta = -0,7\text{ mm/s}$) par rapport à celle anticipée pour un composé « purement ionique » du fer hexavalent. Quant aux travaux portant sur d'autres « degrés d'oxydation supérieurs » du fer, ils ont été

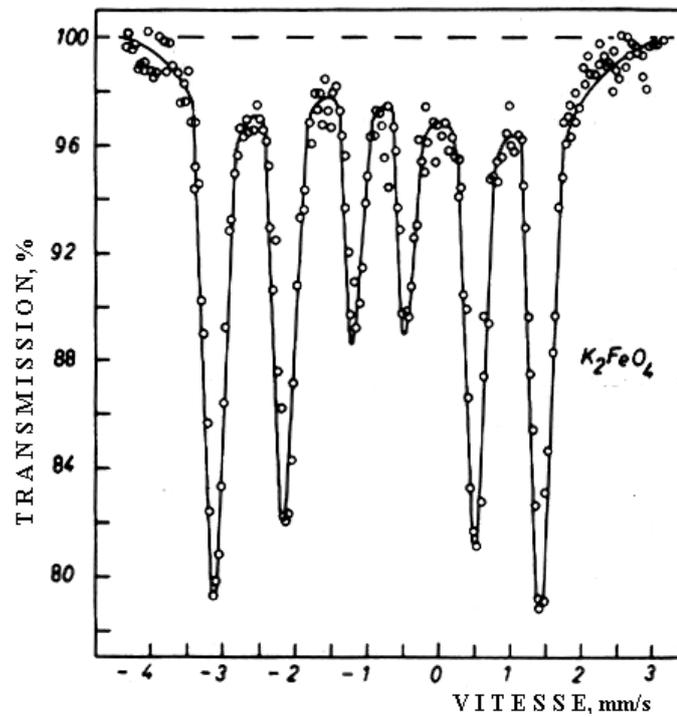


Fig. 61. Spectre Mössbauer de K_2FeO_4 à 0,15 K [58].

essentiellement consacrés aux oxydes comportant les « entités » Fe(IV). Considérons tout d'abord les résultats portant sur $SrFeO_3$ obtenus par P.K. Gallagher et al. [58]. Ainsi que pour le ferrate K_2FeO_4 comportant le fer hexavalent, la valeur du déplacement isomérique dans les spectres de $SrFeO_3$ (Fig. 62) s'est avérée supérieure à celle anticipée pour la configuration électronique $3d^4$.

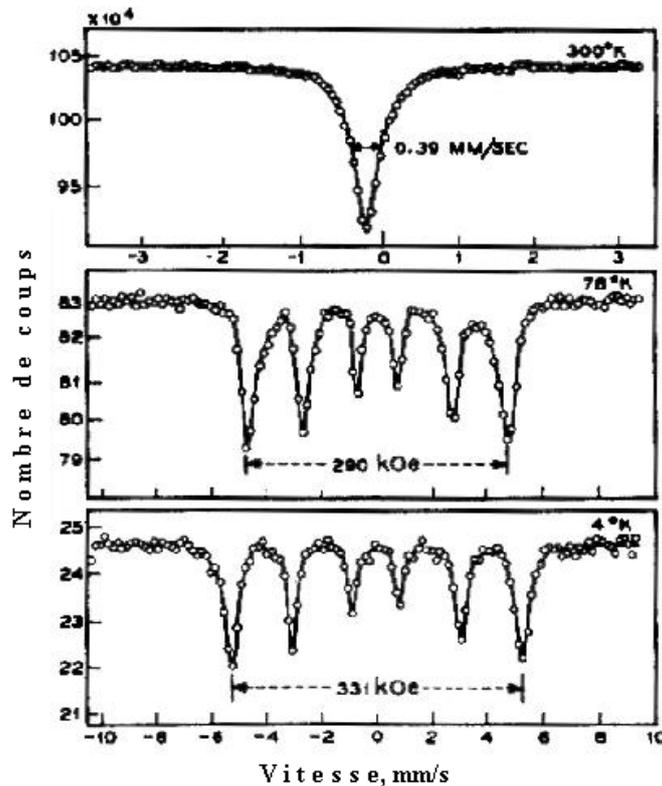


Fig. 62. Spectres Mössbauer de $SrFeO_3$ à diverses températures [59].

A priori la diminution parallèle du rayon ionique devrait entraîner un renforcement du caractère covalent de la liaison Fe-O. Toutefois cela peut conduire aussi bien à l'augmentation qu'à la diminution du déplacement isomérique car tout dépend du type des orbitales impliquées ($3d$ ou $4s$). Même si la valeur du déplacement isomérique pour SrFeO_3 (Fe^{4+} , configuration $3d^4$, $\delta = 0,054$ mm/s), est inférieure à celle pour $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ (Fe^{3+} , configuration $3d^5$, $\delta = 0,38$ mm/s), la variation de δ observée en passant de SrFeO_3 à $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ est nettement plus faible que celle associée au passage de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ à FeO (Fe^{2+} , configuration $3d^6$, $\delta = 1,06$ mm/s). Cela signifie que les « effets de covalence » affectent d'avantage des orbitales $3d$ en augmentant leur peuplement. Un autre résultat intéressant obtenu lors de l'étude de SrFeO_3 est l'absence d'interactions quadripolaires aussi bien dans le domaine paramagnétique (un singulet à $T > T_N$) que dans le domaine antiferromagnétique (un sextuplet caractérisé à 4,2 K par un décalage quadripolaire nul de ses composantes). Ce résultat implique donc une structure perovskite parfaite de ce ferrate, conclusion déjà faite à partir des résultats d'études radiocristallographiques. Or pour la configuration $3d^4$ ($t_{2g}^3 e_g^1$), comportant un électron e_g localisé, l'octaèdre $[\text{FeO}_6]$ devrait être distordu par l'effet Jahn-Teller. Par conséquent l'absence d'interaction quadripolaire a permis de supposer que l'électron e_g du Fe(IV) se trouvait à l'état délocalisé, en accord avec la conductivité électrique du type métallique du ferrate de strontium. Cette conclusion a été confirmée de façon originale par l'analyse des spectres des cations dopants $^{119}\text{Sn}^{4+}$ [60]. A 4,2 K le spectre de ^{119}Sn était constitué d'une superposition de plusieurs sextuplets traduisant la présence simultanée des cations Fe^{3+} et Fe^{5+} dans l'environnement cationique le plus proche des ions dopants Sn^{4+} . L'apparition de ces cations de fer a pu être expliquée par un transfert électronique rapide, bloqué à proximité du défaut ponctuel Sn^{4+} . Autrement dit, les spectres de ^{119}Sn ont mis en évidence la « dismutation » locale des cations du fer(IV) selon le schéma: $2 \text{Fe(IV)} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{Fe(V)}$. Un processus analogue, quoique non localisé, affectant le ferrate dans son ensemble a été mis en évidence lors de l'étude des spectres du ^{57}Fe au sein de CaFeO_3 [61]. Dans ce cas le singulet, observé à 300 K, donc au-dessus de $T_N = 115$ K, a éclaté à basse température en deux composantes sextuplets (Fig. 63). Ces sextuplets caractérisés, comme on pouvait s'y attendre d'après le schéma de dismutation, par des contributions sensiblement égales, se distinguaient beaucoup quant aux valeurs de δ et H (à 4,2 K: $\delta_{\text{I}} = 0,34$ mm/s, $H_{\text{I}} = 416$ kOe; $\delta_{\text{II}} = 0,00$ mm/s, $H_{\text{II}} = 279$ kOe). Il est significatif, que les valeurs moyennes $\langle \delta_{\text{I}} \rangle = 0,17$ mm/s et $\langle H \rangle = 348$ kOe étaient bien en accord avec celles obtenues pour le Fe(IV) dans SrFeO_3 ($\delta = 0,146$ mm/s, $H = 331$ kOe).

A l'heure actuelle on connaît un très grand nombre de travaux consacrés à l'étude des oxydes comportant simultanément des quantités inégales de Fe(IV) et Fe(III) . Les différences marquées entre les valeurs des paramètres spectraux du $^{57}\text{Fe(IV)}$ et du $^{57}\text{Fe(III)}$ ont permis de déterminer les teneurs relatives de ces deux formes de fer et ainsi d'élucider les résultats antérieurs obtenus par d'autres techniques (telles que les mesures magnétiques). Sur la fig. 64 [62] est présenté, en

tant qu'exemple des spectres de composés comportant à la fois Fe(IV) et Fe(III), le spectre de $\text{SrFeO}_{2,75}$.

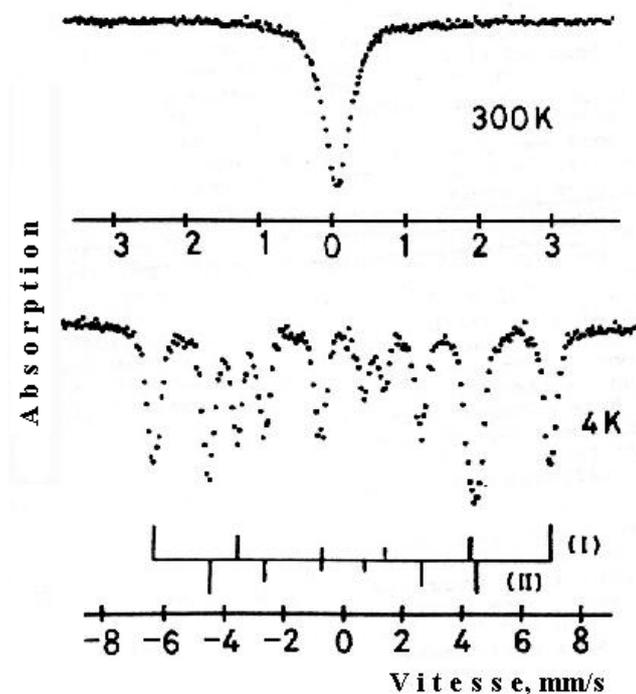


Fig. 63. Spectres de CaFeO_3 à 300 et 4,2 K [61].

Le fer au degré d'oxydation +5 est moins stable que le fer tétravalent et peut se dismuter facilement dans la proportion $\text{Fe(III)} : \text{Fe(VI)} = 1 : 2$. La stabilisation du Fe(V) s'est avérée possible au sein du composé $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ [63] grâce au

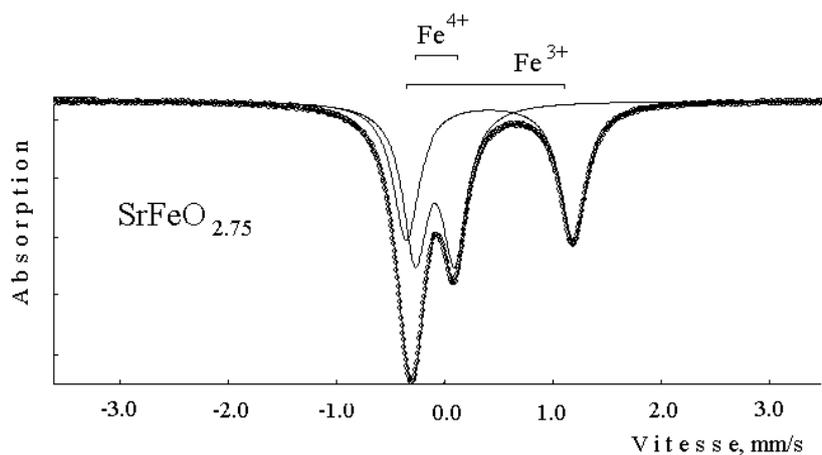


Fig. 64. Spectre Mössbauer de $\text{SrFeO}_{2,75}$ à température ambiante. Au sein de ce composé les ions Fe^{4+} et Fe^{3+} sont présents simultanément (les ions Fe^{3+} étant caractérisés par des plus grandes valeurs de δ et Δ) [62].

renforcement de la covalence des liaisons Fe-O au sein de l'octaèdre $[\text{FeO}_6]$ par les liaisons conjuguées O - Li à caractère plus ionique marqué. Afin de rendre possible

la synthèse de cette phase antiferromagnétique ($T_N = 10$ K) il était nécessaire d'avoir recours à des pressions élevées d'oxygène (décomposition chimique instantanée des nitrates des métaux dans les appareils du type belt). Mesuré à 4,2 K, le spectre de ^{57}Fe était constitué d'un sextuplet caractérisé par les paramètres Mössbauer suivants: $\delta = -0,20$ mm/s, $\Delta \sim 0$ mm/s, $H = 233$ kOe. L'interaction quadrupolaire nulle (la présence du singulet à $T > T_N$) met en évidence le caractère non distordu des octaèdres $[\text{FeO}_6]^{7-}$. Les valeurs du déplacement isomérique et du champ hyperfin magnétique se sont avérées, comme on pouvait s'y attendre, intermédiaires entre les valeurs observées pour Fer(IV) et Fe(VI). Il est bon à rappeler que le fer au degré d'oxydation +5 se forme également lors de la dismutation de Fe(IV).

L'analyse des spectres Mössbauer des échantillons comportant simultanément les atomes de fer aux plusieurs degrés d'oxydation est souvent compliquée par le fait que les ions Fe(IV) peuvent se trouver non seulement à l'état de spin fort mais aussi à l'état de spin faible.

Conférence 14

Application de la spectrométrie Mössbauer à la catalyse hétérogène

Un catalyseur solide constitue généralement un système assez complexe comportant les particules d'une « phase active », de 1 à 10 nm de diamètre, distribuées sur une grande surface (de l'ordre de 500 m²/g) d'un support « inerte ». Dans les cas où la phase active contient un élément Mössbauer l'analyse des spectres permet d'accéder aux informations sur les propriétés du catalyseur et d'utiliser ces informations pour interpréter les particularités de déroulement de la réaction étudiée. L'élément Mössbauer peut également faire partie d'une des substances gazeuses adsorbées sur les particules de catalyseur. On connaît bien que le rôle essentiel d'un catalyseur consiste généralement à rendre possible le déroulement de la réaction selon la voie nécessitant une énergie d'activation abaissée. La tâche à accomplir dans chaque cas concret est d'élucider cette voie réactionnelle et d'expliquer pourquoi son apparition devient possible justement en présence de ce catalyseur particulier. Il est évident que la réponse à cette question n'est possible que si l'on dispose d'une information détaillée sur l'état de l'interface concernée. Pour obtenir des informations suffisamment complètes concernant l'interface on est obligé d'avoir recours aux diverses techniques de caractérisation. Faisant partie de ces techniques la spectrométrie Mössbauer peut s'avérer dans certains cas particulièrement efficace. L'activité catalytique étant liée d'une manière ou d'autre à l'interface, la phase active d'un catalyseur doit posséder une surface spécifique suffisamment grande, en d'autres termes, les particules de la phase active doivent avoir soit une petite taille, soit une porosité élevée. Pour éviter le frittage des particules au cours de l'utilisation d'un catalyseur celles-ci sont isolées les unes des autres au sein d'un support possédant également la surface spécifique élevée. Afin d'améliorer les propriétés fonctionnelles d'un catalyseur on utilise les additifs spéciaux, appelés *promoteurs* ce qui fait varier la composition chimique de l'interface. Par ailleurs, la composition de la surface peut varier en fonction de la nature du milieu gazeux. Autrement dit, la surface d'un catalyseur doit être considérée comme un système dynamique. Toutefois, même dans les cas où la composition et la structure de l'interface sont suffisamment bien caractérisées ce n'est qu'une condition nécessaire pour pouvoir aborder la question essentielle portant sur la nature des interactions des molécules de gaz avec l'interface responsables de l'apparition d'une nouvelle voie (voie catalytique) de la réaction. Généralement on distingue deux approches : celle « localisée » fondée sur l'analyse de la configuration de la disposition réciproque des divers atomes particuliers ou de groupes d'atomes tandis que celle « collective » fait appel aux concepts de la théorie des bandes. Les transformations chimiques se déroulant à l'interface sont souvent influencées par l'interaction de la phase déposée avec le support qui en fait peut ne pas être inerte au point de vue de la réaction catalytique. En règle générale les propriétés catalytiques sont très sensibles au procédé utilisé

lors de l'élaboration du catalyseur. Pour cette raison l'étude de divers stades de sa synthèse peut devenir une source d'information complémentaire nécessaire à l'optimisation de ces caractéristiques. En cas général, il est également nécessaire tenir compte du fait que l'état physico-chimique d'un catalyseur avant, au cours et après réaction ou (et) après chemisorption peut s'avérer très différent. Par conséquent, la caractérisation de son état doit être effectué à chaque stade du processus. Tout cela permet d'avoir une idée sur la complexité du problème traité.

Il est maintenant important de préciser dans quelle mesure les modalités d'enregistrement des spectres Mössbauer sont compatibles avec celles des expériences catalytiques. Lors des premières conférences il était montré que la spectrométrie Mössbauer dans la grande majorité des cas constitue une source d'information sur les atomes se trouvant dans le volume des particules. Lorsqu'il s'agit d'un catalyseur supporté le grand pouvoir pénétrant des rayons gamma permet de « jeter un coup d'œil » dans les pores qui constituent une partie essentielle de la surface intégrale du support. Pour que le spectre puisse contenir des informations sur les atomes superficiels faisant partie de la phase active il est nécessaire que leur contribution soit considérable. Le même impératif est applicable à un bon catalyseur. Au point de vue méthodique le choix d'une épaisseur optimale de l'échantillon utilisé pour les mesures Mössbauer revêt une importance considérable. L'intensité d'absorption résonnante doit impliquer une durée acceptable d'enregistrement du spectre. Toutefois l'échantillon ne doit pas être trop épais pour éviter les effets de saturation. Lors des mesures avec un catalyseur comportant de faibles quantités d'élément Mössbauer il est souhaitable qu'il soit enrichi en isotope résonnant. Ainsi, dans le cas de catalyseurs supportés à base de fer avec le support en oxyde d'aluminium, la mise en oeuvre du fer enrichi en isotope ^{57}Fe permet d'utiliser les échantillons comportant moins de 1 % en poids de fer. Toutefois, pour rendre possible une caractérisation Mössbauer des catalyseurs avec les teneurs élevées en éléments lourds, qui affaiblissent fortement le rayonnement gamma de basse énergie (« rayons gamma doux ») par effet photoélectrique, on est obligé de travailler avec des échantillons plus fins et donc à concentration plus élevée en élément résonnant. Lors des études des réactions catalytiques il est nécessaire de tenir compte de la grande réactivité des atomes superficiels. Ainsi, l'enregistrement d'un spectre doit-il être effectué *in situ* dans le milieu réactionnel (sans sortir l'échantillon à l'air). A cet effet les cellules de mesure de divers types, y compris celles permettant d'enregistrer les spectres à la température réactionnelle) ont été mises au point. En revanche, le spectre Mössbauer obtenu de nouveau après contact avec l'air permet de nous renseigner sur les changements dus à l'interaction de la surface avec les molécules d'oxygène, d'eau et d'autres substances en présence dans l'air ambiant.

En étudiant les catalyseurs il faut s'attendre à la formation éventuelle à l'interface des entités chimiques particulières (*espèces superficielles*) qui sont inconnues dans la « chimie classique » ce qui rend leur identification plus délicate. L'objectif spécifique de telles études consiste à mettre en évidence les corrélations existant entre les informations apportées par les spectres Mössbauer (toujours

partielles pour toute réaction catalytique) et les résultats des tests catalytiques (caractérisant le processus étudié dans son ensemble).

Ces remarques générales peuvent être illustrées par quelques exemples typiques.

Catalyseurs comportant les composés de fer supportés

Dans ce cas on cherche le plus souvent à obtenir les réponses à deux questions essentielles suivantes. La première concerne la taille des particules de la phase active tandis que la seconde est liée à la mise en évidence de la réduction des cations de fer à l'état métallique. Dans les conditions réductrices lorsque la teneur en fer est élevée (de 5 à 15% en poids) sur les supports en oxyde d'aluminium ou gel de silice, le fer introduit a tendance à se transformer en $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$. Lorsque les particules sont suffisamment grosses ($d \geq 14$ nm) leur présence peut être révélée par l'apparition dans le spectre, obtenu à température ambiante, d'un sextuplet caractérisé par une valeur de $H = 510$ kOe. Pour des concentrations inférieures à 1 % en poids le spectre Mössbauer, enregistré à la même température, est souvent constitué par un doublet qui peut être associé aux ions Fe^{3+} dans un état soit paramagnétique soit superparamagnétique. Ce sont les mesures Mössbauer à basse température qui permettent de trancher la question (*cf.* les conférences précédentes). Grâce à ce type d'études on arrive notamment à établir quel est le sel de fer dont la solution, utilisée pour l'imprégnation du support, assure une distribution la plus homogène du fer à la surface d'un catalyseur.

Dans de nombreuses réactions catalytiques ce n'est pas l'oxyde mais le fer métallique qui exerce l'activité catalytique. Tandis que les grosses particules cristallines de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ se réduisent facilement à l'état métallique par l'hydrogène à partir de 400°C , à cette même température le degré d'oxydation du fer dépendra aussi bien de la taille des particules de son oxyde que de la nature du support. Lors de la mise en œuvre d'un catalyseur supporté les interactions entre le composé supporté et le support deviennent d'une importance toute particulière. Afin d'obtenir et stabiliser les petites particules métalliques à l'interface, l'interaction oxyde de fer – support doit être d'une force optimale. Si elle est trop forte, cela peut rendre plus difficile le passage des ions Fe^{3+} à l'état métallique pendant le recuit sous hydrogène (par suite de la stabilisation des ions Fe^{2+} sous forme de clusters de type aluminates ou silicates). Si en revanche l'interaction est trop faible, on assistera à la formation de grosses particules d'oxyde ferrique dont le recuit sous hydrogène conduira aux particules de fer métallique de taille excessive. Les informations sur la granulométrie de ces particules sont fournies par les spectres Mössbauer.

Le paramètre, déterminé à partir des spectres Mössbauer, permettant de caractériser la force de liaison des atomes Mössbauer avec la surface du support, est constitué par la température de Debye effective Θ_M (définissant la probabilité de transitions sans recul). Les atomes se trouvant dans le volume des particules sont généralement caractérisés par une valeur maximale de Θ_M .

Catalyseur de synthèse de l'ammoniac

Lorsqu'on étudie le fonctionnement d'un catalyseur c'est la mise en évidence des particularités de l'état de sa surface qui est considérée comme le point le plus important. Toutefois dans certains cas des informations importantes peuvent également être fournies par l'examen des propriétés volumiques. A titre d'exemple, on peut indiquer les résultats d'une étude Mössbauer [64] d'un catalyseur de synthèse de l'ammoniac à base de fer contenant les additifs activateurs (« promoteurs ») d'oxyde d'aluminium. De nombreuses données permettaient d'admettre que l'addition de 1% d'oxyde d'aluminium conduisait au recouvrement près de la moitié de la surface des particules de Fe α formées au cours du recuit de ce catalyseur en atmosphère réductrice. Cela stabilisait les propriétés des régions de la surface restées à « l'état fonctionnel ». Néanmoins l'existence d'une telle distribution de l'oxyde d'aluminium a été mise en doute par les résultats d'études radiocristallographiques ultérieures de plus grande précision. Ces nouvelles données ont permis de suggérer que dans un catalyseur activé (comportant 3 % at. Al₂O₃) l'aluminium avait pu être présent non pas à la surface mais dans le volume des particules de Fe α sous forme de petits clusters de FeAl₂O₄. Or les mesures Mössbauer ont permis d'exclure définitivement la présence des cations Fe²⁺ (facilement reconnaissables grâce à leurs valeurs caractéristique de δ et Δ) et, par conséquent, des clusters de FeAl₂O₄. Ainsi, les spectres Mössbauer ont-ils confirmé l'hypothèse imputant les contraintes dans la structure de ce catalyseur, apparues sur les diffractogrammes aux rayons X, à la présence de grosses particules de Al₂O₃ capturées au sein des particules de fer métallique (à 295 K, $H = 330$ kOe).

Catalyseurs de désulfuration du pétrole à base de sulfure de fer

Largement utilisé dans l'industrie pétrochimique, le procédé de désulfuration consiste à faire passer un mélange de fractions lourdes de pétrole et d'hydrogène sur un catalyseur sulfuré sous une pression élevée et à des températures comprises entre 300 et 400°C. Dans ces conditions de nombreuses réactions se déroulent simultanément (réactions telles que l'hydrogénation destructive, l'élimination des hétéro atomes (soufre, azote, oxygène, divers métaux), hydrogénation des hydrocarbures oléfiniques ou aromatiques etc).

Dans les études Mössbauer divers catalyseurs supportés à base de carbone activé, Al₂O₃ γ et SiO₂ ont été utilisés [65]. La phase active était déposée par imprégnation du support avec une solution aqueuse de nitrate ferrique enrichie en isotope fer-57. Il est établi que l'activité catalytique est liée à une phase sulfurée formée lors de la réaction du fer supporté avec un mélange comportant H₂S (10 % mol) et H₂ (90% mol).

L'analyse des spectres de ⁵⁷Fe enregistrés *in situ* a fourni les informations suivantes :

- *L'échantillon de référence Fe₂O₃ α* à diamètre moyen des particules $d = 50$ nm (son spectre à 293 K était constitué par un sextuplet caractérisé par la

valeur de $H = 516$ kOe) mis au contact du mélange H_2S/H_2 à température ambiante n'a pas montré de changements décelables. Cela signifie qu'au moins le volume des particules ne subit pas de sulfuration à la température indiquée (la fraction d'atomes superficiels dans les particules de 50 nm de diamètre étant trop faible pour qu'ils puissent apparaître dans le spectre).

- La sulfuration commence à partir de $200^\circ C$ et conduit à la formation partielle de FeS_2 (attribution fondée sur la comparaison des valeurs observées de δ et Δ avec celles rapportées dans la littérature).
- L'augmentation de la température de sulfuration jusqu'à $250^\circ C$ est accompagnée de l'apparition d'une nouvelle composante spectrale à $H \sim 300$ kOe attribuable aux composés non stoechiométriques $Fe_{1-x}S$. Après sulfuration à $400^\circ C$ l'échantillon ne contient que $Fe_{1-x}S$.

Ainsi, ces données Mössbauer mettent en évidence que $Fe_2O_3 \alpha$ cristallin recuit dans le mélange H_2S/H_2 se transforme directement en sulfure ferreux sans formation des espèces oxygénées réduites telles que Fe_3O_4 ou FeO (une conclusion erronée sur leur apparition avait été antérieurement faite à partir des résultats d'ATD).

Les mesures Mössbauer effectuées après mise au contact de l'air des échantillons sulfurés ont permis de déceler la présence d'une nouvelle composante, doublet quadripolaire. Les spectres obtenus à basse température ont montré que cette nouvelle composante est due à la présence des petites particules d'oxyde ferrique à comportement superparamagnétique à température ambiante. Cet exemple, qui met en évidence le changement de l'état d'un catalyseur, souligne le danger des conclusions trop hâtives quant à la nature de la phase active basées sur l'analyse des données obtenues après le contact du catalyseur avec l'air.

L'étude des *catalyseurs supportés* a montré que même si l'interaction des cations Fe^{3+} avec les supports peut se dérouler différemment, dans le cas de tous ces supports testés, les particules de $Fe_2O_3 \alpha$ étaient de plus petites tailles que celles formées en absence de support (comme en témoignait la présence d'un doublet superparamagnétique dans la partie centrale du spectre). Par ailleurs, les expériences Mössbauer ont montré qu'à la différence du comportement de l'échantillon de référence de $Fe_2O_3 \alpha$, ces petites particules réagissent avec le mélange H_2S/S avec la formation de FeS_2 et d'une entité de « Fe(II) à spin fort ».

L'étude d'un *catalyseur à base de sulfures de fer et de molybdène* sur support carbone visait à trouver le moyen de remplacer le catalyseur à base de sulfure de cobalt, catalytiquement plus efficace mais plus onéreux, par celui à base de sulfure de fer. Auparavant il était suggéré que la haute activité des catalyseurs comportant du cobalt était due à la formation de la phase « Co-Mo-S ». L'investigation du catalyseur comportant du fer a permis de mieux caractériser ses propriétés grâce à l'analyse de la phase analogue « Fe-Mo-S ». Les mesures Mössbauer ont mis en évidence que la présence du molybdène fait diminuer la taille des particules d'oxyde de fer. Dans ce cas la sulfuration était accompagnée par l'apparition d'une composante spectrale jamais observée lors de l'étude de catalyseurs exemptes de molybdène. Les échantillons concernés possédant une plus grande activité

catalytique, la présence de cette composante corroborait la formation de la phase « Fe-Mo-S ». Les résultats de ces travaux ont en outre permis de supposer que les atomes de fer au sein de la phase « Fe-Mo-S », aussi bien que les atomes de cobalt au sein de la phase « Co-Mo-S », occupent préférentiellement les sites sur les arêtes des cristallites de MoS₂ [65].

Réaction d'oxydation de CO par l'oxygène en présence de Cr₂O₃ dopé à l'étain

Cet exemple [66] illustre les possibilités offertes par l'application de la méthode de la sonde diamagnétique à la catalyse. L'oxyde de chrome est catalytiquement actif dans de nombreuses réactions hétérogènes. Ainsi, l'aptitude des ions d'étain à se déplacer du volume vers la surface des cristallites de Cr₂O₃, mise en évidence par les expériences Mössbauer (*cf.* Conférence 10), a permis d'accéder, grâce aux spectres de ¹¹⁹Sn, aux informations portant sur le mécanisme des processus catalytiques impliqués. Considérons à titre d'exemple les résultats des études Mössbauer de la réaction d'oxydation de CO par l'oxygène en présence de catalyseurs à base d'oxyde de chrome. Il est à rappeler que dans ce cas les spectres Mössbauer de ¹¹⁹Sn fournissent d'avantage d'informations grâce à la polarisation de spin du cortège électronique par les cations voisins magnétiquement actifs Cr³⁺. Il a été notamment montré qu'un recuit sous hydrogène de l'hydroxyde de chrome comportant les cations coprécipités Sn⁴⁺ aboutit à leur réduction à l'état divalent et leur localisation à l'interface solide-gaz, l'environnement local de ces ions Sn²⁺ superficiels ayant été présenté sur la fig. 52).

Le contact avec l'air à température ambiante aboutit à la réoxydation instantanée de ces ions Sn²⁺. L'addition d'un atome d'oxygène complémentaire dans la sphère de coordination de l'étain oxydé fait augmenter son nombre de coordination de 3 à 4. On peut donc admettre que l'étain est également présent à cet état à la surface du catalyseur, ainsi dopé à l'étain, lors de son utilisation ultérieure dans la réaction d'oxydation de CO par l'excès d'oxygène (rapport molaire CO : O₂ = 1). Les mesures du degré de conversion de CO en CO₂ ont montré que la présence d'étain fait augmenter considérablement l'énergie d'activation de ce processus ($E_a = 63$ et 93 kJ/mol pour l'échantillon de référence exempt de dopant et un échantillon comportant 0,3% at. Sn⁴⁺_{surf} respectivement). La différence observée met en évidence l'effet modificateur de l'additif étain sur les propriétés catalytiques, corroborant ainsi sa présence à la surface active du catalyseur. La détermination antérieure [67] du nombre d'atomes actifs d'oxygène O_s dans divers échantillons de Cr₂O₃ non dopés a montré que la concentration de [O_s] n'était pratiquement pas affectée par le procédé de préparation du catalyseur. Pour trois échantillons obtenus par des procédés différents les valeurs suivantes des concentrations spécifiques en [O_s] ont été obtenues : 7,2, 7,5 et $10,9 \times 10^{18}$ μmol/m² ou encore 4,3, 4,5 et 6,3 O_s/m². Cela a donc permis d'anticiper une valeur proche de celles rapportées dans [67] pour l'échantillon de référence exempt d'additifs d'étain dans l'étude Mössbauer concernée [66]. La détermination de la surface spécifique par méthode BET conduit à une valeur S_{BET} = 14 m²/g (valeur sensiblement égale à

celle caractérisant l'échantillon de référence $S_{\text{BET}} = 15 \text{ m}^2/\text{g}$). Les spectres de ^{119}Sn mettant en évidence la localisation des ions précurseurs Sn^{2+} à la surface des cristallites et la teneur totale en étain (N_{Sn}) dans cet échantillon étant connue, on peut déterminer le nombre de lacunes d'oxygène dans les polyèdres de coordination des cations « non saturés » Cr^{3+} , voisins de Sn^{2+} . Nous avons vu (cf. Fig. 52) que les trois lacunes anioniques $\square V_{\text{O}^{2-}}$, les plus proches voisines de Sn^{2+} , appartiennent également aux polyèdres de trois Cr^{3+} (non représentés sur Fig. 52). L'oxydation ultérieure de Sn^{2+} réduisant le nombre de $V_{\text{O}^{2-}}$ à 2, cela signifie que le nombre total de lacunes $V_{\text{O}^{2-}}$ associées aux cations Sn^{4+} superficiels (N_V) serait égal à

$$N_V = 2N_{\text{Sn}}/S_{\text{BET}} = 3,8 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}.$$

Cette valeur de N_V , qui ne tient donc pas compte des lacunes $\square V_{\text{O}^{2-}}$ dont l'environnement immédiat est constitué uniquement par les cations Cr^{3+} , en combinaison avec la preuves de la nature superficielle du dopant fournies par les spectres Mössbauer, s'avère-elle en bon accord avec les valeurs de $[\text{O}_s]$ obtenues par méthode chromatographique pour des catalyseurs similaires exemptes d'additifs. Les spectres de ^{119}Sn ont donc montré que dans l'échantillon dopé à l'étain la grande majorité des lacunes d'oxygène superficelles possédait un environnement cationique mixte. En revanche dans l'échantillon de référence les lacunes d'oxygène ne pouvaient être liées qu'aux atomes de chrome (Fig. 65).

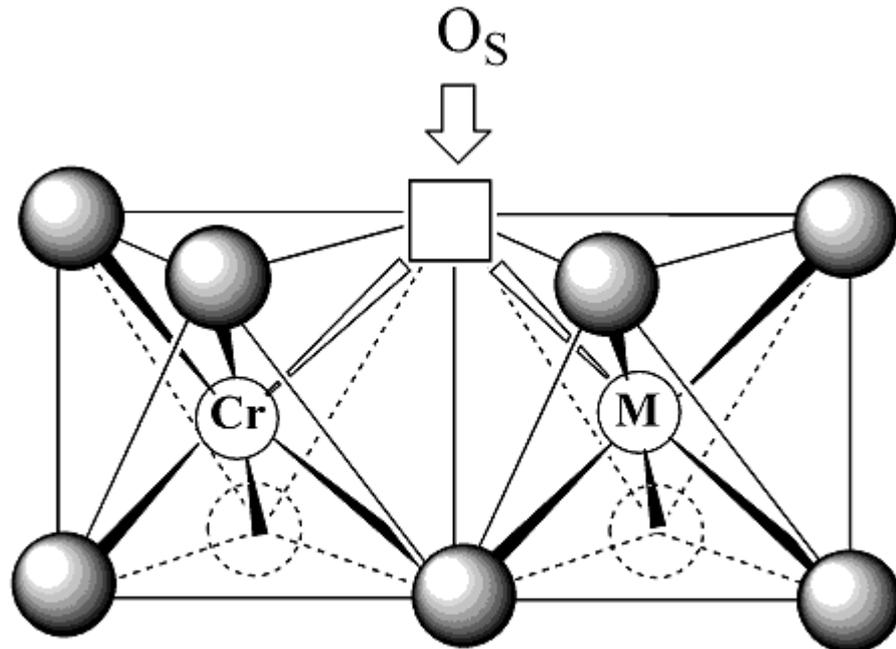


Fig. 65. Environnement local du centre d'adsorption d'un atome d'oxygène actif O_s à la facette (111) de cristallite dans les catalyseurs à base de Cr_2O_3 . (M est soit le cation Cr^{3+} soit celui Sn^{4+}).

Cette différence permet d'expliquer l'accroissement de l'énergie d'activation due à la présence du dopant. En effet, le degré d'oxydation des ions Sn^{4+} étant supérieur à celui de Cr^{3+} on pourrait s'attendre à un accrochage plus fort d'un atome O_s adsorbé à la surface du catalyseur faisant diminuer son activité dans la réaction d'oxydation de CO. Cette conclusion a été ensuite corroborée par les résultats de l'étude de cette même réaction mais en présence de Cr_2O_3 comportant les additifs superficiels $^{121}\text{Sb}^{5+}$. L'apparition à la surface du catalyseur des cations dont le degré d'oxydation dépassait celui des cations Sn^{4+} a provoqué la croissance encore plus marquée de l'énergie d'activation ($E_a = 153 \text{ kJ/mol}$).

Les résultats exposés dans ce paragraphe illustrent bien la diversité des problèmes qui peuvent être élucidés grâce à l'application de la spectrométrie Mössbauer à l'étude de la surface. D'autres exemples d'utilisation des cations sondes $5s5p$ pour la caractérisation des processus catalytiques hétérogènes ont été récemment considérés dans notre article de revue [68].

Conclusion

Avantages et inconvénients de la spectrométrie Mössbauer en tant que technique de caractérisation physico-chimique des matériaux. Quand vaut-il la peine d'avoir recours à la spectrométrie Mössbauer?

Ce cycle de conférences visait à initier le chercheur chimiste à l'application de la spectrométrie Mössbauer à ses recherches. A cet effet certaines notions de physique ont été rappelées où il était montré comment on arrive à extraire les informations chimiques en analysant divers types d'interactions hyperfines révélées par les spectres Mössbauer.

Principaux avantages de la spectrométrie Mössbauer:

- Le spectre Mössbauer est la source d'informations sur la configuration du cortège électronique de l'atome résonnant et son environnement atomique local dans un solide. Les paramètres spectraux (*déplacement isomérique, éclatement quadripolaire, champ hyperfin magnétique*) permettent de caractériser non seulement l'atome Mössbauer lui même mais également ses voisins engagés dans des liaisons chimiques.
- « Les paramètres dynamiques » d'un spectre Mössbauer (*facteur f , déplacement Doppler du seconde ordre, effet Goldansky-Karyagin*) permettent d'accéder aux informations variées sur les agitations thermiques aussi bien des atomes individuels que des groupements atomiques au sein de la structure d'un solide.
- L'intensité de l'absorption résonnante (*aire du spectre*) dépend de la teneur en élément Mössbauer dans le solide étudié ce qui rend possible une approche quantitative. Technique de caractérisation physico-chimique non

destructive, la spectrométrie Mössbauer permet d'obtenir immédiatement les informations concernant l'état solide de la matière.

- La spectrométrie Mössbauer est un outil d'investigation puissant des *processus rapides*. Cela est rendu possible grâce (i) au temps de vie assez court, à l'échelle chimique, des niveaux nucléaires excités et (ii) à la fréquence de Larmor assez élevée des spins nucléaires impliqués dans la résonance gamma nucléaire.
- *Les matériaux mal cristallisés ou ceux amorphes aux rayons X* se prêtent parfaitement à l'étude par spectrométrie Mössbauer. Dans le cas des produits susceptibles de passer à l'état magnétiquement ordonné les spectres Mössbauer permettent de caractériser la composition granulométrique des nanoparticules.

Le principal inconvénient de la spectrométrie Mössbauer

est le nombre très limité d'« éléments Mössbauer pratiquement utilisables ». En fait ces éléments peuvent être comptés sur les doigts de la main : le fer (^{57}Fe), l'étain (^{119}Sn), l'antimoine (^{121}Sb), l'euporium (^{151}Eu) ...

Dans certains cas cet inconvénient peut toutefois être partiellement pallié par l'utilisation des dopants comme sondes Mössbauer, c'est-à-dire en analysant les spectres Mössbauer des isotopes résonnants « expérimentalement commodes » introduits dans le matériau étudié. C'est la mise en œuvre des cations « non magnétiques » de ^{119}Sn pour la caractérisation des matériaux magnétiquement ordonnés qui s'est avérée la plus riche de promesses. Cela est dû à la polarisation de spin des ions d'étain conduisant à l'apparition de la structure d'éclatement hyperfin magnétique, absente dans les spectres des composés d'étain diamagnétiques.

La question est de savoir dans quels cas vaut-il la peine pour un chimiste, qui, dans ses recherches, se contentait auparavant des techniques de caractérisation plus courantes, de s'adresser un jour à un laboratoire spécialisé en spectrométrie Mössbauer?

En général cette démarche est toujours justifiée lorsque ***le fer*** constitue un des composants principaux du produit étudié. En fait les expériences Mössbauer mettant en jeu les noyaux de ^{57}Fe , dont la réalisation nécessitera quelques dizaines ou quelques centaines de milligrammes d'échantillon, permettront de:

- Préciser l'état de valence et de spin du fer, notamment présent au sein des phases comportant cet élément à différents degrés d'oxydations.
- Déterminer la distribution des cations de fer sur divers sites non équivalents et suivre son évolution éventuelle.
- Mettre en évidence les particularités de l'état du fer au sein des domaines non cristallisés dont la caractérisation ne peut pas être effectuée par la diffraction des rayons X.
- Etablir la composition granulométrique des composés finement dispersés à comportement superparamagnétique.

- Evaluer rapidement la température d'ordre magnétique du produit étudié.

Lorsqu'on étudie un matériau à *base d'étain* la spectrométrie Mössbauer permet de déterminer les teneurs relatives des diverses espèces non équivalentes de cet élément, indépendamment de la cristallinité des échantillons. Par ailleurs, les spectres de ^{119}Sn deviennent une source d'informations complémentaires sur la structure cristalline et les particularités de la liaison chimique.

Le cas particulier intéressant est celui où le matériau étudié est constitué d'éléments *exempts d'isotopes Mössbauer* mais comporte divers additifs introduits pour optimiser ses propriétés fonctionnelles. Si ces dopants sont à base de fer et/ou d'étain, le recours à la spectrométrie Mössbauer est toujours justifié. L'analyse des spectres apportera des informations sur la distribution du dopant au sein du matériau et facilitera l'élucidation de son impact modificateur. Parfois l'analyse des spectres Mössbauer (par exemple ceux de ^{119}Sn) peut suggérer une explication des effets associés à la présence, dans le même matériau, des cations isovalents (tel que Ti^{4+}) réellement utilisés en pratique mais exempts d'isotopes résonnants. En utilisant les cations d'impureté en tant que sondes résonnantes il ne faut jamais oublier que leurs spectres peuvent parfois s'avérer non représentatifs des propriétés du produit concerné non dopé. Ainsi, l'application des informations contenues dans ces spectres à la caractérisation du produit non dopé doit-elle être toujours faite sous certaines réserves.

BIBLIOGRAPHIE

1. M.B.A. Crespi. *Pure Appl. Chem.*, 26 (1971) 257.
2. P.K. Hopke. *J. Chem. Educ.*, 51 (1974) 517.
3. *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*. Y.C. Jean, P.E. Mallon, D.M. Schrader Ed., Materials Sciences Forum. New Jersey: World Scientific. 2003. V. 607. 282 P.
4. M. Deutsch. *Phys. Rev.*, 83 (1951) 866.
5. J.H. Brewer, K.M. Crowe. *Ann. Rev. Nucl. Part. Sci.*, 28 (1978) 239.
6. *Muon Spin Rotation/Relaxation/Resonance (μ SR)*.
<http://muon.neutron-eu.net/muon/files/muSRBrochure.pdf>
7. J. Woodtli, R. Kieselbach. *Engineering and Failure Analysis*, 7 (2000) 427.
8. L. Hemmingsen, K.N. Sas, E. Danielsen. *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4027.
9. R.L. Mössbauer. *Zs. Phys.*, 151 (1958) 124.
10. *Mössbauer Effect Reference and Data Journal (MERDJ)*.
<http://www.medic.dicp.ac.cn>
11. G.K. Wertheim. *Mössbauer Effect. Principles and Applications*. N.Y. : Academic Press. 1964.
12. J.P. Bocquet, Y.Y. Chu, O.C. Kistner, M.L. Perlman, G.T. Emery. *Phys. Rev. Lett.*, 17 (1966) 809.
13. P.A. Flinn. In: *Mössbauer Isomer Shifts*. Amsterdam: North Holland. 1978. P. 593-616.
14. S.L. Ruby, G.K. Shenoy. In: *Mössbauer Isomer Shifts*. Amsterdam: North Holland. 1978. P.617-659.
15. L.R. Walker, G.K. Wertheim, V. Jaccarino. *Phys. Rev. Letters*, 6 (1961) 98.
16. G. Berns. *Phys. Rev.*, 115 (1959) 357.
17. F. Borsa, R.G. Barnes // *Phys. Rev. Letters*, 12 (1964) 281.
18. *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy* (V.I. Goldanskii and R.H. Herber Ed.) N.Y. : Academic Press. 1968.
19. A.J.F. Boyle, D.St.P. Bunbary, C. Edwards. *Proc. Phys. Soc.*, 79 (1962) 416.
20. S.V. Karyagin. // *Doklady AN SSSR*, 148 (1963) 1102.
21. P.A. Flinn, S.L. Ruby, W.L. Kehl. *Science*, 143 (1964) 1434.
22. V.S. Shpinel. *Rezonans gamma-luchey v kristallakh*. Moscou: Nauka. 1969.
23. S.S. Hanna, J. Heberle, C. Littlejohn, G.D. Perlow, R.S. Preston, D.H. Vincent. *Phys. Rev. Letters*, 4 (1960) 177.
24. C. Do-Dinh, E.F. Bertaut, J. Chappert. *J. de Physique*, 30 (1969) 566.
25. K. Haneda, A.H. Morrish. *Phys. Letters*, 64A (1977) 259.
26. P.B. Fabritchnyi, A.M. Babeshkin, A.N. Nesmeyanov, V.N. Onuchak. *Fizika Tverdogo Tela*, 12 (1970) 2032.
27. I.G. Minyalova, I.A. Presnyakov, K.V. Pokholok et al. *J. Solid State Chem.* 151 (2000) 313.
28. D.A. Khramov, A.V. Polosin. *Fizika Tverdogo Tela*, 25 (1983) 2769.
29. N. Blum, A.J. Freeman, J.W. Shaner, L. Grodzins. *J. Appl. Phys.*, 36 (1965) 1169.
30. P.B. Fabritchnyi, M.V. Korolenko, M.I. Afanasov, M. Danot, E. Janod. *Solid*

- State Commun.*, 125 (2003) 341.
31. J.J. Stickler, S. Kern, A. Wold, G.S. Heller. *Phys. Rev.*, 164 (1967) 765.
 32. F.K. Lotgering, A.M. van Diepen. *J. Phys. Chem. Solids*, 38 (1977) 569.
 33. M. Danot, M.I. Afanasov, P.B. Fabritchnyi et al. *Solid State Ionics*, 128 (2000) 211.
 34. L. Fournes, Y. Potin, J.C. Grenier, G. Demazeau, M. Pouchard. *Solid State Commun.*, 62 (1987) 239.
 35. R.E. Vandenberghe, E. De Grave. In: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*. N.Y.: Plenum Press. 1989. V. 3. P. 59.
 36. W.J. Schuele, S. Shtrikman, D. Treves. *J. Appl. Phys.*, 36 (1965) 1010.
 37. I.S. Lyubutin, Yu.S. Vishnyakov. *Kristallografiya*, 17 (1972) 960.
 38. V.F. Bokov, G.V. Popov, N.N. Parfenova, G.G. Yushina. *Fizika Tverdogo Tela*, 14 (1972) 104.
 39. P.B. Fabritchnyi, M.V. Korolenko, V.T. Tkachenko, M. Danot, C. Payen. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 52 (2007) 1262.
 40. M.V. Korolenko, S.A. Medvedev, V.E. Tkachenko, M.I. Afanasov, M. Danot, P.B. Fabritchnyi. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 49 (2004) 603.
 41. V.E. Tkachenko, M.V. Korolenko, M. Danot, P.B. Fabritchnyi. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 50 (2005) 1247.
 42. B.J. Evans, L.J. Swartzendruber. *Phys. Rev.*, 64B (1972) 223.
 43. P.B. Fabritchnyi, J.M. Dance, F. Menil, J. Portier, P. Hagenmuller. *Solid State Commun.*, 13 (1973) 655.
 44. M. Danot, V.E. Tkachenko, K.V. Pokholok, S. Maingaud, P.B. Fabritchnyi, J. Rouxel. *Material Research Bull.*, 30 (1995) 563.
 45. P.B. Fabritchnyi. *Zh. Khimicheskogo Obshestva im. D.I. Mendeleeva*, 30(1985) 143.
 46. P.B. Fabritchnyi, M. Bayard, M. Pouchard, P. Hagenmuller. *Solid State Commun.*, 14 (1974) 603.
 47. J.B. Goodenough. *Phys. Rev.*, 117 (1960) 1442.
 48. P.B. Fabritchnyi, L. Fournes, G. Demazeau, M.I. Afanasov, I.A. Presnyakov. *J. Solid State Chem.*, 96 (1992) 263.
 49. P.B. Fabritchnyi, L.P. Fefilatiev. *Solid State Commun.*, 28 (1978) 513.
 50. P.B. Fabritchnyi, A.N. Protsky, V.P. Gorkov, Tran Minh Duc, G. Demazeau, P. Hagenmuller. *Sov. Phys, JETP*, 54 (1981) 608.
 51. M.I. Afanasov, M. Danot, A.A. Ryabchikov, S. Maingaud, . P.B. Fabritchnyi, J. Rouxel. *Material Research Bull.*, 31 (1996) 465.
 52. M.I. Afanasov, A.A. Ryabchikov, M.V. Korolenko, M.I. Morozova, P.B. Fabritchnyi. *Izvestiya RAN, seriya fizicheskay*, 65 (2001) 1035.
 53. S.W. Marshall, R.N. Wilenzick. *Phys. Rev. Letters*, 16 (1966) 219.
 54. W. Kündig, H. Bömmel, G. Constabaris, R.H. Lindquist. *Phys. Rev.*, 142 (1966) 327.
 55. S. Mørup, H. Topsøe. *Appl. Phys.*, 11 (1976) 63.
 56. I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, J.A. Bakhteeva, K.V. Pokholok, D.S. Filimonov, K.R. Poepelmeier, V.L. Kozhevnikov. *J. Solid State Chem.*, 179 (2006) 3045.

57. D. Guenzburger, D.M.S. Esquivel, J. Danon. *Phys. Rev.*, 18B (1978) 4561.
58. R.H. Herber, D. Johnson. *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2786.
59. P.K. Gallagher, J.B. MacChesney, D.N.E. Buchanan. *J. Chem. Phys.*, 41(1964) 2429.
60. G. Demazeau, P.B. Fabritchnyi, L. Fournes, S. Darrac, V.P. Gorkov, K.V. Pokholok, J. Etourneau. *Solid State Commun.*, 87 (1993) 109.
61. M. Takano, N. Nakanishi, Y. Takeda, S. Naka, N. Takada. *Material Research Bull.*, 12 (1977) 923.
62. M. Schmidt, M. Hofmann, S.J. Campbell. *J. Phys., Condens. Matter*, 15 (2003) 8691.
63. B. Buffat, G. Demazeau, M. Pouchard, L. Fournes, J.M. Dance, P.B. Fabritchnyi, P. Hagenmuller. *Fizika Tverdogo Tela*, 23 (1981) 1145.
64. H. Topsøe, J.P. Dumesic, M. Boudart. *J. Catal.*, 28 (1973) 477.
65. A.M. van der Kraan, W.L.T.M. Ramselaar, V.H.J. de Beer. In: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*. N.Y.: Plenum Press. 1989. V. 3. P. 371.
66. P.B. Fabritchnyi, N.R. Sudakova, V.V. Berentsveig, G. Demazeau, M.I. Afanasov, J. Etourneau. // *J. Materials Chemistry*, 2 (1992) 763.
67. A. Miyamoto, T.U., Y. Murakami. *J. Catal.*, 80 (1983) 106.
68. P.B. Fabritchnyi, M.I. Afanasov, M. Danot. *Russ. J. General Chem.*, 78 (2008) 1060.