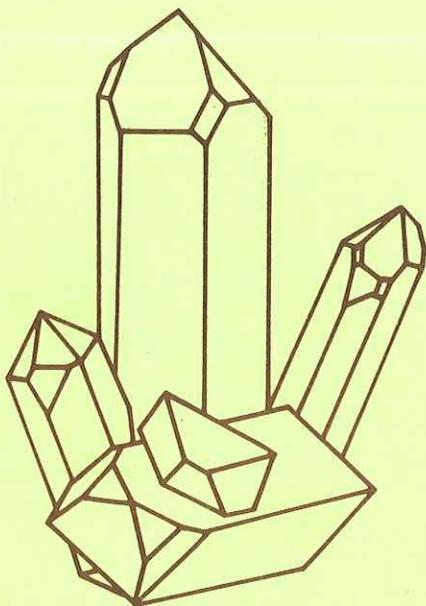


Méthodes spectroscopiques appliquées aux minéraux

Ouvrage collectif sous la direction de
G. Calas

VOLUME 1



**Société Française de Minéralogie
et de Cristallographie**

**MÉTHODES SPECTROSCOPIQUES
APPLIQUÉES AUX MINÉRAUX**

Ouvrage collectif sous la direction de

G. CALAS

Volume 1

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE ET CRISTALLOGRAPHIE

C - Société Française de Minéralogie et de Cristallographie
Paris, 1986

I.S.B.N. - 2- 903589 - 04- 6

Société Française de Minéralogie et de Cristallographie
Tour 16, Place Jussieu, 75252 PARIS CEDEX 05

Ouvrages publiés
par
la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie

Manipulations, exercices, problèmes corrigés.
Volume I, (1980), éd. V. Gabis. Epuisé.

Les transformations de phase dans les solides minéraux.
2 Volumes, (1981), éd. V. Gabis et M. Lagache.
Epuisés.

Les surfaces des solides minéraux.
2 Volumes, (1982), éd. V. Gabis et M. Lagache.

Thermométrie et barométrie géologiques.
2 Volumes, (1984), éd. M. Lagache.

Méthodes spectroscopiques appliquées aux minéraux.
2 Volumes, (1986), éd. G. Calas.

Société Française de Minéralogie et de Cristallographie
Tour 16, 4 Place Jussieu, 75252 PARIS CEDEX 05.

LISTE DES AUTEURS

Dominique BONNIN, Laboratoire de Physique Quantique, ESPCI ,
10 rue Vauquelin, 75231 PARIS CEDEX 05.

Georges CALAS et Bernard CERVELLE, Laboratoire de
Minéralogie-Cristallographie, tour 16 2ème étage,
Universités Paris 6 et 7, 75252 PARIS CEDEX 05.

Alain DECARREAU, Laboratoire de Géochimie des Roches
Sédimentaires, Batiment 504, Université Paris Sud, 91405
ORSAY CEDEX.

Bernard GEORGE, Institut Laue-Langevin, 156X, 38042
GRENOBLE CEDEX.

Alain DUBESSY, Centre de Recherche sur la Géologie de
l'uranium, BP 23, 54501 VANDOEUVRE les Nancy.

Alain HERVE, Centre d'études nucléaires de Grenoble,
Département de Recherche Fondamentale, Section de
Résonance magnétique, 85X, 38041 GRENOBLE CEDEX.

Christian JANOT, Institut Laue-Langevin, 156X, 38042
GRENOBLE CEDEX.

Tahar MANOUBI, Laboratoire de Physique des Solides, Bat. 510,
Université de Paris Sud, 91405 ORSAY CEDEX.

Jacqueline PETIAU, Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,
Universités Paris 6 et 7, UA CNRS 09, Tour 16, 75252
PARIS CEDEX 05.

Bernard PIRIOU, Laboratoire "Eléments de transition dans les
solides", ER 60210 / CNRS, 1 Place A. Briand, 92195
MEUDON CEDEX.

Jean René REGNARD, Centre d'Etudes nucléaires de Grenoble, DRF/
Laboratoire d'Interactions hyperfines, 85X, 38041
GRENOBLE CEDEX.

Friedrich SEIFERT, Mineralogisches Institut, Universität
Kiel, Olshausenstrasse 40, D- 2300 KIEL.

David VAUGHAN, Department of Geological Sciences, The
University of Aston, Gosta Green, BIRMINGHAM B4 7ET.

*

SOMMAIRE

Volume I

- Chapitre 1 - Présentation générale des différentes spectroscopies par Ch. JANOT et B. GEORGE.
- Chapitre 2 - L'effet Mossbauer par J.R. REGNARD.
- Chapitre 3 - La spectrométrie des Rayons X par J. PETIAU.
- Chapitre 4 - Spectroscopies optiques dans les minéraux : absorption, réflectivité, luminescence par G. CALAS.
- Chapitre 5 - La diffusion des neutrons par C. JANOT.
- Chapitre 6 - Spectrométries vibrationnelles: infrarouge et diffusion Raman par B. PIRIOU.
- Chapitre 7 - Introduction à la résonance magnétique par D. BONNIN.
- Chapitre 8 - La résonance paramagnétique électronique par J. HERVE.
- Chapitre 9 - Introduction à la résonance magnétique nucléaire; application à la cristallogénèse des silicates lamellaires par D. BONNIN.

Volume II

- Chapitre 10 - Chemical bonding in minerals par D.J. VAUGHAN.
- Chapitre 11 - Optical properties of minerals par D.J. VAUGHAN.
- Chapitre 12 - Intracrystalline distributions in minerals and the problem of solid solutions par F. SEIFERT.
- Chapitre 13 - Etudes spectroscopiques de la structure des verres et la nucléation cristalline par G. CALAS et J. PETIAU.
- Chapitre 14 - Apports des spectroscopies électroniques et vibrationnelles à la connaissance des solutions hydrothermales par J. DUBESSY.
- Chapitre 15 - Cristallogénèse à basse température par A. DECARREAU.
- Chapitre 16 - Aspects spectrométriques de la télédétection électromagnétique (visible + IR proche, IR thermique et hyperfréquences-radar) pour la géologie par B. CERVELLE.
- Chapitre 17 - Spectroscopie à nanoéchelle- Les pertes d'énergie des électrons sur le STEM par T. MANOUBI.

AVANT-PROPOS

Les méthodes spectroscopiques ont connu ces dernières années un fort développement en Minéralogie. Couvrant les différents domaines du spectre électro-magnétique, depuis les rayons jusqu'aux radiofréquences, elles permettent de donner une idée plus juste de la localisation des atomes -constituants majeurs ou en traces- dans les minéraux. Cette "Géochimie du Solide", ainsi qu'elle a parfois été nommée, nous décrit en effet les éléments dans leurs liaisons chimiques avec les structures cristallines et donne un accès direct aux populations de sites et aux processus de substitution. Il est possible d'autre part de relier les mesures spectroscopiques avec des propriétés physiques importantes, comme la couleur ou la luminescence des minéraux, le magnétisme ou la conduction électrique.

Afin de rapprocher physico-chimistes et minéralogistes sur ce thème, la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie a organisé en 1985 une école d'hiver à Aussois. Cet ouvrage reprend les cours donnés à cette occasion en gardant la division adoptée lors de l'école: les principes des méthodes sont d'abord décrits de façon synthétique et les Chapitres correspondants sont rassemblés dans le Volume 1. Le Volume 2 reprend les cours correspondant à des applications spécifiques pour les minéraux et leurs milieux de formation; ce deuxième Volume ne se veut pas exhaustif sur les domaines traités mais insiste plutôt sur la spécificité des informations obtenues au travers des méthodes spectroscopiques.

Nous tenons à remercier ici tous ceux qui ont participé à l'école puis à la rédaction de ces deux volumes: D. Bonnin, B. Cerveille, A. Decarreau, B. George, A. Dubessy, A. Hervé, C. Janot, T. Manoubi, J. Petiau, B. Piriou, J.-R. Regnard, F. Seifert et D. Vaughan. Nos remerciements vont également aux personnes de l'U.E.R. des Sciences Physiques de la Terre de l'Université Paris 7 qui ont contribué à la mise en forme définitive du manuscrit, ainsi qu'au personnel de l'U.E.R. des Sciences fondamentales et appliquées de l'Université d'Orléans qui a assuré la réalisation technique du livre.

Georges Calas

CHAPITRE I

PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES DIFFÉRENTES SPECTROSCOPIES

Christian JANOT et Bernard GEORGES

PRESENTATION GENERALE DES DIFFERENTES SPECTROSCOPIES

Christian JANOT et Bernard GEORGE

I. - INTRODUCTION. -

Dans toute mesure, il y a interaction entre l'objet observé et l'instrument de mesure. Cette interaction prend la forme générale d'une réponse du système étudié à une "excitation" extérieure. Cette réponse ne contient une information sur le système que si le moyen de mesure est à l'échelle du détail que l'on veut caractériser (une règle de 1 m, non graduée, est inadaptée à la mesure de l'épaisseur d'une feuille de papier comme l'est l'horloge de l'église du village pour suivre une course de 100 m !).

Comme on le verra par la suite, les différents "rayonnements" dont on dispose correspondent à des gammes de distances et de temps tout à fait adaptées à l'investigation microscopique de la matière. Le but de cette présentation générale introductive est de situer brièvement la place des différentes spectroscopies dans les méthodes de mesures faisant intervenir des processus d'interaction rayonnement-matière et de définir les paramètres typiques de ces spectroscopies.

La matière est constituée d'atomes organisés dans l'espace (problème géométrique) et évoluant de façon dynamique dans le temps en mettant en jeu des énergies plus ou moins importantes selon les processus impliqués (vibrations, transition électronique ou nucléaire, effets magnétiques, transports d'atomes, etc.). D'une manière un peu générale, on cherche à décrire ces différents aspects en terme de "corrélations" dans l'espace et dans le temps : c'est une façon de dire où sont les atomes à chaque instant ou encore comment évolue leur distribution spatiale au cours du temps.

Un rayonnement est en général extrêmement complexe (rayonnement "blanc") et n'est en fait utilisé pour étudier la matière que sous sa forme simplifiée "monochromatique", le "monochromateur" pouvant d'ailleurs opérer avant, ou/et après l'interaction avec la matière. De façon imagée, on peut dire qu'un rayonnement blanc intervient avec simultanément un grand nombre d'échelles de mesures alors que le rayonnement monochromatique privilégie quelques ordres de grandeurs. Ce rayonnement monochromatique est caractérisé par :

- une fréquence ν ou $\omega = 2 \pi \nu$
- une longueur d'onde dans le vide $\lambda = c/\nu$ (où c est la vitesse de la lumière) et un vecteur d'onde \vec{k} porté par la direction de propagation et de module $k = 2 \pi/\lambda$.

Le principe de dualité onde-corpuscule permet également d'associer à ce rayonnement les paramètres usuels de la dynamique des particules, soit :

- une quantité de mouvement $\vec{p} = \hbar \vec{k}$
- une énergie $E = \hbar \omega$,

satisfaisant les règles de conservation pour un système isolé.

Faire interagir la matière avec une onde (k_0, ω_0) , c'est en quelque sorte obtenir une double réponse à l'échelle des distances λ_0 et à l'échelle des temps $1/\omega_0$. En terme mathématique, il s'agit de réponse spectrale aux fréquences spatiale k_0 et temporelle ω_0 , ou encore d'analyse de Fourier dans l'espace et dans le temps. Selon le type d'expérience l'un ou l'autre de ces aspects sera privilégié et pourra prendre des formes variées. On peut schématiser les principaux cas de la façon suivante :

- 1) Il n'y a pas d'interaction parce que k_0 et ω_0 sont inadaptés ; le rayonnement est en gros totalement transmis avec les caractéristiques (k_0, ω_0) du rayonnement incident,
- 2) Le rayonnement excite un processus interne (transition électronique, vibration de molécules dipolaires, précession d'un spin,...) ayant une forte composante spectrale à la fréquence ω_0 ; le rayonnement est absorbé. On parlera de spectroscopie d'absorption,
- 3) Le rayonnement se couple avec un processus interne qui, à son tour, permet l'émission d'un rayonnement nouveau ou/et restitue le rayonnement initial modifié ou non. On parlera ici de diffusion inélastique, de spectroscopie des pertes d'énergie ou encore de luminescence, photoémission, etc,
- 4) Le rayonnement explore seulement les caractéristiques spatiales du système et des phénomènes de diffraction-interférences dispersent le rayonnement sur un ensemble de vecteurs d'onde \vec{k} sans changer sa fréquence ω_0 . On parle alors de diffusion élastique et il s'agit des études habituelles de structure par diffraction (rayons X, neutrons ou électrons typiquement).

Cette première classification grossière des interactions rayonnement matière est schématisée à la figure 1. Par la suite, seules les catégories 2 et 3, spectroscopies au sens commun du terme, feront l'objet de développements.

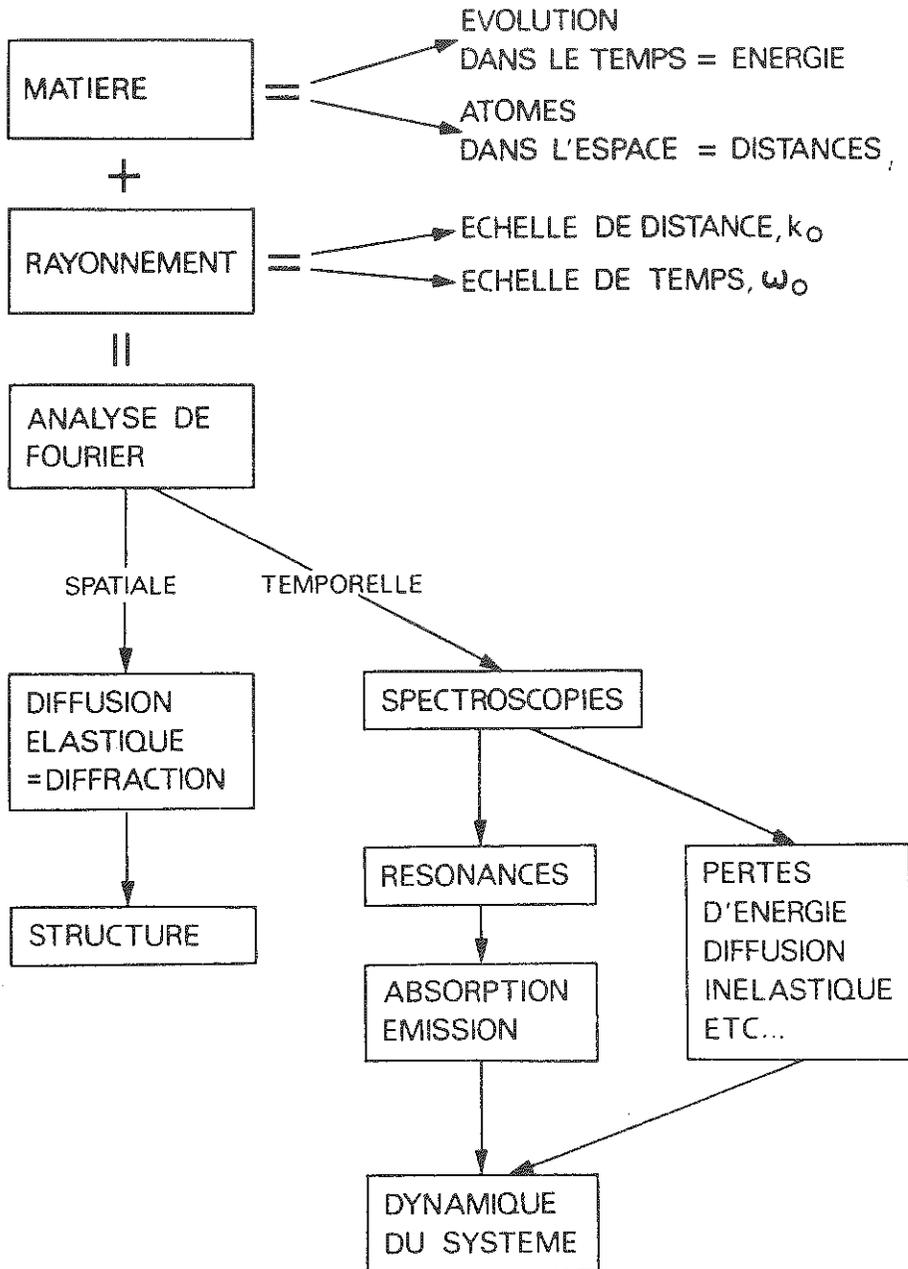


Fig. 1 : Schématisation des processus d'interaction rayonnement-matière

II. - LES DIFFERENTS RAYONNEMENTS UTILISES EN SPECTROSCOPIES. -

On peut en principe utiliser, outre le rayonnement électromagnétique, toute une zoologie de particules incluant des particules élémentaires (électrons, neutrons, protons...), des noyaux divers (particules α), des ions plus ou moins lourds, etc. Il existe aussi une spectroscopie des ondes élastiques dans le domaine des ultrasons et la spectrométrie de masse est aussi un puissant moyen d'investigation de la matière, même s'il échappe au type d'interaction auquel nous entendons nous limiter ici. Traditionnellement toutefois, et aussi parce qu'il s'agit des méthodes les plus habituelles, on accepte de réserver le terme de rayonnement aux seules ondes électromagnétiques et aux faisceaux d'électrons et de neutrons.

II. 1 - Les ondes électromagnétiques -

Les ondes électromagnétiques, comme leur nom l'indique, propagent dans l'espace des champs électriques et magnétiques dépendant du temps. Le mécanisme essentiel d'interaction de ces ondes avec la matière sera donc leur couplage avec les électrons pour polariser ou modifier la polarisation instantanée du système. De fait, on peut dire que la source la plus importante d'informations sur les structures électroniques vient des spectres enregistrés dans les différents domaines d'ondes électromagnétiques : radiations γ , rayons X, ultra-violet, visible, infrarouge, micro-ondes et radiofréquences. Le tableau de la figure 2 résume les données numériques correspondant à ces différentes régions du spectre électromagnétique. On y a introduit les grandeurs habituelles, soit ν , λ et E déjà définies et le nombre d'onde $\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$. D'une région à l'autre du spectre, les unités employées varient au gré de la tradition. Les conversions les plus utiles sont indiquées dans le tableau I. Enfin, il convient de compléter les relations de passages entre paramètres ondulatoires et paramètres corpusculaires en rappelant que les ondes électromagnétiques ne sont pas dispersées dans le vide (vitesse c quel que soit ν). On a donc :

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

$$E = \hbar \omega = \hbar c k$$

Notons ici que les ondes élastiques, type ultrasons, qui propagent des variations de pression, peuvent être traitées formellement comme les ondes électromagnétiques. En particulier, la relation de dispersion, loin des résonances, peut s'écrire $E = \hbar v k$ où v est la vitesse de propagation du son. Les fréquences concernées vont en gros de 10^1 à 10^9 Hz, soit des énergies inférieures à 10^{-5} eV et des longueurs d'onde comprises entre 1 μ et plusieurs mètres.

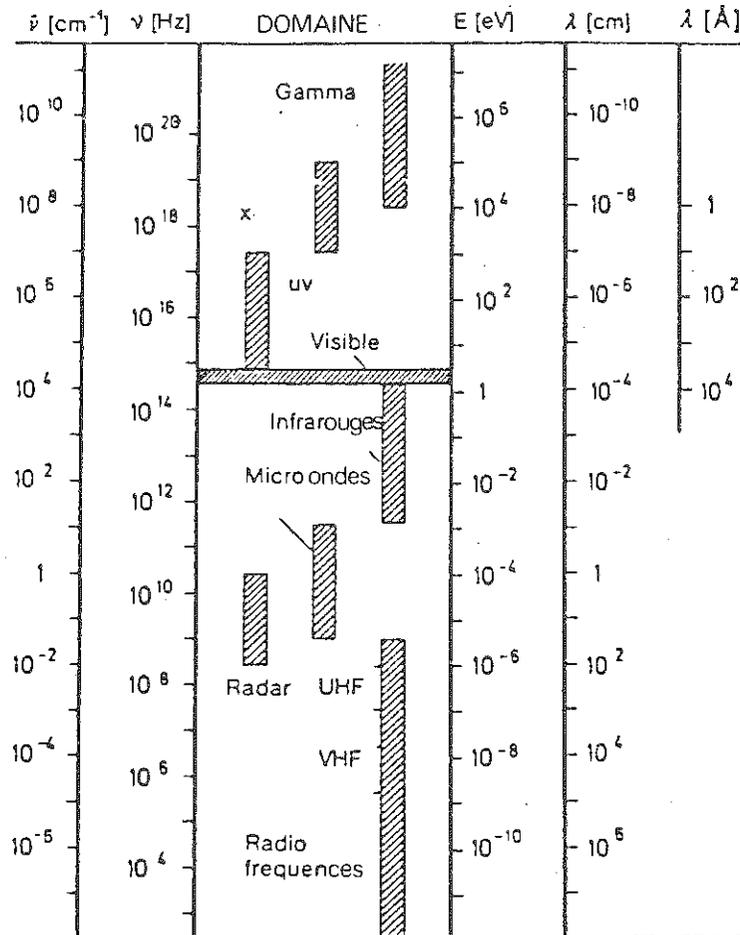


Fig. 2 : Le spectre électromagnétique :
les différentes régions et les
unités

Paramètre	Unité et conversion
longueur d'onde λ	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$
nombre d'onde $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$	$1 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ kayser} = 29,979 \text{ GHz}$ $\bar{\nu} = 8066 \text{ E (eV) cm}^{-1}$
énergie E	$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,96 \cdot 10^{-6} m_0 c^2$ $= 2,418 \cdot 10^{14} \text{ Hz} = 8066 \text{ cm}^{-1}$ $E \text{ (eV)} = 1,24 \cdot 10^{-4} \bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
constante de Planck	$h = 4,14 \cdot 10^{-15} \text{ eV.s}$ $\hbar = h/2\pi = 6,58 \cdot 10^{-16} \text{ eV.s}$

Tableau I

II. 2 - Les faisceaux de neutrons -

Le neutron est une particule "lourde" ($m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, environ 2000 fois celle de l'électron). Il ne porte pas de charge électrique, mais a un spin 1/2 donc un moment magnétique. On peut parler de la vitesse du neutron \vec{v}_n liée à la quantité de mouvement par la relation classique :

$$\vec{p} = m_n \vec{v}_n$$

et de même

$$E = p^2/2m_n$$

Les relations de correspondance du rayonnement neutronique sont donc les suivantes :

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

$$E = \hbar \omega = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot k^2$$

Les sources de neutrons accessibles à l'expérience correspondent en gros à :

$$\begin{aligned}
 10^{-4} &\leq E \text{ (eV)} \leq 1 \\
 0,3 &\leq \lambda(\text{\AA}) \leq 20 \\
 0,3 &\leq k \text{ (\AA}^{-1}\text{)} \leq 30 \\
 200 &\leq v_n \text{ (m/s)} \leq 2 \cdot 10^4 \\
 10^{10} &\leq \nu \text{ (Hz)} \leq 10^{14} \\
 3 &\leq T \text{ (K)} \leq 2 \cdot 10^4
 \end{aligned}$$

II. 3 - Les faisceaux d'électrons -

L'électron est une particule "légère" ($m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg) qui porte une charge électrique élémentaire et un spin 1/2. La relation de dispersion est formellement la même que celle introduite pour les faisceaux de neutrons, soit :

$$E = \frac{\hbar^2}{2 m_e} \cdot k^2$$

Les énergies accessibles à partir des canons à électrons utilisant la charge des particules pour les accélérer dans des potentiels électriques sont couramment de 15 à 200 keV mais peuvent descendre à quelques centaines d'eV (LEED) ou atteindre dans des instruments très performants quelque 10^6 eV. Les électrons sont très fortement diffusés et pénètrent peu dans la matière (typiquement par exemple 50 Å à 50 keV). Pour E de 15 à 200 keV, on a en gros :

$$\begin{aligned}
 10^{-2} &\leq \lambda(\text{\AA}) \leq 10^{-1} \\
 10^{14} &\leq \nu(\text{Hz}) \leq 10^{17}
 \end{aligned}$$

Pour terminer ce paragraphe, on peut essayer de comparer les "résolutions théoriques" de ces trois types de rayonnements. Les neutrons, issus de la thermalisation dans un modérateur, forment un spectre blanc à distribution grossièrement maxwellienne. La résolution maximale peut atteindre 10^{-7} eV pour des neutrons incidents de 10^{-3} eV, soit 10^{-4} en valeur relative. La sélection en énergie des électrons est de l'ordre de 1 eV pour environ 100 keV, soit 10^{-6} en relatif. Pour les ondes électromagnétiques, la largeur naturelle de raie est de quelque 10^{-7} eV, ce qui donnerait une résolution variant en gros de 10^{-13} à 10^{-5} entre 10^6 et 10^{-2} eV (des rayons X à l'infrarouge lointain, en passant par une résolution de 10^{-7} pour les spectroscopies optiques). En fait, la largeur des raies croît à peu près linéairement avec l'énergie (effet Doppler thermique) si bien que la résolution est à peu près constante et égale à environ 10^{-5} - 10^{-6} de l'infrarouge aux rayons X.

III. - DESCRIPTION ET COMPARAISON DES DIFFERENTES SPECTROSCOPIES. -

Pour comparer et classer les différents types de spectroscopies, on peut, un peu arbitrairement, distinguer :

- les spectroscopies mettant en jeu *une seule transition* entre deux états électroniques, bien définis, sans modification de l'énergie du rayonnement incident. On trouvera ainsi dans cette catégorie les spectroscopies X et optique d'émission, d'absorption et de réflexion. On peut y inclure l'effet Mössbauer qui fait non pas intervenir une transition électronique, mais une transition nucléaire. On parlera brièvement ici de *résonances atomiques* couplées à une onde électromagnétique.

- *les spectroscopies de vibrations* qui mettent en jeu des transitions entre états moléculaires, soit l'absorption infrarouge et les diffusions Brillouin et Raman,

- *les spectroscopies de pertes d'énergie* (électrons - neutrons) où un faisceau incident monochromatique conduit à des particules diffusées d'énergies différentes,

- *les résonances électroniques avec relaxation* incluant les spectroscopies de luminescence, photo-électroniques, EXAFS,....,

- *les résonances magnétiques* (RMN, RPE,....).

Ces différentes spectroscopies feront pour la plupart l'objet de présentations détaillées par la suite. On se bornera donc ici à dégager quelques éléments comparatifs.

III. 1 - Les résonances atomiques -

Le principe est simple : une onde électromagnétique traverse la matière sans atténuation significative de son intensité, sauf si sa fréquence (son énergie) correspond à celle d'une transition entre deux états électroniques du système. En faisant varier la fréquence ω de l'onde incidente, on peut donc recueillir un spectre $I(\omega)$ qui présente des minima profonds aux fréquences bien particulières $\omega_1, \omega_2, \dots$ correspondant aux *transitions électroniques* excitées. On peut bien sûr procéder de façon inverse, mais équivalente, en mesurant les spectres d'émission dus au retour dans leur état fondamental d'électrons excités à l'aide de décharges électriques par exemple (tubes RX à anticathode). La spectroscopie par réflexion procède un peu de la combinaison absorption-émission : lorsqu'une onde électromagnétique a une fréquence convenable, elle excite une résonance électronique ; en retournant à leur état fondamental, les atomes réémettent l'énergie absorbée en conservant

l'énergie E_0 et le moment k_0 de l'onde incidente. Seuls les atomes proches de la surface éclairée du matériau participent à ce processus de réflexion = absorption + réémission, pour des raisons évidentes.

Cette spectroscopie d'absorption-émission-réflexion couvre actuellement une gamme énorme d'énergies allant en gros de 1 à 10^5 eV (fréquences de 10^{14} à 10^9). Par nature même de la spectroscopie d'absorption, on n'explore pas ici l'espace des vecteurs de diffusion.

On notera encore que l'absorption s'accompagne d'une loi de dispersion dite anormale qui s'écarte du comportement linéaire $\omega = c k$ (ou $E = \hbar c k$). C'est un effet assez trivial puisque l'absorption s'oppose en fait à la propagation : il ne peut donc pas exister de vecteur d'onde k_0 réel aux fréquences d'absorption ω_0 pour lesquelles la loi de dispersion doit par conséquent présenter des singularités (voir figure 3).

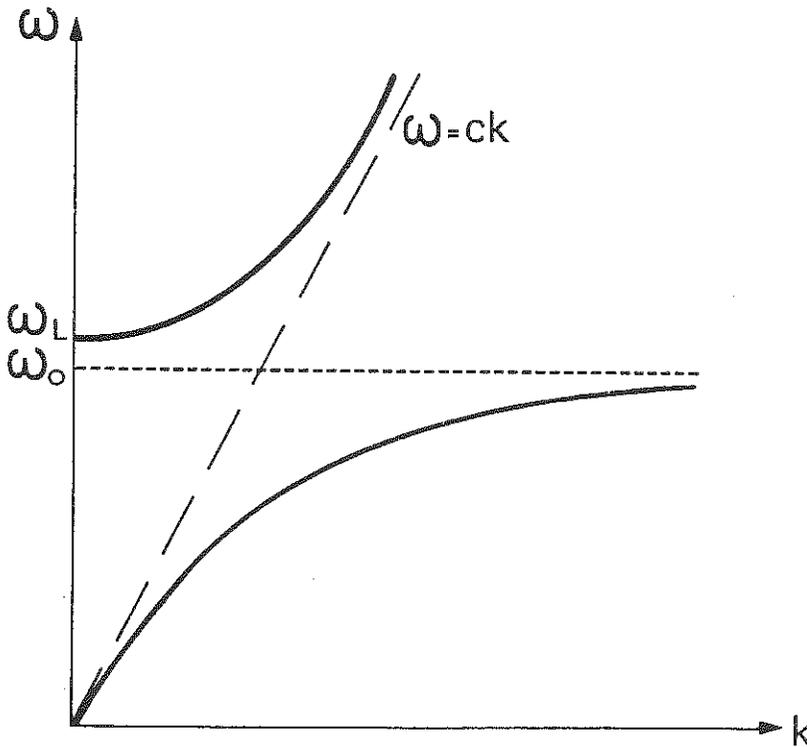


Fig. 3 : Forme de la loi de dispersion au voisinage d'une absorption résonnante.

L'effet Mössbauer est bien une résonance du même type, correspondant toutefois à une transition entre deux états nucléaires mais qui, surtout, correspond à un phénomène dit sans recul et sans élargissement thermique (voir cours Mössbauer de cette Ecole). Il en résulte une résolution tout à fait exceptionnelle de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-13} selon les isotopes utilisés.

III. 2 : Les spectroscopies vibrationnelles -

Elles correspondent encore à des phénomènes mettant en jeu des ondes électromagnétiques en interaction ici avec des changements d'état moléculaire. Les fréquences correspondantes sont ici plus basses (puisque les mouvements sont plus lents) et les énergies plus faibles. Les faisceaux incidents appartiennent donc à l'infrarouge, l'infrarouge lointain, voir les micro-ondes.

L'absorption infrarouge peut se comprendre à partir d'un simple modèle dipolaire représentant les centres de gravités des charges positives (noyaux) et négatives (électrons) de l'édifice moléculaire vibrant. Cet édifice possède des fréquences propres de vibration ; si l'onde incidente passe par une de ces fréquences propres et que le mode de vibration correspondant modifie la longueur du dipôle équivalent (règles de sélection), on observe un phénomène d'absorption analogue à ceux décrits au paragraphe précédent.

L'interaction onde EM-vibrations peut aussi être mise en évidence par des phénomènes de diffusion obéissant encore à des règles de sélection. Il existe tout d'abord une diffusion élastique, pratiquement à toute fréquence ω_0 incidente due aux vibrations forcées des charges électroniques, en phase en chaque point avec l'onde incidente, et qui donne donc une réémission (diffusion) dans toutes les directions : c'est la diffusion Rayleigh. La diffusion inélastique de l'onde incidente ω_0 est une conséquence de l'effet Doppler par interaction avec des particules en mouvement ; les deux sens d'effet Doppler rendent possible l'existence de deux raies de diffusion dites Stokes [$\omega_0 - \omega(q)$] et anti-Stokes [$\omega_0 + \omega(q)$] où $\omega(q)$ est une fréquence propre du système. Pour que ces raies apparaissent effectivement, il faut bien sûr que les effets produits sur la polarisation instantanée du milieu soient cumulatifs dans l'espace (règles de sélection). Lorsque les vibrations impliquées correspondent à des phonons acoustiques, on parle de diffusion Brillouin ; comme $\lambda \approx 5000 \text{ \AA}$, $k_0 \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$, soit $1/1000$ environ du rayon de la 1re zone de Brillouin et l'on n'observe que les phonons de très grande longueur d'onde et faible énergie. Les déplacements relatifs $\omega(q)/\omega_0$ restent petits ($\sim 10^{-5}$) et pas très facilement observables.

Lorsque les vibrations impliquées correspondent à des phonons optiques, on parle d'effet Raman. Là encore, l'exploration est réduite au centre de la zone de Brillouin (grands λ) mais les déplacements $\omega(q)/\omega_0$ sont beaucoup plus grands (100 fois environ) qu'en diffusion Brillouin et ne dépendent pas de l'angle de diffusion [en centre de zone $\omega(q)$ varie peu sur les branches optiques mais varie linéairement sur les branches acoustiques].

III. 3 - Les spectroscopies de pertes d'énergie -

Les diffusions Brillouin et Raman sont déjà des spectroscopies de perte d'énergie dont on a vu les restrictions (règles de sélection sur les modes effectivement observés, bandes très étroites de vecteurs d'onde explorés au voisinage du centre de la zone de Brillouin). La diffusion inélastique des rayons X peut en principe couvrir un très large domaine de vecteurs d'onde (en gros de 10^{-3} à 1 fois le rayon de la zone de Brillouin) mais il n'est pas facile de mesurer des variations d'énergie plus faibles que 1 eV sur une radiation de 10^4 eV (typiquement).

Les pertes d'énergie mesurables sur des faisceaux d'électrons vont également de quelques eV à quelques centaines d'eV dans un domaine de vecteurs d'onde relativement courts (10^{-2} à 10^{-1} Å⁻¹). Ce sont par exemple les énergies caractéristiques des oscillations de plasmas (plasmons).

Les pertes d'énergies mesurables en diffusion inélastique des neutrons correspondent bien aux transferts que l'on attend d'un couplage avec les phonons ou avec un déplacement d'atomes par diffusion, soit des vecteurs d'onde de 10^{-2} à 10 Å⁻¹ et des énergies de 10^{-8} à 10^{-1} eV. La figure 4 illustre le texte correspondant aux pertes d'énergie des faisceaux d'électrons et de neutrons.

III. 4 - Résonances électroniques suivies de processus de relaxation -

Lors de l'absorption d'un photon X, une lacune électronique peut être créée sur une couche interne. L'atome excité doit retourner à son état fondamental et cela entraîne que la lacune électronique se comble par un électron "descendu" des couches externes. L'excès d'énergie ainsi produit peut être dissipé par création d'un photon ; ce processus de relaxation vers l'équilibre correspond à la fluorescence ou la phosphorescence selon que l'émission de relaxations ne survit pas ou survit à la durée de l'excitation, respectivement.

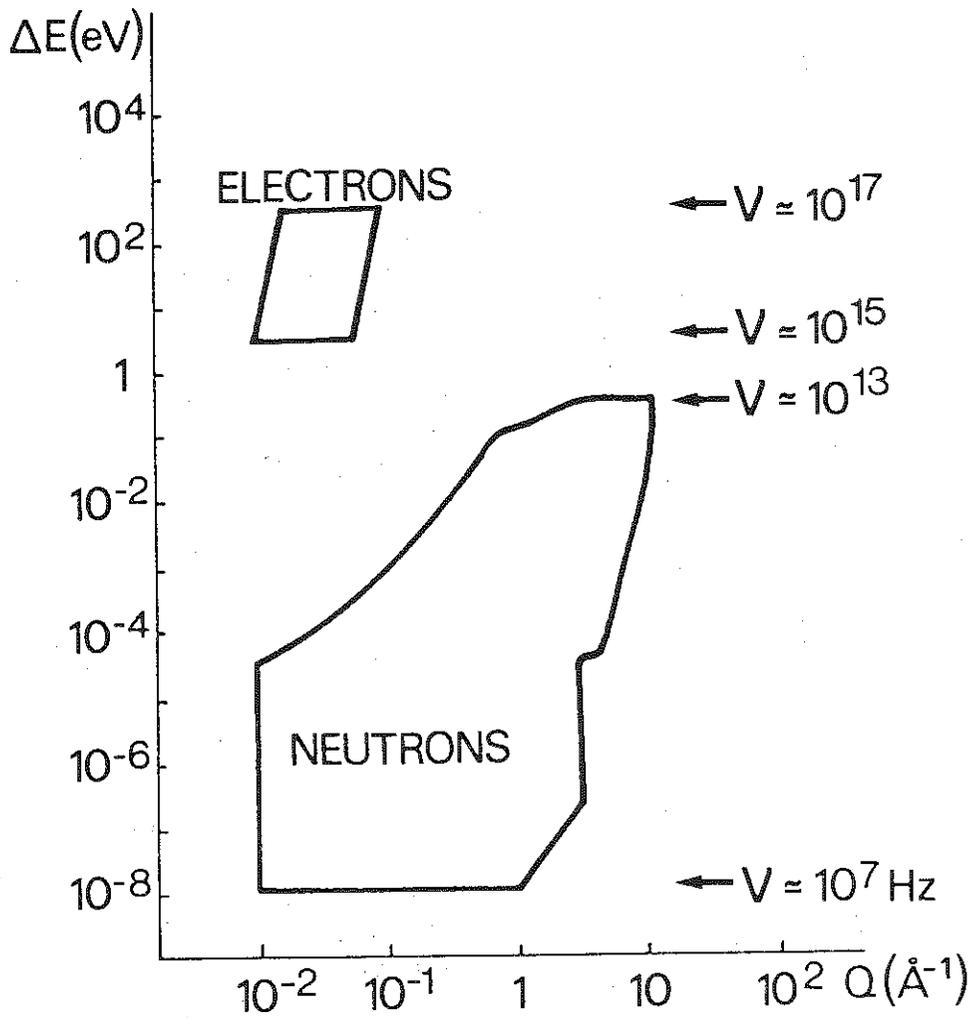


Fig. 4 : Domaines typiques correspondant aux spectroscopies des pertes d'énergies des faisceaux d'électrons et de neutrons

Un second type de relaxation peut être observé avec dissipation de l'énergie excédentaire par expulsion d'un autre électron des couches externes ; c'est le processus de l'effet Auger. On voit donc qu'il va exister une spectroscopie de fluorescence (rayons X) et une spectroscopie Auger (électrons). Les pics correspondants sont caractérisés par une assez grande largeur et des positions qui sont bien sûr indépendantes de la source de rayons X primaire.

On peut aussi analyser directement l'énergie des photo-électrons éjectés lors du processus d'absorption ; cette énergie est la différence entre celle des RX incidents et l'énergie de liaison initiale de l'électron éjecté. Il s'agit d'une spectroscopie photo-électronique dite XPS (pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (pour Electron Spectroscopy for Chemical Analyses).

L'EXAFS (pour Extended X-ray Absorption Fine Structure) peut être assez bien incluse dans cette catégorie. L'électron éjecté par l'absorption X est partiellement rétrodiffusé sur les atomes entourant l'atome émetteur. Des effets d'interférence modulent alors le coefficient d'absorption X sur quelques milliers d'eV au-delà du seuil d'absorption théorique. Le processus de relaxation commence ici par une diffraction électronique in situ avec des électrons lents donc surtout sensibles à l'environnement immédiat. On explore ainsi une zone de 30 à 1000 eV en énergie et d'environ 8 à 30 Å⁻¹ en vecteur de diffusion.

III. 5 - Les résonances magnétiques -

La résonance magnétique peut être nucléaire ou électronique selon que le spin incriminé est celui porté par le noyau ou par les électrons non appariés de l'atome.

Dans le cas de la résonance magnétique nucléaire (RMN) par exemple, on crée un "oscillateur" de fréquence ω_0 en appliquant sur le spin nucléaire un champ magnétique B_0 ; ce spin peut alors précesser autour de B_0 avec la fréquence :

$$\omega_0 = \gamma B_0 = g_n \frac{e}{2M} B_0$$

(e charge élémentaire - M masse du noyau - g_n de l'ordre de l'unité). ω_0 se trouve alors dans le domaine du MHz propre aux radio-fréquences (les fréquences propres de la RPE sont de 10³ à 10⁵ fois plus élevées) et le système va être susceptible de présenter un maximum d'absorption pour une onde électromagnétique de cette fréquence ω_0 en changeant

Un second type de relaxation peut être observé avec dissipation de l'énergie excédentaire par expulsion d'un autre électron des couches externes ; c'est le processus de l'effet Auger. On voit donc qu'il va exister une spectroscopie de fluorescence (rayons X) et une spectroscopie Auger (électrons). Les pics correspondants sont caractérisés par une assez grande largeur et des positions qui sont bien sûr indépendantes de la source de rayons X primaire.

On peut aussi analyser directement l'énergie des photo-électrons éjectés lors du processus d'absorption ; cette énergie est la différence entre celle des RX incidents et l'énergie de liaison initiale de l'électron éjecté. Il s'agit d'une spectroscopie photo-électronique dite XPS (pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (pour Electron Spectroscopy for Chemical Analyses).

L'EXAFS (pour Extended X-ray Absorption Fine Structure) peut être assez bien incluse dans cette catégorie. L'électron éjecté par l'absorption X est partiellement rétrodiffusé sur les atomes entourant l'atome émetteur. Des effets d'interférence modulent alors le coefficient d'absorption X sur quelques milliers d'eV au-delà du seuil d'absorption théorique. Le processus de relaxation commence ici par une diffraction électronique in situ avec des électrons lents donc surtout sensibles à l'environnement immédiat. On explore ainsi une zone de 30 à 1000 eV en énergie et d'environ 8 à 30 Å⁻¹ en vecteur de diffusion.

III. 5 - Les résonances magnétiques -

La résonance magnétique peut être nucléaire ou électronique selon que le spin incriminé est celui porté par le noyau ou par les électrons non appariés de l'atome.

Dans le cas de la résonance magnétique nucléaire (RMN) par exemple, on crée un "oscillateur" de fréquence ω_0 en appliquant sur le spin nucléaire un champ magnétique B_0 ; ce spin peut alors précesser autour de B_0 avec la fréquence :

$$\omega_0 = \gamma B_0 = g_n \frac{e}{2M} B_0$$

(e charge élémentaire - M masse du noyau - g_n de l'ordre de l'unité). ω_0 se trouve alors dans le domaine du MHz propre aux radio-fréquences (les fréquences propres de la RPE sont de 10³ à 10⁵ fois plus élevées) et le système va être susceptible de présenter un maximum d'absorption pour une onde électromagnétique de cette fréquence ω_0 en changeant

l'énergie des spins en précession, ce qui peut se décrire par un changement de l'angle entre B_0 et la direction des spins dans une image classique.

En fait, le champ $B(\vec{r}, t)$ qui agit sur le spin en position \vec{r} dans le système à l'instant t varie dans l'espace et le temps. Il en résulte donc une position (champ local moyen) et une largeur (fluctuations statiques et dynamiques du champ local) qui reflètent la structure et les évolutions dans le temps du matériau. Un aspect typique de cette spectroscopie d'absorption vient de la faible différence d'énergie entre les états de la transition. Ceci entraîne une relaxation très lente des spins nucléaires vers l'équilibre thermodynamique imposé par le système. C'est donc a priori la spectroscopie des basses fréquences et des mouvements lents (relativement).

La RPE possède également un seuil supérieur d'investigation du domaine des énergies, mais il est environ 10^3 fois plus élevé que celui de la RMN.

L'ensemble de cette discussion est résumé sur la figure 5.

IV. - PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX PAR LES MÉTHODES SPECTROSCOPIQUES ET CONCLUSION. -

Les méthodes spectroscopiques sont susceptibles de donner des informations statiques (structure, approches analytiques) aussi bien que dynamiques, bien que par essence même elles mesurent des transferts d'énergie, donc analysent directement des évolutions dans le temps du système observé. En fait, tout est une question de comparaison entre les temps caractéristiques de la mesure et du phénomène. Si le temps d'interaction du rayonnement avec le système est très court, on ne recueille qu'une observation instantanée de l'évolution dynamique du système. Dans le cas inverse d'un temps d'interaction très long, la mesure donne une moyenne de la suite des situations qui se sont succédé pendant ce temps d'interaction. Ces temps d'interaction sont qualitativement donnés par la largeur de raie ($\tau \sim \hbar/\Delta E$) ou l'énergie du rayonnement ($\tau \sim \hbar/E$) selon les cas. Dans le cas de méthodes de relaxation magnétique comme la RMN, le temps de mesure dépend du processus de relaxation impliqué dans le phénomène observé, mais est souvent déterminé par le temps de mise à l'équilibre des spins nucléaires avec leur environnement (relaxation spin réseau).

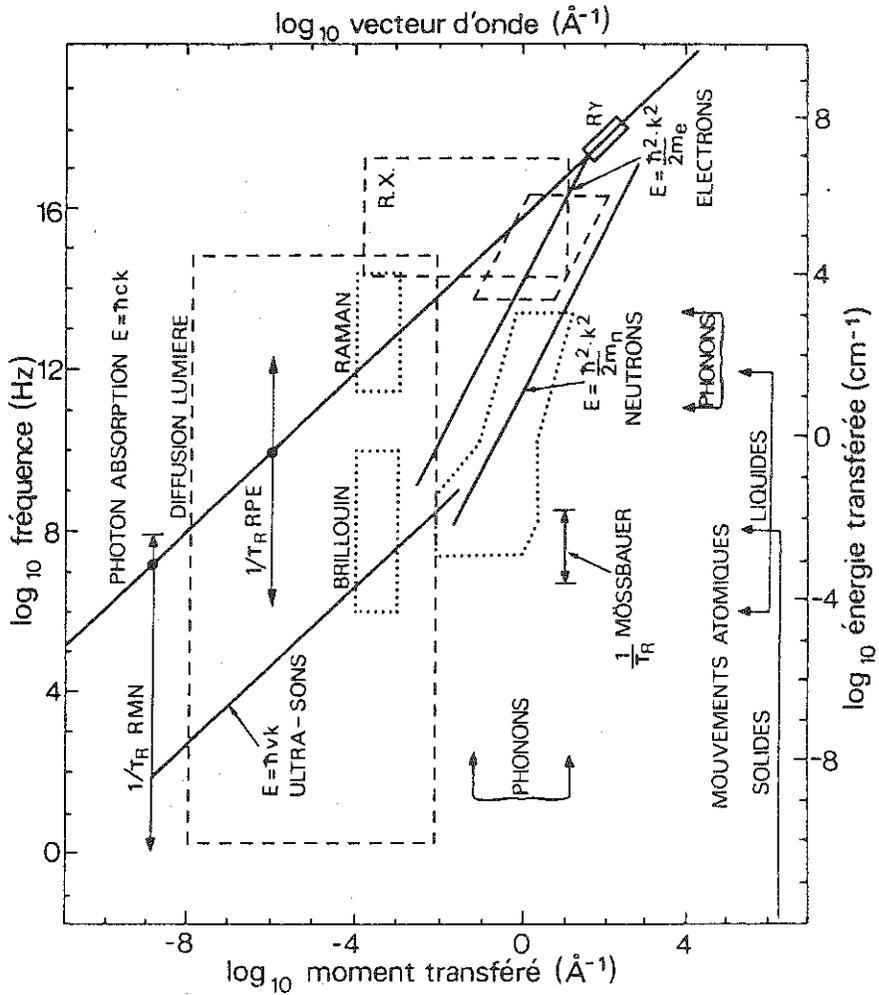


Fig. 5 : Energies et moments transférés avec indication des régions accessibles aux différentes méthodes expérimentales (les échelles en bas et à droite s'appliquent aux techniques de diffusion, celles en haut et à gauche aux spectroscopies vibrationnelles).

On peut donc conclure que l'analyse dynamique d'un système doit faire appel à la spectroscopie qui utilise la bonne échelle de temps : infrarouge et diffusion inélastique des neutrons pour les phonons, diffusion quasi-élastique des neutrons, RMN et Mössbauer pour certains processus de transports atomiques, pertes d'énergie des électrons pour les oscillations des plasmas, etc. (Les figures 2, 4 et 5 donnent des indications numériques sur ces différents temps de mesure). Les paramètres pertinents des spectroscopies utilisées en tant que telles sont, outre les énergies accessibles, la résolution en énergie et les domaines de moment transféré. En dehors de sa "fenêtre de temps", chaque méthode spectroscopique peut, comme on l'a dit, donner une "image" instantanée ou moyenne du système et le spectre sera utilisé comme une "empreinte" analytique ou structurale pour caractériser le matériau étudié. Par exemple : une absorption infrarouge à $9,1 \mu$ est typique d'un silicium tétracoordonné; la présence d'eau est indiquée par les bandes à $2,7$ et $4,5 \mu$; l'étude de l'effet quadripolaire par effet Mössbauer ou RMN renseigne sur la symétrie locale de l'atome résonnant ; les spectroscopies de fluorescence, d'émission X, de photoémission électronique, de pertes d'énergie des électrons... sont des véritables méthodes analytiques ; l'ordre atomique relève aussi de ces méthodes puisque la distribution d'un type d'atome sur deux ou plusieurs sites se traduira par des "empreintes" spectroscopiques différentes.

Dans chaque cas, il est important de savoir quelles sont les limites d'une spectroscopie donnée, aussi bien pour séparer deux situations existant simultanément (c'est la résolution de la méthode) que pour détecter une situation, normalement bien diversifiée de l'ensemble, mais très minoritaire (c'est la sensibilité de la méthode). Ces aspects seront détaillés dans la suite du cours pour chaque spectroscopie présentée. D'une manière générale, pour une méthode donnée, on gagne en résolution jusqu'à un certain point si on accepte de perdre en sensibilité. Par exemple, en diffusion inélastique des neutrons, un gain sur la largeur de raie, par une meilleure analyse en énergie, se traduit nécessairement par une perte de flux. Il en est de même en absorption infrarouge.

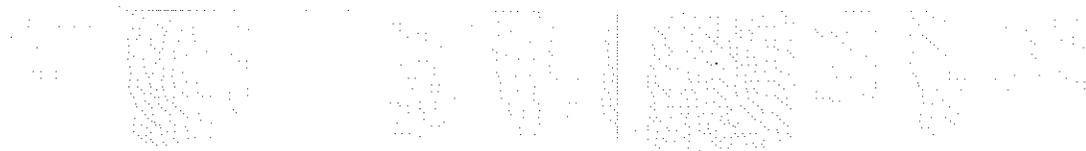
Certaines méthodes à très haute résolution sont naturellement très peu sensibles. C'est le cas typique de l'effet Mössbauer dont la largeur de raie est de l'ordre de 10^{-8} eV et qui mesure des déplacements relatifs de l'ordre de 10^{-13} , mais qui différencie mal des populations de sites ou de valences en-dessous d'une concentration de plusieurs pour-cent.

Pour conclure, il faut certainement s'estimer très favorisé par la Nature qui met à la disposition de l'analyste une panoplie assez impressionnante de rayonnements et de méthodes capables d'observer une grande diversité de phénomènes. Il ne faut cependant pas trop s'en étonner puisque, après tout, une spectroscopie mesure un processus en utilisant ce même processus !

CHAPITRE II

L'EFFET MOSSBAUER

Jean-René REGNARD



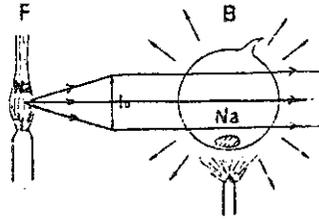
L'EFFET MOSSBAUER

J.R. REGNARD

I. INTRODUCTION

L'effet d'émission et d'absorption résonnante (sans recul du noyau) de rayonnement γ au cours de transitions nucléaires, plus connu sous le nom d'effet Mössbauer a trouvé, après sa découverte en 1958, de nombreuses applications tout d'abord dans le domaine de la physique du solide, du magnétisme et de la métallurgie physique. Puis la spectroscopie Mössbauer a été ensuite largement utilisée dans les domaines de la chimie du solide, de la biophysique et des sciences de la terre. La finesse de l'outil et la diversité des informations locales qu'il est possible d'obtenir autour d'un noyau sonde (noyau Mössbauer) sont à l'origine du rôle de tout premier plan joué par cette technique parmi l'ensemble des techniques spectroscopiques. A l'heure actuelle, cette méthode spectroscopique semble être complètement banalisée, au moins du point de vue technologique et expérimental si l'on considère le nombre important d'utilisateurs et les possibilités de se procurer des spectromètres Mössbauer clé en main, ainsi que des sources et des cryostats commerciaux. L'aspect sortie des résultats et traitement des données s'est aussi beaucoup amélioré depuis une dizaine d'années et de nombreux programmes d'ajustement sont actuellement disponibles pour la plupart des isotopes Mössbauer. Il n'en est pas moins vrai que l'interprétation des spectres Mössbauer reste toujours un point délicat par le jeu parfois complexe des interactions hyperfines qui se présentent toujours comme le produit d'un facteur d'origine nucléaire par un facteur d'origine électronique.

De nombreux ouvrages (Frauenfelder, 1962 ; Abragam, 1964 ; Wertheim, 1964 ; Goldanskii et Herber, 1968 ; Greenwood et Gibb,



Résonance !

NIVEAUX
ELECTRONIQUES

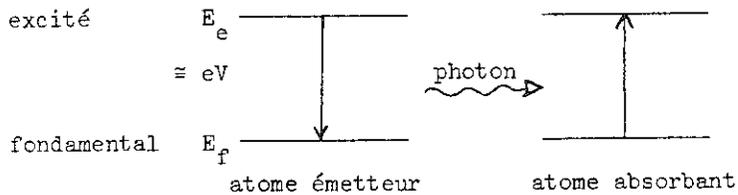


Figure 1 - Absorption résonnante atomique mise en évidence par l'expérience de Wood et schéma explicatif des transitions entre niveaux électroniques fondamental E_f et excité E_e .

NIVEAUX
NUCLEAIRES

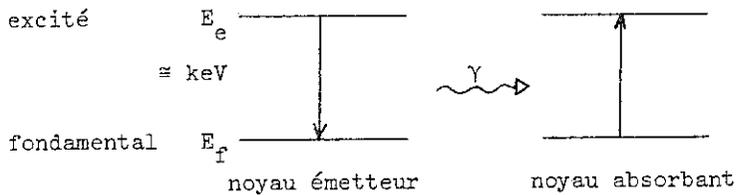


Figure 2 - Présentation schématique de l'absorption résonnante nucléaire du rayonnement γ .

1971 ; Janot, 1972 ; Bancroft, 1973 ; Gibb, 1976) ont été consacrés à la présentation de l'effet Mössbauer et de ses principales applications. Les aspects méthodologiques font l'objet d'une série de livres intitulés "Mössbauer Effect Methodology" édités par Gruverman (Plenum Press, New York, London). Une bibliographie complète des travaux effectués à l'aide de la spectroscopie Mössbauer a été publiée annuellement jusqu'en 1975 par Stevens et Stevens (Mössbauer Effect Data Index) et est actuellement publiée sous forme de bulletins mensuels (Mössbauer Effect Reference and Data Journal) par Stevens et al.

Dans ce premier cours, après une présentation des principes de l'effet Mössbauer, on discutera la nature des différentes interactions du noyau Mössbauer avec son environnement (interactions hyperfines), puis seront évoqués les principaux aspects expérimentaux de la spectroscopie Mössbauer par transmission (la plus traditionnelle). Enfin, la dernière partie sera focalisée sur la deuxième facette de la spectroscopie Mössbauer : la spectroscopie Mössbauer par "reflexion". Un deuxième cours sera ensuite consacré aux applications de la spectroscopie Mössbauer à la minéralogie et à la géochimie.

II. PRINCIPES DE L'EFFET MÖSSBAUER

Le phénomène de fluorescence résonnante atomique est connu en optique depuis les expériences de Wood (1904) sur la vapeur de sodium. Si l'on éclaire un ballon dans lequel on a vaporisé du Na à l'aide de la lumière émise par une flamme contenant du Na, on constate une illumination des vapeurs de sodium du ballon qui émet dans toutes les directions une lumière jaune intense (figure 1) : les atomes de Na dans le ballon, initialement à l'état neutre E_f (appelé état fondamental) absorbent un quantum de l'énergie excitatrice émis par des atomes de même nature subissant la transition opposée et passent à l'état énergétique supérieur E_e (appelé état excité). Par analogie avec les phénomènes acoustiques (diapasons) et mécaniques (pendules), Wood qualifia de résonance les phénomènes ayant leur siège dans le ballon B, puis de raies de résonance les raies émises et absorbées par les atomes de sodium. On peut imaginer une expérience du même type avec des rayons γ , c'est-à-dire en substituant des niveaux nucléaires aux niveaux atomiques en espérant ainsi mettre en évidence l'absorption résonnante nucléaire. On considère alors un noyau émetteur qui, à la suite d'une décroissance radioactive antérieure se trouve dans l'état excité d'énergie E_e (figure 2). Le rayonnement γ émis lors de la désexcitation vers le niveau fondamental d'énergie E_f peut-il induire la transition opposée dans un noyau absorbant du même isotope ? Cet effet de résonance mettant en jeu des transitions nucléaires pourrait être réalisé si le rayonnement γ transportait exactement l'énergie $E_e - E_f = E_0$ résultant de la désexcitation nucléaire du noyau émetteur et était capable de la transmettre intégralement au noyau absorbant.

Les particularités de la spectroscopie nucléaire γ par rapport à la spectroscopie atomique (table I), en particulier l'ordre de grandeur de l'énergie de transition E , de la largeur de raie Γ , de l'énergie de recul à l'émission ou à l'absorption R et de l'élargissement par effet Doppler Δ (déplacement des noyaux dû à l'agitation thermique) sont à l'origine des difficultés de la mise en évidence de l'absorption résonnante nucléaire.

Caractéristiques	Lumière jaune du Na (transition électronique)	Rayonnement γ (transition nucléaire)			
		^{57}Fe	^{119}Sn	^{161}Dy	^{197}Au
E (eV)	2,1	$14,4 \cdot 10^3$	$23,8 \cdot 10^3$	$26 \cdot 10^3$	$77 \cdot 10^3$
Γ (eV)	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$
R (eV)	10^{-10}	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Δ (eV)	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$

Table I - Comparaison des grandeurs caractéristiques E , Γ , R et Δ (pour $T = 300$ K) exprimées en eV entre une transition électronique et une transition nucléaire avec différents isotopes.

En fait, lorsqu'on écrit les équations de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement dans le cas de noyaux libres (comme dans un gaz), on constate que lors de l'émission comme de l'absorption, deux phénomènes viennent compliquer la situation :

a/ d'une part le recul du noyau émetteur : lors de la désexcitation, le noyau émetteur recule dans la direction opposée à celle du photon γ (analogue au recul du fusil). L'énergie de recul du noyau R s'écrit sous la forme :

$$R = \frac{E^2}{2mc^2}$$

où : m est la masse du noyau ;

c est la vitesse de la lumière ;

E est l'énergie du rayonnement γ égale à l'énergie de transition nucléaire diminuée de l'énergie de recul du noyau :

$$E = E_e - E_f - R = E_0 - R$$

Le noyau émetteur prélevant une énergie de recul R , dans le procédé similaire d'absorption le photon γ incident devra avoir une énergie $E_0 + R$ pour que l'absorption ait lieu : ainsi, il

existe un déficit énergétique égal à $2R$ entre les raies d'émission et d'absorption (figure 3, b).

L'énergie de recul R étant proportionnelle au carré de l'énergie du rayonnement mis en jeu E^2 , on comprend que R soit complètement négligeable devant Γ dans le cas d'une transition entre niveaux électroniques (cas de la lumière du Na dans la table I). Par contre, dans le cas d'une transition nucléaire pour un noyau libre (cas du ^{57}Fe dans la table I), l'énergie de recul R (2.10^{-3} eV) étant environ un million de fois plus grande que la largeur de raie ($\Gamma = 4,6.10^{-9}$ eV $\approx 10^{-6} R$) on voit qu'il n'y a pas de recouvrement possible entre les raies d'émission et d'absorption, donc le recul du noyau détruit alors complètement la résonance.

b/ d'autre part l'élargissement Doppler (ou thermique) de la raie d'émission (ou d'absorption). Cet effet prend en compte l'agitation thermique des noyaux : l'existence d'une vitesse v non nulle des noyaux lors de l'émission (ou de l'absorption) du γ , aléatoire en grandeur et en direction, se traduit par un élargissement $\Delta = \sqrt{Rk_B T}$ de la raie d'émission (ou d'absorption) (figure 3c). L'élargissement thermique est donc proportionnel à l'énergie E du rayonnement. Cet effet thermique conduit à une résolution beaucoup moins bonne que dans le cas de transition électronique.

Donc, contrairement à ce qui se passe en optique atomique où E est 10^4 fois plus faible, ici les quantités R et Δ sont très grandes devant la largeur naturelle Γ des raies. Comme on le voit sur la figure 3c, le faible recouvrement des raies d'émission et d'absorption rend donc difficile l'observation de l'absorption résonnante des rayons γ .

Clés de l'effet Mössbauer

A partir des expériences à basse température réalisées sur la transition $E = 129$ keV de l'isotope ^{191}Ir , R. Mössbauer a montré qu'une partie du rayonnement γ est émise ou absorbée sans recul du noyau, ni élargissement thermique lorsque les noyaux émetteurs et absorbeurs appartiennent à des solides. Cette raie supplémentaire ("raie Mössbauer") qui existe aussi bien dans le spectre d'émission que d'absorption est centrée sur l'énergie E_0 et possède la largeur naturelle Γ (figure 3a). Dans la mesure où les noyaux sont rigidement liés dans un solide et ne sont pas arrachés de leur site par suite de la transition nucléaire, on doit considérer que l'énergie de recul est transférée à l'ensemble du solide et non plus au noyau isolé. Pour une fraction f des processus de transition où l'état de vibration du solide reste inchangé, tout se passe comme si le solide reculait en bloc, mais de façon tout à fait négligeable, car si M est maintenant la masse du solide ($M \gg m$) l'énergie de recul devient égale à $\frac{E^2}{2Mc^2}$. Le

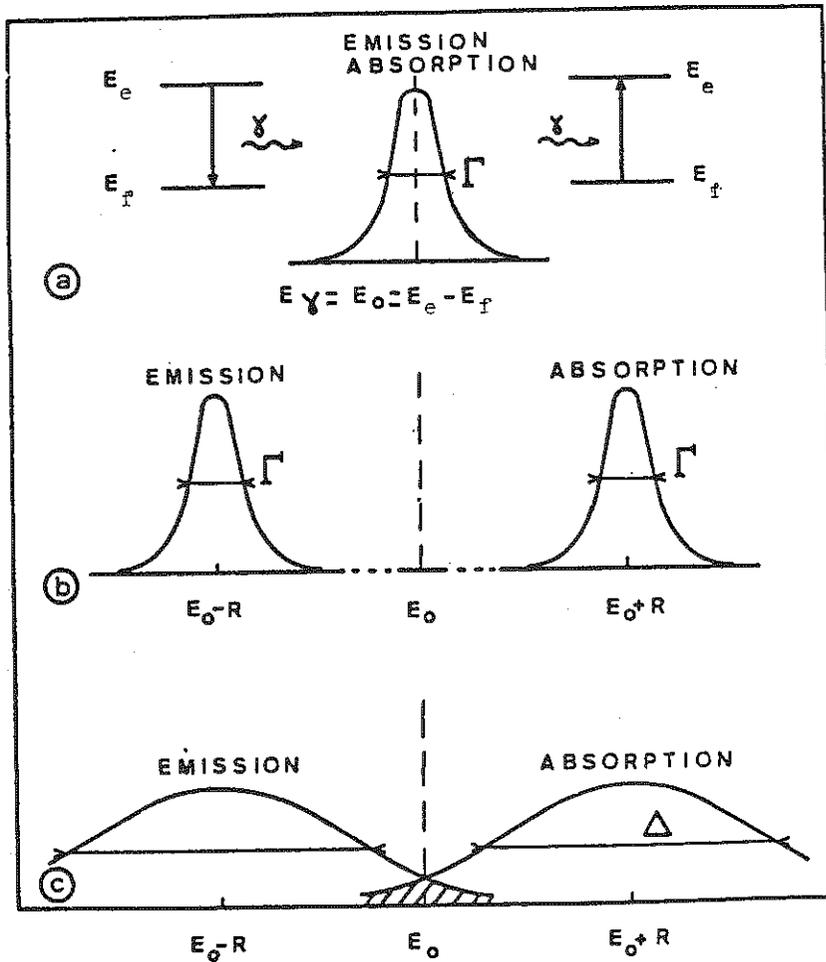


Figure 3 - Raies d'émission et d'absorption d'un spectre de rayons γ :

- (a) sans recul du noyau et sans élargissement de raie ;
- (b) avec recul du noyau ;
- (c) avec recul du noyau et élargissement thermique.

phénomène ne peut être observé que dans les corps où une fraction f des noyaux peut effectuer la transition nucléaire sans recul (grâce aux liaisons rigides avec l'ensemble du corps) et sans modification des états quantifiés de vibration du corps (phonons). Ces processus sans modification du nombre de phonons, donc sans transmission d'énergie au solide, sont appelés processus "Mössbauer" ou "à zéro phonon". f est la fraction Mössbauer qui correspond aux processus à zéro phonon. Pour cette fraction f , des cas où il n'y a pas recul du noyau, une proportion f des photons γ émis correspondra à une raie centrée sur E_0 et distribuée suivant sa largeur naturelle (figure 3a). On peut en effet montrer en comparant la période τ' des vibrations ($\tau' \approx 10^{-12}$ s) d'un réseau et la durée de vie de l'état nucléaire excité ($\tau \approx 10^{-7}$ s) que les mouvements du noyau ne donnent pas lieu à un élargissement Doppler au premier ordre.

Caractéristiques de la raie Mössbauer

a/ Profil de la raie et largeur naturelle

La raie Mössbauer d'émission ou d'absorption se présente comme une lorentzienne centrée sur l'énergie E_0 (figure 3a) et dont la largeur naturelle Γ est liée au temps de vie τ de l'état excité. L'absorption résonnante peut être représentée de façon schématique par la figure 4 où la largeur du niveau excité Γ intervient à la fois à l'émission et à l'absorption pour donner finalement une lorentzienne de largeur 2Γ . Le profil Lorentzien

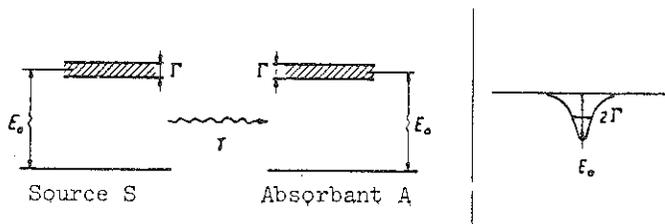


Figure 4 - Représentation schématique de l'absorption résonnante donnant lieu à une lorentzienne de largeur 2Γ .

des raies Mössbauer apparaît dans la formule de la section efficace d'absorption Mössbauer $\sigma_M(E)$ obtenue à partir des probabilités d'absorption Mössbauer correspondant aux processus pour lesquels l'état du réseau reste inchangé :

$$\sigma_M(E) = f\sigma_0 \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4}$$

où f représente la fraction des processus Mössbauer, $\frac{\Gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4}$ représente le profil lorentzien habituel des résonances et où σ_0

est un facteur nucléaire dépendant des caractéristiques du noyau considéré s'écrivant :

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{2I_e + 1}{2I_f + 1} \cdot \frac{1}{1 + \alpha}$$

λ est la longueur d'onde correspondant à l'énergie de la transition nucléaire. I_e et I_f sont les valeurs du spin nucléaire des niveaux fondamental et excité. α est le coefficient de conversion interne qui est lié à l'autre possibilité de désexcitation nucléaire par émission d'électrons.

La largeur de pic Mössbauer Γ est reliée au temps de vie τ de l'état nucléaire excité par la relation d'incertitude temps-énergie $\Gamma \cdot \tau \approx \frac{1}{2\pi}$. Dans le cas du ^{57}Fe où l'énergie de la transition Mössbauer est $E_0 = 14,4 \text{ keV}$, à partir du temps de vie de l'état excité $\tau = 1,45 \cdot 10^{-9} \text{ s}$, on obtient une largeur de raie $\Gamma = 1,1 \text{ MHz} = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$. Le même type de calcul conduit pour ^{119}Sn à une largeur de raie de $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$. Pour apprécier la finesse de l'outil Mössbauer, il faut considérer la résolution définie par le rapport de la largeur de raie sur l'énergie de la transition $\frac{\Gamma}{E_0}$.

$$\text{Pour } ^{57}\text{Fe}, \quad \frac{\Gamma}{E_0} = \frac{4,6 \cdot 10^{-9}}{14,4 \cdot 10^3} \approx 3,2 \cdot 10^{-13} \text{ et}$$

$$\text{Pour } ^{119}\text{Sn}, \quad \frac{\Gamma}{E_0} = \frac{2,4 \cdot 10^{-8}}{23,8 \cdot 10^3} \approx 10^{-12}.$$

($E_0 = 23,8 \text{ keV}$)

La qualité de cette très bonne définition en énergie sera nécessaire, comme nous le verrons plus loin, pour l'observation des structures hyperfines des niveaux nucléaires qui résultent de l'interaction électrique ou magnétique du noyau avec son environnement électronique. Dans le spectre Mössbauer du fer métallique, les énergies des six transitions Mössbauer présentes ne diffèrent entre elles en valeur relative que de quelques 10^{-11} . La résolution de la raie Mössbauer qui est environ 100 fois meilleure permet leur séparation.

b/ Intensité de la raie Mössbauer

L'intensité mesurée de l'absorption résonnante est directement liée au coefficient f qui correspond à la fraction d'oscillateurs pour lesquels la transition nucléaire s'effectue sans recul. On peut donner une expression simple du facteur f dans l'hypothèse de vibrations atomiques harmoniques en utilisant les propriétés de l'oscillateur harmonique (Janot, 1972) :

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

où $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ est le vecteur d'onde du rayonnement γ et où $\langle x^2 \rangle$ est la valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau autour de sa position d'équilibre. L'intensité de la raie Mössbauer, proportionnelle au facteur f sera donc d'autant plus grande que le déplacement quadratique moyen $\langle x^2 \rangle$ sera petit. Cette expression du facteur f peut être explicitée dès que l'on connaît la répartition des modes de vibration du réseau.

Dans l'approximation du modèle de Debye où la densité des vibrations $N(\omega)$ du réseau est quadratique en fréquence (distribution parabolique de fréquences $N(\omega) = Cte.\omega^2$) et est coupée brutalement à une fréquence maximum ω_{MAX} ($\hbar\omega_{MAX} = k_B\theta$ où k_B est la constante de Boltzmann et θ la température de Debye), on peut montrer qu'à basse température ($\theta/T \gg 1$), le calcul de $\langle x^2 \rangle$ conduit à la valeur de f suivante :

$$f \approx \exp\left\{-\frac{3}{2} \frac{R}{k_B\theta} \left[1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{T}{\theta}\right)^2\right]\right\} \text{ où } R = \frac{E^2}{2mc^2}$$

L'effet Mössbauer n'apparaît que si f n'a pas une valeur trop faible. On voit, à partir des formules précédentes, que les conditions pour observer un effet convenable sont :

- un déplacement des atomes faible devant la longueur d'onde du rayonnement ;
- une énergie E de la transition nucléaire pas trop élevée ($E \leq 150$ keV) et une masse des atomes pas trop petite (R faible).
L'effet Mössbauer ne peut être observé avec les éléments légers ;
- une température de Debye θ élevée, donc une grande rigidité du réseau. En effet, θ traduit la cohésion plus ou moins grande du réseau cristallin : elle est très élevée pour les solides de grande dureté (1 800 K pour le diamant) et faible pour les corps mous (180 K pour l'étain). Il n'est cependant pas nécessaire d'avoir un solide cristallisé pour observer l'absorption Mössbauer. On l'observe également dans les verres, les solutions gelées et même dans des liquides très visqueux ;
- une température T de l'échantillon aussi basse que possible devant θ .

Sur la table II, on montre l'éventail de valeurs du facteur f de différents noyaux Mössbauer à température ambiante et à la température de l'hélium liquide.

On voit immédiatement à partir de cette table pourquoi la spectroscopie du ^{57}Fe peut être réalisée à température ambiante, tandis que celle de ^{197}Au nécessite de porter la source et l'absorbant à basse température (emploi de cryostats).

Même si les conditions à réaliser évoquées plus haut, qui découlent de l'expression de f , sont favorables, il faut aussi que le pourcentage isotopique, les valeurs de spin nucléaire et les

TABLE PERIODIQUE MOSSBAUER

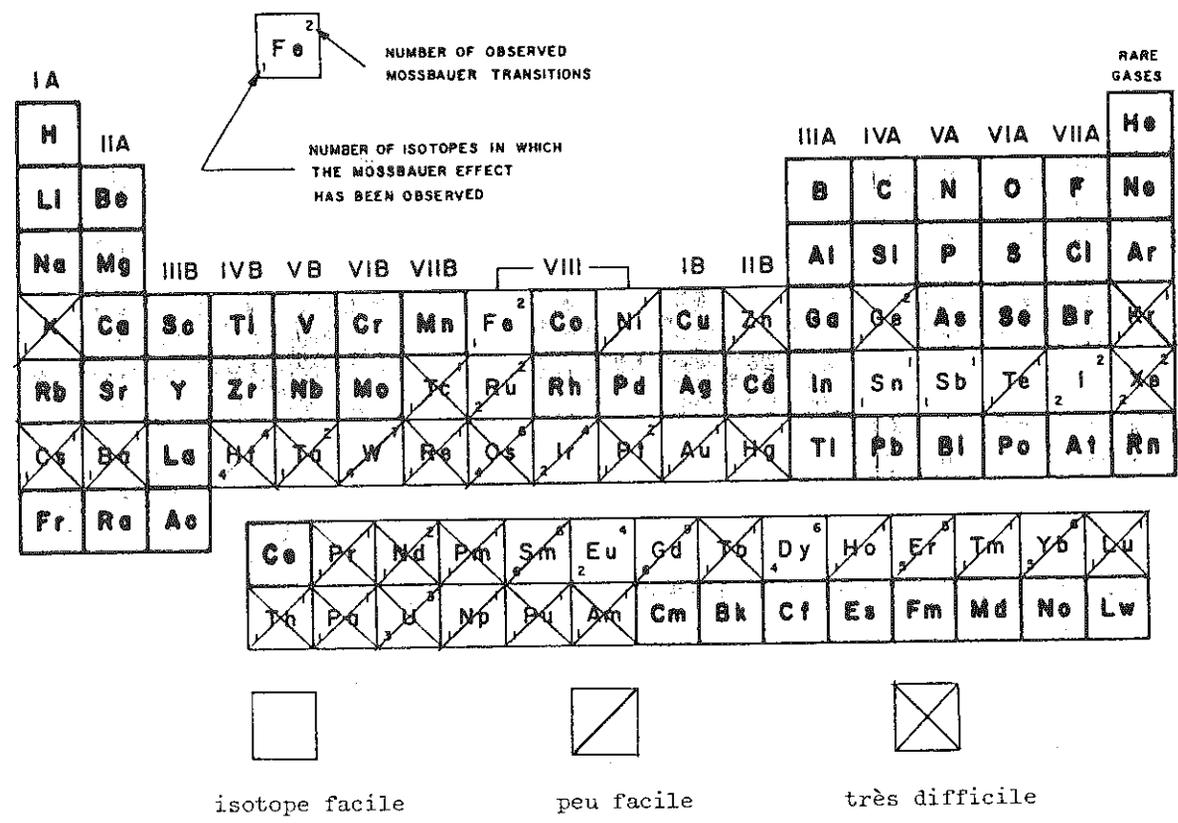


Table III

Noyau	f (300 K) ambiante	f (4 K) hélium liquide
⁵⁷ Fe	0,7	0,9
¹¹⁹ Sn	0,05	0,71
¹⁶¹ Dy	0,13	0,80
¹⁶⁹ Tm	0,70	0,95
¹⁹⁷ Au	<10 ⁻⁴	0,20

Table II

coefficients de conversion interne soient favorables. Ceci conduit à la table III suivante qui représente les éléments de la classification périodique qui possèdent au moins un isotope Mössbauer. On remarque sur cette table qu'une vingtaine d'éléments peuvent être étudiés sans trop de difficulté par spectroscopie Mössbauer : ceux les plus couramment utilisés sont ⁵⁷Fe, ¹¹⁹Sn, ¹²¹Sb, ¹²⁵Te, ¹²⁹I, divers isotopes de terres rares ¹⁵¹Eu, ¹⁵⁵Gd, ¹⁶¹Dy, ¹⁷⁰Yb et également ¹⁹⁷Au et ²³⁷Np. Parmi eux, ⁵⁷Fe, ¹¹⁹Sn et ¹⁵¹Eu peuvent être étudiés à température ambiante.

III. INTERACTIONS DU NOYAU MÖSSBAUER AVEC SON ENVIRONNEMENT

Les principales applications de l'effet Mössbauer concernent l'observation et la mesure des structures "hyperfines" des niveaux nucléaires qui résultent de l'interaction électrique ou magnétique du noyau avec son environnement électronique (électrons de l'atome sonde et électrons des ligands voisins). Le terme "hyperfine" qui qualifie ces structures met en évidence l'ordre de grandeur extrêmement petit des énergies mises en jeu (10^{-7} - 10^{-5} eV). Pour illustrer les différentes interactions électrons-noyau, on utilise souvent les niveaux nucléaires excités (spin nucléaire de l'état excité $I_e = \frac{3}{2}$) et fondamental (spin nucléaire de l'état fondamental $I_f = \frac{1}{2}$) de l'isotope ⁵⁷Fe. Le déplacement et le clivage de ces niveaux nucléaires sous l'effet des interactions hyperfines conditionnent la position énergétique et le nombre des transitions Mössbauer entre ces niveaux.

Les interactions hyperfines (électron-noyau) qui contiennent toujours le produit d'une quantité nucléaire par une quantité électronique se classent en trois catégories :

- le déplacement isomérique (ou interaction monopolaire électrique) ;
- l'interaction quadrupolaire électrique ;
- l'interaction magnétique hyperfine (ou interaction magnétique Zeeman).

La nature et l'effet sur le spectre Mössbauer de chacune de ces interactions vont être examinées successivement.

ORIGINE	ELECTROSTATIQUE		MAGNETIQUE
	Ⓐ DEPLACEMENT ISOMERE δ	Ⓑ COUPLAGE QUADRUPOLAIRE χ_q	Ⓒ INTERACTION MAGNETIQUE ZEEMAN χ_m
QUANTITE NUCLEAIRE	(R^2)	0	μ_N
QUANTITE ATOMIQUE	$ \psi(0) ^2$	$\eta = 0$ GCE	H_{eff}
NIVEAU D'ENERGIE ou TRANSITIONS			
SPECTRE MÖSSBAUER TYPE			
ELECTROSTATIQUE+MAGNETIQUE			
Ⓓ $\delta, \chi_q \ll \chi_m$	Ⓔ $\delta, \chi_q \gg \chi_m$		

Figure 5 - Interactions hyperfines pour le noyau de ^{57}Fe : (a) déplacement isomérique, (b) couplage quadrupolaire, (c) interaction magnétique Zeeman, (d) et (e) cas plus général.

1. Le déplacement isomérique

Il résulte de la pénétration du nuage électronique (électrons s) à l'intérieur du volume occupé par les charges nucléaires ($r_{\text{noyau}} \approx 10^{-15}$ m, charge globale positive). Ces électrons s "internes au noyau" sont soumis à un potentiel électrostatique nucléaire différent de celui qui existerait si le noyau était ponctuel. En supposant des répartitions de charges sphériques, la différence d'énergie électrostatique (liée à la force de Coulomb) qui en résulte s'écrit :

$$\Delta E = \frac{2\pi}{3} Z e^2 |\psi(0)|^2 \langle R_n^2 \rangle$$

où Z est le numéro atomique ;
 $|\psi(0)|^2$ la densité électronique au niveau du noyau ;
 $\langle R_n^2 \rangle$ le rayon quadratique moyen des charges nucléaires.

Cette interaction monopolaire électrique se traduit donc par un décalage en énergie ΔE des niveaux nucléaires (figure 5a).

Le déplacement des niveaux nucléaires excité et fondamental dépend tout d'abord du facteur $\langle R_n^2 \rangle$. Le rayon quadratique moyen $\langle R_n^2 \rangle$ varie pour un isotope donné d'un niveau nucléaire à l'autre (décalage différent des états nucléaires fondamental et excité d'une source ou d'un absorbant) : $\langle R_e^2 \rangle \neq \langle R_f^2 \rangle$. Pour ^{57}Fe , la variation relative du facteur $\langle R_n^2 \rangle$ * lorsque le noyau passe de l'état fondamental à l'état excité de 14,4 keV est de l'ordre de $-\frac{1}{1000}$.

D'autre part, il dépend de la densité électronique au niveau du noyau $\psi(0)^2$. Le déplacement des niveaux nucléaires de l'isotope Mössbauer considéré sera donc différent dans une source et dans un absorbeur à cause des configurations électroniques différentes de l'atome sonde et des environnements atomiques différents autour du noyau sonde (figure 5a).

Le décalage de la raie Mössbauer par rapport à une énergie de référence ou une vitesse de référence (par exemple $v=0$)** est appelé déplacement isomérique δ . On voit, d'après ce qui précède, qu'il provient d'un double effet différentiel :

$$\delta = E_A - E_S = \frac{2\pi}{3} Z e^2 [|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2] [\langle R_e^2 \rangle - \langle R_f^2 \rangle]$$

* On caractérise très souvent un isotope Mössbauer par le rapport $\frac{\Delta R}{R}$ où $R = \frac{R_e + R_f}{2}$ et $\Delta R = R_e - R_f$.

** Pour réaliser les transitions nucléaires, on déplace la source par rapport à l'absorbant. La vitesse v qui équivaut à une énergie s'exprime en mm/s ou en cm/s (voir IV).

Le premier facteur différentiel entre crochets traduit la différence de densité électronique au noyau dans la source et dans l'absorbant. Le second facteur représente la différence de rayon quadratique moyen des charges nucléaires entre l'état fondamental et l'état excité. La connaissance du facteur nucléaire $[\langle R_0^2 \rangle - \langle R_1^2 \rangle]$ permet de relier les variations de déplacement isomérique aux variations de densité électronique. On peut obtenir ainsi une calibration des déplacements isomériques en fonction de la densité d'électrons s au noyau. Dans le cas du ^{57}Fe , les premières calibrations reliant le déplacement isomérique à la contribution électronique $4s$ ont été proposées par Walker et al. (1961) et Danon (1966). Depuis ce temps, de nombreux calculs et expériences ont permis d'affiner ces calibrations par une meilleure évaluation du facteur $\frac{\Delta R}{R}$ (Regnard, 1975).

A ce stade, différents états de charge d'ions ayant le même nombre d'électrons s donneraient lieu à la même valeur du déplacement isomérique, ce qui présenterait peu d'intérêt : ce serait, par exemple, le cas de l'ion $\text{Fe}^{2+}(3s^2 3p^6 3d^6)$ et de l'ion $\text{Fe}^{3+}(3s^2 3p^6 3d^5)$ dont la configuration électronique diffère seulement d'un électron dans la couche $3d$.

En fait, divers mécanismes peuvent affecter la densité d'électrons s au noyau $|\Psi(0)|^2$. Une variation de déplacement isomérique peut résulter :

(1) d'un changement direct du nombre d'électrons s : dans le cas de ^{119}Sn , on observe des valeurs très différentes de δ pour $\alpha\text{-Sn}$ ($\sim 4d^{10} 5s^1 5p^3$), $\text{Sn}^{2+}(4d^{10} 5s^2)$ et $\text{Sn}^{4+}(4d^{10})$.

(2) d'une action indirecte sur les fonctions d'onde s , provenant d'une modification du nombre d'électrons de valence non s (par exemple $3d$, $4f$, ...) appelé effet d'écran des couches $3d$ ou $4f$. Ainsi, l'addition d'un électron $3d$ lorsqu'on passe de Fe^{3+} à Fe^{2+} écran davantage le potentiel nucléaire pour les électrons de la couche $3s$ en partie extérieure à la couche $3d$ (moins attirés par le noyau). Donc, $|\Psi(0)|^2$ diminue par suite de la diminution de $|\Psi_{3s}(0)|^2$ et comme $\frac{\Delta R}{R}$ est négatif pour le ^{57}Fe , le déplacement isomérique augmente. δ se situe en général entre 0,2 et 0,8 mm/s pour Fe^{3+} et entre 0,7 et 1,5 mm/s pour Fe^{2+} . Sur la figure 6, on montre les positions énergétiques bien différenciées du Fe^{3+} et du Fe^{2+} dans KMgF_3 (Trautwein et al., 1973) traduisant cet effet de la modification de la couche $3d$ sur le déplacement isomérique. Dans le cas du passage de l'ion $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ à l'ion $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$, le mécanisme d'écrantage joue de façon identique, mais le déplacement isomérique diminue car $\frac{\Delta R}{R}$ est positif pour le noyau Mössbauer ^{151}Eu .

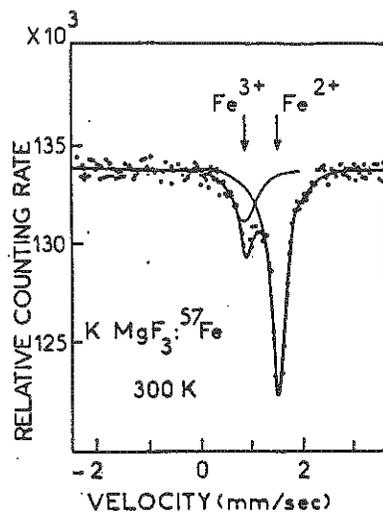


Figure 6 - Spectre Mössbauer à température ambiante d'un monocristal de KMgF_3 dopé avec environ 0,05 atome % de ^{57}Fe . La source de rayonnement γ est constituée de ^{57}Co diffusé dans une matrice de chrome.

(3) de la covalence soit par la contribution directe des orbitales $4s$, soit par une contribution indirecte provenant de la liaison entre les orbitales $3d$ et les orbitales occupées ou vides des ligands (Shulman et Sugano, 1965). Pour un état de charge donné du fer ($2+$, $3+$) dans un solide, δ va dépendre de la nature, notamment de l'électronégativité des ligands environnants (Regnard, 1975), comme l'illustre la table IV suivante :

Fe^{2+} dans	ZnS (blende)	MgO (périclase)	FeSiO_4 (fayalite)	KMgF_3	CaF_2 (fluorine)
δ (mm/s)	0,70	1,10	1,13	1,40	1,54
Environnement du Fe^{2+}	tétraèdre d'ions S^{2-}	octaèdres d'ions O^{2-}		octaèdre d'ions F^-	cube d'ions F^-

Table IV

(4) d'une contribution éventuelle des électrons de conduction : on peut se rapporter, par exemple, au rôle joué par la contribution 6s dans le cas des alliages intermétalliques du type DyAg, DyZn, DyCu (isotope Mössbauer ^{161}Dy).

Il est clair d'après ce qui précède que les mesures de déplacement isomérique fournissent, si l'on connaît le facteur nucléaire, des renseignements sur la valence de l'élément considéré et sur la liaison chimique qui le concerne (Goldanskii et Herber, 1968 ; Greenwood et Gibb, 1971). Tous les problèmes concernant le déplacement isomérique en spectroscopie Mössbauer sont traités en détail dans le livre "Mössbauer Isomer Shifts" édité par Shenoy et Wagner (1978).

Remarques

1/ Comme il est délicat de mesurer les déplacements isomériques par rapport à une vitesse absolue (même $v = 0$ mm/s), on les exprime en mm/s par rapport à un spectre standard, en général par rapport au centre de gravité du spectre magnétique du fer métal à température ambiante.

2/ Il existe un terme supplémentaire au déplacement isomérique d'origine relativiste appelé "effet Doppler de second ordre" qui provient du fait que la vitesse quadratique moyenne de déplacement des atomes $\langle v^2 \rangle$ est différente de zéro. Il se traduit par un déplacement de la raie Mössbauer avec la température (augmentation de δ lorsque T diminue). Par exemple, pour le Fe^{2+} dans la ferbélite FeWO_4 à 300 K, $\delta = 1,11$ mm/s et à 4,2 K, $\delta = 1,27$ mm/s par rapport au fer métallique.

2. Interaction quadrupolaire électrique

Dans l'analyse précédente du déplacement isomérique, on a supposé que le noyau était sphérique avec une densité de charge uniforme. En fait, la distribution de la charge nucléaire diffère de la symétrie sphérique lorsque le spin nucléaire I est plus grand que $\frac{1}{2}$: le noyau possède alors un moment quadrupolaire Q . S'il existe au niveau du noyau un gradient de champ électrique (GCE) non nul provoqué par les charges extérieures au noyau, le moment quadrupolaire du noyau interagit avec le GCE pour donner lieu à l'interaction quadrupolaire ou couplage quadrupolaire électrique. Cette interaction entraîne une levée partielle de la dégénérescence $2I + 1$ des niveaux de spin nucléaire I (si $I > \frac{1}{2}$) qui se traduit dans le cas du ^{57}Fe par un clivage du niveau excité ($I_e = \frac{3}{2}$) en deux sous-niveaux $m_I = \pm \frac{3}{2}$ et $\pm \frac{1}{2}$. Dans ce cas simple, on observe la présence de deux raies Mössbauer d'égale intensité appelées doublet quadrupolaire (figures 5b, 7, 8 et 9).

Si $V(x,y,z)$ est le potentiel électrique créé par les charges extérieures au noyau, le GCE est représenté par un tenseur ayant

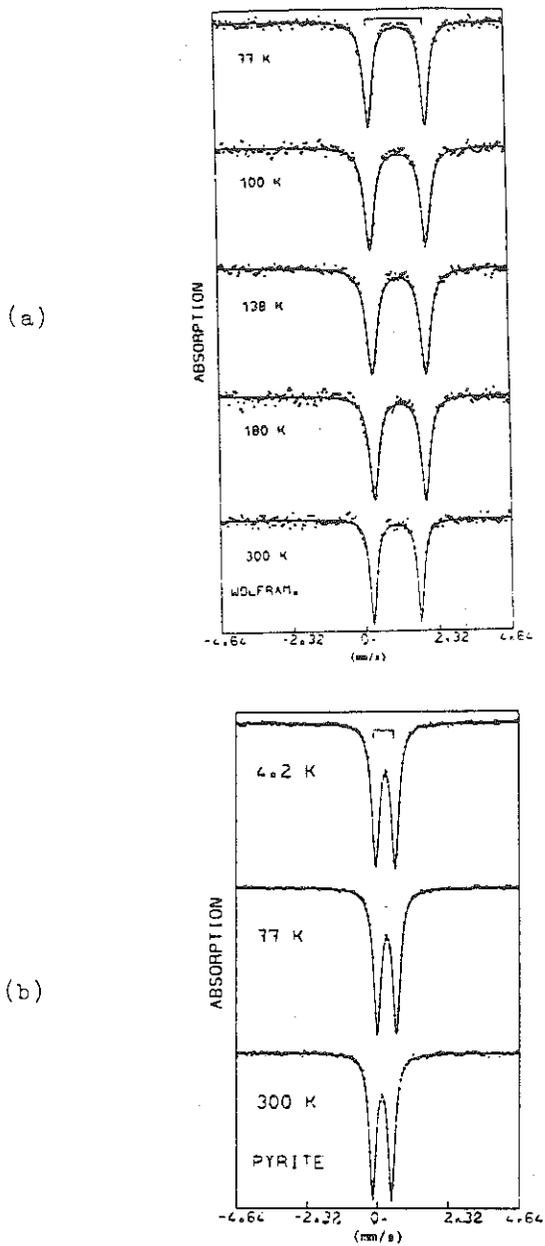


Figure 7 - Doublets quadrupolaires du Fe^{2+} dans la ferberite FeWO_4 (a) et dans la pyrite FeS_2 (b) observés à différentes températures.

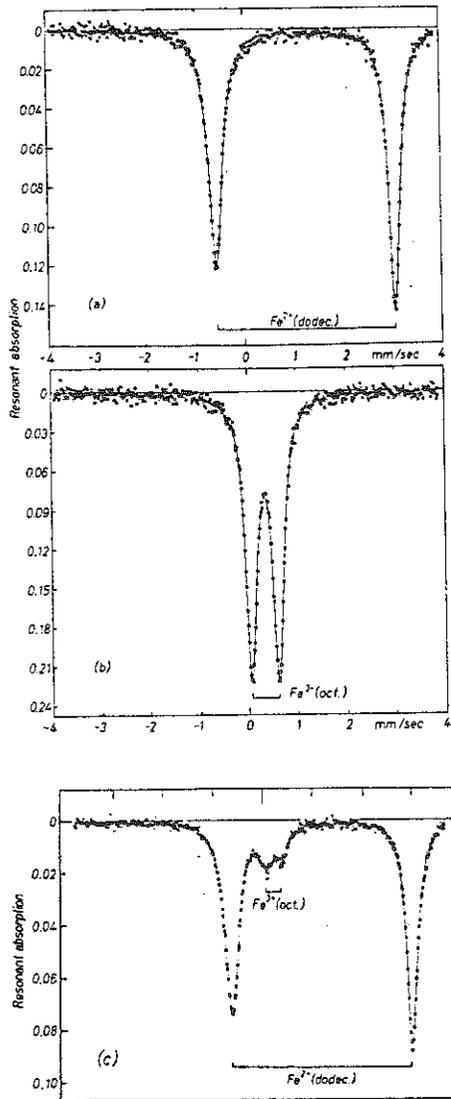


Figure 8 - Spectres Mössbauer du ^{57}Fe dans des grenats à 77 K. Doublets quadrupolaires : a) du Fe^{2+} en position dodécaédrique dans un pyrope $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, b) du Fe^{3+} en position octaédrique dans une andradite $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$, c) du Fe^{2+} en position dodécaédrique et du Fe^{3+} en position octaédrique dans un pyrope.

pour composantes V_{ij} :

$$V_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}, \quad V_{yy} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}, \quad V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}, \quad V_{xy} = \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}$$

$$V_{yz} = \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z}, \dots$$

On distingue deux contributions essentielles au GCE provenant de la distorsion des couches électroniques internes de l'ion :

$$V_{ij} = (1 - \gamma_\infty) V_{ij}^{\text{réseau}} + (1 - R) V_{ij}^{\text{valence}}$$

La première, dite de réseau, est due aux charges extérieures à l'ion considéré : disposition géométrique de ces charges, présence d'un défaut, ... La seconde provient des électrons des couches incomplètes de l'ion sonde : elle dépend de la distribution asymétrique des électrons de valence. Ce terme de valence correspond à la contribution induite par les différents états électroniques de l'ion peuplés à la température T et est donc lié au schéma de niveaux de l'ion dans une symétrie déterminée (théorie du champ cristallin). Les coefficients γ_∞ et R , appelés respectivement coefficients d'anti-écran et d'écran, sont de l'ordre de $-9,14$ et $0,32$ pour le ^{57}Fe , et de -80 et $+0,2$ pour les terres rares.

Si OX , OY , OZ sont les axes principaux du tenseur de GCE, on peut l'écrire dans ce système d'axes sous une forme diagonale :

$$\begin{pmatrix} V_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & V_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & V_{ZZ} \end{pmatrix}$$

Pour ces éléments diagonaux, la loi de Laplace impose $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$. Dans les axes principaux du GCE, le hamiltonien* d'interaction quadrupolaire s'écrit :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{XX} I_X^2 + V_{YY} I_Y^2 + V_{ZZ} I_Z^2)$$

où I_X , I_Y , I_Z sont les composantes du spin nucléaire \vec{I} .

Pour rendre compte de l'asymétrie plus ou moins marquée de la distribution des charges autour du noyau, on introduit un paramètre η , le paramètre d'asymétrie du GCE défini par $\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$.

Comme on prend $|V_{XX}| < |V_{YY}| < |V_{ZZ}|$, η est toujours compris entre 0 et 1.

* Hamiltonien : opérateur associé à l'énergie tel que $\Psi = E\Psi$.

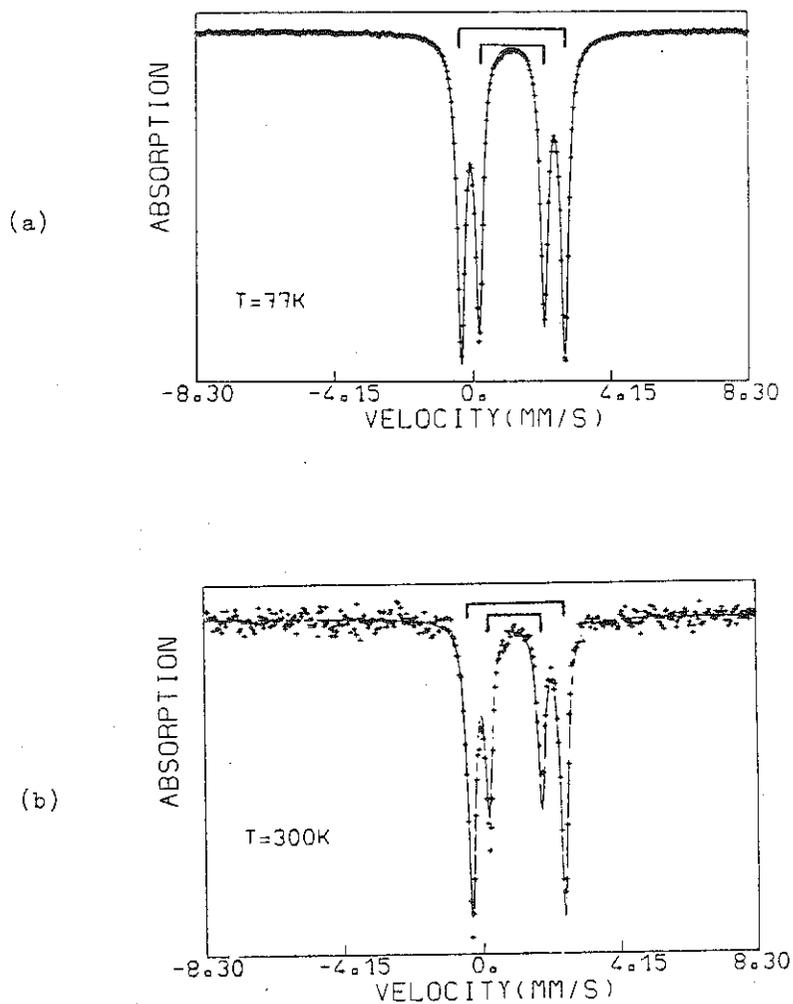


Figure 9 - Spectres Mössbauer à 77 K de l'orthoferrosilite FeSiO_3 (pyroxène) et à 300 K d'une cummingtonite $(\text{Fe}_{0,8}\text{Mg}_{0,2})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (amphibole). (a) Dans FeSiO_3 , le doublet interne est attribué au Fe^{2+} dans le site octaédrique M2 le plus distordu et le doublet externe au Fe^{2+} dans le site octaédrique M1. (b) Dans la cummingtonite, le doublet interne est attribué au Fe^{2+} dans le site octaédrique le plus distordu M4 et le doublet externe au Fe^{2+} dans les sites M1, M2 et M3.

Différents cas peuvent se présenter :

- Cas d'un environnement cubique

$$V_{XX} = V_{YY} = V_{ZZ} = 0$$

il n'y a pas d'interaction quadrupolaire.

- Cas d'un environnement axial

L'axe de symétrie d'ordre 3, 4 ou 6, qui est l'axe de révolution du tenseur de GCE est alors choisi comme axe Z. L'on obtient alors :

$$V_{XX} = V_{YY} = -\frac{V_{ZZ}}{2} \text{ et } \eta = 0$$

Dans ce cas de symétrie axiale, les énergies hyperfines quadrupolaires obtenues par diagonalisation de \mathcal{H}_Q sont :

$$E(m_I) = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)]$$

Pour le ^{57}Fe ($I_e = \frac{3}{2}$), les deux valeurs possibles pour m_I^2 sont $\frac{1}{4}$ et $\frac{9}{4}$. On obtient deux niveaux hyperfins séparés de $\Delta E_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{2}$, donc deux raies Mössbauer (figure 5b).

- Cas d'un environnement de basse symétrie

La situation dans ce cas est plus complexe. Dans le cas du ^{57}Fe , $\Delta E_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$. Lorsque les moments quadrupolaires Q sont connus (^{57}Fe , $Q_e \approx 0,2$ barn), on peut déterminer la valeur de GCE qui fournit des renseignements sur la symétrie locale autour de l'ion Mössbauer : nombre de sites différents, distorsions locales, changements de phase, liaisons chimiques.

Remarques

(1) Le terme de valence dépend de la configuration électronique de l'ion sonde. Dans le cas de Fe^{3+} ($3d^5$: couche sphérique) ou Gd^{3+} ($4f^7$: couche sphérique), le terme de valence est nul. On obtient donc en symétrie cubique déformée uniquement la contribution du réseau qui augmente lorsque la distorsion augmente. Dans le cas du Fe^{2+} ($3d^6$) ou du Dy^{3+} ($4f^9$) en symétrie cubique déformée, les termes de réseau et de valence contribuent au GCE. Pour le Fe^{2+} , les termes de valence et de réseau sont de signes contraires : pour les distorsions importantes (cas du Fe^{2+} dans certains sites octaédriques distordus des pyroxènes et des amphiboles), on obtient des interactions quadrupolaires faibles compte tenu de l'importance du terme de réseau (figure 9).

(2) La mesure de la variation de l'interaction quadrupolaire avec la température qui provient en général de la contribution de valence fournit des informations sur la nature des niveaux électroniques de l'ion et leur population thermique ; de nombreuses études ont été réalisées dans ce sens pour l'ion Fe^{2+} dans divers types d'environnements (Greenwood et Gibb, 1971 ; Varret, 1972 ; Hartmann-Boutron et Imbert, 1968).

(3) Les intensités des raies du doublet quadrupolaire sont égales pour des échantillons en poudre, mais pour les cristaux elles dépendent de l'angle θ entre la direction de propagation du rayonnement γ et l'axe principal V_{ZZ} du GCE. Ainsi, dans le cas de cristaux orientés tels que $\theta = 0$ ou $\theta = \frac{\pi}{2}$, le rapport d'intensité des raies du doublet sera égal respectivement à 3 ou $\frac{3}{5}$ (table V).

Transition	Dépendance angulaire	Intensité		
		Poudre	Cristal	
			$\theta = 0$	$\theta = \frac{\pi}{2}$
$\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}(1 + \cos^2\theta)$	2	3	$\frac{3}{2}$
$\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$	$1 + \frac{3}{2} \sin^2\theta$	2	1	$\frac{5}{2}$

Table V

Si on effectue des expériences sur cristaux orientés ($\gamma // \vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$), on peut, à partir des valeurs des intensités des raies du doublet, obtenir l'orientation des axes principaux du GCE par rapport aux axes cristallographiques.

(4) Dans le cas d'une poudre, on observe parfois une asymétrie des raies du doublet quadrupolaire qui peut être attribuée soit à une anisotropie du facteur f (Goldanskii et al., 1963 ; Karyagin, 1964), soit à des effets de texture (doublet du Fe^{2+} dans les phyllosilicates ou les inosilicates), soit à des effets de relaxation (Blume, 1965).

3. Interactions hyperfines magnétiques

Elles résultent du couplage du moment magnétique dipolaire du noyau μ_N avec le champ magnétique effectif \vec{H}_{eff} vu par le noyau suivant un hamiltonien du type :

$$\mathcal{H}_m = -\vec{\mu}_N \cdot \vec{H}_{\text{eff}}$$

avec $\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I}$

où \vec{I} est le spin nucléaire ;

β_N est le magnéton de Bohr nucléaire ;

g_N est le facteur gyromagnétique nucléaire qui peut être positif ou négatif selon les valeurs du spin nucléaire I .

Si on prend pour axe de quantification OZ, la direction du champ magnétique effectif, les valeurs propres de l'hamiltonien d'interaction qui donnent la position des niveaux d'énergie s'écrivent :

$$E(I_Z) = -g_N \beta_N H_{\text{eff}} I_Z$$

La dégénérescence des niveaux nucléaires est dans ce cas complètement levée ; on obtient $(2I + 1)$ sous-niveaux d'énergie ($I_Z = -I, -I + 1, \dots, +I$) pour chaque état de spin I séparés par une énergie égale à $g_N \beta_N H_{\text{eff}}$.

Dans le cas du ^{57}Fe , l'action du champ magnétique donne un clivage de l'état fondamental ($I_f = \frac{1}{2}$, $g_f > 0$) en deux sous-niveaux et de l'état excité ($I_e = \frac{3}{2}$, $g_e < 0$) en quatre sous-niveaux également espacés. Les valeurs de I_Z correspondantes et les transitions entre les niveaux nucléaires fondamental et excité gouvernées par les règles de sélection $\Delta I_Z = 0, \pm 1$ sont indiquées sur la figure 5c : on constate que dans le cas d'une interaction dipolaire magnétique pure, il y a six transitions permises. On peut, par ailleurs, montrer que dans le cas d'une poudre le rapport d'intensité des six raies observées est 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3 (cas du fer métallique). La valeur du champ magnétique effectif dans le fer métallique donnée par la distance énergétique entre les raies extrêmes du spectre est -330 kOe.

Le champ magnétique effectif est la somme de plusieurs termes dont l'origine et la nature physique sont discutées en détail dans de nombreux ouvrages (Abragam, 1961 ; Freeman et Watson, 1965 ; Chappert, 1970) :

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{CP}} + H_{\text{ORB}} + H_{\text{DIP}} + H_{\text{EXT}} + H_{\text{COND}}$$

La somme des trois premiers termes est en général appelée champ hyperfin H_{hf} . Ce sont les électrons des couches électroniques incomplètes de l'ion, 3d pour les éléments de transition, 4f pour les terres rares, 5f pour les actinides qui sont à l'origine du champ magnétique hyperfin.

H_{CP} est le champ de polarisation de coeur dû à la différence de densité de spin "up" et "down" des électrons s au niveau du noyau. H_{CP} est de signe négatif (antiparallèle à l'aimantation) et typiquement de l'ordre de -450 à -550 kOe pour les sels de Fe^{3+} où il représente la seule contribution. H_{CP} dépend de la nature des

ligands et est extrêmement sensible à tout changement pouvant intervenir dans la distribution radiale des électrons 3d.

H_{ORB} est le champ orbital créé par le mouvement orbital des électrons autour du noyau. H_{ORB} est nul pour l'ion Fe^{3+} ($L=0$). Il est positif et peut valoir quelques dizaines à quelques centaines de kOe pour le Fe^{2+} . Dans certaines rares situations (cas de $FeCl_2$ et de la sidérite $FeCO_3$), le champ orbital est plus grand que le champ de polarisation de coeur : H_{HF} (Fe^{2+} dans $FeCl_2$) = +3 kOe et H_{HF} (Fe^{2+} dans $FeCO_3$) = +184 kOe. Pour les ions de terres rares, H_{ORB} est le terme dominant de l'ordre de plusieurs milliers de kOe ($H \approx 6\ 000$ kOe pour le dysprosium métal).

H_{DIP} est le champ dipolaire dû aux moments magnétiques des spins électroniques entourant le noyau. Les spins électroniques concernés sont soit ceux des électrons de l'atome sonde, soit les spins des atomes voisins. Les valeurs habituelles de H_{DIP} sont de l'ordre de quelques dizaines de kOe.

H_{EXT} représente la contribution éventuelle d'un champ magnétique extérieur.

H_{COND} est le champ produit par les électrons de conduction via l'interaction d'échange (cas des métaux).

L'effet Mössbauer par la mesure de H_{HF} (quelques centaines de kOe pour le fer et quelques milliers de kOe pour les terres rares) permet une étude locale du magnétisme qui peut être complémentaire de la diffraction de neutrons et des mesures magnétiques (magnétisme macroscopique). H_{HF} est corrélé plus ou moins simplement à l'aimantation macroscopique : dans le cas du Fe^{3+} , H_{HF} est antiparallèle et proportionnel à l'aimantation de l'ion ; dans le cas du Fe^{2+} , H_{HF} peut ne pas être parallèle à l'aimantation dans le cas de basse symétrie (Varret, 1972 ; Guillen et Regnard, 1985).

Remarques

(1) Nous avons vu plus haut (figure 5c) que le spectre Mössbauer obtenu en présence d'une interaction magnétique seule est particulièrement simple. Dans la plupart des cas, les interactions hyperfines magnétiques et quadrupolaires interviennent simultanément pour déterminer la structure hyperfine. Sur les figures 5d et 5e, nous montrons les spectres Mössbauer typiques de deux situations extrêmes $\mathcal{H}_q \ll \mathcal{H}_m$ et $\mathcal{H}_q \gg \mathcal{H}_m$. Les situations où $\mathcal{H}_q \gg \mathcal{H}_m$ et où $\mathcal{H}_q \approx \mathcal{H}_m$ sont les plus délicates à résoudre car elles nécessitent une diagonalisation de l'hamiltonien global $\mathcal{H}_q + \mathcal{H}_m$ à l'ordinateur. Dans le cas où les interactions magnétiques et quadrupolaires sont de grandeur comparable, des mélanges sont introduits par le couplage quadrupolaire sur les niveaux magnétiques qui cessent d'être purs. Des transitions interdites

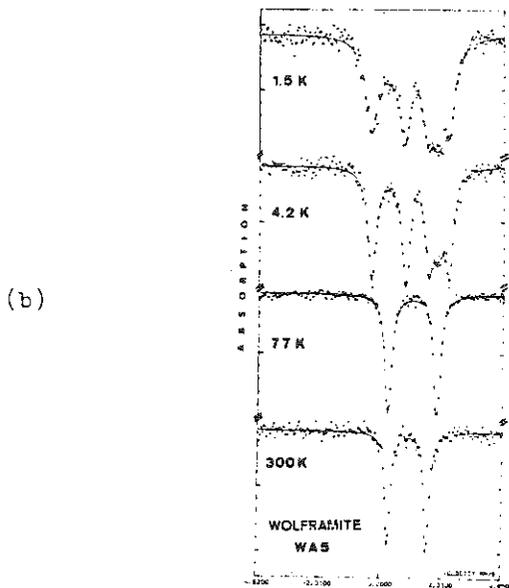
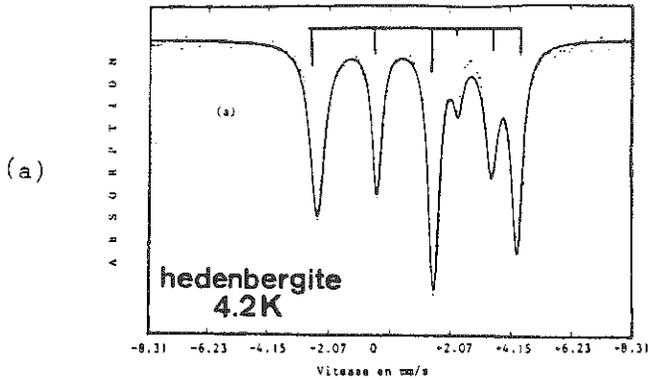
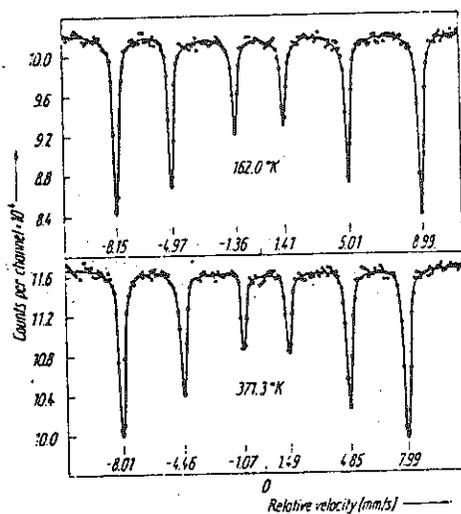


Figure 10 - (a) Spectre magnétique enregistré à 4,2 K du Fe^{2+} dans le site octaédrique M1 de l'hedenbergite $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$: interaction quadrupolaire $\Delta E_Q = 2,64$ mm/s et champ hyperfin $H_{hf} = 180$ kOe (≈ 6 mm/s).
 (b) Spectres magnétiques enregistrés à 4,2 K et 1,5 K du Fe^{2+} dans le site octaédrique de la ferberite. FeWO_4 : interaction quadrupolaire $\Delta E_Q = 1,90$ mm/s et champ hyperfin $H_{hf} = 41$ kOe ($\approx 1,32$ mm/s).

(a)



(b)

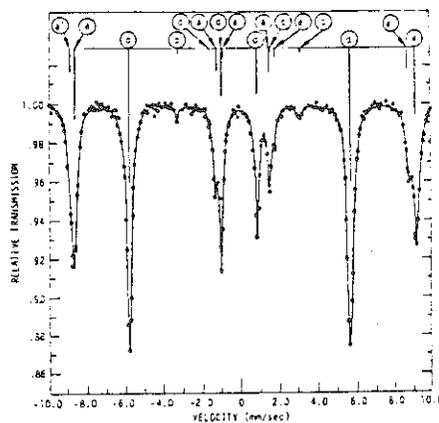


Figure 11 - (a) Spectre magnétique du Fe^{3+} dans l'hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$:
à 371 K, $H_{\text{hf}} = 516$ kOe (16,7 mm/s) et $\Delta E_Q = 0,12$ mm/s.
(b) Spectre magnétique à température ambiante du Fe^{3+}
dans les sites octaédriques (a et a') et tétraédri-
que (d) du grenat $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$:
 $H(\text{a}) = 490$ kOe, $\Delta E_Q(\text{a}) = 0,05$ mm/s ;
 $H(\text{a}') = 484$ kOe, $\Delta E_Q(\text{a}') = 0,12$ mm/s ;
 $H(\text{d}) = 397$ kOe, $\Delta E_Q(\text{d}) = 0$.

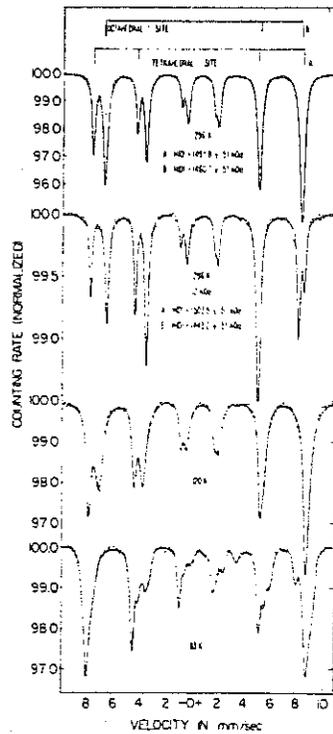


Figure 12 - Spectres hyperfins du fer dans les sites octaédriques B et tétraédriques A de la magnétite Fe_3O_4 : à 296 K, $H_{\text{hf}}(\text{A}) = 491$ kOe, $H_{\text{hf}}(\text{B}) = 460$ kOe ; les interactions quadrupolaires relatives aux spectres A et B sont pratiquement nulles ($< 0,03$ mm/s).

Isotope Mössbauer	E (keV)	Période du parent radioactif	Spin		2Γ (mm/s)	σ_0 (10^{-13} cm ²)	Abondance naturelle (%)
			I_f	I_e			
⁵⁷ Fe	14,4	270 j	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	0,19	25,6	2,2
¹¹⁹ Sn	23,9	245 j	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	0,64	14,0	8,6
¹²¹ Sb	37,1	76 a	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	2,10	1,97	57,2
¹²⁷ I	57,6	109 j	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	2,5	2,14	100
¹²⁹ I	27,8	33 j	$\frac{7}{2}$	$\frac{5}{2}$	0,58	4,0	radioactif
¹⁵¹ Eu	21,6	87 a	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	1,30	1,14	47,8
¹⁶¹ Dy	25,6	7 j	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	0,38	9,5	19,0
¹⁸² W	100	115 j	0	2	1,99	2,51	26,4
¹⁹⁷ Au	77,3	18 h	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	1,86	0,38	100
²³⁷ Np	59,5	458 a	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	0,07	3,25	radioactif

Table VI - Caractéristiques de quelques isotopes Mössbauer très utilisés : énergie de la transition nucléaire E, période du parent radioactif le plus favorable, valeurs des spins nucléaires I_f et I_e associés aux niveaux fondamental et excité, largeur de raie naturelle Γ , section efficace maximum d'absorption Mössbauer σ_0 et abondance naturelle.

peuvent apparaître conduisant à des spectres Mössbauer à huit raies (fréquents pour Fe^{2+}). Différentes situations d'interactions magnétiques et quadrupolaires du Fe^{2+} et Fe^{3+} dans des minéraux sont illustrées par les figures 10, 11 et 12.

(2) Les températures d'ordre magnétique peuvent être déterminées facilement par spectroscopie Mössbauer. Le changement d'un spectre quadrupolaire (domaine paramagnétique) à un spectre magnétique et quadrupolaire plus complexe est facilement détectable. Les valeurs des températures d'ordre sont liées à la concentration d'ions magnétiques dans l'échantillon.

(3) L'application d'un champ magnétique extérieur peut être très utile pour préciser le type de magnétisme présent dans le composé : ferromagnétisme, antiferromagnétisme, ferrimagnétisme (Chappert, 1974).

(4) Le superparamagnétisme lié à la taille des grains fins ou des petites particules contenant des ions magnétiques est mis en évidence par spectroscopie Mössbauer en comparant les spectres enregistrés à haute et à basse température (voir cours Bonnin à cette école).

Les domaines d'application des paramètres Mössbauer δ , T , ΔE_Q , H_{eff} introduits dans ce paragraphe III à la physique du solide sont présentés dans un article de synthèse de Janot (1976).

IV. ASPECTS EXPERIMENTAUX DE LA SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER PAR TRANSMISSION

Nous allons différencier dans ce cours l'aspect géométrique de la technique qui concerne essentiellement le système source-absorbeur-détecteur de l'aspect électronique de comptage. Puis on présentera quelques éléments sur le traitement des données.

La source

L'émission du rayonnement γ nécessaire pour mettre en évidence l'effet Mössbauer nécessite l'emploi de sources radioactives. Ces sources peuvent être des sources commerciales facilement disponibles (cas des isotopes ^{57}Fe , ^{119}Sn et ^{151}Eu) à cause des caractéristiques favorables du parent radioactif (par exemple période très longue) et des intérêts économiques évidents dus à leur facilité d'emploi (source à température ambiante, absorbeur à basse température en géométrie horizontale). Pour la plupart des isotopes Mössbauer (table VI), on ne peut trouver de sources commerciales à cause de leur courte période, de leur difficulté d'emploi (source et absorbeur à basse température, géométrie verticale,...) et donc du nombre restreint de laboratoires demandeurs. La plupart des sources non commerciales sont obtenues à partir d'irradiations dans des réacteurs nucléaires (^{161}Dy , ^{155}Gd ,...) ou au cyclotron

(^{61}Ni ,...) et directement utilisées sur des spectromètres voisins. Une mise au point détaillée concernant les caractéristiques des sources des isotopes Mössbauer "peu utilisés" a été réalisée par Kalvius et al. (1976).

Pour avoir un certain label de qualité, une source Mössbauer doit être monochromatique (une seule raie d'émission), posséder la largeur de raie la plus faible possible et un parent radioactif de longue période. Pour réaliser des expériences sur le ^{57}Fe isotope fleuve de la spectroscopie Mössbauer, on utilise des sources commerciales contenant des noyaux de ^{57}Co , parent radioactif convenable de l'isotope considéré. Ces sources sont monochromatiques (^{57}Co diffusé dans des matrices cubiques métalliques non magnétiques à 300 K : Cu, Cr, Rh,...) et ont en général une activité comprise entre 10 et 100 mCi (1 mCi = $3,7 \cdot 10^7$ désintégrations par seconde au contact). Le ^{57}Co donne, après capture électronique K, le ^{57}Fe dans un état excité de spin nucléaire $I = \frac{5}{2}$ et vient ensuite peupler l'état excité de 14,4 keV du ^{57}Fe suivant le schéma de décroissance radioactive de la figure 13.

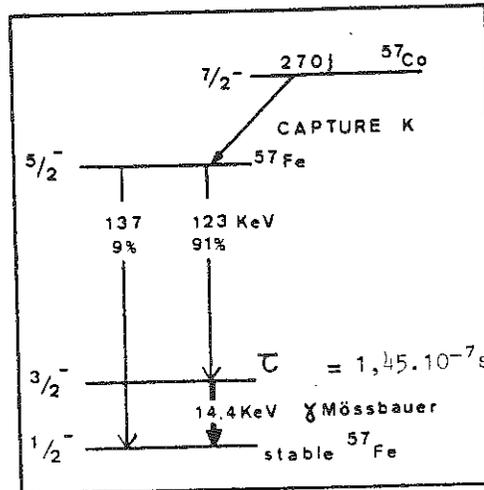


Figure 13 - Schéma de désintégration du ^{57}Co indiquant la transition Mössbauer 14,4 keV.

Le spectre complet d'émission d'une source contenant des noyaux de ^{57}Co se compose en fait de quatre raies d'émission :

- la raie X de 6,3 keV ;
- la raie γ de 14,4 keV ;
- la raie γ de 123 keV ;
- la raie γ de 137 keV.

Seule la transition de 14,4 keV est utilisée en spectrométrie Mössbauer.

Chaque isotope Mössbauer possède une fiche signalétique qui le rend "propre ou impropre à la consommation", telle que celle présentée sur la table VII.

^{57}Co	Energie de capture K	6 keV
^{57}Fe	Abondance isotopique Energie de la transition Longueur d'onde Facteur de conversion interne Energie de recul Section efficace à la résonance Facteur d'émission sans recul	$a = 2,19 \%$ $E_0 = 14,37 \text{ keV}$ $\lambda = 0,86 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ $\alpha \approx 8,7$ $R = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ $\sigma_0 = 2,56 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ $f = 0,7 \text{ à } 300^\circ \text{ K}$ $f = 0,9 \text{ à } 80^\circ \text{ K}$
Niveau excité du ^{57}Fe	Temps de vie Largeur naturelle Spin et parité Moment magnétique nucléaire Moment quadropolaire	$\tau = 1,45 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ $\Gamma_0 = 0,095 \text{ mms}^{-1}$ $3/2^-$ $\mu_e = -0,1549 \beta_N$ $Q \approx 0,2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$
Niveau fondamental du ^{57}Fe	Spin et parité Moment magnétique nucléaire Moment quadropolaire	$1/2^-$ $\mu_f = +0,0903 \beta_N$ $Q = 0$

Table VII - Fiche signalétique de l'isotope ^{57}Fe .

Pour réaliser des expériences sur l'isotope ^{119}Sn , on utilise des sources commerciales d'activité de l'ordre de 5 à 20 mCi contenant l'isotope $^{119\text{m}}\text{Sn}$ sous forme de BaSnO_3 . Ici également la matrice de la source a été choisie de façon que les niveaux nucléaires y soient exempts de séparations hyperfines afin d'avoir une seule raie à l'émission. Le schéma de décroissance radioactive de $^{119\text{m}}\text{Sn}$ est présenté sur la figure 14. La première possibilité de peupler l'état excité de 23,9 keV de ^{119}Sn à partir de Sb^{119} (obtenu par réaction (p,n) dans un accélérateur de 10 MeV) n'est pas très intéressante à cause de la période très faible (38 h) de ce parent radioactif. Les sources commerciales de $^{119\text{m}}\text{Sn}$ sont obtenues dans un réacteur par réaction (n, γ) à partir de ^{118}Sn . Les paramètres caractéristiques de la spectroscopie de ^{119}Sn sont tout à fait acceptables pour une utilisation simple comme dans le cas du ^{57}Fe : énergie de la transition 23,9 keV entre des niveaux nucléaires de spins $\frac{3}{2}$ et $\frac{1}{2}$, période de 245 jours, abondance naturelle de 8,58 %, largeur naturelle de raie $\Gamma_0 = 0,32 \text{ mm/s}$, source à température ambiante.

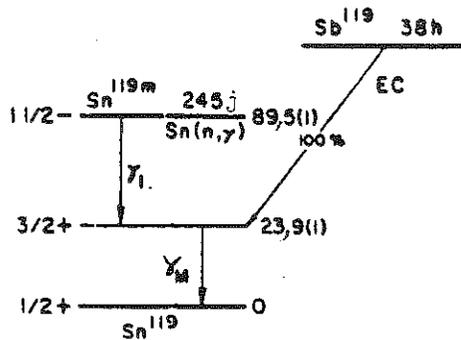


Figure 14 - Schéma de décroissance radioactive de Sn^{119m} de période 245 jours alimentant la transition Mössbauer $\frac{3}{2} + \frac{1}{2}$ de 23,9 keV.

Le rayonnement synchrotron représentera dans quelques années un nouveau type de source Mössbauer utilisable si le flux de photons par milliradian est suffisamment important pour la longueur d'onde de la transition Mössbauer ($\lambda = 0,86 \text{ \AA}$ pour $E_\gamma = 14,4 \text{ keV}$ du ^{57}Fe) dans une tranche énergétique correspondant à la largeur naturelle Γ_0 du niveau excité de l'isotope Mössbauer considéré ($4,6 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$ pour ^{57}Fe). Il sera alors possible d'étudier certains noyaux inaccessibles ou dont l'examen s'avérait très difficile en spectroscopie Mössbauer (SM) notamment ceux qui n'ont pas de parent radioactif pour peupler le premier niveau excité (^{40}K). Des articles prospectifs consacrés à l'utilisation du rayonnement synchrotron en spectrométrie Mössbauer sont disponibles actuellement (Chappert, 1977 ; Cohen, 1981).

Absorbant

L'absorbant contient les noyaux dont on étudie les séparations hyperfines : par exemple ^{57}Fe dans le cas du standard Fe métallique, ^{119}Sn dans le cas du standard SnO_2 . Il est en général nonradioactif sauf dans le cas de quelques noyaux (^{129}I , ^{237}Np ,...). L'absorbant peut être un solide (cristal, verre, polymère,...), un liquide visqueux ou une solution gelée. Il doit contenir des noyaux Mössbauer en quantité suffisante : le nombre de noyaux Mössbauer nécessaire pour observer une absorption convenable pour ^{57}Fe est de l'ordre de 10^{17} noyaux de fer par cm^2 .

Dans l'approximation où le nombre de noyaux émetteurs et absorbants par cm^2 est suffisamment petit ($n \ll 8 \cdot 10^{17} \text{ noyaux/cm}^2$), l'aire A de la raie d'absorption du spectre Mössbauer est donnée dans le cas le plus simple (un seul site dans une seule phase) par la relation :

$$A = C f_S \sigma_0 f_A n_A$$

C est une constante. f_A et f_A sont les fractions Mössbauer sans recul de la source et de l'absorbant. n_A , le nombre d'atomes Mössbauer dans l'absorbant, est proportionnel à la concentration. σ_0 est le facteur nucléaire introduit précédemment. On définit parfois le coefficient d'atténuation de l'absorbant lié à l'épaisseur $t_A = \sigma_0 f_A n_A$. Dans l'approximation "absorbant fin" qui correspond pour le fer à $t_A \ll 1$, c'est-à-dire $n_A \ll 8.10^{17}$ noyaux Mössbauer par cm^2 , l'aire d'absorption A augmente linéairement avec le nombre d'atomes Mössbauer. Lorsque les conditions précédentes sont réalisées, il est possible d'obtenir la concentration en atomes Mössbauer à partir de la mesure de l'aire d'absorption. Pour un absorbant épais qui correspond à $t_A > 2$, l'aire A ne varie plus linéairement avec n_A (effets de saturation). Dans le cas général, une somme du type $\Sigma f_A n_A$ intervient dans l'expression de A pour tenir compte des différents sites ou des différentes phases présents dans l'absorbant (Bancroft, 1973 ; Janot, 1981).

Si on considère le cas d'un échantillon contenant 10 mg/cm^2 de fer naturel ($0,22 \text{ mg/cm}^2$ de ^{57}Fe), ce qui correspond à $2,35.10^{18}$ noyaux de ^{57}Fe par cm^2 , et si l'on prend les valeurs de f_A et σ_0 données dans la table V ($f_A = 0,7$, $\sigma_0 = 2,56.10^{-18} \text{ cm}^2$), on obtient pour coefficient d'atténuation de l'absorbant $t_A = 4,2$. On voit qu'une concentration de 10 mg de fer par cm^2 ne satisfait pas à l'approximation absorbeur fin. Pour élaborer les absorbants contenant du fer naturel, il faut se rapprocher si possible de l'approximation absorbeur fin. Si on veut éviter des corrections dues à des effets de saturation, il faut utiliser moins de 5 mg de fer naturel par cm^2 d'absorbant. A titre d'exemple, si on s'en tient à une concentration de 5 mg de fer par cm^2 , l'élaboration d'un absorbant de fayalite Fe_2SiO_4 de surface 2 cm^2 nécessite l'emploi d'environ 18 mg de produit.

Un autre type de calcul peut être relié à l'observation d'une absorption suffisante pour des atomes Mössbauer dilués dans un cristal. Si l'on prend le cas d'un cristal de MgO ($\text{Mg} = 24$, $\text{O} = 16$) contenant de l'ordre de $0,1 \%$ (10^3 ppm) de fer naturel, on obtient $5,38.10^{16}$ atomes de fer naturel, ou $1,18.10^{15}$ atomes de ^{57}Fe par mm^3 . Pour une épaisseur du cristal de $0,5 \text{ mm}$ qui évite une absorption trop importante du rayonnement γ de $14,4 \text{ keV}$, cela conduit à $n_A = 5,9.10^{16}$ noyaux de ^{57}Fe par cm^2 . Cette quantité de fer est trop faible pour observer un effet convenable. Lorsqu'on veut obtenir des informations par SM sur des ions Mössbauer magnétiques (Fe^{2+} , Fe^{3+} , ...) dilués dans des matrices diamagnétiques (non magnétiques), cela nécessite un enrichissement de l'échantillon en isotope Mössbauer considéré (par exemple en ^{57}Fe). Dans le cas du cristal de MgO , tout en gardant la même concentration en fer, un enrichissement de 50% en ^{57}Fe suffit pour observer une absorption Mössbauer convenable. Il existe commercialement du fer métallique ou du Fe_2O_3 enrichis à 95% en ^{57}Fe qu'on peut transformer et utiliser dans les synthèses appropriées. Par cette

méthode d'enrichissement, on a pu observer le comportement de l'ion Fe^{2+} dilué (0,01 à 0,05 at % de ^{57}Fe) dans KMgF_3 et CaF_2 (Trautwein et al., 1973 ; Regnard, 1975 ; Regnard et Dürr, 1979).

Le composé à étudier peut contenir en-dehors des atomes Mössbauer des éléments lourds très absorbants pour le rayonnement γ utilisé (Ca, Ba, W, U,...). L'absorption du rayonnement γ par l'échantillon suit une loi du type $I = I_0 e^{-\mu x}$ où x est l'épaisseur de l'échantillon et μ le coefficient d'absorption. μ dépend d'une part des coefficients d'absorption des différents éléments contenus dans l'échantillon et, d'autre part, de l'énergie du rayonnement γ utilisé dans la transition Mössbauer. On introduit très souvent le coefficient $\frac{\mu}{\rho}$ où ρ est la masse volumique, appelé coefficient massique d'absorption : par exemple, pour $E_\gamma = 14,4$ keV, $\frac{\mu}{\rho}(\text{Fe}) \approx 58$ cm^2/g et $\frac{\mu}{\rho}(\text{W}) \approx 138$ cm^2/g . Lorsque la concentration de fer est faible dans un échantillon contenant des éléments lourds, on se trouve devant un dilemme. En effet, si l'on cherche à augmenter l'absorption Mössbauer, on doit augmenter la quantité de produit par cm^2 , mais il en résulte également une augmentation de l'absorption du rayonnement γ . Un compromis doit donc être trouvé par un calcul simple ou expérimentalement (en analyse d'amplitude le pic du 14,4 keV doit émerger nettement du bruit de fond dû à l'absorption). Pour l'étude des wolframites naturelles $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{WO}_4$ sous forme de poudre avec $0,25 < x < 1$, on utilise entre 2 et 5 mg de fer naturel par cm^2 et cela nécessite environ une semaine de comptage pour un spectre (Guillen, 1982). Pour connaître le comportement du Fe^{2+} dans les wolframites pauvres en fer ($x < 0,25$), il est nécessaire de synthétiser des wolframites enrichies en ^{57}Fe .

Lorsqu'on travaille avec des tranches de monocristaux naturels, les épaisseurs utilisées dépendent de la nature des atomes présents : 50 μ pour la muscovite (Bonnin et Muller, 1981), 30 μ pour une wolframite de composition $\text{Fe}_{0,82}\text{Mn}_{0,18}\text{WO}_4$ (Guillen et Regnard, 1985). D'après ce qui précède, on constate que pour le fer et l'étain, la concentration minimale pour avoir une absorption suffisante ou pour détecter une phase parasite est de l'ordre de 0,5 à 1 % en poids (5 000 à 10 000 ppm). La SM est donc beaucoup moins sensible que la RPE où la limite de détection varie de 1 à 100 ppm selon les centres paramagnétiques considérés.

Pour obtenir des informations magnétiques et structurales (ordre magnétique, transition de phase,...), l'absorbant qui se présente soit sous forme de poudre (cristallites orientés au hasard), soit sous forme de tranche monocristalline orientée peut être soumis à une basse température, un champ magnétique extérieur ou une haute pression.

Dans les expériences où la source est à température ambiante (^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu) et où l'on doit porter l'absorbant à basse

température, on adopte généralement la géométrie horizontale. L'absorbant est placé dans un cryostat, dont le principe est identique à celui décrit par Chappert (1965), où l'on peut faire varier la température au niveau de l'absorbant de 1,5 K (hélium pompé) à 300 K. La stabilité thermique au niveau de l'échantillon peut être contrôlée et assurée à l'aide d'un régulateur de température. Pour l'étude des isotopes qui nécessite de porter à la fois la source et l'absorbant à basse température, on utilise en général un cryostat à géométrie verticale. La source et l'absorbant sont contenus dans un anti-cryostat plongeant dans l'hélium liquide (4,2 K). La source est refroidie à environ 5 K par convection à partir d'un gaz d'échange tandis que l'absorbant est isolé dans une enceinte où l'on peut faire le vide et faire varier sa température (figure 15). Certains dispositifs permettent d'atteindre des températures plus basses que 1,5 K : on peut par exemple obtenir une température de 330 mK par pompage sur de l' ^3He préalablement liquéfié dans un petit réservoir. Actuellement, seulement quelques cryostats Mössbauer sont équipés d'un dispositif à dilution ^3He - ^4He qui permet de refroidir l'absorbant entre 50 et 100 mK (Kalvius et al., 1970 ; Bonville et al., 1984).

On applique très souvent des champs magnétiques extérieurs sur les absorbants pour obtenir des renseignements d'ordre magnétique (type de magnétisme, signe du champ hyperfin,...) et aussi d'ordre structural (signe de l'interaction quadrupolaire). Dans la plupart des expériences, sous champ magnétique extérieur, l'absorbant à étudier est positionné au centre d'une bobine supraconductrice qui baigne dans de l'hélium liquide (figure 16). On peut ainsi atteindre avec des bobines niobium-titane des champs magnétiques allant jusqu'à 10 Teslas (1 T = 10 kOe). Des expériences Mössbauer avec des champs magnétiques intenses (jusqu'à 15,5 Teslas) créés par des bobines de Bitter refroidies à l'eau ont été effectuées au Service National des Champs Intenses de Grenoble (Chappert et Regnard, 1974). Dans les deux cas précédents, il est possible de faire varier la température de l'absorbant de 4,2 K à 300 K. Les principales caractéristiques d'expériences sous champ typiques ainsi que les développements récents de la SM sous champs intenses sont discutés dans un article de synthèse de Chappert (1974).

Des expériences Mössbauer sous pression ont été réalisées avec plusieurs isotopes ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{197}Au , ^{237}Np ,... pour mesurer la variation du déplacement isomérique avec la pression, détecter d'éventuelles transitions de phase et voir quels sont les changements induits par la pression sur les états d'oxydation et les états de spin (Williamson, 1978). Les cellules haute pression en hydrure de lithium et carbure de bore utilisées dans le cas du ^{57}Fe (bonne transmission aux γ de 14,4 keV) peuvent être refroidies à l'azote à l'hélium liquide. Les pressions maximales utilisées en spectrométrie Mössbauer sont de l'ordre de 80 kbars (1 kbar = 10^8N/m^2 = 987 atm.). Certaines expériences haute pression ont été

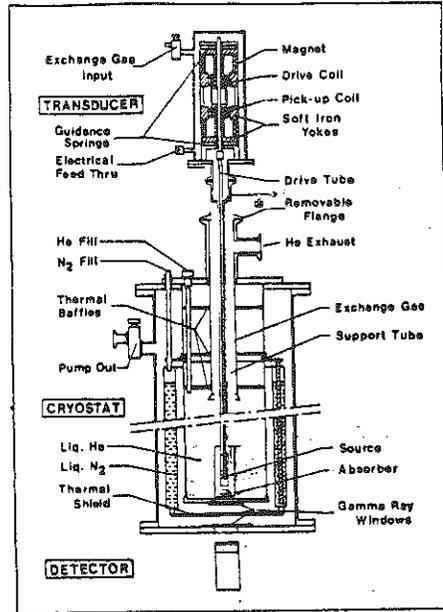


Figure 15 - Expérience Mössbauer source et absorbant à basse température en géométrie verticale.

- B : bobine supraconductrice.
- S, S' : sources monochromatiques mobiles.
- M : mouvement du spectromètre.
- A : absorbeur à étudier sous champ.
- A' : absorbeur étalon pour calibration de vitesse.
- C, C' : compteurs proportionnels.
- T : tige en permalé.
- F : fenêtres en Aluminium.

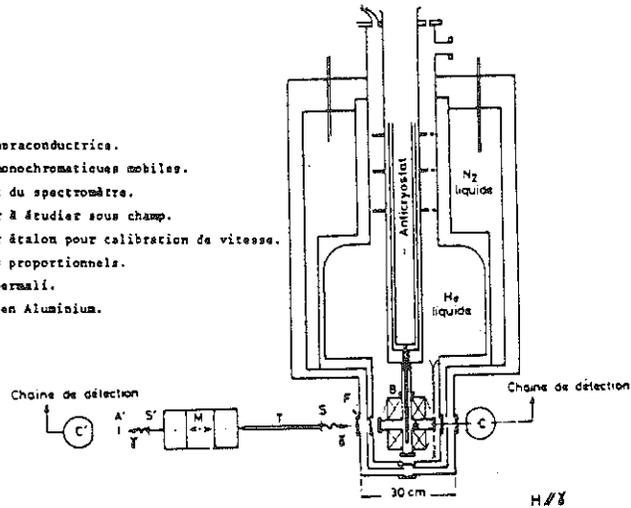


Figure 16 - Expérience Mössbauer en présence d'un champ magnétique H (configuration utilisée H// γ).

de l'ordre de 0,24 mm/s (largeur naturelle $2\Gamma = 0,19$ mm/s).

Pour la spectroscopie du ^{57}Fe où la géométrie source-absorbant-compteur est en général horizontale, on communique à la source par l'intermédiaire d'un transducteur électromécanique T un signal triangulaire de vitesse fourni par un générateur de fonction G et asservi électroniquement (A_1) (figure 18). Pour les études source et absorbant à basse température (géométrie verticale), on utilise très souvent un signal de vitesse sinusoïdal.

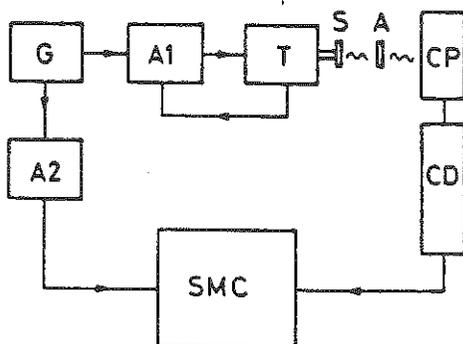


Figure 18 - Schéma fonctionnel d'un spectromètre Mössbauer.

Lorsqu'on veut obtenir les interactions hyperfines d'un isotope Mössbauer (par exemple ^{57}Fe) dans une matrice (par exemple MgO), on peut réaliser l'étude soit sur une source (^{57}Co diffusé dans un cristal de MgO), soit sur un absorbant (^{57}Fe diffusé dans un cristal de MgO). Dans le cas où l'échantillon à étudier est la source, on évite partiellement les problèmes d'absorption du rayonnement γ par l'échantillon. Sur la figure 19, on présente

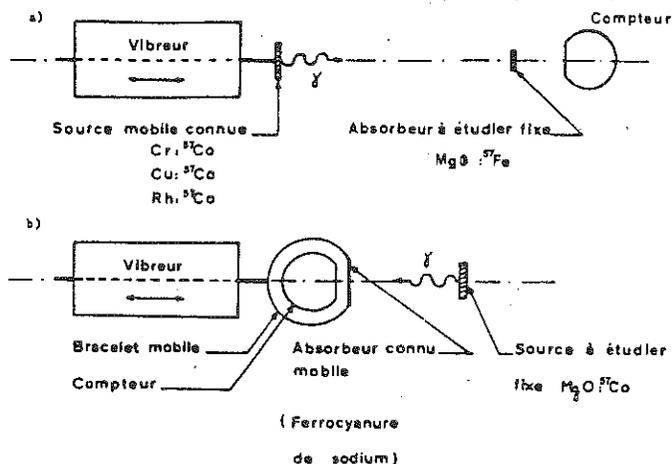


Figure 19 - Géométrie des expériences Mössbauer généralement utilisée dans le cas d'étude a) d'absorbateur b) de source.

réalisées en portant l'absorbant jusqu'à 700° C. Les tentatives d'expériences Mössbauer à la fois haute pression (~ 80 kbars) et haute température ($\sim 1\ 000^\circ$ C) effectuées en vue de simuler le comportement de certains minéraux "in situ" sont restées pour l'instant infructueuses.

Le mouvement source \leftrightarrow absorbant

Si l'on utilise une source monochromatique (^{57}Co dans Rh) et que l'on désire explorer les différentes transitions Mössbauer présentes dans un absorbant où une interaction quadrupolaire ou un champ interne a clivé les niveaux fondamental et excité du ^{57}Fe , il faut moduler l'énergie de la transition nucléaire d'émission dans la source par effet Doppler. Ceci s'obtient en déplaçant la source à vitesse contrôlée variable $v(t)$ par rapport à l'absorbant à étudier. La modulation ΔE en énergie des γ émis, due à la vitesse v , est alors $\Delta E = E_0 \frac{v}{c}$ où c est la vitesse de la lumière. Les données de spectrométrie Mössbauer sont ainsi exprimées en mm/s ou en cm/s, unités correspondant à la vitesse de déplacement relatif source-absorbant. Pour le ^{57}Fe , une vitesse $v = 1$ mm/s correspond à une énergie $\Delta E = 4,8 \cdot 10^{-8}$ eV = 11,62 MHz et pour le ^{151}Dy , $v = 1$ cm/s correspond à $\Delta E = 8,6 \cdot 10^{-7}$ eV = 207 MHz. Comme le montre la figure 17 dans le cas du fer métallique, on peut alors directement obtenir le flux détecté (en %) ou l'intensité du

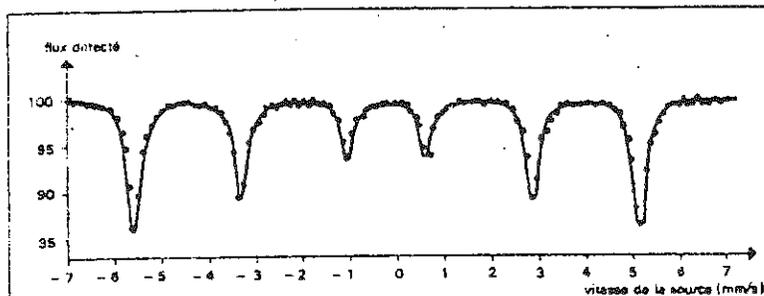


Figure 17 - Spectre d'absorption Mössbauer du fer 57 dans le fer métallique.

comptage (en nombre de coups) après absorption en fonction de la vitesse. On voit que l'ensemble du spectre du fer métallique s'étend sur environ 10 mm/s. L'étalonnage de la vitesse est très souvent réalisé à partir de ce spectre : le centre de gravité de ce spectre est utilisé comme vitesse de référence (vitesse "zéro") et les écarts connus entre les différentes raies permettent de tester la linéarité du mouvement. A partir de la différence de vitesse entre les raies extrêmes de ce spectre (10,624 mm/s) qui correspond au champ hyperfin dans le fer métal ($H_{\text{hf}} = 330$ kOe), on déduit la constante kOe/mm/s pour le ^{57}Fe : 1 mm/s = 31,06 kOe. La largeur de raie minimale obtenue expérimentalement pour ^{57}Fe est

d'une part la géométrie classique "absorbant à étudier fixe", d'autre part une autre possibilité de travail avec la "source à étudier fixe" et un absorbant mobile. Dans cette seconde possibilité, on utilise un absorbant monochromatique commercial (par exemple ferrocyanure de sodium) qui est solidaire d'un bracelet mobile très léger entourant le système de comptage, ici un compteur proportionnel (figure 19). Dans chacune de ces deux situations, la source et l'absorbant à étudier peuvent être placés dans un cryostat pour une éventuelle étude à basse température.

Le détecteur

Le rayonnement γ émis par la source S après traversée de l'absorbant A est détecté selon les cas, par un compteur à scintillations ou un compteur proportionnel CP (à remplissage argon-méthane ou xenon-méthane) ou par un détecteur à semi-conducteur (diode Si-Li ou Ge-Li). En effet, comme l'énergie des rayonnements γ utilisés en SM s'étend dans une gamme comprise entre quelques keV et 150 keV au maximum, il faut choisir le détecteur selon l'énergie de la transition Mössbauer considérée. Les compteurs proportionnels qui sont limités à une utilisation entre 5 keV et 40 keV sont bien adaptés à la spectroscopie du ^{57}Fe .

Electronique de comptage et acquisition des données

A la suite du détecteur, la chaîne de détection CD comprend un préamplificateur, un amplificateur et un sélecteur de bande effectuant successivement la mise en forme des impulsions, leur amplification, puis la sélection de la transition Mössbauer considérée (14,4 keV pour le ^{57}Fe). Les signaux résultants sont stockés en mode multiéchelle sur un sélecteur ou analyseur multicanal SMC (400, 800 ou 1 024 canaux). Son rôle est de classer automatiquement les γ détectés, en fonction de la vitesse de la source, donc de l'énergie, ce qui fournit le spectre Mössbauer expérimental (figure 20). L'asservissement A₂ permet de synchroniser l'ouverture du premier canal avec le passage du mouvement de la source par la vitesse minimum $-V_{\text{MAX}}$ et de débloquer en synchronisme le reste des canaux. A chaque canal de l'analyseur est affectée une énergie d'absorption précise exprimée en mm/sec. La figure 14 illustre la synchronisation entre le mouvement triangulaire de la source et la sélection en énergie obtenue sur 400 canaux. On voit sur cette figure qu'en mode triangulaire le spectre Mössbauer est en fait enregistré deux fois. La sortie du contenu des 400, 800 et 1 024 canaux de l'analyseur s'effectue selon les cas sur une imprimante, une perforatrice de rubans, une cassette ou une disquette, ou sur une jonction directe à l'ordinateur. Un effet géométrique (dû à la variation d'angle solide entre la source et l'absorbant lors du mouvement) peut être important si l'on utilise des grandes vitesses (plusieurs dizaines de cm/s). Le pliage du spectre réalisé à l'ordinateur permet d'une part de multiplier par un facteur 2

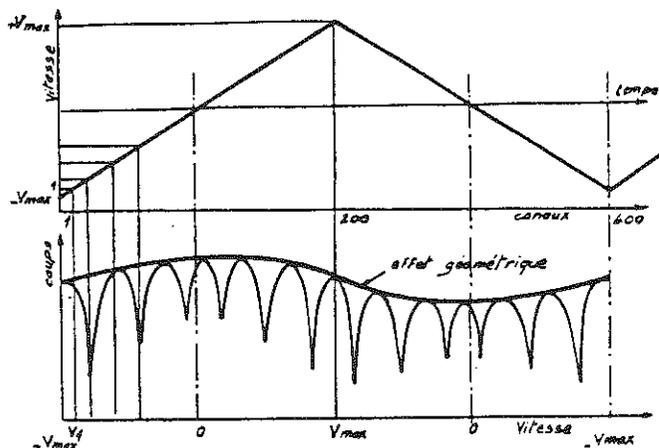


Figure 20 - Schéma illustrant la synchronisation entre le mouvement triangulaire de la source et le déblocage successif des 400 canaux du sélecteur : le spectre est enregistré deux fois.

la résolution statistique en utilisant la totalité des coups enregistrés, d'autre part d'éliminer l'effet géométrique.

Traitement des données

Après pliage, on utilise pour analyser les spectres obtenus un programme d'ajustement qui consiste à "habiller" le spectre avec des raies lorentziennes dont la largeur de raie n'est pas fixée a priori. Dans la pratique, on n'observe jamais la largeur de raie naturelle par suite d'élargissements d'origine microscopique comme une légère dispersion des paramètres hyperfins ou d'origine macroscopique comme les effets de saturation dans les absorbants épais ou même d'origine instrumentale. Lorsque les spectres à interpréter sont compliqués, il est utile de générer des spectres théoriques et de les comparer avec le spectre expérimental, avant d'effectuer un ajustement. En vue de limiter le nombre de paramètres ajustables, on a créé pour chaque paramètre la possibilité de choisir entre la valeur fixe et la valeur ajustable. Après ajustement selon un critère de moindres carrés, on obtient une valeur ajustée des paramètres suivants : déplacement isomérique, largeur de raie, intensité d'absorption, interaction quadrupolaire, champ magnétique hyperfin, paramètre d'asymétrie, ... Des informations détaillées sur les ajustements des spectres Mössbauer peuvent être obtenues dans les travaux de Kundig (1967) et Varret (1972 et 1981). Dans ces ajustements, il faut utiliser le maximum d'informations expérimentales (à la fois énergie et intensité des raies) car lorsque les énergies interviennent seules, la détermination des paramètres hyperfins n'est pas toujours possible sans ambiguïté. Si la finalité de l'étude Mössbauer est essentiellement

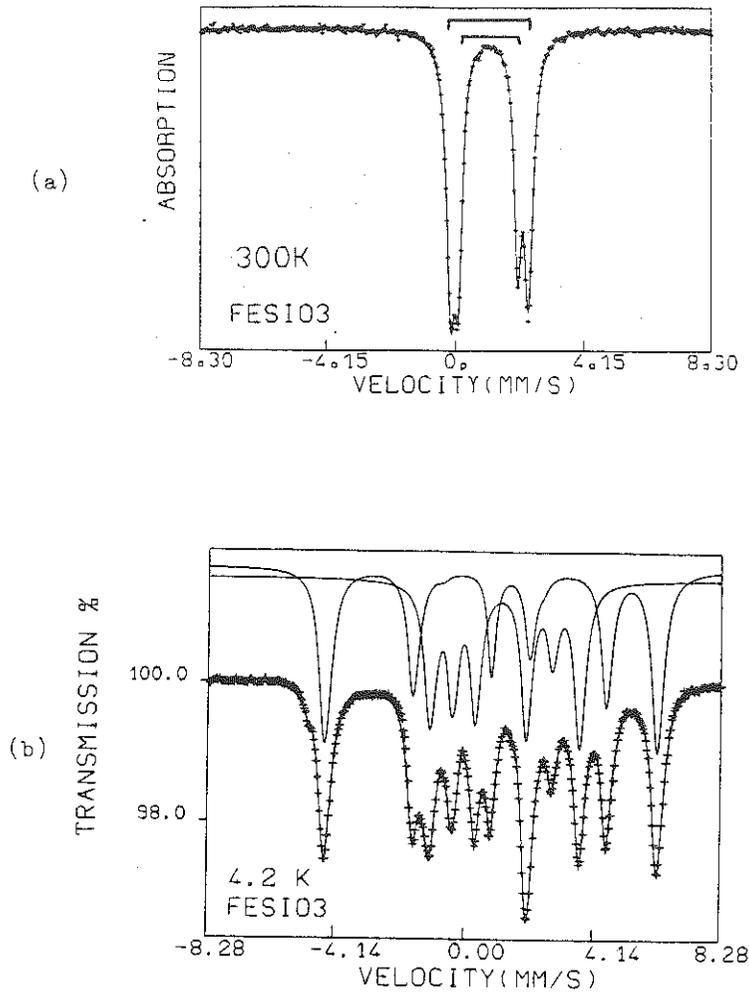


Figure 21 - Spectres du Fe^{2+} dans les sites octaédriques M1 et M2 de l'orthoferrosilite FeSiO_3 . (a) Au-dessus de T_N : à 300 K, doublet quadrupolaire interne dû au Fe^{2+} dans le site M2 ($\Delta E_Q = 1,90$ mm/s) et externe au Fe^{2+} dans le site M1 ($\Delta E_Q = 2,50$ mm/s). (b) En-dessous de T_N : à 4,2 K, deux champs hyperfins : $H_{hf}(M1) = 69$ kOe et $H_{hf}(M2) = 318$ kOe avec les interactions quadrupolaires correspondantes $\Delta E_Q(M1) = 3,12$ mm/s et $\Delta E_Q(M2) = 1,97$ mm/s.

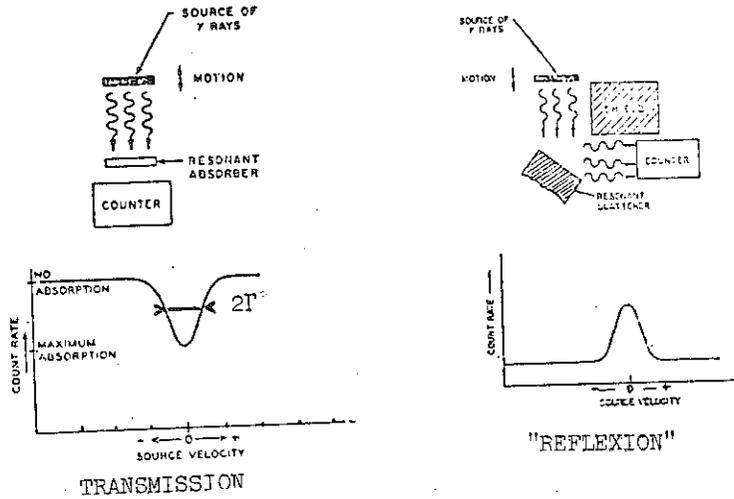


Figure 22 - Schéma comparatif des deux types de spectrométrie Mössbauer.

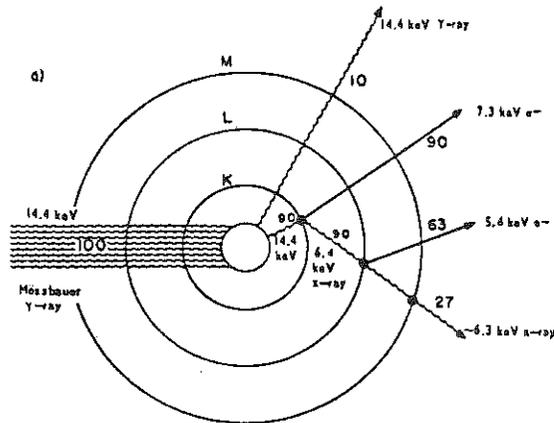


Figure 23 - Présentation schématique du processus de conversion interne pour la transition de 14,4 keV du ^{57}Fe .

d'électrons éjectés que de γ réémis*. Une possibilité intéressante en "réflexion" consiste donc à détecter ces électrons de conversion : la technique correspondante s'appelle CEMS (conversion electron Mössbauer spectroscopy).

* Ces mêmes processus de conversion interne sont aussi présents dans la source où la transition $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ se traduit soit par l'émission de γ ($\frac{1}{10}$ des cas) ou l'éjection d'électrons internes ($\frac{9}{10}$ des cas).

analytique, on procède par comparaison du spectre à étudier et de spectres standards connus. L'ajustement des spectres complexes de composés nouveaux nécessite l'acquisition préalable d'un certain nombre d'informations analytiques et structurales et une étude approfondie de l'évolution des spectres Mössbauer avec la température qui conduit à une limitation du nombre de paramètres. Par exemple, dans les pyroxènes du type $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{SiO}_3$, où le Fe^{2+} se localise dans deux sites octaédriques déformés M_1 et M_2 , au-dessus de la température d'ordre magnétique T_N (figure 21) le spectre Mössbauer est ajusté sans problème à l'aide de doublets quadrupolaires (4 raies, 8 paramètres en tout). Par contre, en-dessous de T_N (figure 21), on est en présence d'un spectre qui résulte de la superposition de deux spectres magnétiques de Fe^{2+} (16 raies, 16 paramètres en tout). Certains spectres Mössbauer de minéraux ou d'amorphes peuvent nécessiter des traitements analytiques encore plus compliqués faisant intervenir des distributions de certains paramètres hyperfins pour rendre compte de la distribution anionique ou cationique autour de l'atome sonde.

V. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER PAR "REFLEXION"

Après avoir passé en revue les caractéristiques de la SM par transmission où l'on étudie la masse du solide, on doit souligner le développement actuel de la SM par "réflexion" ou par réémission qui se présente comme une technique d'analyse non destructive et qui permet d'autre part d'explorer les surfaces des solides à différentes profondeurs, selon les conditions expérimentales. Sur la figure 22, on présente très schématiquement les deux types de SM. Un examen détaillé de la technique Mössbauer par "réflexion" (conception plus complexe que par transmission) et de ses applications a été réalisé par Wagner en 1976.

L'exploration sélective selon l'épaisseur peut être obtenue à partir de l'observation des différents types de rayonnements réémis : rayons γ , rayons X, électrons. L'origine physique de ces différents rayonnements réémis provient de la désexcitation du niveau excité du ^{57}Fe dans l'absorbant étudié. Cette désexcitation se produit soit par émission de photons γ , soit par éjection d'électrons internes (électrons des couches électroniques K, L, M, ...) appelés électrons de conversion (figure 23). Les énergies de ces électrons de conversion s'obtiennent en effectuant la différence énergétique entre l'énergie de la transition γ et l'énergie de liaison des électrons internes éjectés. Ce processus de conversion interne est caractérisé par le coefficient de conversion interne α déjà rencontré dans l'expression de la section efficace d'absorption Mössbauer. Pour le niveau excité de 14,4 keV du ^{57}Fe , α est environ égal à 9, c'est-à-dire qu'il y a environ 9 fois plus

Ces processus d'éjection d'électrons internes s'accompagnent de processus secondaires dont résultent des "sous-produits" de la désexcitation nucléaire. En effet, pour combler un trou créé dans une couche profonde après éjection d'un électron de conversion, il se produit une réorganisation interne de l'atome (cascade électronique) qui s'accompagne d'une émission de photons X et d'électrons Auger (électrons de couches adjacentes extérieures à la couche ionisée). Sur la figure 23, on présente un schéma du processus de conversion interne pour la transition de 14,4 keV du ^{57}Fe et la table VIII indique les principaux types de photons ou d'électrons réémis avec leur énergie, leur intensité et leur gamme de profondeur. On voit sur cette table que la probabilité de réémission

Type de rayonnement réémis	E (keV)	Intensité	Gamme de profondeur R dans le fer métallique
Rayons γ	14,4	0,10	$R \approx 20 \mu\text{m}$
Rayons X, spectre K	6,4	0,28	$R \approx 20 \mu\text{m}$
Rayons X, spectre L	0,7	0,002	
Electrons de conversion de la couche K	7,3	0,79	$100 \text{ \AA} \lesssim R \lesssim 4\ 000 \text{ \AA}$
Electrons de conversion de la couche L	13,6	0,08	$200 \text{ \AA} \lesssim R \lesssim 1,3 \mu\text{m}$
Electrons de conversion de la couche M	14,3	0,01	$200 \text{ \AA} \lesssim R \lesssim 1,5 \mu\text{m}$
Electrons Auger K-LL	5,5	0,63	$70 \text{ \AA} \lesssim R \lesssim 2\ 000 \text{ \AA}$
Electrons Auger L-MM	0,53	0,6	$10 \text{ \AA} \lesssim R \lesssim 20 \text{ \AA}$

Table VIII

d'électrons de conversion et d'électrons Auger est nettement plus importante que celle des rayons γ . On remarque également que l'intensité des électrons de conversion K est beaucoup plus grande que celles des électrons de conversion L, alors qu'au contraire l'énergie des électrons K (7,3 keV) est beaucoup plus petite que celle des électrons L (13,6 keV). Ceci est logique car il faut "payer" plus d'énergie pour produire une ionisation dans la couche K.

En plus des différents processus de réémission de rayons γ , de rayons X et d'électrons déjà évoqués plus haut qui représentent la partie haute énergie liée au processus de désexcitation nucléaire s'est développée récemment (Sawicki et Tyliszczak, 1983) l'émission résonnante d'électrons secondaires associés à l'absorption Mössbauer. Ces électrons secondaires qui représentent partiellement les événements à basse énergie proviennent des électrons réémis après désexcitation (de conversion, Auger) qui ont perdu leur énergie selon des processus de dégradation variés (chocs sur les

atomes du solide,...). Sawicki et Tyliczszak font remarquer que les électrons secondaires d'énergie de quelques eV sont caractérisés par un libre parcours moyen assez important (≈ 10 nm) et un grand rendement d'émission. Ces processus de réémission d'électrons secondaires ont été observés dans le cas du ^{57}Fe , de ^{119}Sn , de ^{151}Eu , du ^{182}W et de ^{197}Au .

Les deux isotopes les plus prometteurs pour la spectroscopie Mössbauer en "réflexion" sont le ^{57}Fe et ^{119}Sn . En effet, à cause du coefficient de conversion élevé respectivement de $\alpha = 8,7$ pour ^{57}Fe et $\alpha = 5,2$ pour ^{119}Sn , les probabilités d'émission d'électrons de conversion, d'électrons Auger et d'électrons secondaires sont beaucoup plus élevées que celle pour la réémission de rayonnement γ . Les spectres expérimentaux obtenus à partir de la réémission du rayonnement γ ou des différents types d'électrons réémis sont caractéristiques de spectres d'émission (pics Mössbauer vers le haut). Dans le cas du fer métallique, on obtient donc six pics Mössbauer d'émission (figure 24) dont les caractéristiques sont pratiquement identiques (à part les largeurs de raie et les rapports d'intensité) aux pics du spectre classique d'absorption. Ceci étant vrai pour les spectres obtenus à partir de tous les sous-produits de la désexcitation nucléaire, tout se passe comme si les rayonnements ou les particules émises gardent une mémoire de l'absorption résonnante du rayonnement γ .

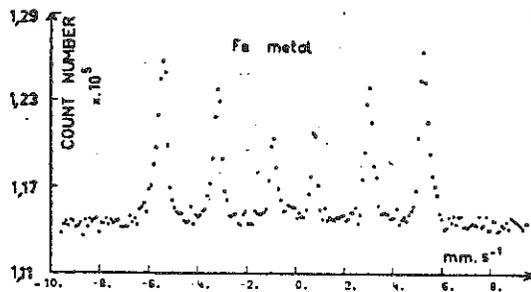


Figure 24 - Spectre Mössbauer du fer métallique à partir des électrons de conversion. Temps de comptage : 20 h.

Comme il existe une certaine dépendance entre l'énergie des électrons réémis qui sortent du solide et la profondeur où a eu lieu le processus de réémission, les expériences Mössbauer en "réflexion" peuvent être utilisées pour l'exploration des couches successives du matériau à partir de la surface. On peut distinguer grossièrement trois gammes de profondeur :

a/ Une profondeur de quelques microns dans laquelle on rencontre généralement des propriétés de la "masse" et où l'on peut s'attendre à observer des interactions hyperfines identiques à celle du solide en transmission. Sur la table VIII, on remarque que les

rayons γ (14,4 keV) et X (6,3 keV) réémis sont bien adaptés à cette gamme de profondeur. L'intérêt de ce type d'étude représentative de la masse de l'échantillon sur la transmission est qu'on évite de détruire même partiellement l'échantillon, d'où de nombreuses applications en archéologie et en métallurgie. La méthode expérimentale employée est simple : utilisation d'un compteur proportionnel (ou d'un détecteur à scintillations NaI : Tl) avec source et détecteur du même côté de l'échantillon.

b/ La gamme de profondeur comprise entre environ 10^2 et 10^4 Å peut être explorée efficacement par les électrons de conversion et les électrons Auger réémis. La technique correspondante CEMS a été discutée en détail par Wagner (1976), et Sawicka et Sawicki (1981). Pour les expériences à 300 K ou à 77 K, l'échantillon est en général positionné à l'intérieur du détecteur pour éviter l'absorption du flux d'électrons. Les détecteurs les plus pratiques et les plus fréquemment utilisés sont les compteurs à remplissage de gaz (hélium ou hélium-méthane). Une autre alternative plus récente consiste à remplacer les compteurs à gaz par des multiplicateurs tubulaires d'électrons appelés "channeltrons" (channel electron multiplier), ce qui nécessite l'emploi de cellules sous vide. Ce type de détection permet alors d'effectuer des expériences d'électrons de conversion à 4,2 K (Massenet, 1978). Dans la technique DCEMS (depth-selective conversion electron Mössbauer spectroscopy), les électrons réémis à partir de la surface sont ensuite analysés en énergie de façon sélective par un spectromètre électrostatique ou β (Schunk et al., 1975 ; Keune, 1983). Des spectres Mössbauer des électrons réémis sont alors enregistrés pour différentes énergies d'électrons choisies E_0 : pour les profondeurs de quelques milliers d'Å, on peut espérer une résolution en profondeur de l'ordre de 100 Å. La prudence est ici recommandée car il faut tenir compte du fait que des électrons avec différentes énergies primaires $E_0 \geq E$ peuvent contribuer à l'intensité observée des électrons d'énergie E . Si l'on regarde, par exemple, les électrons de conversion K (7,3 keV) qui n'ont presque pas perdu d'énergie, on s'attend à obtenir des informations sur une couche de l'ordre de 100 Å d'épaisseur. Cependant, il faut aussi tenir compte d'une petite contribution d'électrons L qui ont perdu 6,3 keV et qui ont en moyenne parcouru 3 000 Å à travers le matériau. En plus, dans le cas de ^{57}Fe , il est difficile de séparer complètement les contributions des électrons de conversion K des électrons Auger K-LL (5,5 keV) qui sont les plus importantes. Dans le cas de ^{119}Sn ($E_\gamma = 23,8$ keV), on peut séparer les contributions des électrons de conversion L des électrons Auger L-MM. Les applications de la CEMS sont nombreuses : couches minces, surfaces implantées, corrosion, analyse en surface de cristaux massifs,...

c/ Les régions proches de la surface ($< 10^2$ Å) sont beaucoup plus difficiles à analyser sélectivement à cause du libre parcours moyen de l'électron. La sensibilité très médiocre des électrons de conversion (ou secondaires) provient du fait que l'information

provenant des atomes sur ou près de la surface ne peut être découlée du bruit de fond important provenant des régions plus profondes. D'après Wagner (1976), la réflexion totale du rayonnement γ pourrait apporter une meilleure sensibilité que les spectroscopies Mössbauer d'électrons dans cette gamme de profondeur.

La spectroscopie Mössbauer par "réflexion" a été jusqu'à présent peu appliquée à la minéralogie. Elle présente cependant tous les critères pour être un très bon outil pour les études d'altération de certaines espèces minéralogiques. Les premières études réalisées sur l'oxydation de la pyrite par réflexion de rayonnement γ (Backer, 1972), sur l'oxydation de la vivianite (Tricker et Ash, 1979) et de la biotite (Tricker et al., 1976) par les électrons de conversion apparaissent comme des études préliminaires. Les différents avantages de la technique qui sont d'éviter les contraintes mécaniques lors du broyage, de ne pas détruire l'échantillon, de pouvoir étudier la surface proche (10^2 - 10^4 Å) ou plus lointaine (quelques μ) d'échantillons massifs ajoutés à l'amélioration des techniques (DCEMS) devraient contribuer à de nombreuses applications de la SM par "réflexion" à la minéralogie.

Enfin, ce domaine de SM par "réflexion" si utile aux études de surface, de catalyse, de corrosion, ... pourrait tirer avantage de l'utilisation du rayonnement synchrotron : l'un des problèmes de cette technique est l'élargissement des raies Mössbauer, dû à la géométrie du dispositif expérimental caractérisé par un angle solide important dès lorsque l'on veut améliorer le faible taux de comptage. Ici le rayonnement synchrotron apporterait un faisceau intense et extrêmement collimaté, puisque sa divergence verticale n'est qu'une fraction de milliradian.

VI. CONCLUSION

Dans ce cours d'initiation à l'effet Mössbauer, après une présentation de l'effet et des paramètres essentiels que la spectroscopie Mössbauer permet d'atteindre, on a mis l'accent d'une part sur les différentes facettes expérimentales de la spectroscopie Mössbauer par transmission, puis sur les principales caractéristiques de la spectroscopie Mössbauer "par réflexion" qui se révèle comme une méthode d'étude en plein essor. On a essayé de démythifier la technique Mössbauer limitée essentiellement à l'étude des solides et à une quarantaine de noyaux sondes de la classification périodique en montrant que l'instrumentation est simple et que l'interprétation des spectres est en général assez aisée. On a également souligné que cette technique ne "voit" qu'un type de noyau et qu'elle est relativement insensible aux autres impuretés ou inhomogénéités présentes dans le solide. Dans un contexte comparatif, à l'intérieur des techniques usuelles de résonance, la spectroscopie Mössbauer est moins sensible que la RPE et possède une moins bonne résolution énergétique que la RMN, mais par contre

est facile d'emploi, car on stocke le spectre dans son ensemble. Elle peut être utilisée comme technique d'analyse en procédant par comparaison avec des spectres standards connus. On découvre l'un des atouts maîtres de cette technique dans l'étude des matériaux amorphes, des matériaux mal cristallisés et des petites particules qui pose des problèmes aux techniques de diffraction X ou optiques. En-dehors des informations structurales accessibles à cette technique, l'autre atout important est de pouvoir obtenir les états d'oxydation des atomes sondes dans les solides, et de pouvoir atteindre par le biais de la structure hyperfine magnétique l'aimantation d'un seul sous-réseau. Utilisé "en réflexion", l'effet Mössbauer se présente comme une technique non destructive. De la combinaison des informations qu'on tire de cette spectroscopie, résultent un très large domaine d'applications de la physique et chimie du solide à la biologie en passant par la métallurgie, la minéralogie, l'archéologie et une liste impressionnante de sujets qu'il serait illusoire d'évoquer brièvement.

REFERENCES

- ABRAGAM A. (1961) - Les principes du magnétisme nucléaire. Presses Universitaires de France, Paris.
- ABRAGAM A. (1964) - L'effet Mössbauer et ses applications à l'étude des champs internes. Gordon and Breach, New-York ; Dunod, Paris.
- BACKER R.A. (1972) - Water Research 6, 9-17.
- BANCROFT G.M. (1973) - Mössbauer spectroscopy. An introduction for inorganic chemists and geochemists. Mc Graw Hill, New-York.
- BLUME M. (1965) - Phys. Rev. Letters 14, 96.
- BONNIN D. et MULLER S. (1981) - Phys. Stat. Sol. 105(b), 649.
- BONVILLE P., IMBERT P., JEHANNO G., GONZALES-JIMENEZ F., HARTMANN-BOUFRON F. (1984) - Phys. Rev. B 30, 3672-3690.
- CHAPPERT J. (1965) - Journal de Physique Appliquée 26, 183.
- CHAPPERT J. (1970) - Mössbauer spectroscopy and some aspects of magnetism. Conference on magnetism, Crête.
- CHAPPERT J. (1974) - High field Mössbauer spectroscopy. J. Physique 35, 71-84.
- CHAPPERT J. et REGNARD J.R. (1974) - Colloques Internationaux CNRS 242, 257-259.
- CHAPPERT J. (1977) - Bulletin du Département de Recherche Fondamentale CEN-G n° 11, 123-133.
- COHEN R.L. (1981) - Nuclear resonance experiments using synchrotron sources. Mössbauer Spectroscopy II édité par U. Gonser, 81-98.
- DANON J. (1966) - Applications of the Mössbauer effect in chemistry and solid state physics. Tech. Rept. Ser. Intern. At. Energy, Vienne, p. 89.
- FRAUNFELDER H. (1962) - The Mössbauer effect. Benjamin Inc., New-York.

- SCHUNK J.P., FRIEDT J.M. et LLABADOR Y. (1975) - Rev. Phys. Appl. Paris 10, 121-126.
- SHENOY G.K. et WAGNER F.E. (1978) - Mössbauer Isomer Shifts, North Holland, Amsterdam, New-York, Oxford.
- SHULMAN R.G. et SUGANO S. (1965) - J. Chem. Phys. 42, 39.
- STEVENS J.G. et STEVENS V. - Mössbauer Effect Data Index, Adam Hilger, London (7 volumes parus en 1975).
- STEVENS J.G., STEVENS V., WHITE R.M. et GIBSON J.L. - Mössbauer Effect Reference and Data Journal, University of North Carolina, Asheville, North Carolina 28814, USA.
- TRAUTWEIN A., REGNARD J.R., HARRIS F. et MAEDA Y. (1973) - Phys. Rev. B 7, 947-951.
- TRICKER M.J., WINTERBOTTOM A.P. et FREEMAN A.G. (1976) - J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1289-1292.
- TRICKER M.J. et ASH L.A. (1979) - J. Inorg. Nucl. Chem. 41, 891-893.
- VARRET F. (1972) - Thèse d'Etat, Université Paris VI et références incluses.
- VARRET F. (1981) - Proceedings of the International Conference on Mössbauer Effect, Jaipur (Indes).
- WAGNER F.E. (1976) - J. Physique 37, C6, 673-689 et références incluses.
- WALKER L.R., WERTHEIM G.K. et JACCARINO V. (1961) - Phys. Rev. Letters 6, 98.
- WERTHEIM G.K. (1964) - Mössbauer Effect : Principles and Applications, Academic Press, New-York and London.
- WILLIAMSON D.L. (1978) - Influence of pressure on isomer shifts dans Mössbauer Isomer Shifts édité par G.K. Shenoy et F.E. Wagner, North Holland.

- FREEMAN A.J. et WATSON R.E. (1965) - Magnetism IIA édité par G.T. Rado et H. Suhl, Academic Press, New-York.
- GIBB T.C. (1976) - Principles of Mössbauer spectroscopy (chimie), Chapman et Hall, London.
- GOLDANSKII V.I., MAKAROV E.F. et KHRAPOV V.V. (1963) - Phys. Letters 3, 344.
- GOLDANSKII V.I. et HERBER R.H. (1968) - Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, Academic Press, New-York.
- GREENWOOD N.N. et GIBB T.C. (1971) - Mössbauer Spectroscopy, Chapman et Hall, London.
- GUILLEN R. (1982) - Etude par spectroscopie Mössbauer des wolframites naturelles et synthétiques ($\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{WO}_4$, thèse de 3ème cycle, Université de Grenoble et références incluses.
- GUILLEN R. et REGNARD J.R. (1985) - Magnetic properties of natural and synthetic wolframites $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{WO}_4$, Phys. Chem. Minerals 12, 246-254.
- HARTMANN-BOUTRON F. et IMBERT P. (1968) - Journ. Appl. Phys. 39, 775 et références incluses.
- JANOT C. (1972) - L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique, Masson et Cie, Paris.
- JANOT C. (1976) - Pure and Appl. Chem. 48, 53-64.
- JANOT C. (1981) - Bull. Mineral. 104, 135-142.
- KALVIUS G.M., KATILA T.E., LOUNASMAA O.V. (1970) - Mössbauer Effect Methodology, vol. 5, p. 231.
- KALVIUS G.M., WAGNER F.E. et POTZEL W. (1976) - J. Physique 37, 657-671.
- KARYAGIN S.V. (1964) - Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sect. 148, 110.
- KEUNE W., SHIGEMATSU T., STANIEK S., PFANNES H.D., NUSSBAUM R.H., BRAND R.A., SANEYOSHI et LILJEQUIST D. (1983) - Trends in Mössbauer Spectroscopy, Seeheim, édité par P. Gütlich et G.M. Kalvius.
- KUNDIG W. (1967) - Nucl. Instr. Meth. 48, 219-228.
- LANG G. (1963) - Nucl. Instr. Meth. 24, 425.
- MASSENET O. (1978) - Nucl. Instr. Meth. 153, 419-421.
- MÖSSBAUER EFFECT DATA CENTER - University of North Carolina, Asheville, North Carolina 28814, USA.
- MÖSSBAUER EFFECT METHODOLOGY - (9 volumes parus en 1975) édités par I.J. Greuvermann, Plenum Press, New-York, London.
- REGNARD J.R. (1975) - Thèse d'Etat, Université de Grenoble et références incluses.
- REGNARD J.R. et DÜRR U. (1979) - J. Physique 40, 997-1003.
- SAWICKA B.D. et SAWICKI J.A. (1981) - Iron-ion implantation studied by conversion electron Mössbauer spectroscopy dans Mössbauer Spectroscopy II, édité par U. Gonser, Springer-Verlag, 139-166.
- SAWICKI J.A. et TYLISZCZAK T. (1983) - Nucl. Instr. Meth. 216, 501-504.

CHAPITRE III

LA SPECTROMÉTRIE DES RAYONS X

Jacqueline PETIAU

LA SPECTROMETRIE DES RAYONS X

Jacqueline PETIAU

I - INTRODUCTION GENERALE

I 1 - GENERALITES SUR L'INTERACTION RAYONNEMENT X-MATIERE

On appelle traditionnellement rayons X le rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde se situe dans la gamme 0.1Å (X très durs) - 100Å (X très mous). Les énergies des photons correspondant se déduisent par la relation $E = hc / \lambda$

(h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière dans le vide). Cela découle de la relation de de Broglie $p = \hbar k = h / \lambda$ où p est la quantité de mouvement de la particule, avec $p = E / c$ pour les photons à cause de leur masse nulle. En pratique

$$E(\text{keV}) = 12.4 / \lambda (\text{Å})$$

Les rayons X, dits "classiques", sont ceux dont la longueur d'onde est voisine de 1Å; ils sont fournis facilement par les raies d'émission des tubes de Coolidge et très utilisés parce que leur longueur d'onde, voisine des distances interatomiques dans la matière condensée, les rend adéquates pour l'étude de l'organisation spatiale des atomes: leur diffusion élastique par les électrons atomiques et la diffraction de Bragg par les réseaux cristallins a conduit aux développements que l'on sait.

L'interaction avec un atome peut consister en:

- l'ABSORPTION du photon par l'effet photoélectrique. L'énergie du photon est cédée entièrement à un électron qui est éjecté de l'atome. L'atome est laissé dans un état excité et retourne à l'état fondamental par un processus de réarrangement qui libère l'énergie d'excitation suivant des possibilités variées.

- un phénomène de DIFFUSION. Les photons X sont diffusés essentiellement par les électrons. La diffusion

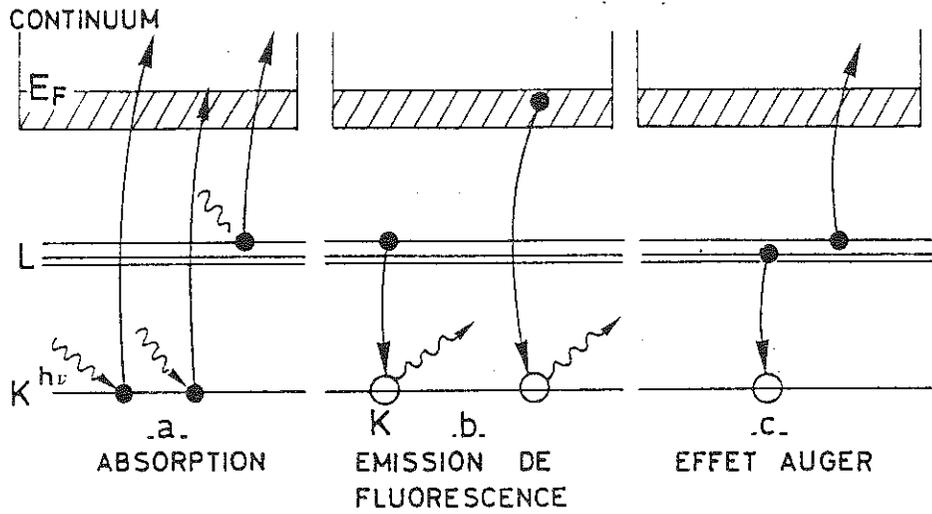


Fig. 1 Absorption d'un photon X par un atome et processus de réarrangement.

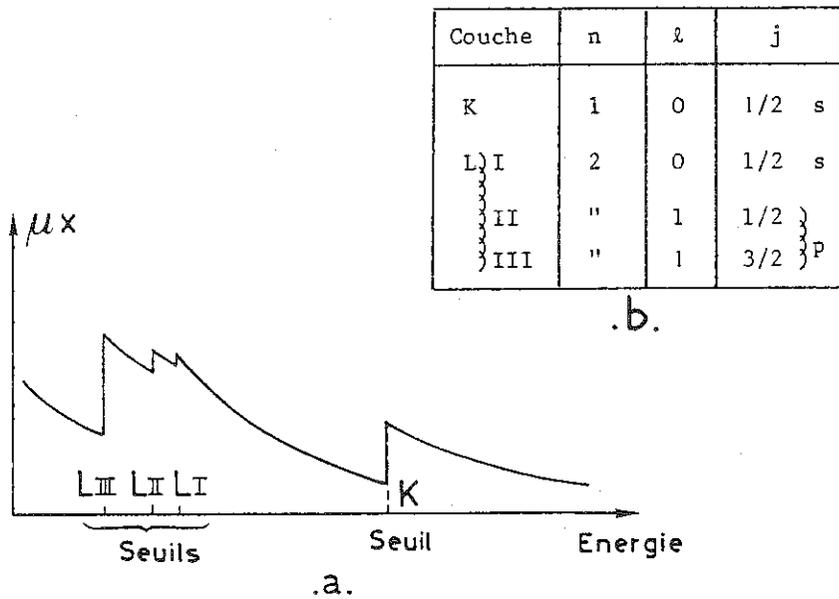


Fig. 2 Schéma d'un spectre d'absorption X (absorption K et L) et diagramme des niveaux atomiques correspondants.

peut être élastique ou inélastique, selon que le photon diffusé a ou non la même énergie que le photon incident.

Précisons ces deux types d'interaction décrites, par exemple, dans les livres de AGARWAL(1), AZAROFF(2) ou SCHWARTZ et COHEN(3).

I 1 1 - ABSORPTION

Elle se décrit bien en utilisant la description corpusculaire du rayonnement. Les énergies des photons X sont dans la gamme des énergies de liaison des électrons des couches internes. En effet le premier atome ayant une couche interne est le lithium; l'énergie de liaison de ses électrons ls est 55eV alors que celle des électrons ls des transuraniens est 100-150keV. Un photon X peut être absorbé par un atome si son énergie est suffisante pour en éjecter un électron (Fig.1a). Le bilan d'énergie s'écrit $h\nu = E_L + E_C$, où E_L est l'énergie de liaison des électrons correspondants dans l'état fondamental de l'atome, E_C est l'énergie cinétique avec laquelle l'électron est éjecté. Si cette énergie cinétique est suffisamment faible pour que le mouvement de l'électron puisse être traité en mécanique non relativiste, $E_C = p^2 / 2m$ où p est la quantité de mouvement de l'électron.

Après la transition, l'atome a un "trou", c'est à dire un électron manquant, sur la couche d'où l'électron a été éjecté. L'état fondamental est rétabli par une cascade de transitions électroniques des couches pleines vers la couche incomplète. L'énergie libérée par chacune de ces transitions est utilisée dans l'un des deux processus suivants:

- l'émission d'un photon d'énergie $h\nu = E_n - E_{n'}$; c'est la FLUORESCENCE. Le photon émis a une énergie caractéristique de l'atome et de la transition (Fig.1b).

- un processus non radiatif, l'EFFET AUGER; l'énergie $E_{n'} - E_n$ est utilisée par un autre électron pour sortir de l'atome. Le bilan d'énergie s'écrit: $E_{n'} - E_n = E_{n''} + E_C$. L'énergie cinétique de l'électron "Auger" est donc fixée par les trois énergies de liaison des couches n, n', n'' ; elle est donc, elle aussi, caractéristique de l'atome (Fig.1c). Les couches n' et n'' sont souvent une seule et même couche; on parlera par exemple du processus Auger K L L si $n=1, n'=n''=2$.

La probabilité d'un processus d'absorption par une couche électronique donnée croît lorsque l'énergie du photon incident se rapproche de l'énergie minimale nécessaire pour en éjecter un électron, ($h\nu = E_n$). La probabilité est nulle si le photon a une énergie inférieure à ce minimum. Cela explique la forme générale des spectres d'absorption, absorbance en fonction de l'énergie des photons incidents, qui présentent des discontinuités et des zones de décroissance monotone, suivant une loi en E^{-3} (Fig2a.).

Les énergies des couches internes sont fixées par le nombre quantique principal n , par le nombre quantique azimutal l (fixant le moment angulaire orbital) et par le nombre quantique de moment angulaire total j (Fig.2b). Les transitions correspondant à l'absorption et à l'émission de fluorescence sont des transitions dipolaires électriques, ce qui impose les règles de sélection: $\Delta l = \pm 1$ $\Delta j = 0, \pm 1$

I 1 2 - DIFFUSION

Le but de ce paragraphe est seulement de rappeler les processus de diffusion; l'essentiel de leurs applications est en dehors du sujet de ce chapitre.

Nous avons déjà indiqué que le rayonnement X interagit essentiellement avec les électrons.

- DIFFUSION ELASTIQUE. La théorie de Thomson décrit, en physique classique, la diffusion élastique par un électron libre ou peu lié. Ce modèle considère la mise en mouvement de l'électron sous l'action du champ électrique de l'onde incidente; l'électron ainsi accéléré rayonne à la même fréquence que son mouvement, donc à la fréquence du rayonnement incident. Dans un atome, tous les électrons sont mis en vibration à cette fréquence ce qui conduit à un rayonnement diffusé élastique et cohérent, c'est à dire ayant une phase déterminée par rapport à celle du rayonnement incident. Le fait que les électrons, constituant les couches électroniques successives, ont une répartition spatiale (l'atome n'est pas ponctuel) conduit à un facteur de forme, ou facteur de diffusion atomique, dont la conséquence est que la diffusion n'est pas isotrope. Les diffusions vers l'avant sont favorisées. C'est une différence essentielle avec la diffusion élastique des neutrons par les noyaux qui peuvent être considérés comme ponctuels vis à vis des longueurs d'onde en jeu.

Cette diffusion est cohérente et, par conséquent, les ondes diffusées par des atomes distincts peuvent interférer, leur addition se faisant par addition des amplitudes. Les méthodes classiques d'étude de la structure atomique de la matière condensée à partir des rayons X tirent parti de cela:

- si les atomes sont organisés en réseau cristallin, l'addition des amplitudes diffusées conduit à la loi de Bragg. L'interférence n'est constructive que dans des directions bien définies de l'espace données par les équations de Laue ou la relation de Bragg. Ces directions peuvent être considérées comme les directions de réflexion spéculaire sur les plans réticulaires, d'où le terme de réflexion de Bragg.

- si les atomes ont des positions complètement aléatoires, comme dans un gaz rare, l'intensité diffusée dans chaque direction est simplement la somme des intensités diffusées par chaque atome. La répartition du rayonnement diffusé dans l'espace reproduit le facteur de diffusion atomique

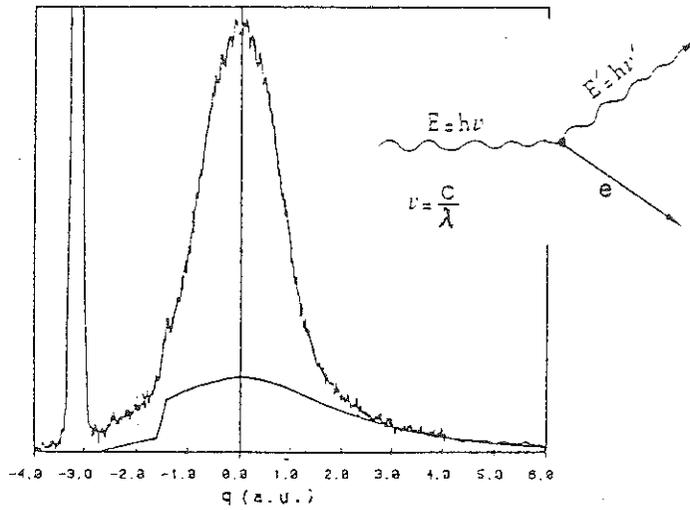


Fig. 3 Diffusion Compton
 a - schéma de la collision photon-électron
 b - exemple de spectre (dans LiC6, d'après 4)

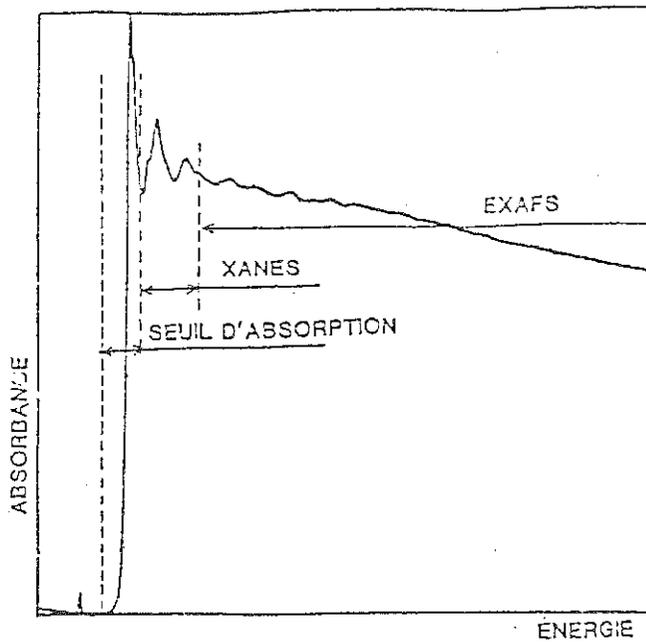


Fig. 4 Exemple de structure fine d'un spectre d'absorption X

de l'espèce atomique constituante.

— dans les cas intermédiaires de la matière condensée imparfaitement organisée, l'ordre partiel se reflète dans des variations de l'intensité diffusée en fonction de la direction. Les périodicités spatiales caractéristiques de l'ordre partiel sont reliées à la répartition angulaire des maxima d'intensité diffusée. Cela conduit aux techniques de "diffusion aux petits angles" pour étudier l'organisation à l'échelle des dizaines d'angströms, de "diffusion aux grands angles" s'il s'agit de l'ordre à courte distance dans un amorphe.

- DIFFUSION INELASTIQUE COMPTON. L'interprétation simple est corpusculaire. Dans l'interaction avec un électron, décrite comme une collision, une partie de l'énergie du photon incident est cédée à l'électron en énergie cinétique de recul (Fig3.). Le rayonnement diffusé a donc une longueur d'onde plus grande que le rayonnement incident. Le calcul montre que la variation de longueur d'onde ne dépend que de l'angle de diffusion: elle est nulle vers l'avant, maximale vers l'arrière (ce maximum vaut $\Delta\lambda = 0.048\text{\AA}$ quel que soit λ incident). Pour des photons X la diffusion Compton correspond donc à des variations d'énergie du photon de quelques %.

Deux points sont essentiels en pratique. Le premier est que l'importance de la diffusion Compton par rapport à l'absorption photoélectrique est plus grande pour les éléments légers. Le second est que cette diffusion est incohérente. L'intensité du rayonnement diffusé dans chaque direction est la somme des intensités diffusées par chaque atome ; cela donne un fond continu de diffusion variant continuellement avec la direction.

- DIFFUSION "QUASI-ELASTIQUE" OU THERMIQUE. Le processus de diffusion peut s'accompagner d'un échange d'énergie avec les vibrations thermiques des atomes. Dans la description de Thomson cela s'interprète comme un effet Doppler (la diffusion est élastique dans le repère où l'atome est au repos). Dans une interprétation corpusculaire c'est la création ou l'absorption d'un quantum d'énergie de vibration (phonon dans un cristal), dans la collision photon-électron. Il s'agit donc en toute rigueur d'une diffusion inélastique, mais l'énergie d'un photon X est de l'ordre de 10 keV alors que l'énergie thermique des atomes est 0.025eV à la température ordinaire. La variation relative d'énergie des photons dans ce processus est donc de l'ordre de $10^{-5} - 10^{-6}$. Les méthodes spectroscopiques ne sont pas capables de mesurer cette variation, d'où le terme de quasi-élastique. Sur ce point encore rayons X et neutrons ont des comportements très différents puisque les neutrons, dits justement thermiques, ont une énergie cinétique de l'ordre de grandeur de l'énergie de vibration des atomes. Il faudrait pour être complet distinguer aussi les parts cohérente et incohérente dans ce processus.

Dans la diffraction de Bragg par un réseau cristallin, la diffusion thermique diminue l'intensité des pics de Bragg et donne une intensité de diffusion "diffuse" au pied des pics.

I 2 - DIFFERENTS ASPECTS DE LA SPECTROMETRIE X.

Il s'agit de toutes les techniques qui reposent sur la mesure de l'intensité d'un rayonnement X en fonction de sa longueur d'onde. Ce rayonnement résulte d'une interaction avec la matière et son spectre énergétique apporte une information sur la STRUCTURE ATOMIQUE OU ELECTRONIQUE du matériau. On peut y rattacher aussi les méthodes qui ne réalisent pas la spectroscopie du rayonnement après l'interaction, mais qui sont fondées sur l'interaction avec un rayonnement incident de longueur d'onde sélectionnée. Cette sélection est effectuée par un monochromateur sur un rayonnement de spectre continu.

Quatre types d'expérimentation vont être décrits très brièvement. La spectrométrie de la diffusion Compton et la spectrométrie de l'émission de fluorescence sont du premier type: l'interaction produit un rayonnement dont le spectre est analysé, par analyse cristalline ou par un détecteur sélectif. Dans la spectrométrie d'absorption et dans l'utilisation de la diffusion anormale en diffraction ou en diffusion, la sélection de la longueur d'onde est effectuée avant l'interaction.

La SPECTROMETRIE D'ABSORPTION est le sujet essentiel des parties III et IV. Des informations intéressantes sont contenues dans les parties du spectre situées au voisinage des discontinuités d'absorption et dans les 1000 eV supérieurs. La Figure 4 montre un exemple de spectre ; il concerne la discontinuité K d'un constituant d'un matériau solide. Au voisinage immédiat du seuil d'absorption, les transitions électroniques provoquées par les photons incidents amènent les électrons sur des niveaux vides liés à l'atome ou dans des bandes vides dépendant de la structure électronique du matériau. Les variations du coefficient d'absorption dans cette région renseignent donc sur la structure électronique des états inoccupés (partie III). Au delà de 50 eV environ après la discontinuité, la transition a produit un électron "libre" qui s'est propagé à partir de l'atome émetteur. La diffusion de cet électron par les atomes voisins aboutit à des modulations du coefficient d'absorption qui informent sur l'organisation structurale de ces voisins ; c'est l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) qui est le sujet de la partie IV. Entre ces deux zones du spectre, les processus sont plus compliqués ; l'information structurale qui peut en être tirée sera décrite brièvement en IV (XANES = X-Ray Absorption Near Edge Structure).

Les énergies des photons émis par FLUORESCENCE correspondent à la différence d'énergie entre deux états atomiques normalement occupés. Elles sont donc caractéristiques d'une transition particulière pour un atome donné. Deux utilisations sont faites de cela:

- une utilisation analytique dans laquelle la mesure des énergies des raies d'émission d'un matériau complexe permet d'identifier les espèces atomiques le constituant.

- une étude de la structure électronique des électrons de valence. En effet pour un niveau d'arrivée donné d'une transition de fluorescence (K par exemple), les photons les plus énergétiques émis correspondent à un niveau de départ qui est un état de valence (Fig.1b). La spectrométrie fine de cette "limite" d'émission apporte donc des informations sur les états électroniques des couches électroniques occupées, les moins liées. Cela est à comparer directement à ce qui a été dit du voisinage des seuils d'absorption : l'émission renseigne sur les états occupés, le seuil d'absorption sur les états vides. Ces deux mesures peuvent être complémentaires.

La DIFFUSION COMPTON est utilisée pour les informations qu'elle donne sur la structure électronique et en particulier, elle aussi, sur les états des électrons de valence. En effet, pour le cas idéal d'électrons libres au repos, il y aurait dans chaque direction une "raie" Compton monochromatique correspondant au $\Delta\lambda$ donné précédemment. Si les électrons sont des électrons atomiques, leur quantité de mouvement intervient dans l'interaction pour donner une raie élargie dont le profil renseigne sur la distribution des quantités de mouvement des électrons, et en particulier au voisinage du niveau de Fermi dans les métaux (Fig.4).

L'utilisation de la DIFFUSION ANOMALE DES RAYONS X est un complément très important des mesures de diffraction et de diffusion élastique. Les facteurs de diffusion atomiques varient beaucoup aux énergies voisines des discontinuités d'absorption. Cette variation est directement reliée, d'ailleurs, à celle de l'absorption par les relations de Kramers-Kronig. En réalisant successivement des mesures de diffraction par un réseau cristallin ou de diffusion par un milieu désordonné avec des rayonnements dont les longueurs d'onde sont choisies de part et d'autre d'un seuil d'une des espèces atomiques constituant le matériau, on a un moyen de faire varier la contribution relative de cette espèce au rayonnement diffusé et d'obtenir, à partir du contraste entre ces mesures successives, une information sélective sur l'organisation structurale de l'espèce atomique en question.

II -- EXPERIMENTATION.

La spectrométrie d'absorption X, comme l'utilisation de la diffusion anormale; exigent un rayonnement incident dont le spectre en énergie soit continu et un monochromateur qui sélectionne des bandes étroites d'énergie.

La spectrométrie d'émission nécessite l'analyse du rayonnement de fluorescence ce qui peut être résolu par une réflexion cristalline, de façon identique à la monochromatisation.

Dans tous les cas il faut détecter le rayonnement, le détecteur pouvant opérer lui-même ou non une sélection en énergie.

Nous allons dans cette partie décrire les principales étapes et problèmes de cette expérimentation: sources de rayonnement, monochromatisation et sa résolution en énergie, détection et enfin les dispositifs associés à chaque type de mesure.

II 1 - SOURCES DE RAYONS X

II 1 1.- SOURCES CLASSIQUES

Un bref rappel du principe de ces "tubes" est donné pour faciliter la comparaison avec la source synchrotron. Les électrons, émis par une cathode chauffée et accélérés par une tension de 10 à 100 kV, frappent l'anode ou "anticathode". Deux processus sont en compétition :

- des électrons perdent une partie de leur énergie cinétique par des collisions inélastiques. Cette énergie se retrouve dans le "rayonnement de freinage" qui constitue le spectre continu émis par les tubes

- des électrons, s'ils ont une énergie suffisante, éjectent un électron d'une couche atomique interne de l'élément constituant l'anode. L'électron éjecté est ensuite de nouveau soumis à l'un des deux processus décrits. Le retour de l'atome excité à son état fondamental se fait par une cascade de transitions électroniques vers la couche où a été créé le trou suivant le processus d'émission de fluorescence décrit en I. Cela constitue le spectre d'émission de l'anode qui est donc formé d'un certain nombre de raies et est superposé au spectre continu. Les raies dans lesquelles se concentre la plus grande partie de l'énergie dans les tubes classiques sont les raies "K"

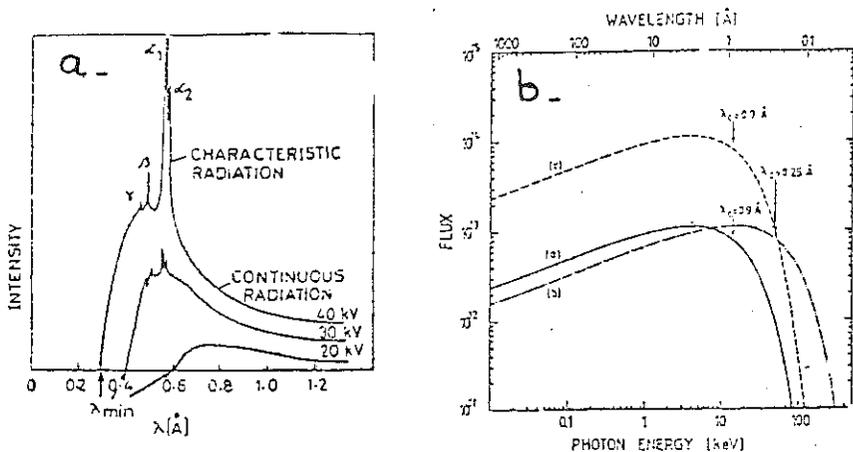


Fig. 5 a - Emission d'un tube à anticathode d'argent (d'après 1)
 b - Flux calculé pour l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) (d'après 7)

a. à partir d'un aimant de courbure
 b. avec un "décaleur de longueur d'onde"
 c. avec un "wiggler multipôles"

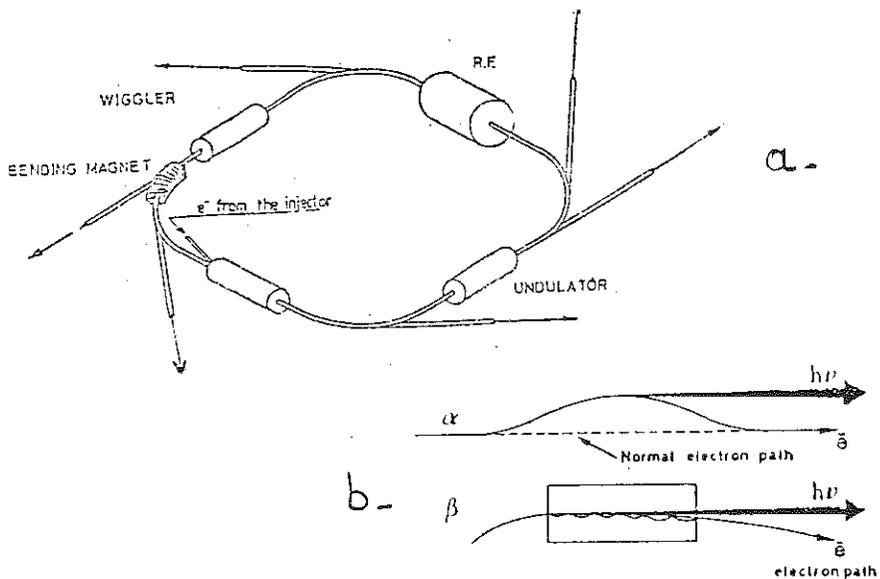


Fig. 6 a - Schéma général d'un anneau pour le rayonnement synchrotron (d'après 7)
 b - Principe d'un décaleur de longueur d'onde et d'un wiggler (β)

correspondant à des transitions électroniques de la couche L vers la couche K. L'exemple de l'émission par un tube à anode d'argent est donné sur la figure 5a. La limite du spectre continu vers les hautes énergies correspond au cas d'un électron perdant la totalité de son énergie cinétique avec émission d'un photon ayant cette énergie. Cette limite correspond donc simplement à des photons d'énergie $E_{\text{max}} = eV$ où V est la tension d'accélération des électrons. En utilisation normale, les puissances émises dans l'ensemble des raies d'une part, dans le fond continu d'autre part, sont du même ordre de grandeur.

Dans les comparaisons avec le rayonnement synchrotron, il faut distinguer clairement les deux composantes, continue et discrète, de l'émission des tubes : pour toutes les utilisations, en diffractométrie par exemple, où le rayonnement doit être monochromatique mais sans contrainte stricte sur son énergie, ce sont les raies d'émission qui sont recherchées. D'autres expériences, au contraire, comme la spectrométrie d'absorption, nécessitent un rayonnement continu ; un tube classique ne peut alors être utilisé que pour son rayonnement de freinage. Il y a intérêt, dans ce cas, à utiliser des électrons fortement accélérés (60-80 kV par exemple) et une anode lourde (tungstène) dont l'émission K nécessiterait une énergie des électrons incidents encore supérieure à cela et n'a donc pas lieu (les raies L sont présentes mais faibles).

L'anode émet de façon sensiblement isotrope. Le faisceau utilisable à la sortie du tube est délimité par la géométrie de l'anode et de la fenêtre de sortie ; le faisceau est toujours prélevé sous un angle d'émergence faible (4 à 6°) avec la surface de l'anode parce que cela permet d'utiliser l'intensité émise par une grande surface d'anode sans augmenter la taille apparente de la source et sans perdre d'intensité grâce à l'isotropie de l'émission. Il reste que l'angle solide utilisé est faible et que la plus grande partie du rayonnement émis est perdue.

La limitation de puissance des tubes est imposée par l'échauffement de l'anode, due au mauvais rendement des deux processus de conversion photonique. Les tubes actuels de grande puissance sont à anode tournante pour favoriser l'évacuation de cette énergie thermique.

II 1 2 - RAYONNEMENT SYNCHROTRON

Les deux qualités déterminantes du rayonnement synchrotron qui, associées, ont permis la "banalisation" de la spectrométrie d'absorption X sont son spectre continu et sa géométrie de faisceau "quasi-parallèle". La nécessité d'un spectre continu est évidente puisque le but est la mesure de l'absorbance de l'échantillon en fonction de l'énergie qu'il reçoit ; l'avantage du parallélisme est qu'il favorise beaucoup la réalisation de monochromateurs relativement simples et très lumineux.

La géométrie du faisceau tient directement au processus d'émission. Il s'agit du rayonnement émis par les électrons (ou les positrons, on parlera d'électrons pour simplifier), qui tournent dans un anneau où ils sont "stockés". Leur énergie cinétique E , constante pendant l'utilisation du rayonnement, est de l'ordre du GeV alors que leur énergie au repos est $m_e c^2 = 0.511$ MeV. Ils sont donc "ultrarelativistes", c'est-à-dire qu'ils effectuent les rotations dans l'anneau à une vitesse de module v constant et très voisin de la vitesse c de la lumière dans le vide. Le paramètre qui caractérise l'écart à c est :

$$\gamma = E / m_e c^2 = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = 1.957 E \text{ (GeV)},$$

il vaut $10^3 - 10^4$. Ces électrons ont par contre une accélération, de "courbure", dans les régions où leur trajectoire n'est pas rectiligne, c'est-à-dire celles où sont situés les aimants, dits "aimants de courbure" qui contraignent les électrons à avoir une trajectoire fermée dans l'anneau (Fig.6a). Ils émettent alors du rayonnement électromagnétique, comme le prévoit la théorie électromagnétique classique pour toute particule chargée accélérée (5 - 6). Le phénomène est le même que celui qui correspond à l'émission du rayonnement de freinage. L'énergie rayonnée doit évidemment être compensée par un apport d'énergie pour maintenir constante l'énergie cinétique des électrons. Elle leur est fournie, à chaque tour, par un champ électrique dont la fréquence est adaptée à la durée des cycles des électrons dans la machine (radiofréquence de 1-100 MHz).

Le spectre du rayonnement émis est continu. Pour décrire la répartition spectrale, on considère généralement la longueur d'onde caractéristique λ_c (énergie correspondante des photons ξ_c) qui divise le spectre en deux parties correspondant à des puissances émises égales (fig.12).

ξ_c ne dépend que du rayon de courbure ρ de la trajectoire électronique au point d'émission et de l'énergie E des électrons :

$$\xi_c \text{ (keV)} = 2.22 E^3 \text{ (GeV)} / \rho$$

(mètre).

Le spectre se déplace donc très vite vers les grandes énergies quand l'énergie des électrons augmente et, plus lentement, lorsque le rayon de courbure des trajectoires diminue (le rayon de courbure ne dépend que du champ magnétique dans les aimants ; ρ est proportionnel à $1/B$). Le spectre est d'autre part, très dissymétrique ; la décroissance de la puissance spectrale émise est exponentielle vers les grandes énergies alors qu'elle varie comme $E^{2/3}$ vers les basses énergies. De ce fait, une émission ayant son maximum dans le domaine des rayons X, contient aussi une grande intensité de rayonnements ultra-violet, visible et infrarouge qui sont généralement arrêtés par des fenêtres. A LURE-DCI $300 \mu\text{m}$ de béryllium

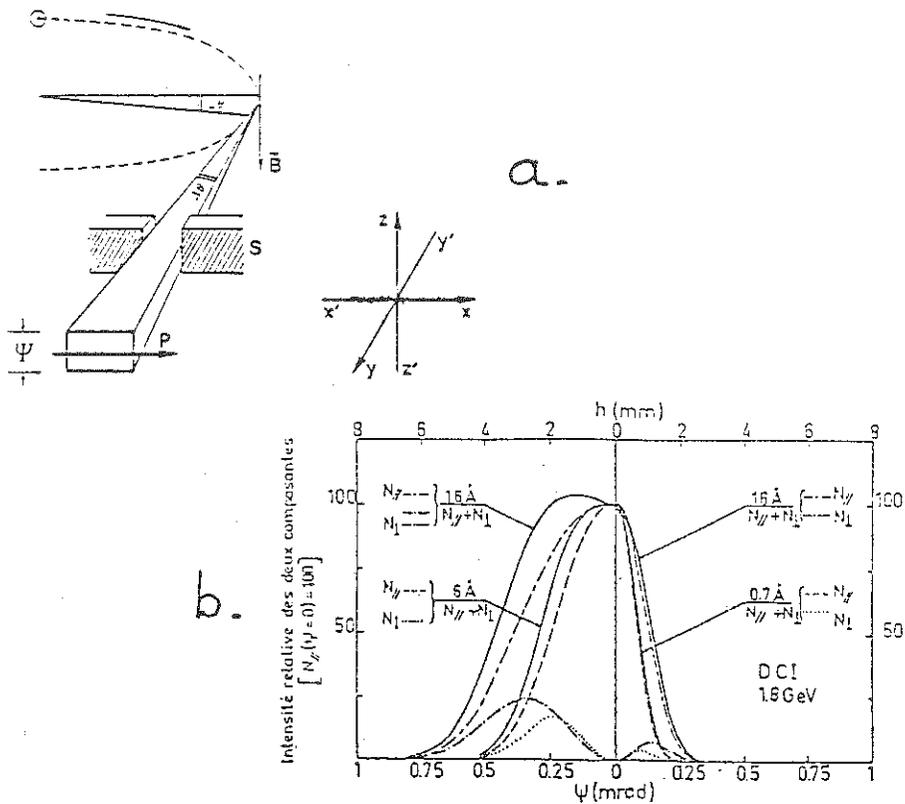


Fig. 7 a - Cône d'émission du rayonnement pour une ouverture angulaire $\Delta\theta$ dans l'anneau.
 b - Polarisation du rayonnement synchrotron

	E (GeV)	P (m)	I (mA)	E_c KeV	Flux à λ_c^*
ACO	0,5	4	150	0,32	10^{12}
SUPERACO	0,8	10	540	0,65	7×10^{12}
DCI	1,8	3,8	250	3,4	7×10^{12}
ESRF	5	20	100	14	10^{13}

* nombre de photons émis par seconde, par milliradian dans une bande $\delta\lambda/\lambda = 0,1 \%$

Fig. 8 Caractéristiques des machines françaises et de l'ESRF (d'après 7)

isolent le vide de l'anneau des postes d'utilisation et coupent pratiquement tout le rayonnement d'énergie ϵ inférieure à 2 ou 3 keV.

Par effet relativiste, le rayonnement, émis de façon isotrope par chaque électron dans le repère de son centre de masse, est concentré, dans le repère du laboratoire, dans un cône très étroit centré sur la direction de son mouvement. L'émission en chaque point est donc grossièrement tangente à la trajectoire des électrons. L'ouverture Ψ du cône d'émission est

$$\Psi(\text{rad}) \sim \gamma^{-1}$$

(10^{-3} à 10^{-4}) pour l'énergie caractéristique. Ψ n'est pas constant sur tout le spectre mais augmente avec la longueur d'onde. (Fig. 7a)

En fait la divergence du faisceau n'est pas seulement la divergence "naturelle" qui vient d'être décrite et qui concernerait le rayonnement émis par des électrons décrivant une orbite linéaire idéale. Les électrons circulent sur l'anneau en "paquets" qui ont une section non nulle (0,1 à 2 ou 3 mm²) et dans lesquels les mouvements individuels des électrons ont une distribution angulaire finie (0,1 à 1 milliradian). L'ensemble de ces caractéristiques de la source déterminent la répartition du rayonnement suivant la direction verticale (position et direction) (z'z sur la fig. 7a). Suivant la direction horizontale x'x, l'extension de la nappe de rayonnement est évidemment fixée par la dimension de l'ouverture qui a été pratiquée sur l'anneau (10-30 cm correspondant à $\delta\theta =$ quelques dizaines de mrad. par "ligne de lumière").

L'utilisateur dispose finalement, à 10-30 mètres de l'anneau, d'une nappe de faisceau se propageant horizontalement, de section rectangulaire (quelques mm verticaux x quelques centimètres horizontaux). Les divergences angulaires par rapport à la direction moyenne sont de l'ordre du milliradian au maximum.

Pour caractériser la puissance disponible, la grandeur la plus directe est le flux spectral généralement défini comme le nombre n de photons émis par seconde, par milliradian d'ouverture sur l'anneau, dans une bande spectrale de largeur relative à 0,1% ($\delta\lambda/\lambda = 0,1\%$) et intégré dans le plan vertical

$$[\Phi] = \begin{array}{l} \text{nombre de photons/seconde} \\ \text{mrad(horizontale)} \times 0,1\% \text{ de largeur} \end{array}$$

spectrale.

En réalité, la grandeur caractérisant mieux le faisceau que le flux est la brillance qui est le flux émis par unité d'angle solide. C'est elle en particulier qui détermine le nombre de photons disponibles dans les montages sans polarisation, et qui, à cause de la très faible ouverture du faisceau X de rayonnement synchrotron, est supérieure de

plusieurs ordres de grandeur à celle du rayonnement de freinage des tubes X classiques.

Le tableau (Fig.8) donne les principales caractéristiques du rayonnement émis par les anneaux DCI et ACO à LURE et de ceux prévus pour l'ESRF et pour l'anneau SUPER ACO en construction à Orsay. La figure 5b montre les distributions spectrales correspondantes pour le rayonnement émis aux aimants de courbure.

Deux caractéristiques doivent encore être signalées, concernant le rayonnement : il est émis de façon discontinue parce que l'anneau n'est pas "rempli" d'électrons ou de positrons mais contient seulement un petit nombre de paquets de particules. L'émission consiste donc en bouffées de rayonnement d'une durée de 10^{-8} - 10^{-10} secondes, se succédant à des intervalles de temps de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-7} secondes. Ce caractère "pulsé" peut être fondamental dans certains types d'expériences (durées de vie d'états excités, de molécules, etc...) Il n'est pas encore utilisé en spectrométrie d'absorption X.

Enfin le rayonnement synchrotron est polarisé. La polarisation est rectiligne, avec le champ électrique horizontal (\vec{P} sur la fig.7a), pour le rayonnement émis exactement dans le plan horizontal. De part et d'autre de ce plan de symétrie la polarisation est elliptique (champ électrique décomposable en une composante horizontale et une composante verticale déphasées de $\pi/2$). La figure 7b montre, en même temps que la variation d'ouverture du faisceau avec la longueur d'onde, les proportions $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$, $\frac{N_{\parallel}}{N_{\perp}}$ des polarisations horizontale et verticale pour une source idéale. En pratique, on peut espérer une polarisation linéaire à environ 80% en sélectionnant la partie centrale du faisceau. L'intérêt de cela apparaitra à propos de la spectrométrie d'absorption X.

Tout ce qui précède concerne le rayonnement émis dans les régions d'aimants de courbure. Des dispositifs se développent actuellement sur les anneaux de stockage entièrement consacrés au rayonnement synchrotron ; ce sont des ensembles d'aimants modifiant la trajectoire des électrons dans des sections droites qui, normalement, ne sont pas des zones d'émission, pour créer des conditions d'émission particulières.

Le premier intérêt est que, si le champ magnétique dans ces aimants est plus intense que dans les aimants de courbure, la distribution spectrale est décalée vers les courtes longueurs d'onde (Fig.6b). Le dispositif le plus simple est un "wiggler" à trois pôles, c'est-à-dire constitué de trois aimants à pôles inversés pour créer les conditions d'émission tout en ramenant finalement les électrons sur la trajectoire moyenne.

En multipliant le nombre d'aimants successifs, avec une période spatiale courte, on obtient l'addition, dans le même faisceau, des flux émis dans chaque zone de courbure de la trajectoire et donc un flux accru. Si le nombre de pôles est

très grand (plusieurs dizaines), un effet d'interférences entre les rayonnements émis par chacun aboutit à la concentration du rayonnement dans des bandes spectrales étroites. On passe progressivement du "wiggler" à l'onduleur qui donne une émission concentrée dans des bandes d'énergie étroites. Il fonctionne déjà un certain nombre de tels dispositifs sur les machines existantes. Celles qui sont en construction ou en projet en contiendront beaucoup (jusqu'à 30 possibles sur l'ESRF) fournissant à l'utilisateur futur un rayonnement "à la carte"!

II 2 - ANALYSE CHIMIQUE PAR SPECTROMETRIE X

II 2 1 - PAR EMISSION X

Le rayonnement X incident sur l'échantillon doit avoir une énergie suffisante pour éjecter des électrons de la couche profonde considérée (K, L etc...). mais, à part cette condition, son énergie n'est pas imposée précisément, pas plus que la direction précise d'incidence sur l'échantillon puisque le rayonnement de fluorescence est émis dans toutes les directions quelle que soit la direction du rayonnement excitateur. Ces mesures se prêtent donc bien à l'utilisation des tubes X classiques :

- énergie concentrée principalement dans des raies caractéristiques (qui sont elles-mêmes les raies d'émission de l'anode ou "anticathode", en cuivre, en tungstène, aluminium etc...),

- faisceau divergent dont l'échantillon peut capter un angle solide grand défini par la géométrie de l'ensemble.

A partir de cette excitation, le rayonnement émis par fluorescence doit être analysé en énergie, avec une résolution qui dépend du but recherché, caractérisation chimique ou étude de la structure électronique de l'élément émetteur.

Pour effectuer l'analyse chimique du matériau, il suffit de discriminer les raies caractéristiques des éléments constitutants. Un détecteur solide (SSD) à silicium ou germanium dopé au lithium, dont la résolution est de l'ordre de 100 à 200 eV dans le domaine X, peut convenir. L'utilisation de filtres sur le rayonnement primaire permet d'améliorer l'information en évitant des émissions parasites et surtout le rayonnement diffusé élastiquement, nuisibles au rapport signal/bruit. En analyse, la qualité déterminante est évidemment le seuil de sensibilité qui est fixé par l'intensité de la source, la proportion de l'émission recueillie, c'est-à-dire la géométrie du montage et la sensibilité de la détection. Le seuil actuel se situe autour de 10^{-12} grammes, que ce soit pour un composant majeur ou à l'état de trace dans l'échantillon. L'avantage du rayonnement synchrotron ne semble pas décisif pour abaisser ce

seuil.

II 2 2 - PAR CONTRASTE D'ABSORPTION

Un facteur important pour une technique d'analyse est la résolution spatiale, c'est-à-dire la plus petite surface d'échantillon pouvant donner lieu à une mesure. C'est pour progresser vers une meilleure résolution spatiale, allant jusqu'à une "sonde locale en rayonnement X" que les qualités du rayonnement synchrotron sont déterminantes par rapport aux possibilités des tubes classiques. On sait qu'il n'existe pas, pour le rayonnement X, les ressources des optiques utilisables pour les faisceaux d'électrons ou la lumière visible. La seule solution pour limiter un faisceau de rayons X est la collimation. La géométrie naturellement "quasi-parallèle" des faisceaux de rayonnement synchrotron est très avantageuse de ce point de vue.

La seconde qualité du rayonnement synchrotron permettant d'imaginer une méthode d'analyse chimique, résolue spatialement, est son spectre continu. En sélectionnant par un monochromateur, qui n'a d'ailleurs pas besoin d'avoir une bonne résolution, une bande d'énergie limitée et choisie successivement de part et d'autre d'un seuil d'absorption de l'élément à analyser, les deux "micrographies" successives présentent entre elles des différences locales de contraste qui sont dues à la différence d'absorbance de l'élément considéré et informent donc directement sur la localisation de cet élément dans l'échantillon. Cette technique a été initiée à LURE par POLACK et utilisée en géologie par l'équipe de STEINBERG(8). Cela a permis par exemple de réaliser une cartographie des répartitions des trois éléments Mn, Fe et Ni dans un nodule océanique. Il faut remarquer qu'il n'y a pas d'étape d'agrandissement dans ce dispositif élémentaire ; la résolution spatiale finale est limitée par celle du détecteur (plaque photographique "haute résolution" en contact avec l'échantillon). Ces mesures peuvent être complémentaires de celles fournies par les microsondes électroniques ou ionique; la résolution spatiale est plus médiocre mais l'étendue du faisceau de rayonnement X (3 cm x qq mm) permet l'exploration d'une grande surface d'échantillon en une seule mesure. Cette méthode a été utilisée pour réaliser une cartographie des répartitions des trois éléments Mn, Fe et Ni dans un nodule océanique.

La microscopie X et la microanalyse associée se développent actuellement surtout dans le domaine des X mous ($\lambda = 1$ à 10 nm) et utilisent des dispositifs d'agrandissement, par exemple par l'intermédiaire d'une conversion photovoltaïque suivie d'une optique électronique. Les résolutions sont de l'ordre de 50 à 100 nm.

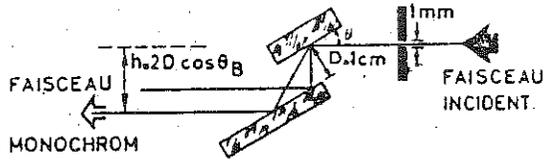


Fig. 9 Schéma d'un monochromateur "channel cut".

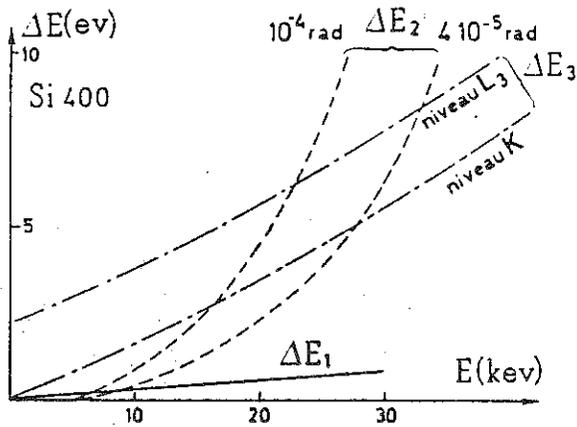
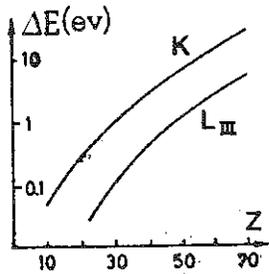


Fig. 10 Facteurs limitant la résolution en énergie d'une expérience de spectrométrie d'absorption.



Z	17	26	32	47	
élément	Cl	Fe	Ge	Ag	
K	E (eV)	2822	7111	11104	25512
	ΔE ₃	0,5	1,2	2	7,5
L	E	200	709	1218	3351
	ΔE ₃	0,1	0,35	0,8	2,2

Fig. 11 Variation de la largeur des niveaux atomiques profonds avec le numéro atomique. Exemple pour quelques éléments.

II 3 - RESOLUTION SPECTRALE EN SPECTROMETRIE
D'ABSORPTION.

Lorsque cette spectrométrie est réalisée à partir d'une source X classique, le monochromateur doit agir sur le rayonnement de freinage; c'est un rayonnement divergent, bien adapté aux monochromateurs courbes. Des installations de ce type existent dans quelques laboratoires; elles sont généralement conçues comme un moyen de préparer "chez soi" les expériences dont les mesures définitives sont faites avec le rayonnement synchrotron.

Plaçons nous maintenant dans le cas d'une source synchrotron. La géométrie de faisceau parallèle s'adapte bien à la monochromatisation par réflexion de Bragg sur un cristal plan. Pour obtenir sur l'échantillon un faisceau horizontal comme la nappe incidente, deux réflexions successives sont effectuées sur deux plans cristallographiques parallèles. Ces deux réflexions peuvent être faites sur les deux faces en regard d'un U taillé dans un bloc monocristallin (Fig.9); ce sont les monochromateurs "channel -cut". Le parallélisme des deux plans réflecteurs est donc assuré en permanence, aux déviations près provoquées par l'échauffement inégal des deux faces. Le faisceau émergent est décalé verticalement par rapport au faisceau incident, d'une hauteur qui dépend de l'énergie. L'ensemble échantillon- détection doit donc être piloté pour suivre le faisceau.

On préfère maintenant utiliser des dispositifs où les deux réflexions sont effectuées sur deux lames cristallines séparées; le parallélisme est assuré mécaniquement et le rattrapage de hauteur est fait par un mouvement relatif des deux lames, le monochromateur fournissant alors un faisceau fixe. Un autre avantage de ce système, plus déterminant même, est la possibilité d'intervenir finement sur l'orientation relative des deux plans réflecteurs; un léger décalage angulaire (de l'ordre de la seconde d'arc) permet l'élimination presque totale des rayonnements harmoniques du rayonnement désiré (photons d'énergie double ou triple selon la réflexion utilisée), sans perdre une fraction importante du rayonnement utile; ceci est fondé sur le fait que les réflexions s'affinent quand leur indice croît. Ces harmoniques perturbent gravement les mesures; un autre moyen de les éliminer, par réflexion sous incidence rasante, est expliqué plus loin.

Il n'est pas essentiel de donner des détails sur la réalisation de ces monochromateurs. Pour les longueurs d'onde moyennes ou dures, ils sont toujours en silicium ou germanium. En X mous il faut des grandes distances inter- réticulaires; c'est un problème difficile qu'on résout jusque vers 10Å par le beryl par exemple...Au delà il reste des cristaux organiques à grand paramètre, toujours moins parfaits, ou les réseaux gravés utilisés classiquement pour l'UV lointain.

Quels sont les facteurs limitant la résolution spectrale d'une mesure de spectrométrie d'absorption? Au niveau du monochromateur lui-même, deux facteurs interviennent pour fixer la largeur minimale ΔE de la bande d'énergie sélectionnée:

- la limite intrinsèque fixée par la nature du cristal, sa perfection et l'indice de la réflexion utilisé; elle existerait même pour un faisceau incident rigoureusement unidirectionnel. Pour le silicium ou le germanium, qui se comportent comme des cristaux parfaits, la largeur relative $\Delta E / E$ ne dépend que de la réflexion choisie (Fig.10). Pour ces cristaux ΔE est d'ailleurs, sauf aux basses énergies, faible par rapport au second facteur.

- celui-ci est la conséquence directe, géométrique, de l'ouverture angulaire du faisceau incident, décrite en II 1. La réflexion de Bragg correspond à des énergies différentes pour des directions incidentes différentes. La largeur ΔE qui en résulte est fixée par la distance à la source, par la géométrie d'émission de la source et par la largeur de la fente d'entrée du monochromateur. Des valeurs typiques de ΔE sont dessinées sur la figure 10. A DCI, où les expériences sont installées à 15-20 mètres de la source, la limitation angulaire est de l'ordre de 10^{-4} radian dans les cas les plus favorables. D'autres solutions pourraient être trouvées en utilisant des monochromateurs plus élaborés, au détriment évidemment de l'intensité du rayonnement. Ce n'est pas nécessaire pour l'EXAFS dont les oscillations sont assez larges; cela permettrait au contraire d'affiner l'information sur les structures fines aux seuils, encor qu'il ne soit pas utile d'aller trop loin à cause de la limitation intrinsèque qui va être décrite maintenant et qui est du même ordre de grandeur que les précédentes.

- La transition électronique provoquée par l'absorption du photon incident se fait à partir d'un niveau profond, K ou L le plus souvent, qui a une largeur finie. Cette largeur est reliée à la durée de vie Δt du trou profond par la relation d'Heisenberg ($\Delta E \Delta t \sim h$); elle est de l'ordre de l'eV, (des valeurs sont données en exemple sur la figure 11). Elle augmente rapidement avec l'énergie de liaison du niveau considéré, donc avec le numéro atomique, pour une couche donnée (croissance $\sim Z^4$ pour les couches K). Cet effet fondamental rend toute étude fine des seuils impossible au delà de 15-18 keV.

II 4 - MESURES DIRECTES DE L'ABSORPTION.

La figure 12 représente un montage type de spectrométrie d'absorption, tel qu'ils se sont développés depuis dix ans

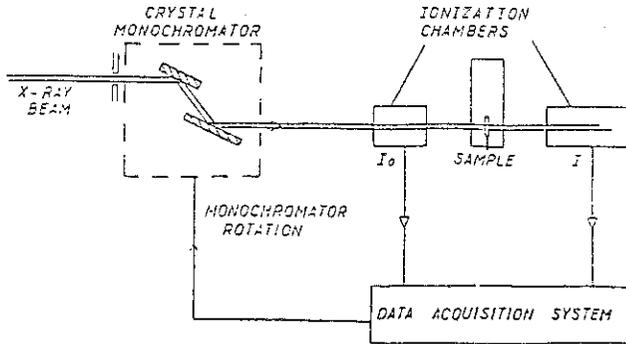


Fig. 12 Montage classique de spectrométrie d'absorption. Mesure directe par transmission.

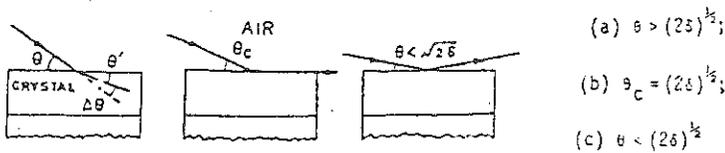


Fig. 13 Réflexion totale des rayons X (d'après 1)

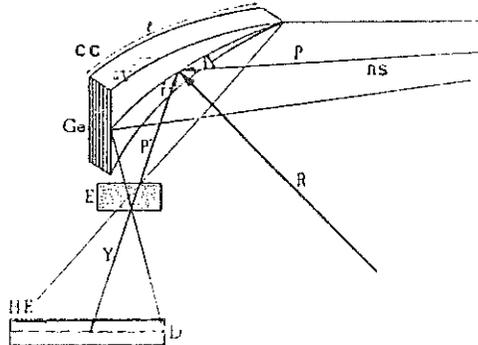


Fig. 14 Montage d'EXAFS dispersif (RS : rayonnement synchrotron, CC : cristal courbe, E = échantillon, D = détecteur).

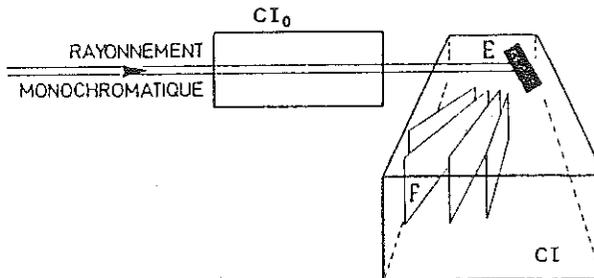


Fig. 15 Montage pour la mesure d'EXAFS par fluorescence (E = échantillon, F = fentes de Soller, CI_0 et CI = chambres à ionisation).

autour de toutes les sources de rayonnement synchrotron. Le faisceau incident, et le faisceau sortant du monochromateur, sont une nappe dont l'extension horizontale est deux à trois centimètres; sa hauteur verticale, limitée par la fente d'entrée, est de l'ordre du millimètre. L'échantillon idéal a donc au moins cette surface, mais l'intensité permet, souvent, de faire des mesures sur des échantillons de quelques mm.

Le faisceau monochromatique traverse successivement une première chambre à ionisation, qui absorbe 10 à 20% du rayonnement, l'échantillon, d'épaisseur x calculée pour que son absorbance μx soit comprise entre 1 et 3, et une seconde chambre à ionisation qui absorbe à peu près tout le rayonnement restant. L'absorbance de l'échantillon, à chaque longueur d'onde, se déduit directement des courants I et I_0 mesurés dans chaque chambre, par la relation

$$\mu x = \text{Log } I_0 / I$$

Pour un point de mesure, c'est à dire une longueur d'onde, les courants I et I_0 et l'énergie des photons sont stockés par un microordinateur qui commande aussi la rotation du monochromateur et donc le passage au point suivant. Un spectre d'EXAFS se fait en quelques centaines de points, ce qui demande 10 à 20 minutes. Lorsque l'espèce atomique étudiée est diluée dans l'échantillon ou si elle est légère dans une matrice lourde, l'obtention d'un bon rapport signal / bruit peut demander un comptage plus long ou l'accumulation de plusieurs spectres.

Le gaz de remplissage des chambres à ionisation est choisi selon la gamme de longueur d'onde concernée (mélange He-Ne, Azote, Argon) pour optimiser les absorbances de chaque chambre. Les courants mesurés varient de 10^{-7} à 10^{-11} Ampères, ce qui ne pose pas de problème électronique difficile.

Les conditions d'environnement de l'échantillon sont peu contraignantes (pression ordinaire sauf à très basse énergie, pas d'élément encombrant tout proche). Cela constitue une qualité importante de cette spectroscopie en autorisant des cellules qui assurent des conditions particulières: haute pression (une cellule à 300 kBars a fonctionné à LURE - DCI cette année (9)), cryostat, atmosphère contrôlée ou cellule de réaction, four etc....

En pratique, si on prend l'exemple de LURE, les seuils K des éléments de numéro atomique $Z = 20$ à 50 et les seuils L des éléments de Z supérieur à 40 sont accessibles à DCI sans précautions particulières. Les seuils K des éléments de $Z = 10$ à 20 peuvent être mesurés dans un montage sous vide à ACO, ou à DCI à partir du phosphore.

Il est facile de concevoir que la présence de photons d'énergie double ou triple de l'énergie désirée, dans le faisceau sortant du monochromateur, perturbe les mesures: peu absorbé par la première chambre et par l'échantillon, ce rayonnement intervient dans l'absorbance mesurée avec une

contribution non linéaire. Cela constitue un problème expérimental délicat. En dehors de la solution évoquée à propos des monochromateurs, un remède peut être le placement d'un miroir à réflexion totale sur le trajet du faisceau. En effet l'indice de réfraction des matériaux, pour le rayonnement X, étant légèrement inférieur à 1 ($n = 1 - \delta$, $\delta = 10^{-4}$ à 10^{-5}), il existe un angle d'incidence θ_c au dessous duquel le rayonnement est réfléchi totalement alors qu'au dessus il pénètre dans le matériau (Fig.13). Cet angle limite θ_c correspond à une incidence très rasante (quelques dizaines de minutes pour des rayons X moyens) et dépend de la longueur d'onde. On peut par conséquent positionner le miroir dans le faisceau avec une orientation telle que le rayonnement de $\lambda > \lambda_c$ soit réfléchi et atteigne l'échantillon alors que le rayonnement plus dur a été soustrait à la nappe qui arrive sur l'échantillon. Cela constitue un filtre "passe - bas". Des dispositifs de ce type sont de plus en plus utilisés; ils sont d'autant plus utiles sur les machines, actuelles ou futures, qu'elles fonctionnent à plus haute énergie.

Un montage de conception différente, dit "EXAFS dispersif", a été imaginé plus récemment; il en existe un à LURE développé par DARTYGE et al.(10). Le principe est de remplacer la mesure point par point, telle qu'elle vient d'être décrite, par un enregistrement simultané de tout le spectre. Il faut pour cela une dispersion spatiale des longueurs d'onde et un détecteur ayant une réponse résolue spatialement. La figure 14 en donne le schéma de principe: chaque petite bande verticale du monochromateur courbe, agissant sur la nappe incidente quasi-parallèle, est en condition de Bragg pour une longueur d'onde particulière; l'échantillon, placé dans la région de convergence, est donc traversé par des photons ayant toutes les énergies couvrant le spectre à mesurer, sous des inclinaisons différentes. Les "rayons" correspondant aux différentes énergies sont de nouveau séparés lorsqu'ils arrivent sur le détecteur placé assez loin (détecteur à fil ou barrette de photodiodes). La mesure simultanée sur tous les "pixels" du détecteur constitue le spectre d'absorption. Une mesure peut être réalisée en un temps inférieur à une seconde, voire une milliseconde. Même si ce type de montage pose quelques problèmes délicats, en particulier liés à l'homogénéité d'action du monochromateur et à celle de l'échantillon, il ouvre toutes les possibilités que l'on peut imaginer, comme des études de cinétique de réaction, de changements de phase etc...

II 5 - MESURES INDIRECTES DE L'ABSORPTION

La grandeur physique utile est le coefficient d'absorption de l'échantillon, aux énergies entourant la discontinuité

d'absorption étudiée. Les dispositifs qui viennent d'être décrits réalisent la mesure directe de μx .

Des mesures indirectes permettent, dans certains cas, de contourner astucieusement l'impossibilité d'une telle mesure. Les principales méthodes qui se sont développées vont être décrites brièvement.

DETECTION PAR FLUORESCENCE - (Qu'il ne faut pas confondre avec la spectroscopie du rayonnement de fluorescence; il s'agit toujours d'une mesure du spectre d'absorption).

La méthode directe n'est pas utilisable pour étudier une espèce atomique très diluée dans un matériau : cela vient du fait que ce qui est mesuré est l'absorbance totale de l'échantillon, dans laquelle la part "utile", celle relative à l'élément étudié est très petite si sa concentration est faible. Le rapport signal utile / bruit devient en général inacceptable pour une dilution de l'ordre de 0,5 à 1% dans le cas, par exemple, d'un élément de transition 3d, dans une matrice assez légère comme un silicate.

On profite alors du fait que les émissions de fluorescence, consécutives à l'absorption, se font à des énergies particulières pour chaque élément. Le dispositif (Fig.15) ne diffère du montage de mesure directe que par le remplacement de la seconde chambre à ionisation par un détecteur de la fluorescence placé latéralement. La mesure est effectuée pour les positions successives du monochromateur, c'est à dire en fonction de l'énergie des photons incidents. Pour cette succession de longueurs d'onde incidentes, l'intensité du rayonnement de fluorescence est proportionnelle au coefficient d'absorption de l'espèce étudiée et d'elle seule. Cela revient donc à remplacer la mesure d'un petit signal ajouté à un grand signal parasite, par celle de ce petit signal SEUL. Il faut évidemment que le détecteur ait une sélectivité en énergie suffisante pour séparer l'émission utile, des photons diffusés élastiquement et des fluorescences des autres éléments. Ce n'est pas difficile à réaliser parce que cela correspond à des écarts de plusieurs centaines d'eV. La détection est le plus souvent réalisée par une chambre à ionisation qui a l'avantage de récupérer le rayonnement dans un angle solide grand; le filtrage en énergie est fait par un élément de numéro atomique un peu inférieur, comme c'est classique en diffractométrie. Des détecteurs solides qui ont directement la sélectivité voulue sont utilisés aussi.

Ce type de détection permet, au prix de temps de comptage assez longs, de faire la spectrométrie d'espèces à une concentration de quelques dizaines de ppm: traces de vanadium dans des charbons, élément 3d constituant mineur de molécules biologiques etc...

On peut rapprocher de cette technique, la détection d'un rayonnement de luminescence de longueur d'onde visible ou proche

du visible (XEOL = X-Ray Excited Optical Luminescence). Un montage de ce type a été réalisé à DCI par GOULON (11). Dans certains éléments (certaines terres rares en particulier), l'absorption de rayonnement X peut s'accompagner d'un processus de réarrangement avec émission d'une luminescence: sa détection, en fonction toujours de l'énergie des photons X incidents, est encore une détermination sélective du coefficient d'absorption de l'élément considéré. Cela pourrait être particulièrement intéressant dans des cas où une même espèce atomique existe dans des types de sites différents dont l'un seulement présente le phénomène de luminescence. La sélectivité porterait alors non seulement sur l'élément mais sur le type de sites.

REFLEXAFS - Cette méthode utilise la réflexion totale décrite en II4 à propos des réjections d'harmoniques. La pénétration du rayonnement réfléchi totalement, pour une incidence proche de θ_c est de quelques dizaines d'angstroms et dépend de l'angle d'incidence. L'intensité réfléchie est reliée à l'absorbance du matériau pour cette longueur d'onde. La mesure de cette intensité réfléchie constitue donc une détermination de l'absorbance de la couche superficielle de l'échantillon, sur 20-50 Å de profondeur. C'est une manière très séduisante d'étudier des couches déposées, des couches d'altération, des interfaces lorsqu'un des deux matériaux est transparent au rayonnement etc...

Cette technique est à rapprocher des autres méthodes d'étude des surfaces, ESCA en particulier; son avantage est qu'elle s'adapte à l'étude de surfaces plus variées, moins "propres", parce qu'il n'y a pas besoin d'opérer sous vide. Elle peut par exemple convenir pour étudier la structure atomique et électronique d'un matériau imbibé d'eau, du processus de dissolution etc... BOSIO et al. qui ont réalisé ce montage à DCI, l'utilisent pour étudier la formation de couches protectrices d'oxydes sur des métaux (12).

SEXAFS (ou EXAFS de surface) - L'idée est encore la même: détecter une grandeur qui varie comme l'absorbance, mais répondant à un critère particulier. Dans ce cas, le but est d'étudier l'arrangement des toutes premières couches atomiques à la surface d'un matériau. La détection est celle des électrons émis dans le processus d'absorption (électrons "primaires", ceux qui sont éjectés du niveau profond, "secondaires" comme des électrons Auger, ou tous à la fois). Leur intensité est encore à peu près proportionnelle à l'absorption par l'élément considéré. La spécificité ici est que le libre parcours moyen des électrons étant très faible (5 à 20Å), l'information recueillie concerne les toutes premières couches atomiques. Si on compare cette méthode à la précédente, on peut dire qu'elle regarde encore plus strictement la surface et qu'elle présente la contrainte

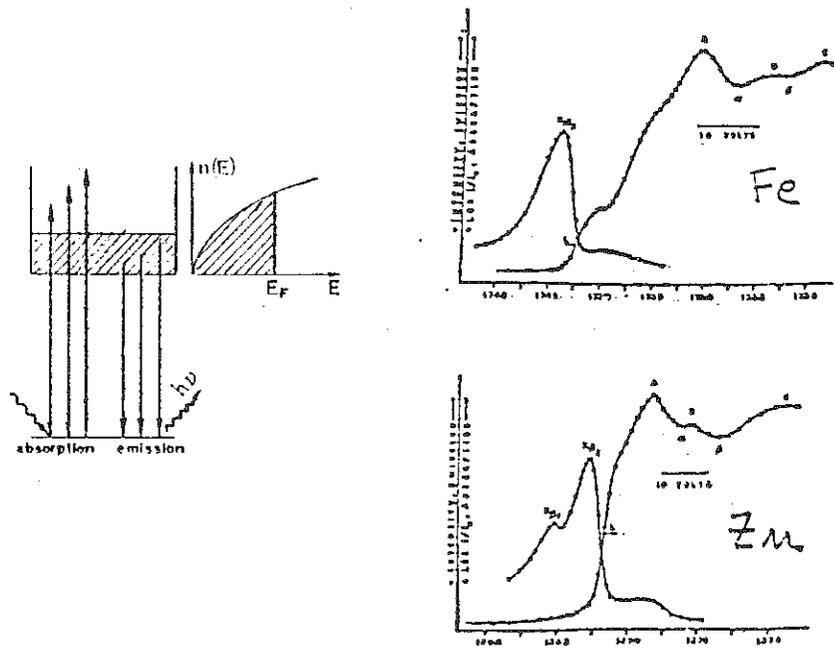


Fig. 16 Limites d'émission et seuils d'absorption K dans les métaux (d'après 15).

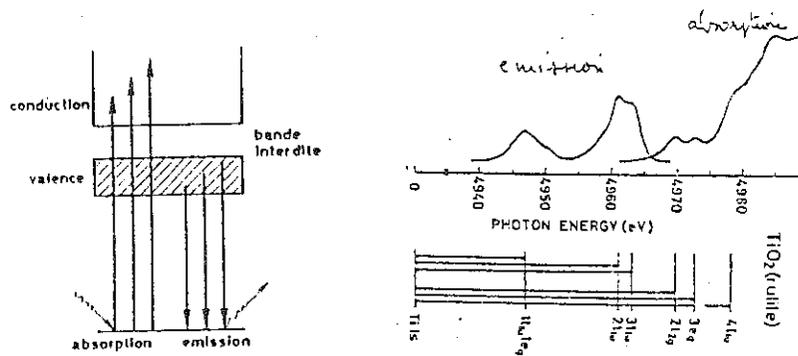


Fig. 17 Limite d'émission et seuil d'absorption K dans un isolant (cas du rutile, d'après 14). Comparaison avec les énergies calculées pour les états moléculaires).

d'opérer sous un vide poussé parce qu'il s'agit d'une détection d'électrons. C'est une méthode pour surfaces "propres". Par rapport à l'ESCA, la différence est sur la grandeur à laquelle s'applique la spectroscopie: dans l'ESCA c'est la spectroscopie des électrons qui est faite, alors qu'ici c'est l'énergie des photons incidents sur l'échantillon qui varie.

III - SEUILS D'ABSORPTION ET LIMITES D'EMISSION

Les structures du spectre d'émission, au voisinage d'une limite d'émission, et les structures d'un spectre d'absorption, tout près d'une discontinuité, sondent respectivement les états électroniques occupés de plus haute énergie, états de valence, et les premiers états électroniques vides. Ces termes de limite d'émission et de seuil d'absorption doivent être précisés et, pour cela, il faut distinguer le cas des métaux de celui des isolants.

Dans un METAL, les derniers états occupés, situés au niveau de Fermi E_f , et les premiers états vides se succèdent continuellement dans la bande de conduction. De ce fait le positionnement relatif des spectres d'émission et d'absorption, en fonction de l'énergie, est sans ambiguïté: ils se coupent à l'énergie E_f (Fig.16). Les spectres du fer et du zinc, mesurés (il y a presque 50 ans..) par BEEMAN et al. illustrent cela (13). Les pentes de chacun de ces spectres, à E_f , ne sont pas abruptes comme on pourrait s'y attendre. A l'élargissement dû à la résolution expérimentale s'ajoutent deux causes fondamentales. La première a été déjà signalée; il s'agit de la fonction lorentzienne décrivant la largeur finie du niveau profond. L'autre cause éventuelle est liée directement à la structure de bande du métal et à la densité d'états au voisinage de E_f . La "raie" d'émission, souvent appelée K_5 quand il s'agit de l'émission associée à une transition électronique vers le niveau $1s$, démarre du côté des basses énergies au fond de la bande de conduction. Le spectre d'absorption est continu depuis E_f puisque la bande de conduction se prolonge indéfiniment vers les hautes énergies (continuum).

Pour un métal "idéel", qui pourrait être décrit dans un modèle d'électrons libres, la situation est illustrée par le schéma de la figure 16. Les densités d'états occupés et vides sont données par la parabole $n(E)$, en fonction de E . Les pentes

des deux spectres, à E_f , ne sont dues, pratiquement, qu'aux effets de résolution et de niveau profond. En effet la gamme d'énergie sur laquelle se fait le passage niveaux vides - niveaux occupés est donnée par la distribution de Fermi; cette largeur est de l'ordre de kT donc négligeable par rapport aux deux autres effets qui sont de l'ordre de 1eV .

Dans un ISOLANT, les états électroniques discrets occupés et vides (ou les bandes de valence et de conduction si cette description convient mieux), sont séparés par la largeur de la bande interdite. Le positionnement des deux spectres n'est donc pas évident; ils se croisent pour une valeur de l'énergie à laquelle les probabilités de transition sont nulles en émission comme en absorption (Fig.17). Les spectres de TiO_2 (rutile) illustrent cette situation; l'intersection des deux spectres se fait sur la ligne de base (Fig.17)(14). Le diagramme d'états moléculaires, représenté à côté du spectre, interprète la correspondance entre les niveaux moléculaires, occupés et vides, et les structures visibles sur chacun des deux spectres. Nous reviendrons sur les interprétations moléculaires en III 2.

Le rôle des REGLES DE SELECTION pour les transitions dipolaires joue un rôle fondamental. Il faut compléter la phrase d'introduction en précisant que les processus d'émission et d'absorption sont des sondes des états ayant un moment angulaire sélectionné qui est fixé par la nature du niveau profond concerné (états de symétrie p si le niveau profond est $1s, 2s..$, états d ou s si le niveau profond est $p..$) Les transitions permises ont été données sur la figure 2b.

Les transitions dipolaires ne sont pas a priori les seules possibilités d'interaction du rayonnement X avec les électrons atomiques. Elles représentent le terme du premier ordre dans la description semi-classique. Le terme du second ordre, l'interaction quadripolaire électrique, correspond à des probabilités de transition de l'ordre de quelques % au maximum de la probabilité dipolaire et jouent donc peu de rôle. Elles peuvent cependant être décelées dans certains cas où elles donnent une contribution à l'absorbance dans une gamme d'énergie où les règles de sélection interdisent rigoureusement toute transition dipolaire.

Les paragraphes suivants analysent avec un peu plus de détails les structures dans une bande d'énergie de quelques eV entourant la discontinuité d'absorption ou la limite d'émission. La région, située au delà sur les spectres d'absorption, mais avant le domaine de l'EXAFS, sera un peu expliquée en IV. Le terme XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) recouvre, suivant les auteurs, l'ensemble du seuil et de la région intermédiaire ou seulement celle-ci. Nous choisissons cette dénomination, en appelant "structure du seuil" les effets au

seuil même.

III 1 - DEPLACEMENTS CHIMIQUES

Les mesures, et les calculs, portant sur les atomes isolés prévoient des valeurs pour les énergies des niveaux atomiques. Ces valeurs sont modifiées lorsque l'atome participe à une liaison chimique: cet effet est décrit par le terme général de déplacement chimique ("chemical shift"). Les mesures effectuées sur les limites d'émission et, jusqu'à un passé récent, sur les seuils d'absorption ont eu le plus souvent pour but la mesure de ces déplacements pour l'information qu'ils apportent sur la liaison chimique elle-même.

Les électrons de valence ont une densité de probabilité de présence finie dans la région du "coeur" de l'atome (de l'ordre de quelques %). Cette part de la charge électronique de valence repousse les électrons de coeur, par interaction électrostatique, c'est à dire qu'elle joue un rôle d'ECRAN sur l'interaction attractive noyau - électrons profonds. Chaque électron de valence présent sur l'atome diminue cette énergie de liaison.

Les déplacements chimiques se comprennent bien à partir de ce schéma. La liaison chimique enlève ou apporte des électrons sur l'atome concerné: lui en enlever, c'est augmenter l'énergie de liaison des électrons profonds; lui en ajouter c'est la diminuer. Cela se traduit sur la limite d'émission, comme sur le seuil d'absorption, par un déplacement vers les hautes énergies dans le cas "cation" et en sens inverse dans le cas "anion".

De nombreux travaux ont porté sur la mesure systématique des déplacements chimiques dans des séries de composés. On peut citer, en émission, les mesures de KOSTER et MENDEL sur des composés d'éléments de transition 3d (15) et, en absorption, les mesures de l'équipe de BEEMAN sur les mêmes types de composés. La figure 18 est un exemple des spectres d'émission publiés par KOSTER et MENDEL et des valeurs déduites de ces spectres. Elle met en évidence la réalité de l'effet en même temps que l'arbitraire d'une interprétation quantitative, étant données les variations de structure des raies d'émission qui accompagnent les variations de liaison chimique.

Des difficultés du même type se posent en spectrométrie d'absorption. La figure 19 illustre la complexité du problème dans le cas des composés du manganèse, où le degré d'oxydation formel varie de 0 à 7, mais s'accompagne d'"effets de seuil" variés, liés à l'état final de l'électron (16-20). La figure 20, relative à des seuils K du FeII lié à l'oxygène, dans des minéraux de structures variées, montre aussi qu'il est difficile de caractériser, de façon univoque, chaque seuil par une valeur de son énergie (17). Par contre la position d'une

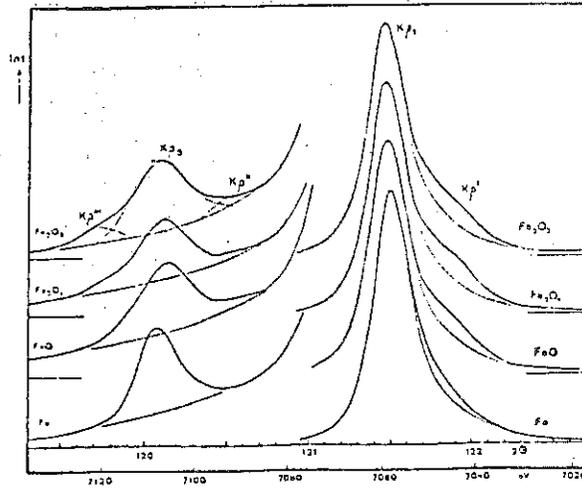


Fig. 18 Limites d'émission K_{β} pour le fer métal et ses oxydes (d'après 15).

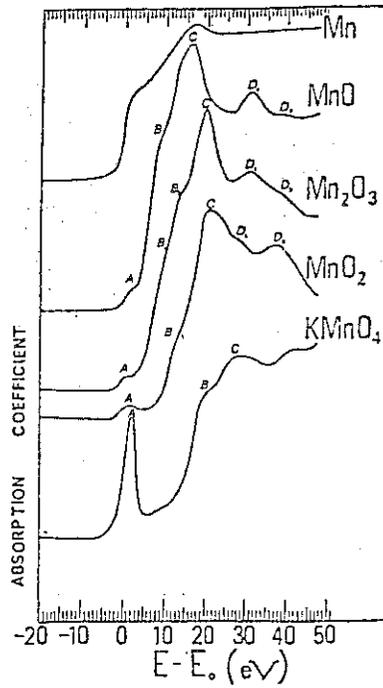


Fig. 19 Seuils d'absorption K du manganèse à divers degrés d'oxydation (d'après 16).

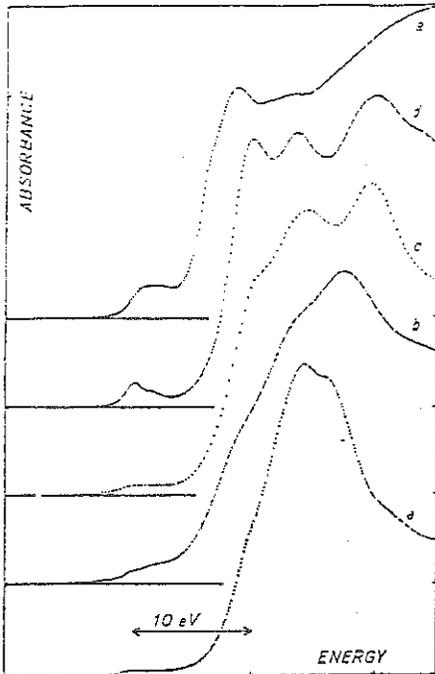
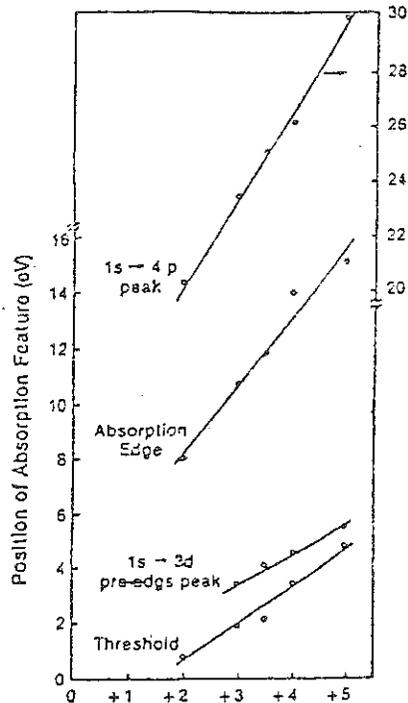


Fig. 20 Seuils d'absorption K du fer dans des minerais (a : grenat almandin ; b : "FeO" ; c : hypersthène ; d : staurolite ; e : pyrite) (d'après 17).

Fig. 21 Relation entre les états d'oxydation du vanadium dans divers oxydes et la position des structures du seuil d'absorption K (d'après 19).



structure particulière du seuil peut être une indication de la charge effective si la comparaison est faite entre composés où le ligand et la famille structurale sont les mêmes. C'est ce qu'a réalisé l'équipe de LENGLET sur des séries d'oxydes mixtes de structure spinelle, en fonction de leur composition (18).

Dans un travail publié récemment WONG et al. ont montré, dans un grand nombre de composés du vanadium, un déplacement raisonnablement linéaire des différentes structures du seuil en fonction du degré d'oxydation (Fig.21)(19).

La conclusion pratique, sur l'utilisation des déplacements chimiques, ne peut être que nuancée... La structure complète des seuils d'absorption et limites d'émission est commandée par tous les paramètres cristallochimiques. Il est inopérant d'attribuer, de façon absolue, une énergie à chaque degré d'oxydation formel d'un élément; les comparaisons entre composés de structures voisines peuvent, par contre, en donner une indication fiable. Cette conclusion va se préciser à partir des effets qui vont être décrits maintenant.

III 2 - ETATS VIDES LIES DANS LES ISOLANTS

Le cas le plus simple est celui d'atomes isolés dans un gaz rare. La discontinuité d'absorption K de l'argon est présentée sur la figure 22a. Elle comporte une série de raies, se resserrant vers les énergies croissantes et dont les premières seulement sont résolues, puis le coefficient d'absorption se fixe sur un palier. Les raies constituent la série de Rydberg des transitions $ls \rightarrow np$ (p à cause des règles de sélection dipolaires - $n > 3$ puisque les états p des trois premières couches électroniques sont occupés dans l'atome d'argon). Les raies ont une largeur finie puisque, même sans tenir compte de la résolution, elles reproduisent la fonction lorentzienne du niveau ls (d'une largeur d'environ 0,5eV pour l'argon). La limite $ls \rightarrow \infty$ est le début du continuum; la sommation sur les lorentziennes, à la limite $n = \infty$, donne une rampe en forme d'arc-tangente qui se termine sur le palier du continuum. On constate que l'énergie 0 du continuum n'est pas visible sur le spectre parce qu'elle est masquée par le recouvrement des raies de Rydberg. Une dernière remarque importante est que la probabilité de transition est très forte vers le premier état vide, ici $4p$; ce pic d'absorption intense a été nommé "raie blanche" par les spectroscopistes qui pratiquaient la détection sur plaque photographique.

La description de cet effet purement atomique a été faite parce qu'il se retrouve, peu modifié, dans de nombreux cas de composés isolants, en particulier ioniques. Considérons les

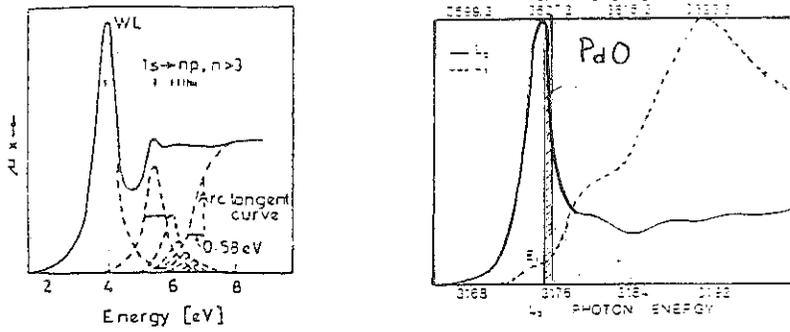


Fig. 22 a - Seuil d'absorption K de l'argon (d'après 1).
 b - Seuils d'absorption L1 et L3 de l'oxyde de palladium (PdO) (d'après 20).

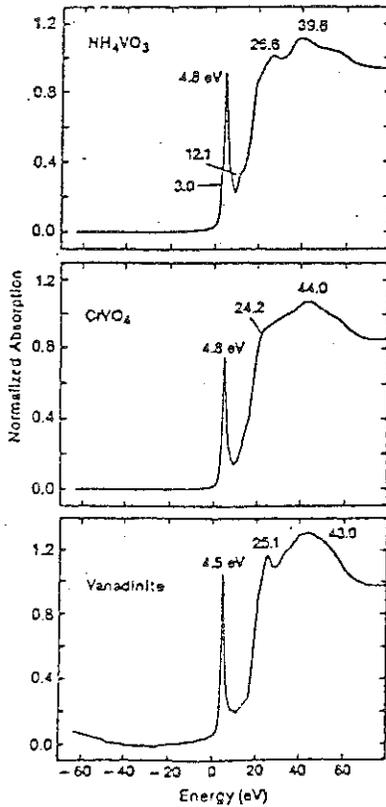


Fig. 23 Seuils d'absorption K du Vanadium dans le degré d'oxydation formel V ($3d^0$) (d'après 19).

seuils LI et LIII du palladium dans l'oxyde PdO (20) (Fig.22b). Le seuil LI correspond aux transitions depuis le niveau 2s, permises vers les états p, le seuil LIII aux transitions depuis le niveau 2p 3/2 vers des états de symétrie s ou d. Les énergies de ces seuils sont évidemment différentes; les spectres ont été superposés par mise en coïncidence des énergies E0 correspondant au début du continuum et déterminées par ailleurs. On voit que le spectre LIII comporte une raie blanche très intense en E1, alors que, sur le spectre LI, il lui correspond seulement un maximum peu marqué de l'absorbance. Cela révèle un état lié de symétrie s ou d, correspondant à une très grande probabilité de transition. Les états liés, de ce type, sont souvent appelés "excitons de coeur". L'état final, en effet, dépend fortement de l'existence du trou profond qui abaisse l'énergie des états très localisés et "détache" du continuum les raies associées. La "raie blanche" du seuil LIII correspond à une transition autorisée par les règles de sélection dipolaires, alors que le petit maximum de LI correspond à une transition "atomiquement" interdite si elle met en jeu le même état final. Son existence est due au fait que, dans le composé PdO, les états électroniques sont des états "moléculaires"; l'état, qui serait un état de symétrie d pure dans l'atome isolé correspond, dans l'oxyde, à un mélange de symétries d et p par hybridation avec les états 2p de l'oxygène.

Ce dernier effet, transitions observables alors qu'elles sont dipolaire- interdites dans l'atome isolé, se produit aussi et a une grande importance sur les seuils d'absorption K des éléments de transition, dans les composés isolants. Prenons l'exemple des éléments 3d; la première transition dipolaire autorisée est la transition 1s \rightarrow 4p; elle fournit la rampe principale du seuil d'absorption. Il existe des niveaux 3d, inoccupés, d'énergie inférieure. A chaque fois que ces états d sont remplacés par des états contenant une part de symétrie p, à cause de la liaison chimique, ils donnent des maxima du coefficient d'absorption, des "prè-pics", avant la rampe principale. La figure 23 montre des exemples dans le cas du vanadium. Ce præ-pic peut être intense pour des groupements très liés correspondant au degré d'oxydation formel maximum et donc au cas où tous les états 3d sont vides; c'est le cas dans MnO₄⁻ pour le manganèse (Fig.19), ou pour le vanadium dans le degré d'oxydation formel +5 dans certaines configurations (Fig.23). Ces præ-pics ont des amplitudes très faibles lorsque l'existence d'un centre de symétrie sur le site de l'atome absorbant interdit les transitions dipolaires depuis le niveau 1s. La figure 24 montre des seuils K du fer dans des composés où le fer est lié à l'oxygène. Les sites de coordinence 4 (symétrie d'un tétraèdre plus ou moins régulier) donnent des præ-pics d'amplitude 5 à 7 fois supérieure aux sites de coordinence 6 ayant une symétrie voisine de celle d'un octaèdre régulier.

On peut tirer de la structure et de la position des pré-pics une information cristallochimique assez claire parce que les paramètres qui interviennent sont assez bien séparables:

- leur position est soumise à un déplacement chimique, plus faible que celui qui est observé sur les états p, parce que les états d sont plus "atomiques" et donc moins modifiés par la liaison chimique, mais aussi plus intrinsèque pour cette même raison. Il vaut, par exemple, 1,2 à 1,4 eV entre FeII et FeIII; cette valeur est mesurable et fournit le moyen de reconnaissance le plus fiable du degré d'oxydation du fer.

- leur intensité donne une indication sur la symétrie du site et sur la coordinence. Dans le cas du fer encore, c'est très utilisé pour reconnaître les coordinences 4 "quasi-tétraédriques" des coordinences 6 "quasi-octaédriques".

- dans certains cas, les pré-pics ont une structure fine qui peut s'interpréter par les calculs d'orbitales moléculaires. C'est ce qui a été fait pour le titane dans TiO₂. La figure 17 montre les structures et les niveaux moléculaires correspondants (14). (En réalité les mesures faites avec une résolution meilleure révèlent un troisième maximum à plus basse énergie qui ne semble pas interprétable dans ces modèles à un électron.)

Les pré-pics au seuil K du fer ont été mesurés par CALAS dans un grand nombre de minéraux et de verres d'oxydes (21). Les états t_{2g} et e_g sont résolus dans les symétries qui peuvent être décrites avec le modèle octaédrique, alors que l'écart plus faible entre les états e et t₂ dans les cas tétraédriques ne peut être déterminé que par séparation de la raie unique en deux lorentziennes (Fig.24). Ces écarts sont en bon accord avec les prévisions dans un modèle de champ cristallin. Dans tous ces cas, l'existence du trou profond doit être pris en compte parce qu'il n'y a pas d'effet d'écrantage important dans les isolants; on peut décrire l'état final, si l'écrantage est nul, comme celui d'un atome de numéro atomique Z+1. C'est ce qui a été fait pour les pré-pics du fer.

L'étude des structures de pré-pics, avec une bonne résolution, a des applications structurales intéressantes. Les degrés d'oxydation et la coordinence du fer dans des verres d'oxydes ont été déterminés en utilisant la comparaison avec les mesures faites dans des minéraux (21). L'étude des sites du fer dans une nontronite, faite par BONNIN et al., montre bien la sensibilité de cette méthode. Le degré d'oxydation 3 est prouvé par la position du pré-pic et de la rampe principale du seuil. L'analyse du pré-pic, par comparaison avec celui du YIG (grenat de fer et d'yttrium) montre que ce ferIII occupe quasi-exclusivement des sites de coordinence 6. En effet, étant donnée la grande amplitude des pré-pics associés aux sites tétraédriques et le fait que leur structure non résolue consiste

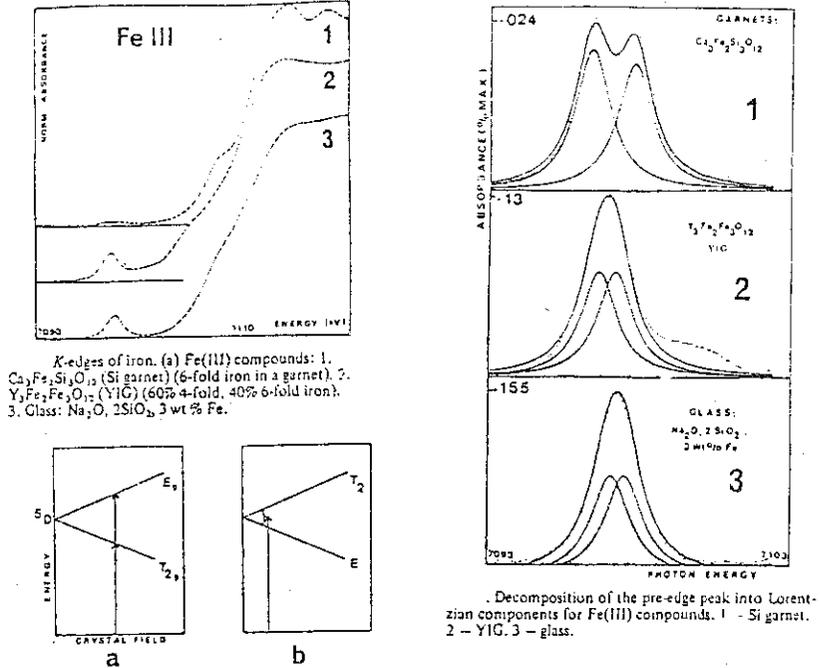


Fig. 24 Pré-pics au seuil d'absorption K du Fer III
 a- Ensemble du seuil
 b- décomposition du pré-pic en composantes lorentziennes
 c- Diagrammes pour les niveaux 3d (a : Fe-III en coordination 6, b : Fe III en coordination 4)

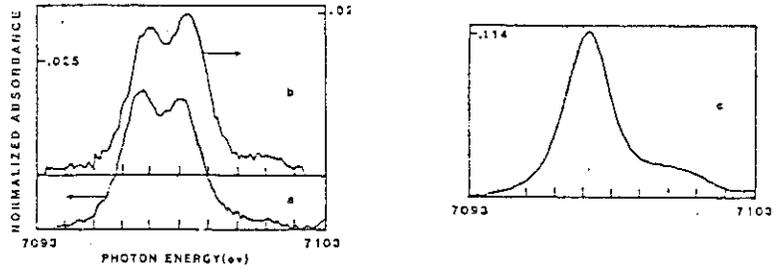


Fig. 25 Pré-pics de Fe III dans : a - nontronite, b - andradite, c - le grenat d'yttrium et de terre rare (YIG)

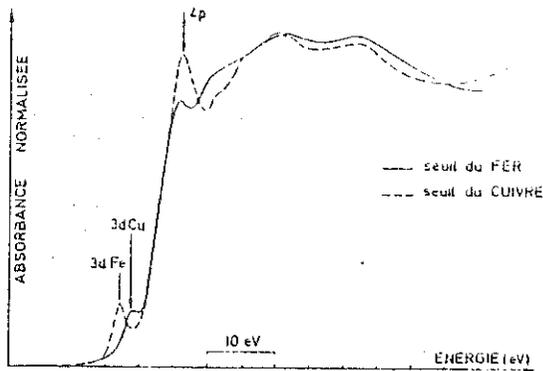


Fig. 26 Seuils d'absorption K du cuivre et du fer dans la chalcoppyrite (CuFeS_2).

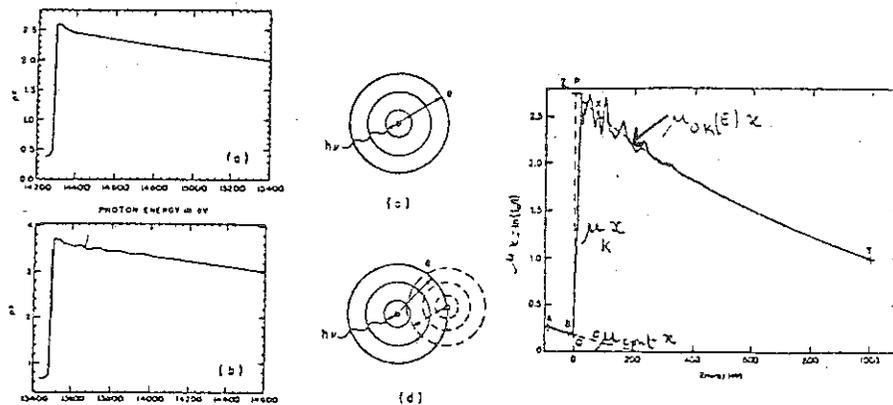


Fig. 27 Exemples de spectres d'absorption dans la zone de l'EXAFS
 a - pour un gaz monoatomique (Krypton)
 b - pour un gaz diatomique (Brome) (d'après 25)
 c - extraction du signal EXAFS à partir de l'absorbance totale mesurée.

en un seul pic, bien centré en énergie entre les deux pics (t_{2g} et e_g) du cas octaédrique, BONNIN a montré que le minimum entre ces deux pics serait déjà comblé si 1% des atomes de fer étaient en sites tétraédriques (Fig.25)(22).

III 3 - EFFETS DE DENSITE D'ETATS DANS LES METAUX ET LES SEMI CONDUCTEURS

La région du seuil correspond à des transitions vers les états inoccupés de la bande de conduction. Le coefficient d'absorption est proportionnel:

- à l'élément de matrice qui exprime la probabilité de transition en fonction de l'énergie. Ce facteur varie peu dans la région étroite concernée.

- à la densité d'états vides dans la bande de conduction. On peut en général considérer dans les métaux que le trou profond est totalement "écranté" par les électrons de valence. Avec ces approximations, la structure, sur quelques eV au seuil, reproduit LA DENSITE D'ETATS DE LA BANDE DE CONDUCTION, dans l'état fondamental.

En réalité la densité d'états qui intervient n'est la densité d'états totale que s'il s'agit d'un métal idéal dans lequel les électrons de conduction sont complètement délocalisés. Dans le cas d'alliages ou de composés où il y a une localisation partielle des électrons de la bande de conduction, ce qui est mesuré est la DENSITE D'ETATS PARTIELLE, sur l'élément absorbant.

Les seuils K du fer et du cuivre dans la chalcopyrite s'interprètent bien dans cette hypothèse. Sur la figure 26 ils ont été superposés en mettant en coincidence les maxima d'absorption correspondant aux transitions vers les états 4p très délocalisés et donc communs aux deux éléments. Le maximum de l'absorbance précédant la rampe 1s 4p, donne la densité partielle des états 3d vides, localisée sur chaque élément. L'interdiction 1s 3d est levée par le mélange de ces états avec les états 3p du soufre. Les positions des transitions 1s→3d sont en bon accord avec la structure de bande récemment publiée (23). De plus le fait $meV \sim Vme$ d'une contribution 1s→3d pour le cuivre confirme que son état électronique est un état à bande d'incomplète, en accord avec les prédictions récentes, alors que la chalcopyrite était antérieurement décrite comme un composé FeIII - CuI.

IV - EXAFS

Les structures d'EXAFS sont les oscillations du coefficient d'absorption, mesuré en fonction de l'énergie des photons X absorbés, dans la gamme d'énergie allant environ de 50 à 1000 eV au-dessus de l'énergie correspondant à un seuil d'absorption. Ce phénomène est connu depuis les années 30 sous le nom d'oscillations de Krönig. Son utilisation comme méthode d'étude de la structure atomique ne s'est développée que 40 ans plus tard, lorsque les possibilités expérimentales ont changé radicalement avec le rayonnement synchrotron et, qu'au même moment, l'interprétation théorique était développée, en particulier par la série d'articles de STERN, LITTLE et SAYERS. Le "déclat" qu'a provoqué le rayonnement synchrotron est facile à comprendre puisque cette spectroscopie réclame un rayonnement de spectre continu. L'intensité d'un faisceau moyen de rayonnement synchrotron est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle du rayonnement de freinage d'un tube, faisant passer le temps d'enregistrement d'un spectre de la semaine au quart d'heure, à détecteur identique.

Plusieurs revues générales ont été publiées (24-25-26), ainsi que les compte-rendus des deux conférences internationales de 1982 et 1984 (27-28).

IV 1 - INTERPRETATION.

L'EXAFS s'interprète comme un phénomène d'interférence entre l'onde électronique sortant de l'atome qui a absorbé le photon X (on l'appellera atome central dans la suite) et la part de cette onde qui est rétrodiffusée de façon cohérente par les atomes voisins. Il est important de noter tout de suite que cette interprétation est purement LOCALE; elle ne suppose aucun ordre à longue distance, mais seulement la présence d'atomes dans le voisinage de l'atome absorbant. Cette description aboutit, au prix de quelques hypothèses simplificatrices, à une formulation relativement simple et se prêtant bien à l'analyse des données en terme de fonctions de distribution radiales partielles.

La figure 27a-b met bien en évidence le rôle des atomes voisins. Dans un gaz rare, ici le Krypton, où les atomes sont isolés, l'absorbance a une décroissance monotone au-delà de 10-20 eV après la discontinuité d'absorption, suivant la loi classique en E^{-3} . Au contraire dans un gaz diatomique comme le brome des oscillations sont visibles, dues à la rétrodiffusion par l'atome partenaire dans la molécule. Peu de travaux portent sur les gaz

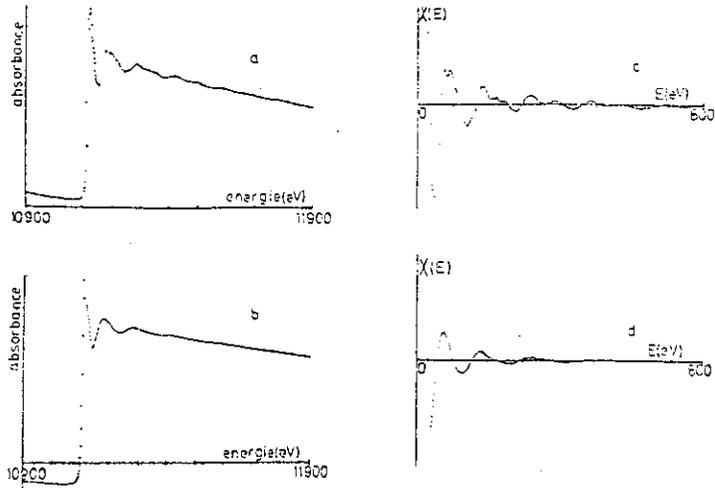


Fig. 28 Exemples de spectres bruts et de signaux d'EXAFS pour un cristal (a et c) et un verre (b et d)

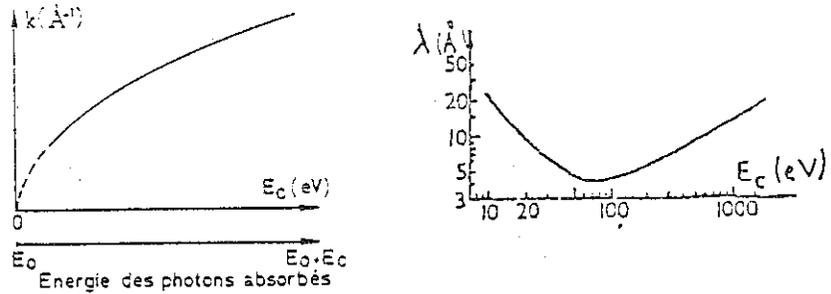


Fig. 29 a - "Parabole de l'électron libre". La partie est l'extrapolation à la zone qui n'est pas traitée en EXAFS. b - Libre parcours moyen λ des électrons dans la matière condensée en fonction de leur énergie cinétique.

où les mesures sont difficiles à cause de la faible densité. Toute la suite concerne la matière condensée, liquides, solides cristallins, partiellement organisés ou amorphes.

Considérons les seuils K, dans un premier temps, pour simplifier l'explication. La "marche" totale $\mu_K(E)$ sur la figure 27c est due à l'ensemble des processus correspondant à l'éjection d'un électron ls de l'atome absorbant. Cet électron a une probabilité de quelques % d'être rétrodiffusé par un atome voisin vers l'atome central. Les autres possibilités sont des diffusions élastiques dans d'autres directions ou des diffusions inélastiques, tout cela limitant le libre parcours moyen. La part de l'absorption qui ne présente pas de discontinuité au seuil ($\mu_{\text{total}}(E)$) est due à tous les autres processus d'absorption, soit par d'autres éléments du matériau, soit par la même espèce atomique mais à partir d'autres couches électroniques (L,M...). Ce fond continu d'absorption est extrapolable aux énergies où intervient l'EXAFS, à partir de l'absorbance mesurée avant le seuil puisqu'il a une variation monotone et même une forme analytique simple. Elle peut être soustraite de l'absorption mesurée, ce qui donne $\mu_K(E)$.

Les oscillations EXAFS sont décrites par la grandeur $\chi(E)$ définie par

$$\mu_K(E) = \mu_{0K}(E) [1 + \chi(E)]$$

ou $\mu_{0K}(E)$ est la quantité qui aurait été mesurée pour l'atome isolé. Elle est extraite de l'expérience, soit en ajustant les paramètres d'une fonction polynomiale, soit par lissage des structures EXAFS, soit encore par combinaison des deux méthodes. Les figures 28 c et d montrent les fonctions $\chi(E)$ qui ont été extraites des spectres bruts présentés en a et b.

Donner l'interprétation théorique de l'EXAFS c'est donc relier $\chi(E)$ au processus élémentaire. Il est nécessaire, à ce stade, de préciser les hypothèses posées pour ce traitement:

- le processus est supposé à UN SEUL électron, c'est-à-dire que l'absorption du photon a provoqué l'éjection d'un électron vers le continuum en lui cédant toute son énergie; on néglige les processus qui combindraient l'excitation de plusieurs électrons.

- on ne considère que les DIFFUSIONS SIMPLES. L'électron a été diffusé élastiquement et de façon cohérente par un atome voisin, avec un angle de diffusion de 180 degrés. Il revient vers l'atome central directement. Les diffusions dans d'autres directions pouvant se succéder pour ramener l'électron aussi sur l'atome central sont peu probables et négligées. Cette hypothèse n'est valable qu'à partir de 30 à 80 eV au-dessus du seuil, selon le type de composés.

- la zone d'énergie voisine du seuil étant exclue, l'énergie cinétique de l'électron est suffisante pour qu'il puisse être assimilé à un électron LIBRE. Sa quantité de mouvement P , ou son vecteur d'onde K de module $k = p / \hbar$, sont donc reliés très simplement à son énergie cinétique $E_c = E - E_0$ par la relation

$$E_c = p^2 / 2m, \text{ soit } E_c = \hbar^2 k^2 / 2m$$

$$\text{ou numériquement: } k (\text{\AA}^{-1}) = 0.26 \sqrt{E_c (\text{eV})}$$

E est l'énergie des photons qui ont provoqué l'expulsion des électrons d'énergie cinétique E_c

E_0 est une énergie voisine de l'énergie des photons correspondant au seuil, mais son interprétation expérimentale sur le seuil est délicate. Considérons la simplement comme la limite de la parabole qui décrit le mouvement de l'électron libre dans la suite du spectre (Fig. 29a). Ce E_0 étant supposé fixe, l'état cinétique de l'électron est décrit maintenant par le module k de son vecteur d'onde.

L'onde électronique sortant de l'atome central est une onde sphérique ; à la distance R du centre de l'atome central elle s'exprime en $\exp(ikR) / R$. L'effet du potentiel de l'atome central sur le photoélectron à son départ et lors de son retour sont décrits simplement comme apportant un déphasage à l'onde électronique. Ce déphasage $\delta(k)$ dépend évidemment de la nature de l'atome et aussi de k .

Le processus de diffusion par l'atome voisin est généralement traité en assimilant l'onde électronique à une onde plane lorsqu'elle arrive sur cet atome. L'effet du potentiel de l'atome diffusant est aussi d'ajouter un déphasage $\varphi(k)$ qu'on peut considérer comme le terme de phase de la "fonction de diffusion atomique" complexe. Pour la diffusion arrière, vers l'atome central, elle s'écrit: $f(\pi, k) \exp i\varphi(k)$.

Au total la variation de phase de l'onde électronique au cours du processus total (sortie de l'atome central - propagation jusqu'au voisin distant de R - diffusion "arrière" - retour et "ré-entrée" dans l'atome central) est donc:

$$2kR + 2\delta(k) + \varphi(k) = 2kR + \theta(k)$$

L'amplitude de rétrodiffusion c'est-à-dire la probabilité d'une diffusion vers l'arrière parmi tous les processus possibles est proportionnelle au facteur:

$$|f(\pi, k)|$$

L'état d'interférence, au centre de l'atome central, est finalement décrit par le facteur:

$$|f(\pi, k)| \sin[2kR + \theta(k)] / 2kR^2$$

Pour expliquer la conséquence du phénomène d'interférence sur l'absorption, il faudrait formuler précisément le processus quantique d'absorption. Dans l'approximation dipolaire électrique, le coefficient d'absorption dépend directement de la fonction d'onde du photoélectron dans son état final, c'est-à-dire après absorption, au centre de l'atome absorbant parce que l'état initial, appartenant à une couche profonde est lui même très localisé dans l'atome (l'élément de matrice de la transition est $\langle i | H | f \rangle$ où H est l'hamiltonien d'interaction dipolaire $\vec{E} \cdot \vec{r}$, $\langle i |$ et $| f \rangle$ les fonctions d'onde de l'électron dans l'état initial et dans l'état final).

Il reste à compléter cette formulation en introduisant des facteurs supplémentaires liés à la propagation du photoélectron et à la complexité de l'environnement atomique:

- L'entourage de l'atome central est constitué d'atomes d'espèces différentes. On peut le plus souvent les considérer comme répartis en "couches" (couche des premiers voisins, seconds voisins etc...). En repérant par un indice j ces couches successives et en appelant N_j le nombre d'atomes dans la j^{ème} couche, $\chi(k)$ s'écrit comme une somme des contributions de chaque couche. $f(\pi, k)$, R , $\varphi(k)$ ont des valeurs spécifiques pour chaque couche évidemment.

- Le libre parcours moyen $\lambda(k)$ des électrons, d'énergie cinétique 50-1000 eV, est très petit dans la matière condensée, à cause des grandes probabilités des diffusions inélastiques. λ peut être représenté par une courbe quasi-universelle (Fig.29b) sur laquelle on voit qu'il a une valeur d'environ 5 à 8 Å aux énergies considérées. Un électron sortant de l'atome central a donc peu de chance d'atteindre les atomes plus éloignés que cela; il ne peut être diffusé élastiquement que par les toutes premières couches de voisins. La sommation contient donc seulement un très petit nombre de termes, les termes successifs étant atténués par un facteur $\exp(-2R/\lambda)$ jusqu'à devenir négligeables (C'est $2R$ qui intervient, trajet aller et retour de l'électron).

Ce point est fondamental puisqu'il fait de l'EXAFS une sonde TRES LOCALE. C'est à la fois sa limite et son intérêt : aucune information sur l'organisation au delà de 5 - 6 Å ne peut être fournie, mais réciproquement, si l'électron "voyait" une zone plus vaste du matériau, il donnerait une information moyennée, sensible à l'ordre à longue distance.

- En réalité les atomes n'occupent pas les positions idéales et fixes correspondant aux distances R_j . Le DESORDRE D'AGITATION THERMIQUE introduit une fluctuation des R_j qui perturbe l'état d'interférence et diminue l'amplitude de $\chi(k)$. On peut, en première approximation, traduire cet effet en

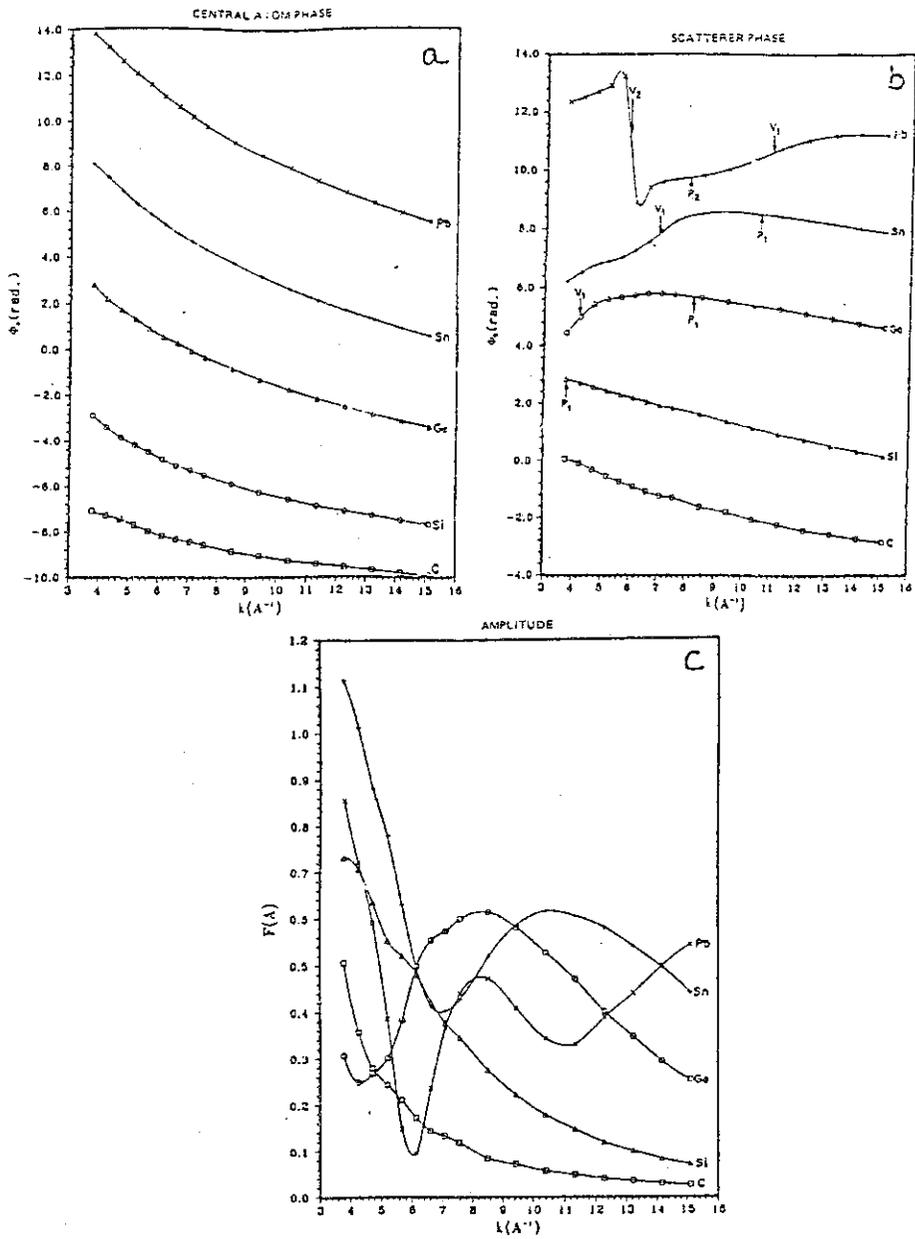


Fig. 30 Variation en fonction du vecteur d'onde du photoélectron de :
 a - le déphasage sur l'atome absorbant
 b - le déphasage à la rétrodiffusion
 c - l'amplitude de la rétrodiffusion (d'après 25).

introduisant un facteur du type Debye - Waller, $\exp(-2\sigma^2 k^2)$ comme en diffraction. Cette formulation suppose que le mouvement de l'atome soit harmonique autour de sa position d'équilibre. Ici, ce facteur décrit l'écart de la valeur instantanée de R_j à sa valeur moyenne, c'est-à-dire les variations des positions relatives des deux atomes, central et rétrodiffusant, alors qu'en diffraction ce qui intervient est l'écart des positions atomiques par rapport à des positions idéales sur un réseau.

Dans certaines limites, le DESORDRE STRUCTURAL STATIQUE sur la couche j peut aussi être intégré dans le facteur de Debye-Waller. Nous reviendrons sur les conséquences du désordre et les limitations qu'il impose à l'information.

Ce facteur est, avec la variation de $f(\pi, k)$, responsable de l'atténuation de χ en fonction de k .

Revenons sur la forme des fonctions $f(\pi, k)$, $\Psi(k)$ et $\delta(k)$. Elles dépendent fortement des numéros atomiques. La figure 30 donne leur allure pour un certain nombre d'espèces atomiques.

Pour $f(\pi, k)$ il est surtout essentiel de remarquer que:

- pour les éléments légers, c'est une fonction monotone décroissant rapidement. Les oscillations EXAFS s'atténuent donc très vite pour les atomes rétrodiffuseurs légers; par exemple, elles sont pratiquement nulles au delà de $k = 10-12 \text{ \AA}^{-1}$ pour l'oxygène.
- pour les éléments de Z moyen, les éléments de transition $3d$, par exemple, f présente un maximum qui se déplace vers les grands k lorsque Z augmente.
- pour les éléments encore plus lourds, f devient plus compliqué avec des minima et maxima successifs.

Les déphasages, par l'atome central et à la rétrodiffusion, sont des fonctions raisonnablement monotones de k , en tous cas pour les éléments pas trop lourds. Ils augmentent avec le numéro atomique, ce qui peut permettre de distinguer des espèces atomiques rétrodiffusantes si leurs numéros atomiques sont assez écartés ($Z > 8$ ou 10).

La formule générale décrivant les modulations EXAFS du coefficient d'absorption est finalement:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{2kR_j^2} f_j(\pi, k) \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda}\right) \exp\left(-2\sigma_j^2 k^2\right) \sin\left[2kR_j + \theta_j(k)\right]$$

Elles sont la superposition d'un certain nombre d'oscillations,

sinusoïdales en k , de période d'autant plus petite que l'atome rétrodiffusant est à une distance plus grande de l'atome absorbant.

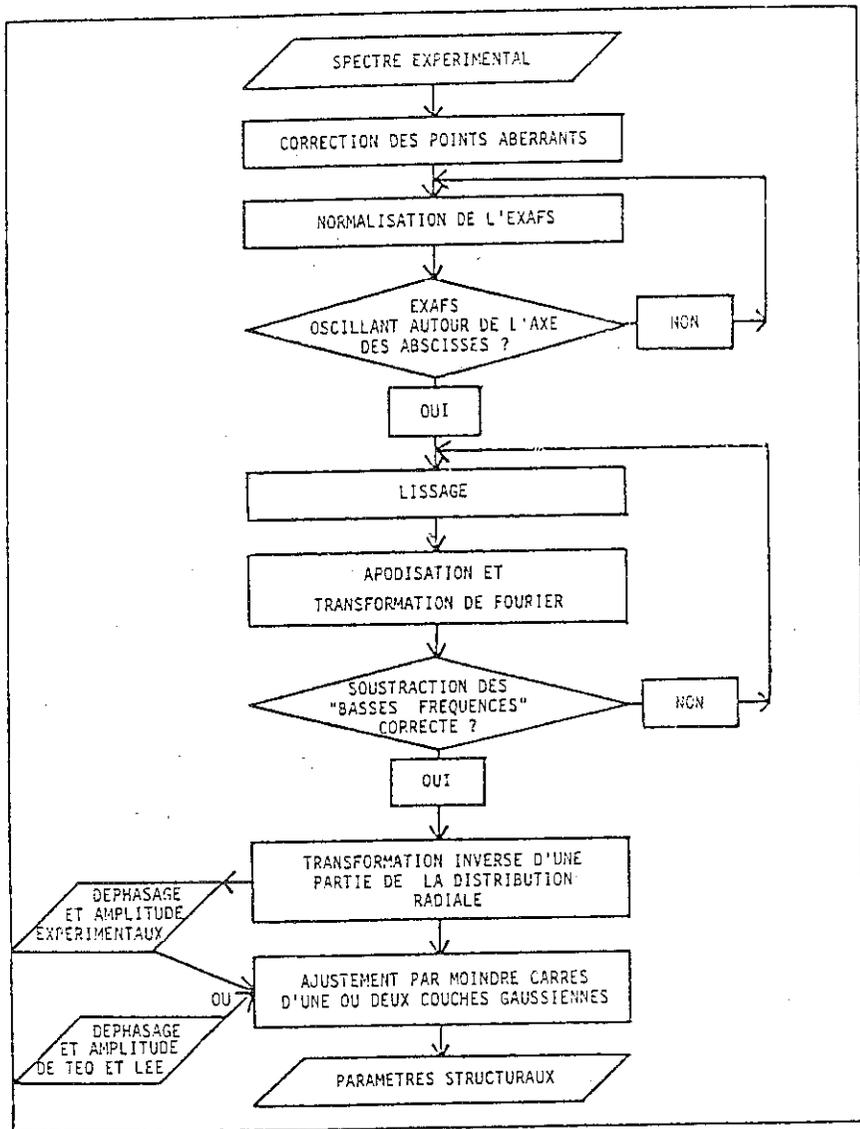


Fig. 31 Exemple d'organigramme pour le traitement numérique des spectres EXAFS (d'après 29).

Le dernier aspect théorique que nous envisagerons est le rôle de la POLARISATION du rayonnement. La formulation qui vient d'être présentée représente une moyenne sur toutes les directions de l'espace, c'est à dire qu'elle convient pour un rayonnement X non polarisé et/ou un échantillon polycristallin ou amorphe. En réalité, dans la contribution de chaque atome, il y a un facteur $(\vec{E} \cdot \vec{R})$, E étant la direction du champ électrique du rayonnement X. Si E a une direction fixe et si le matériau est un monocristal, on voit que les atomes situés par rapport à l'atome central dans une direction $\vec{R} // \vec{E}$ ont une contribution maximale alors que ceux pour lesquels $\vec{R} \perp \vec{E}$ ne contribuent pas aux oscillations EXAFS.

Le rayonnement synchrotron ayant un fort degré de polarisation horizontale, cela ouvre des possibilités d'obtenir des informations structurales complémentaires dans les cristaux très anisotropes. Nous en décrirons un exemple, dans le cas d'un alliage Zn-Cu.

IV 2 - ANALYSE DES DONNEES

Les renseignements structuraux recherchés sont, pour chaque couche atomique, notée j, entourant l'atome absorbant:

- sa distance R_j à l'atome central
- le nombre d'atomes N_j la constituant
- le facteur de Debye Waller σ_j

Quant à la nature de la couche j, il a été dit que la variation du déphasage avec Z permet une discrimination entre éléments rétrodiffusants de numéros atomiques assez différents. En général, la composition du matériau laisse peu de choix sur la nature des rétrodiffusants successifs. Il peut arriver que ce soit au contraire l'essentiel de l'information recherchée.

L'information expérimentale étant une somme de fonctions périodiques de k, elle se prête à l'analyse par transformation de Fourier qui est pratiquée systématiquement. Les premières opérations - de préparation des données - ont été indiquées. Nous supposons donc extraite la quantité $\chi(E)$. Il faut ensuite faire le changement de variable $E \rightarrow k$ pour obtenir la fonction $\chi(k)$, ce qui suppose que la valeur de EO a été fixée; nous reviendrons sur ce problème.

$\chi(k)$ oscille autour de $\chi = 0$, si les premiers traitements ont été faits correctement. Son amplitude diminue vers les grands k. L'information est utilisable jusqu'à $k = 15 - 17 \text{ \AA}^{-1}$ dans les bons cas; son extension dépend de la qualité de l'ordre local et de la nature des rétrodiffusants. Elle commence vers $k = 3 - 4 \text{ \AA}^{-1}$ à cause des limitations théoriques.

L'ensemble des opérations mathématiques effectuées ensuite sont résumées sur l'organigramme de la figure 31 (29). La

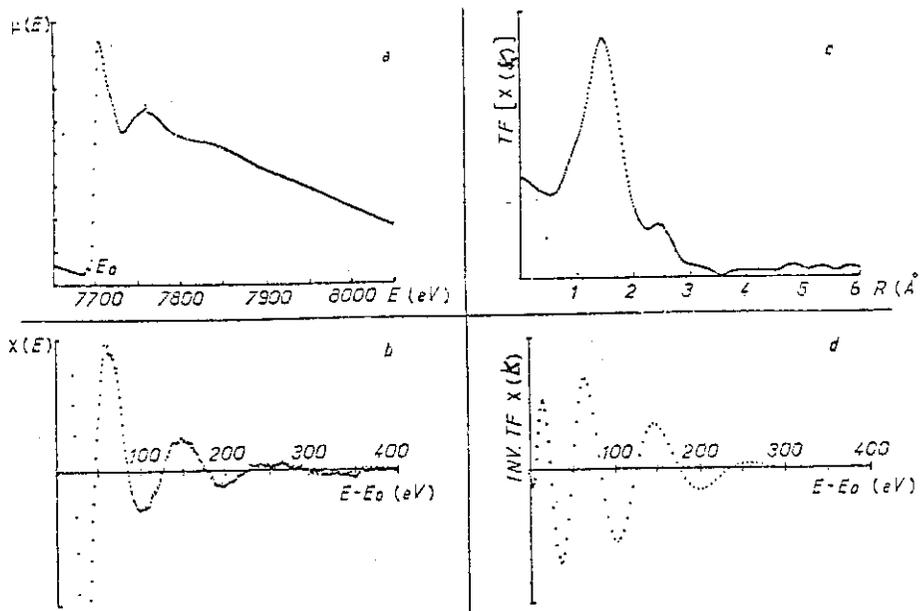


Fig. 32 Etapes d'une analyse des données d'EXAFS
 a - spectre brut
 b - $\chi(E)$
 c - transformée de Fourier de $\chi(k)$
 d - filtrage de Fourier du premier pic de la distribution
 (il est quasiment unique dans ce cas parce qu'il s'agit d'un matériau amorphe).

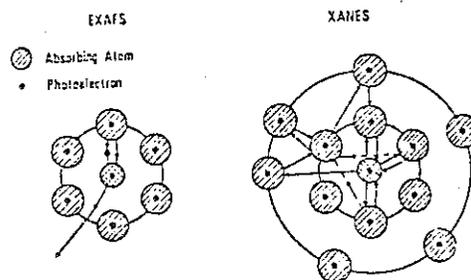


Fig. 33 Schéma des processus de diffusion d'un photoélectron dans un processus de diffusion simple (EXAFS) et de diffusion multiple (XANES) (d'après 27).

transformation de Fourier de $\chi(k)$ à une dimension donne, dans l'espace réel, une fonction de R présentant des pics pour chaque couche atomique ayant participé aux oscillations EXAFS. La pratique de la transformation de Fourier (choix des "fenêtres" pour atténuer les effets des limites du spectre, méthode de calcul etc..) ne sera pas détaillée davantage. Par contre il est essentiel de remarquer que la largeur des pics obtenus est liée directement à la limitation du domaine d'information en k . D'autre part les pics ne sont pas situés exactement aux distances R_j à cause des déphasages $\theta_j(k)$; il faut connaître ces déphasages pour déduire les R_j de la position des pics, ce qui suppose une hypothèse sur la nature de chaque rétrodiffusant.

La fonction $D(R)$ obtenue est une FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE PARTIELLE (autour de l'espèce absorbante) MODIFIEE PAR LES DEPHASAGES $\theta(k)$. La figure 32c montre un exemple de distribution. Plutôt que d'en extraire directement R_j et N_j , on préfère opérer un filtrage de Fourier, c'est-à-dire revenir à une fonction de k couche par couche. Cela s'obtient par transformation de Fourier de chacun des pics de la fonction $D(R)$ (Fig.32d). S'agissant d'une seule couche atomique, c'est une simple sinusoïde amortie, $\chi_j(k)$; les positions des zéros donnent R_j par la relation:

$$2 k R_j + \theta(k) = n\pi$$

$\theta(k)$ et $|f(\pi, k)|$ sont soit des fonctions tabulées (on utilise couramment les calculs atomiques publiés par TEO et LEE (30)), soit des fonctions déduites de spectres expérimentaux effectués sur des composés de structure connue et voisine du matériau étudié. La détermination de R_j dépend du choix de E_0 , qui a été fait a priori; elle est en général traitée comme un paramètre ajustable. En réalité sa position est à peu près prévisible dans les composés métalliques où elle est l'énergie correspondant au fond de la bande de conduction. Son écart par rapport au niveau de Fermi peut être connu à partir de la structure de bande. Dans les isolants, il n'a pas une signification physique aussi claire. On ne discutera pas davantage ces questions pourtant fondamentales en pratique et on ne décrira pas non plus les "variantes" de méthodes de calcul, comme l'utilisation de la partie imaginaire de $\chi(k)$.

Pour déterminer N_j et σ_j , on optimise la coïncidence entre la courbe $\chi_j(k)$ et une fonction calculée par la formule générale. Ce type de traitement est fait pour chacune des couches atomiques dont la contribution est exploitable.

Il faut remarquer que la détermination des R_j suppose connus seulement les déphasages; elle est précise lorsque la fonction $\chi_j(k)$ contient un nombre assez grand de périodes. On obtient une précision de 0,01Å dans les bons cas, c'est-à-dire des couches radialement bien ordonnées constituées d'atomes pas trop légers. La détermination de N_j est plus difficile et plus imprécise parce

que les facteurs σ_j , λ et les problèmes expérimentaux interviennent violemment. On opère généralement par comparaison entre spectres et on obtient une précision de l'ordre de + 0,5 atome.

IV 3 - EFFETS DU DESORDRE RADIAL

Dans la formulation générale il a été tenu compte du désordre, structural ou thermique, par un facteur de Debye-Waller de la forme $\exp(-2\sigma^2 k^2)$.

Pour l'effet thermique, la forme de ce facteur se justifie théoriquement bien si le mouvement relatif des atomes est harmonique, sachant que le temps caractéristique de l'absorption d'un photon X est de l'ordre de 10^{-16} seconde, très inférieur aux temps caractéristiques des mouvements atomiques (10^{-12} - 10^{-13} seconde).

Une mesure d'EXAFS mesure donc une moyenne de toutes les positions instantanées des atomes. Il reste que l'approximation harmonique n'est pas toujours justifiée. Dans certains cas de structure très anisotrope ou près de transitions de phase, l'anharmonicité peut être importante ; ses conséquences dans l'interprétation de mesures sur le zinc par exemple ont été remarquées dès les "début" de l'EXAFS.

Le désordre structural statique n'a pas de raison de correspondre à une distribution gaussienne des distances R_j , comme le suppose la forme du coefficient de Debye-Waller. Il a été montré que l'utilisation de ce modèle est acceptable seulement pour les désordres radiaux petits ; des critères d'applicabilité ont été posés par EISENBERGER et BROWN (31) (l'un porte directement sur la largeur x de la distribution des distances R et s'exprime $\langle x^2 \rangle / R > 0,01\text{Å}$). En dehors de ces conditions, la valeur R déterminée n'est pas la valeur moyenne des valeurs réelles.

Dans les cas où la distribution radiale est large, il faut modéliser le désordre de façon plus adaptée. La limitation est le nombre de paramètres libres à introduire dans les calculs d'optimisation, alors que les données expérimentales sont justement d'autant plus limitées que le désordre est plus grand. Un modèle a deux "sous-couches" ou un autre consistant en une distribution asymétrique (front raide aux petites valeurs de R , simulant l'incompressibilité de l'atome central, et se continuant par une décroissance exponentielle en R) sont utilisés fréquemment (32-33-34).

La dernière remarque concerne les cas de désordre radial très important. Le terme $2kR$ fixant la périodicité en k , les oscillations correspondant à deux atomes en R et $R+R$ sont en opposition de phase pour $2kR = \pi$. On voit donc que pour une information limitée à l'intervalle $k = 3$ à 10Å^{-1} et pour un élément $3d$ comme rétrodiffusant qui a une contribution maximale

vers $k = 6 \text{ à } 8 \text{ \AA}^{-1}$, deux atomes avec un écart $\Delta R > 0,25 \text{ \AA}$ donnent des contributions qui s'annulent dans une grande partie du spectre; à la limite le spectre EXAFS ne les "voit" ni l'un ni l'autre. Cela montre l'impossibilité des mesures de nombres de voisins dans certains cas de désordre. Dans les situations un peu moins sévères, deux atomes, avec un écart ΔR , donnent un effet de battement sur les oscillations. Si le spectre expérimental va assez loin en k pour que la période des battements soit détectable, cela peut être une façon d'accéder à R .

IV 4 - ROLE DES DIFFUSIONS MULTIPLES PRES DU SEUIL

Au delà de la petite région qui a été interprétée en III en terme d'états liés ou de densité d'états, et avant d'atteindre la région de l'EXAFS, le coefficient d'absorption présente des structures souvent très marquées. Il a été montré expérimentalement qu'elles ne dépendent pas seulement, en général, de l'arrangement sur la couche de coordination.

L'électron, dans l'état final, quitte l'atome absorbant avec une très petite énergie cinétique. Or la courbe de la figure 29b montre que le libre parcours moyen des électrons croît violemment pour les énergies cinétiques faibles, les probabilités de diffusions inélastiques étant réduites. De ce fait l'électron "a le temps" de parcourir une distance grande et, en particulier, de subir des diffusions élastiques multiples par les atomes de la première couche et des couches suivantes. L'interprétation classique de l'EXAFS, fondée sur l'hypothèse de diffusions simples n'est donc plus valable.

Un calcul correct doit prendre en compte les possibilités très variées de diffusions successives avec retour à l'atome central, dont quelques unes sont imaginées sur la figure 33. DURHAM et al. ont adapté à la géométrie de l'absorption X (électrons émis à partir d'un centre), la méthode utilisée pour traiter la diffraction des électrons lents (35). Ce traitement, qui exige de longs calculs en machine, commence à être utilisé dans des systèmes variés (36-37). Il peut permettre d'atteindre une information, plus seulement radiale comme en EXAFS, mais aussi sur des angles de liaison ou sur la structure interne de groupements liés à l'atome central.

De fait l'importance relative de la première couche et des suivantes dépend beaucoup des composés. Dans des complexes moléculaires, la structure est déterminée largement par les diffusions multiples internes au groupement très covalent; par exemple, dans $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$, les diffusions à l'intérieur du groupe CN ont un rôle essentiel; cela a été montré par BIANCONI et al. en comparant les mesures aux résultats obtenus par les calculs menés en faisant varier systématiquement les paramètres structuraux (37).

Dans d'autres cas, comme celui de métaux de transition en coordination tétraédrique avec l'oxygène, l'effet de la première couche domine la structure, les "résonances" de l'électron à l'intérieur de la cage de coordination donnant les maxima bien marqués du coefficient d'absorption. Une utilisation pragmatique des structures XANES peut alors être faite: les positions en énergie des maxima successifs, dans des composés ayant des premières couches de symétries voisines, sont reliées simplement à la distance R par une relation du type:

$$R (E_c - V) = \text{constante}$$

E_c est l'énergie cinétique des photoélectrons et V une énergie voisine du seuil. Ces valeurs ne sont pas accessibles directement de façon absolue, mais on peut contourner cette difficulté par des mesures comparatives. Cela peut être un moyen, complémentaire de l'analyse de l'EXAFS, de suivre l'évolution de la distance de coordination dans des séries de composés ou autour d'impuretés se plaçant dans les sites d'un réseau.

Une question importante est la limite des domaines d'énergie de l'EXAFS et du XANES. Elle est variable selon les composés et encore souvent débattue. On dit généralement que l'approximation de la diffusion simple est valable si la longueur d'onde du photoélectron est inférieure aux distances interatomiques ($\lambda < R$ ou $k > 2\pi / R$). Cela donne une valeur proche du seuil dans les métaux, à la fois parce que R est assez grand et parce que l'origine de l'énergie cinétique du photoélectron est inférieure à l'énergie du seuil (fond de la bande de conduction). Ce calcul donne seulement 10 eV après le maximum d'absorption pour l'aluminium, par exemple. Cette limite peut au contraire atteindre presque 100eV dans des isolants à très petite distance interatomique.

IV 5 - EXEMPLES DE RESULTATS.

Le développement de l'EXAFS en quelques années rend désespérée toute tentative de donner un aperçu fidèle des résultats.

Après la parution d'articles de revue traitant de l'EXAFS en général, il apparaît maintenant des articles de revue spécialisés à un domaine, comme la catalyse (38-39), ou les milieux désordonnés (40-41-42-43). Nous ne donnons donc que quelques exemples représentatifs de tel ou tel aspect.

Lorsque l'on essaie de classer les domaines d'application de l'EXAFS, on est amené à repartir de ses deux caractéristiques essentielles:

- c'est une SONDE SELECTIVE. Elle informe sur l'environnement d'une espèce atomique donnée. De là vient son avantage sur les méthodes de diffraction pour les matériaux de

composition complexe.

- c'est une SONDÉ LOCALE. Elle fonctionne, (avec quelques limitations..), dans les matériaux amorphes ou mal organisés, dans les petites particules comme dans les cristaux.

La conférence de Frascati, en 1982, classe les domaines en:

- systèmes biologiques
- catalyseurs
- systèmes liquides et désordonnés
- systèmes cristallins spéciaux

A la conférence de Stanford, se sont ajoutés les thèmes:

- études de surface, qui deviennent très importantes
- géologie et géochimie (encore modeste avec 8 contributions correspondant à ce titre).

BIOLOGIE

L'intérêt de l'EXAFS dans les SYSTEMES BIOLOGIQUES est surtout sa sélectivité. Il s'agit de déterminer l'organisation autour d'un élément relativement lourd, le plus souvent un élément de transition 3d ou le calcium, présent dans une grosse molécule constituée d'éléments légers (C,O,N..). La concentration faible de l'élément étudié nécessite de recourir à la détection par fluorescence. L'EXAFS, en biologie, est souvent associée à l'étude des seuils, puisque, s'agissant d'éléments de transition, les "pré-pics" peuvent donner une information directe, sur la coordination par exemple.

CATALYSE

La CATALYSE, spécialement la catalyse hétérogène, est peut être le domaine où l'utilisation de l'EXAFS a pris la plus grande extension en quelques années. Elle tire parti de l'un et l'autre des deux caractères signalés. Les éléments actifs sont dispersés dans, ou sur, une matrice et sont de plus en plus souvent des composés bi-métalliques, voire tri-métalliques, dans lesquels il faut comprendre le rôle spécifique de chacun, d'où l'intérêt de la sélectivité. Le catalyseur est d'autre part sous forme de très petites particules, ce qui nécessite une méthode non liée à l'ordre à longue distance. L'étude de la morphologie de ces particules en fonction du mode de préparation, des traitements postérieurs etc... est évidemment essentielle.

Les problèmes de base se posent donc sous la forme: quelle est la structure, la taille, la forme des agrégats ? quel type de liaison existe, ou n'existe pas, entre les atomes actifs et ceux du support (alumine, silice, zéolite..) ? y a t'il, ou non, ségrégation des deux espèces atomiques dans le cas des bi-métalliques ? Le second stade, qui commence à se développer, est l'étude "in situ" de l'évolution du catalyseur en action; cela est possible grâce aux méthodes de mesure rapide et à la

possibilité d'étudier le catalyseur dans son milieu d'action, à l'intérieur d'une cellule sophistiquée (pression, température, agents réactifs etc...)

LIQUIDES ET SOLIDES AMORPHES

L'EXAFS a trouvé un champ d'application naturel dans les amorphes: LIQUIDES, AMORPHES METALLIQUES OU "METAL-METALLOIDE", AMORPHES COVALENTS ET VERRS D'OXYDES. Il faut faire d'ailleurs une distinction soignée entre les résultats qui peuvent être attendus dans ces différents matériaux dont les structures à courte distance sont très différentes.

Parmi les LIQUIDES posant des problèmes délicats de structure locale, il y a d'abord les solutions d'électrolytes. La complexation des ions, et en particulier leur hydratation en solution aqueuse, est une question difficile qui est étudiée depuis longtemps par la diffusion des rayons X et des neutrons. Plusieurs équipes ont utilisé l'EXAFS dans des solutions aqueuses de chlorures, bromures ou nitrates de nickel, cuivre ou zinc jusqu'à des concentrations très élevées. La première information recherchée est le nombre de molécules de solvant entourant le cation et leur distance. Cela aboutit, en général, à la conclusion que la sphère d'hydratation est stable en fonction de la concentration et identique à celle du sel solide. Le second point est la recherche d'une éventuelle présence d'anions assez proches des cations pour avoir une relation structurale définie avec eux. CuBr_2 et ZnBr_2 ont été étudiés par plusieurs équipes. Les mesures pouvant être effectuées au seuil du cation et à celui de l'anion, l'information est assez complète. LAGARDE et al. ont, par exemple, mis en évidence dans les solutions très concentrées (8,5M) de ZnBr_2 des enchaînements de tétraèdres Br_4 , contenant un atome de zinc en leur centre(44). Beaucoup de résultats sur les liquides donnent encore lieu à des débats animés.

La structure des bains de SOLIDES FONDUS et leur comparaison avec celle du solide est aussi un sujet difficile avec la contrainte supplémentaire de la température; il ne semble pas réaliste de penser obtenir des spectres exploitables au dessus de 700 à 800 degrés. CROZIER et SEARY, WONG ET LYTLE (46) ont montré sur plusieurs cas (As_2Se_3 , ZnCl_2 , Zn) la similitude des arrangements locaux dans le liquide et dans le solide, aux températures voisines du point de fusion.

Les AMORPHES METALLIQUES (associant généralement un élément de transition à couche d presque pleine à un autre à couche d presque vide) et les AMORPHES METAL-METALLOIDE sont très étudiés depuis vingt ans pour leurs propriétés électriques, magnétiques et mécaniques associées, et aussi leur résistance à la corrosion.

L'EXAFS est venue s'ajouter aux autres techniques d'étude de l'ordre local (diffraction, Mössbauer). Les spectres EXAFS comportent, de façon générale, une information limitée à la couche des atomes premiers voisins, à cause de la très grande distribution des distances au delà, dans ces matériaux dont l'organisation autour des atomes métalliques repose essentiellement sur un empilement de sphères dures. Un point important, spécialement bien mis en évidence par l'EXAFS, est l'"ordre chimique" autour du métalloïde (autour du germanium dans $\text{Pd}_{80}\text{Ge}_{20}$ (47)) ou autour d'un des éléments métalliques (du cuivre dans les amorphes Cu_2Ti ou Cu_xY par exemple (48)). L'analyse de la première couche pose généralement le problème du choix d'un modèle pour rendre compte de l'assymétrie de la distribution. Une distribution continue avec un front raide suivie d'une décroissance exponentielle a été utilisée dans des Fer-Bore et semble bien convenir dans les métal-métalloïde, alors qu'un modèle à deux ou trois sous-couches gaussiennes semble meilleur dans les alliages métalliques (49). La difficulté principale est celle de la non unicité des modèles; un guide peut être la ressemblance avec l'arrangement réalisé dans les alliages cristallisés de composition voisine. Il semble que ce soit dans ces matériaux que les limitations imposées par un grand désordre radial soient les plus sévères. Cela tient évidemment à ce que la liaison métallique impose peu de contraintes aux distances entre premiers voisins dont l'empilement se règle plutôt sur des critères de compacité. La conviction des chercheurs semble être maintenant que les informations données par l'EXAFS sont utilisables et utiles, surtout si elles ont pu être recueillies aux seuils de tous les constituants et si elles sont confrontées aux résultats complémentaires de la diffusion des X ou des neutrons.

Les VERRES COVALENTS, en particulier les verres de chalcogénures, figurent parmi les premiers travaux publiés (étude aux trois seuils de composés ternaires $\text{Cu,As}_2\text{Se}_3$ par HUNTER et al. en 1977). Les résultats sont souvent spectaculaires, d'une part parce que la présence de plusieurs éléments de masses atomiques voisines pose des problèmes difficiles en diffusion (en tous cas pour celle des rayons X) alors que l'EXAFS peut au contraire être étudié à chaque seuil, d'autre part parce que les liaisons covalentes donnent une bonne rigidité de la distance entre premiers voisins et donc une information de bonne qualité.

La sélectivité de l'EXAFS est très précieuse aussi dans les VERRES D'OXYDES, dont la classe la plus importante est évidemment celle des silicates. On sait que, dans ces verres, un ou plusieurs constituants ont un rôle "formateur" (Si, Ge, P, B...): l'enchaînement par les sommets de leurs polyèdres de coordination, suivant les règles de Zachariasen, assure la rigidité, alors que d'autres constituants ont un rôle "modificateur", influençant beaucoup les propriétés du verre

même à une concentration assez faible, sans participer à l'enchaînement de base. Ce sont typiquement les cations alcalins, le calcium, certains éléments de transition. D'autres enfin ont une fonction "intermédiaire".

Peu d'études par EXAFS ont porté sur les formateurs. La couche des premiers voisins oxygène est très rigide et son étude apporte peu de surprises; par contre l'existence, fréquente, d'une contribution des seconds voisins est intéressante par l'indication qu'elle donne sur l'angle d'enchaînement des polyèdres de base, dans les cas où la composition complexe limite les possibilités des méthodes de diffusion. Une étude a été faite par LAPEYRE et al. sur le germanium dans différents verres montrant, par exemple, la maintenance des angles d'enchaînement Ge-O-Ge dans les verres boratés jusqu'à une concentration importante en bore et la dispersion du germanium dans des verres mixtes $\text{GeO}_2, \text{SiO}_2$ contenant jusqu'à 20% de germanium(50); ce dernier point a été confirmé dans une autre étude récente(51).

L'EXAFS apporte une information souvent inaccessible par d'autres méthodes sur les sites des éléments modificateurs. Plusieurs équipes travaillent sur ce sujet avec des finalités variées. Le but peut être de comprendre l'influence du modificateur sur les propriétés du verre en suivant l'arrangement local dont il s'entoure en fonction de sa concentration, de la préparation, de la composition globale du verre etc...C'est ce qui a été fait, par exemple, dans des silicates boratés contenant du cobalt, du nickel ou du manganèse(53). L'EXAFS peut être aussi un moyen de suivre les toutes premières étapes de la nucléation cristalline en suivant l'environnement des éléments, dits nucléants, comme Ti ou Zr qui jouent un rôle essentiel et mal compris dans le processus de nucléation; un chapitre est consacré à cette question. Le but peut être aussi minéralogique, étudier le rôle des éléments entrant dans la composition de verres silicatés pris comme image de silicates fondus. Une équipe de Stanford a étudié l'EXAFS au seuil K du sodium dans une série de verres du système $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ en s'appuyant sur des composés cristallins de composition voisine qui fournissent des modèles possibles de la géométrie des sites(54). Les données expérimentales ne sont pas d'excellente qualité, à cause des difficultés dans le domaine des X mous, mais ce type de mesures est important, étant donné le rôle des alcalins dans les verres et le bilan très maigre des possibilités des autres spectroscopies pour les étudier.

SOLIDES CRISTALLISES

Les "SYSTEMES CRISTALLISES SPECIAUX" comprennent, entre autres, les minéraux qui sont choisis de préférence dans les exemples qui suivent. Citons d'abord trois études non "minéralogiques" mais significatives des possibilités qui pourraient être exploitées en minéralogie.

La première concerne l'étude d'ELEMENTS INSERES ENTRE LES COUCHES CARBONEES DU GRAPHITE. Le profit qui peut être tiré de l'étude des seuils eux-mêmes a été décrit précédemment. L'EXAFS renseigne sur l'organisation relative des atomes ou groupes d'atomes insérés et des couches graphitiques (55). La complémentarité des diverses techniques spectroscopiques et structurales est spécialement évidente dans ces matériaux très complexes.

Un second exemple est celui des CONDUCTEURS SUPER-IONIQUES, dans lesquels la détermination des porteurs mobiles et de leurs sites est un problème difficile pour toutes les raisons accumulées, désordres structuraux, composition complexe etc... Des études importantes ont été faites sur divers composés comme l'iodure d'argent (56). Un travail récent sur les sites d'impuretés Y et Sr dans le fluorure de calcium, montrant une très grande relaxation du réseau autour de l'yttrium, est aussi très caractéristique (57).

Enfin l'étude faite par DARTYGE et al. sur l'ALLIAGE DE 1% DE CUIVRE DANS LE ZINC est particulièrement intéressante pour son utilisation des effets de polarisation. La structure est celle du zinc, très anisotrope; le site étudié est celui du cuivre. Le but est donc de déterminer l'influence de l'anisotropie de la matrice sur le site de l'élément minoritaire. En plaçant la direction de l'axe c du réseau hexagonal successivement parallèle et perpendiculaire au vecteur polarisation du faisceau X, les distances Cu-Zn sont mesurées séparément suivant l'axe c et dans le plan de base. Le résultat est une contraction dans les deux cas alors que la loi de Végard ferait prévoir des effets inverses dans les deux directions (58).

De façon générale l'EXAFS offre un moyen d'étudier les SITES D'IMPURETES dans les composés cristallins. Dans les kaolinites, l'EXAFS, au seuil K du fer, montre que son environnement est très mal organisé; la transformée de Fourier de k met directement cela en évidence par le fait que les voisins plus lointains que les oxygènes premiers voisins ne donnent pratiquement pas de contribution. Ce spectre est quasiment caractéristique d'un amorphe (59). L'étude de la structure du seuil a été reportée précédemment.

La détection par fluorescence a un rôle important à jouer dans les études de sites d'impuretés, en étendant les possibilités de mesure vers les faibles concentrations.

En dernier exemple citons le travail de MANCEAU sur le SITE DU NICKEL DANS DES PHYLLOSILICATES. La nature du problème posé est très différent des cas précédents. Le désordre n'est pas structural; ces minéraux sont localement bien cristallisés et, comme tels, étudiables par la diffractométrie de poudre, par

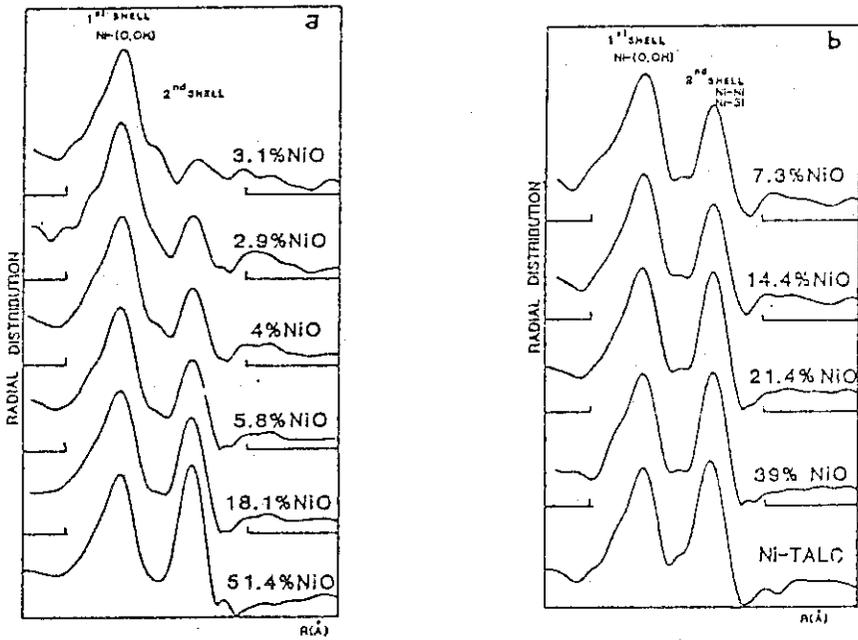


Fig. 34 Comparaison des fonctions de distribution radiale partielles :
 a - pour la série lizardite-népouite
 b - pour la série kéroilite-pimélite

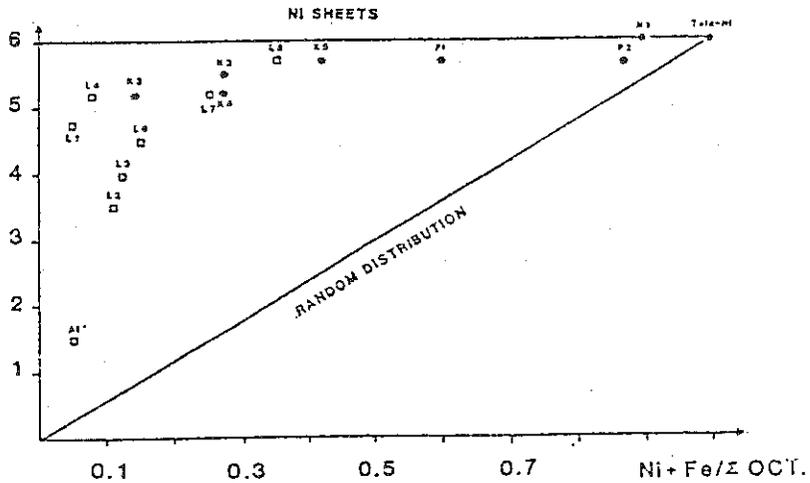


Fig. 35 Nombre de seconds voisins nickel en fonction de la concentration en nickel (L = lizardite, N = népouite, K = kéroilite, P = pimélite).

exemple. Par contre il existe, ou non, un désordre chimique des atomes de nickel et de magnésium. L'EXAFS peut aider à répondre à cette question parce que ces deux cations ont des masses atomiques assez différentes pour que l'EXAFS sache les distinguer comme rétrodiffuseurs. La seconde couche atomique autour du nickel, couche de cations, fournit une contribution intense à l'EXAFS; les conclusions découlent de l'amplitude de cette contribution qui donne la proportion d'atomes de nickel et de magnésium seconds voisins d'un atome de nickel. La figure 34 montre les résultats dans deux séries de composés (serpentes et talcs); la proportion Ni/Mg est déduite par comparaison avec des spectres calculés, avec une précision de l'ordre de 0,5 atome (Fig.35). Ces résultats mettent en évidence la stabilité de l'environnement du nickel par du nickel dans la série des talcs alors que cette proportion décroît avec la concentration en nickel dans les serpentes; ils donnent donc une indication très précieuse sur l'hétérogénéité de distribution du nickel. Comme dans le cas des petites particules de la catalyse, cela peut permettre une évaluation de la taille des zones où le nickel est concentré, si ces régions sont très petites (60).

BIBLIOGRAPHIE

- 1.- B.K. AGARWAL. X-Ray Spectroscopy (An introduction). Springer series in optical sciences. (1979).
- 2.- L.V. AZAROFF (Ed.). X-Ray Spectroscopy. Mc Graw Hill (1974).
- 3.- L.H. SCHWARTZ, J.B. COHEN. Diffraction from materials. Materials science series-Academic Press (1977).
- 4.- G. LOUPIAS, J. CHOMILIER, D. GUERARD. Lithium intercalated graphite : experimental Compton profile for stage one. J. Physique Lett. 45 (1984) L. 301-306.
- 5.- J.D. JACKSON. Classical electrodynamics (2nd edition) J. Wiley (1975).
- 6.- "Synchrotron Radiation Research". Ed. H. Winick and S. Doniach. Plenum Press (1980).
- 7.- Report of the ESRP : "European Synchrotron Radiation Facility". Ed. B. Buras and S. Tazzari. CERN (1984).
- 8.- F. POLACK, E. BIGLER - Microanalyse et microscopie X d'absorption à grand champ dans le domaine 1-3Å. Rapport d'activité LURE (1983) p. 295.
- 9.- J. ROHLER, K. KEULERZ, E. DARTYGE, A. FONTAINE, A. JUCHA, D. SAYERS. High-pressure energy dispersive X-Ray absorption of EuO up to 300 kbar. Dans 28, p.385-387.
- 9'- J. GOULON, R. CORTES, A. RETOURNARD, A. GEORGES, J.P. BATTIONI, R. FRET, B. MORAWECK. Soft X-Ray absorption measurements at the K-edges of sulfur and chlorine. Dans 28, p. 449-451.

10.- E. DARTYGE, A. FONTAINE, A. JUCHA, D. SAYERS. Fundamental aspects in X-ray absorption in dispersive mode. Dans 28, p. 472-475.

11.- J. GOULON, T. TOLA, J.C. BROCHON, M. LEMONNIER, J. DEXPERT-GHYS, R. GUILLARD. X-Ray Excited Optical Luminescence (XEOL) : potentiality and limitations for the detection of XANES/EXAFS excitation spectra. Dans 28, p. 490-495.

12.- L. BOSIO, R. CORTES, M. FROMENT. REFLEXAFS Studies of protective oxide formation on metal surfaces. Dans 28, p. 484-486.

13.- W.H. BEEMAN, H. FRIEDMAN. The X-Ray Absorption edges of the elements from Fe(26) to Ge(32). Physical Review 56, 392-405 (1939).

14.- K. TSUTSUMI, O; AITA, K. JCHIKAWA. X-Ray Ti K spectra and band structures of oxides of titanium. Phys. Rev. B 15, p.4638-4643 (1977).

15.- A.S. KOSTER, H. MENDEL. X-Ray K emission spectra and energy levels of compounds of 3d-transition metals. I.- Oxides J. Phys. Chem. Solids 31 p.2511-2522 (1970). II.- Non Oxides compounds J. Phys. Chem. Solids 31, p. 2523-2530 (1970).

16.- M. BELLI, A. SCAFATI, A. BIANCONI, S. MOBILIO, L. PALLADINO, A. REALE, B. BURATTINI. X-Ray absorption Near-Edge structures in simple and complex Mn compounds. Solid State Comm. 35, p. 355-361 (1980).

17.- G. CALAS, W.A. BASSETT, J. PETIAU, M. STEINBERG, D. TCHOUBAR, A. ZARKA Some mineralogical applications of synchrotron radiation. Phys. Chem. Minerals 11, p. 17-36 (1984).

18.- D. LECALONNEC, J. DÜRR, B. HANNOYER, M. LENGLET, G. CALAS, J. PETIAU. Characterization of the volume states of Iron in spinels by X-Ray absorption and emission spectroscopy. Dans 27, P.210-212.

M. LENGLET, J. LOPITAU, J. ARSENE. Environnement tétraédrique de l'ion Cu^{2+} et structure fine du seuil d'absorption K dans quelques chromites : application à l'étude d'oxydes à valence mixte. J. of Solid State Chem. 50, p. 294-303 (1983).

19.- J. WONG, F.W. LYTLE, P.P. MESSMER, D.M. MAYLOTTE. K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. Phys. rev. B30, p.5596-5610 (1984).

20.- A. BIANCONI. Xanes- A probe of local geometrical and electronic structure. (Article de revue, sous presse).

21.- G. CALAS, J. PETIAU. Coordination of iron in oxide glasses through high resolution K-edge spectra : information from the pre-edge. Solid State Comm. 48, p. 625-629 (1983).

22.- D. BONNIN, G. CALAS, H. SUQUET, H. PEZERAT. Sites occupancy of Fe^{3+} in Garfield nontronite : a spectroscopic study. A paraître dans J. of Phys. Chem. Minerals.

23.- T. HAMAJIMA, T. KAMBARA, J.J. GONDAIRA. Self Consistent electronic structures of magnetic semi-conductors by a discrete variational X -calculation III Chalcopyrite CuFeS_2 . Phys. Rev. B. 24 , 3349-3354 (1981).

24.- P.A. LEE, P.H. CITRIN, P. EISENBERGER, B.M. KINCAID. Extended X-ray Absorption fine Structure . Its strengths and limitations as a structural tool. Rev. Mod. Physics 53 , p. 769-806 (1981).

25.- "EXAFS spectroscopy. Techniques and applications". Ed. by B.K. Teo and D.C. Joy (Plenum Press, 1981).

26.- T.M. HAYES, J.B. BOYCE. EXAFS Spectroscopy. Solid State physics, vol. 37 , p. 173-351 (1982) (Springer).

27.- "EXAFS and Near-Edge Structure". Ed. A. Bianconi, L. Incoccia, S. Stipcich. Springer series in chemical physics 27 (1983).

28.- "EXAFS and Near Edge Structure III". Ed. K.O. Hodgson, B. Hedman and J.E. Penner-Hahn. Springer proceedings in Physics 2 (1984).

29.- T. DUMAS. Thèse d'Ingénieur-Docteur. Université P.M. Curie (1984).

30.- B.K. TEO, P.A. LEE. Ab initio calculations of amplitude and phase functions for EXAFS spectroscopy. J. amer. Chem. Soc. 101 , p. 2815-2820 (1979).

31.- P. EISENBERGER, G.S. BROWN. The study of disordered systems by EXAFS: limitations. Solid State Comm. 29 , p. 481-484 (1979).

32.- M. DE CRESCENZI, A. BALZAROTTI, F. COMIN, L. INCOCCIA. S. MOBILIO, N. MOTTA. EXAFS measurements on Fe-B metallic glasses: asymmetry of radial distribution function. Solid State Comm. 37 , p. 921-923 (1981).

33.- A. SADOC, D. RAOUX, P. LAGARDE, A. FONTAINE. EXAFS studies of the $\text{Ni}_{66}\text{Y}_{33}$ and $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ amorphous alloys: a modelling of the pair distribution function with two subshells. J. Non Cryst. Sol. 50 , p. 331-349 (1982).

34.- A.M. HERON. Etude de l'Uranium dans des verres borosilicatés. Détermination de la structure locale par EXAFS. Rapport de stage DEA.

35.- P.J. DURHAM, J.B. PENDRY, C.H. HODGES. XANES : determination of bond angles and multi-atom correlations in order and disordered systems. Solid State Comm. 38 , p. 159 (1981).

36.- G.N. GREAVES, P.J. DURHAM, G. DIAKUN, P. QUINN. Near-edge X-ray absorption spectra for metallic Cu and Mn. Nature 294 , p. 139-142 (1981).

37.- A. BIANCONI, M. DELL'ARICCIA, P. DURHAM, J.B. PENDRY. Multiple scattering resonances and structural effects in the X-Ray absorption edges of FeIII and FeIII hexacyanide complexes. Phys. Rev. B 26 , 6502.

- 38.- F.W. LYTLE, G.H.VIA, J.H.SINFELT. X-ray absorption spectroscopy: catalyst applications. Dans 6, p.401-424.
- 39.- P. LAGARDE, H. DEXPERT. EXAFS in catalysis (accepté dans Adv. in Physics).
- 40.- T.M. HAYES. EXAFS studies of disordered solids. J. Non Cryst. Sol. 31, p. 57-79 (1978).
- 41.- D. RAOUX, J. PETIAU, P. BONDOT, G. CALAS, A. FONTAINE, P. LAGARDE, P. LEVITZ, G. LOUPIAS, A. SADOC. L'EXAFS appliquée aux déterminations structurales de milieux désordonnés. Revue Phys. Appl. 15, p. 1079-1094 (1980).
- 42.- J. WONG. EXAFS studies of metallic glasses. Dans "Metallic Glasses" ed. Guntberodt (Springer-Verlag, 1980).
- 43.- C. JANOT. Possibilités et limites de diverses méthodes structurales. Dans "Amorphes métalliques" Ed. de Physique (1984).
- 44.- A. FONTAINE, P. LAGARDE, D. RAOUX, A. SADOC, P. MIGLIARDO. EXAFS studies of strong electrolytic solutions. J. Chem. Phys. 72, p. 3061-69 (1980).
- 45.- E.C. CROZIER, A.J. SEARY. Can. J. Phys. 58, p. 1588 (1980).
- 46.- J. WONG, F.W. LYTLE. J. Non Cryst. Solids 37, p. 273 (1980).
- 47.- T.M. HAYES, J.W. ALLEN, J. TAUC, B.C. GIESSEN, J.J. HAUSER. Phys. Rev. Lett. 40 1282 (1978).
- 48.- D. RAOUX and A.M. FLANK. Local order of metallic glasses by EXAFS and X-Ray scattering : CuY alloys. Dans 28.
- 49.- A. SADOC, D. RAOUX, A. FONTAINE, P. LAGARDE. J. Non Cryst. Sol. 50, p. 331 (1982).
- 50.- C. LAPEYRE, J. PETIAU, G. CALAS. Germanium environment in vitreous GeO_2 and binary planes containing Ge : an EXAFS approach. "The structure of Non Crystalline Materials", Ed. P.H. Gaskell, J.M. Parker. Taylor - Francis (1982). p.42-52
- 51.- R.B. GREGOR, F.W. LYTLE, J. KORTRIGHT, A. FISCHER-COLBRIE, P.C. SCHULTZ. Comparative examination by EXAFS and WAXS of GeO_2 - SiO_2 glasses Dans 28. p.302-304.
- 52.- G. CALAS, J. PETIAU. Short-range order around FeII and MnII in oxide glasses determined by EXAFS in relation with other spectroscopic and magnetic properties. "The structure of Non-crystalline Materials" p. 18-28.
Ed. P.H. GASKELL, J.M. PARKER. Taylor-Francis (1982) p.18-28.
- 53.- J. PETIAU, G. CALAS. Local structures about some transition elements in oxide glasses using X-Ray absorption spectroscopy. Vth Int. Conf. on "Physics of Non Crystalline Solids" J. de physique C9 - p. 47 (1982).
- 54.- D.A. Mc KEOWN, G.A. WAYCHUNAS, G.E. BROWN. Local coordination environment of Na in a series of silica rich glasses

and selected minerals within the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. (sous presse).

55.- J. BOUAT, D. BONNIN, A. FACHINI. Etude des seuils d'absorption X et de l'EXAFS dans des composés d'insertion Graphite-Rubidium. Synthetic metals 7, 233-242 (1983).

56.- J.B. BOYCE, T.M. HAYES, W. STUTIUS, J.C. MIKKELSEN. Phys. Rev. B 23, 2876 (1981).

57.- S.P. VERNON, M.B. STEARNS. EXAFS study of Y^{3+} and Sr^{2+} in CaF_2 . Phys. Rev. B 29, 6968-6971 (1984).

58.- E. DARTYGE, A. FONTAINE, J. MIMAULT. EXAFS in metallurgy. Dans 27 p. 80-86.

59.- D. BONNIN, S. MULLER, G. CALAS. Le fer dans les Kaolins. Etude par spectrométries RPE, Mossbauer et EXAFS. Bull. Mineral. 105, p. 467-475 (1982).

60.- A. MANCEAU, G. CALAS. Heterogeneous distribution of nickel in hydrous silicates from New-Caledonia ore deposits. Am. Min. 3 (1985).

A. MANCEAU, G. CALAS, J. PETIAU. Cation ordering in Mg-Ni phyllosilicates of geological interest. Dans 28 p. 358-361.

CHAPITRE IV

**SPECTROSCOPIES OPTIQUES DANS LES MINÉRAUX :
ABSORPTION, RÉFLECTIVITÉ, LUMINESCENCE**

Georges CALAS



SPECTROSCOPIES OPTIQUES DANS LES MINERAUX:

ABSORPTION, REFLECTIVITE, LUMINESCENCE

Georges Calas

La couleur est une des propriétés les plus utilisées pour reconnaître les minéraux. L'oeil est en effet un excellent récepteur des processus d'absorption, ce qui donne aux spectroscopies optiques une place à part parmi l'ensemble des spectroscopies. Utilisés comme pigments depuis la plus haute antiquité (outremer, vermillon, terre de Sienne..), les minéraux offrent des exemples très variés de toutes les causes de coloration qui affectent les matériaux. Il est important de pouvoir relier ces observations entre elles - réflectivité, absorption, luminescence - en les replaçant dans le contexte cristallographique qui en est à l'origine.

Les spectroscopies optiques étudient les transitions radiatives entre les états électroniques des ions dans les solides. Elles concernent les électrons périphériques et se distinguent ainsi des spectroscopies X; la nature électronique des transitions les sépare des spectroscopies vibrationnelles.

1) INTRODUCTION

1.1. Rappels sur l'électron dans le cristal: structures de bandes dans les minéraux.

Les électrons dans les cristaux sont localisés dans des bandes d'énergie séparées par des domaines d'énergie où on ne peut trouver d'états électroniques, les bandes interdites. Ces dernières sont liées à la structure périodique du cristal, et à la loi de Bragg qui en découle. Les électrons ne sont pas libres de se déplacer dans le cristal quelque soit leur énergie, car ils sont diffractés par le réseau, en incidence normale, lorsque leur longueur d'onde est égale à $2d/n$, d étant la distance interréticulaire correspondant à leur direction de propagation.

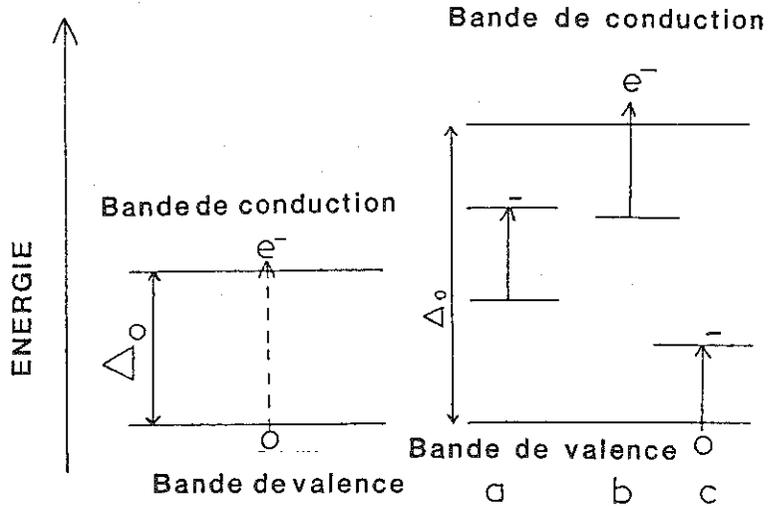


Figure 1. Structure de bandes à une dimension. E_0 représente la largeur de bande interdite. Dans le cas des semiconducteurs (figure de gauche), les radiations visibles ont toutes une énergie supérieure à E_0 . Dans le cas des minéraux diélectriques, la largeur de la bande interdite est supérieure à l'énergie des radiations visibles. Seules sont possibles des transitions faisant intervenir des impuretés: a représente des transitions localisées sur une impureté (bandes d'absorption bien définies), b et c montrent des transitions impliquant des transferts d'électrons entre le réseau et l'impureté.

On peut exprimer cette relation en fonction du vecteur d'onde ($k=2\pi/\lambda$), ce qui donne: $k=n\pi/d$ comme condition limite. On peut ainsi définir dans l'espace des k (c'est à dire dans le réseau réciproque) des zones concentriques, en fait des polyèdres -appelés également zones de Brillouin- dans lesquels l'énergie des électrons peut varier de façon continue, et dont les limites forment des zones qui ne sont autres que les bandes interdites qui séparent entre elles les bandes d'énergie des électrons.

On peut ainsi séparer de façon simple les minéraux selon leur structure électronique dans un modèle de structure de bandes à une direction (Fig. 1). L'énergie qui sépare le sommet de la bande de valence de la base de la bande de conduction, encore appelée gap, est élevée, on se trouve dans un cas où les électrons ne peuvent se déplacer: il s'agit de minéraux isolants, qui seront transparents dans tout le spectre visible, car seul le rayonnement UV est assez énergétique pour provoquer des transitions interbandes. Cependant, la présence d'impuretés va permettre de diminuer le gap, amenant des transitions localisées, dans des énergies voisines du spectre visible, et donc une coloration du minéral: on peut ainsi rendre compte du fait qu'un minéral normalement incolore peut être coloré par les impuretés qu'il contient. Au contraire, lorsque cette énergie est faible (de l'ordre de 1 eV), on a des minéraux semiconducteurs, qui seront généralement opaques car les radiations correspondant au spectre visible provoquent des transitions interbandes: ces minéraux sont donc fortement absorbants. Les électrons excités dans la bande de conduction sont libres de se déplacer dans le potentiel périodique du cristal: ils sont délocalisés et donnent une réflexion métallique caractéristique. Le nombre effectif de porteurs libres peut être calculé à partir des spectres de réflectivité (voir Chapitre 11).

1.2. Les grandeurs optiques

Lors de l'action d'un rayonnement électromagnétique sur un minéral, deux propriétés fondamentales de ce rayonnement sont affectées: d'une part sa vitesse est ralentie à cause de l'interaction photons-électrons, d'où la notion d'indice de réfraction n ($n=c/v$ où c et v sont les vitesses dans le vide et dans le minéral respectivement); d'autre part, l'intensité lumineuse subit une absorption sélective. La lumière qui a servi à exciter les électrons est réémise sous diverses formes: sans modification d'énergie (réflexion spéculaire), avec variation - il s'agit généralement d'une diminution- de l'énergie (fluorescence et cathodoluminescence) ou transfert d'énergie au réseau (transferts non-radiatifs). Ces grandeurs servent à définir les principales fonctions optiques dont la variation spectrale sera le but des mesures spectroscopiques.

1.2.1 L'absorption: la loi de Beer-Lambert.

Elle décrit la dépendance de l'absorption lumineuse en fonction

de l'épaisseur de l'échantillon t , du coefficient d'absorption molaire a et de la concentration c :

$$I = I_0 \exp.(-a.c.t.)$$

où I représente l'intensité transmise et I_0 l'intensité incidente. On désigne la quantité $A = a.c$ sous le nom de coefficient d'absorption linéaire. En utilisant une base 10 à la place des logarithmes naturels, on remplace le coefficient d'absorption a par le coefficient d'extinction k .

On mesure soit l'absorbance de l'échantillon, $Abs = \ln(I/I_0)$, soit la transmittance $T = I/I_0$. En logarithmes de base 10, l'absorbance est appelée Densité Optique (D.O.).

1.2.2 La réflectance spéculaire: la loi de Fresnel.

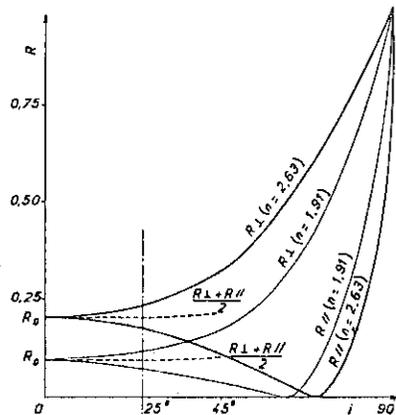


Figure 2. Variation du pouvoir réflecteur R en fonction de l'angle d'incidence i (lois de Fresnel); les composantes parallèles et perpendiculaires de R sont représentées pour deux valeurs de l'indice n (d'après Caye, 1970).

- Les minéraux transparents. La loi de Fresnel relative à des surfaces de substances transparentes en contact avec le vide (et l'air de façon générale) s'écrit, dans le cas d'une incidence normale:

$$R = (n-1)^2 / (n+1)^2$$

où R est le coefficient de réflexion spéculaire. Dans le cas d'un interface entre le minéral et un milieu autre que le vide (ou l'air), on remplace 1 par la valeur réelle de l'indice de réfraction du milieu.

Pour une incidence quelconque, on est amené à corriger R en fonction de l'angle d'incidence i . Cette variation est représentée sur la Figure 2. A cause de l'asymétrie du système par rapport à l'interface, on doit prendre en compte les réflectances correspondant aux rayons polarisés parallèles (R')

et perpendiculaires (R''):

$$R' = (\sin(r-1)/\sin(r+i))^2$$

$$R'' = (\tan(r-i)/\tan(r+i))^2$$

où r est l'angle de réfraction. L'intensité réfléchie est alors donnée par:

$$I_R = I_0 (R' + R'')/2$$

Ces corrections sont importantes lors de mesures microscopiques.

- Les minéraux opaques. La loi de Fresnel peut être généralisée par l'utilisation d'un indice complexe $\underline{n} = n - iX$ où X représente l'indice d'extinction relié au coefficient d'absorption linéaire A par $X = A\lambda/4$, la longueur d'onde λ et A devant être exprimés dans le même système.

La réflectance est définie par

$$R = \frac{(n-1)^2 + X^2}{(n+1)^2 + X^2}$$

Dans les substances transparentes, la très faible absorbance linéaire (de l'ordre du cm^{-1} , d'où des valeurs de X de l'ordre de 10^{-5}cm^{-1}) permet l'approximation de la loi de Fresnel.

1.2.3 Relation entre n et k : les relations de Kramers-Kronig.

Les deux paramètres n et X peuvent être exprimés en fonction des parties réelles ϵ' et imaginaires ϵ'' de la constante diélectrique ϵ : $\epsilon' = n^2 - X^2$ $\epsilon'' = 2nX$

Les relations de Kramers-Kronig relient ces deux grandeurs entre elles:

$$\epsilon'(\omega_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega \epsilon''(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega$$

\mathcal{P} : partie principale (Cauchy)
 ω : fréquence

On montrera plus loin l'utilisation de cette dépendance entre ϵ' et ϵ'' pour déterminer n et X à partir d'une seule mesure de réflectance, lorsque le domaine de mesures est suffisamment large et à condition de pouvoir calibrer n et X en un point du spectre (par exemple, si l'on connaît n dans une zone où le minéral est transparent). La référence à la constante diélectrique permet d'expliquer la variation relative de n et X par un modèle d'oscillateur simple (Fig. 3), la réflectance, l'absorption et ϵ' ayant une dépendance lorentzienne en fonction de l'énergie, alors que ϵ'' et l'indice de réfraction varient comme la dérivée de la précédente. Ceci explique la dispersion "normale" des indices, c'est à dire leur décroissance, habituellement observée dans les minéraux transparents lorsque on va du violet vers le rouge, en relation avec les absorptions très intenses se produisant dans

l'ultraviolet et l'infrarouge.

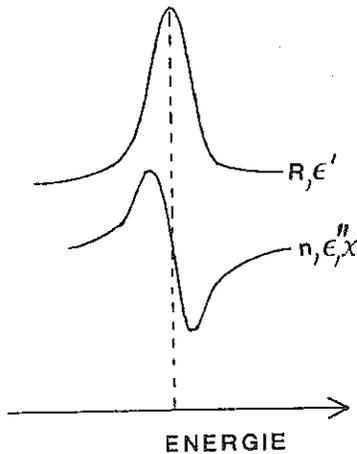


Figure 3. Représentation schématique de la dépendance énergétique des fonctions optiques R , n et X et diélectriques ϵ' et ϵ'' .

1.2.4 La réflectance diffuse.

Il est possible de mesurer les spectres d'absorption de poudres, mais l'analyse en est plus délicate que dans le cas d'une mesure de transmission à cause de l'intervention de la taille des grains, paramètre facile à comprendre puisque une poudre semble de plus en plus blanche lorsque on la broie plus finement. La réflectance diffuse R_{∞} est définie comme une transmission, par la proportion de lumière sortant de l'échantillon et elle est reliée à l'absorption par la relation de Kubelka et Munk qui définit une fonction de rémission $F(R_{\infty})$ telle que:

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} = k/s$$

où k est le coefficient d'absorption linéaire défini dans la loi de Beer et s est un coefficient de diffusion de la lumière lié à la taille des particules.

1.2.5 La notion de coordonnées chromatiques.

Il peut dans certains cas être nécessaire de quantifier la couleur des minéraux. Ceci n'aidera pas à comprendre les causes de la coloration (déterminées par l'emplacement et l'intensité des bandes d'absorption) mais à comparer entre eux des échantillons, selon la couleur transmise. On écrit selon la convention de la C.I.E. (Commission Internationale de l'éclairage) que chaque couleur est obtenue par une combinaison de trois teintes fondamentales ("stimulus"), le vert, le bleu et le rouge, V , B et R . Si l'on désigne par v , b et r la proportion de vert, bleu et rouge respectivement, on obtient l'équation tristimulus:

$$I(c) = rR/(v+b+r) + vV/(v+b+r) + bB/(v+b+r) = xR + yV + zB$$

les trois paramètres x , y et z représentent les coordonnées chromatiques dont la somme est égale à l'unité. Ceci permet de représenter chaque couleur dans un diagramme de chromaticité x, y (Fig. 4). On définit ainsi une courbe correspondant au spectre visible, en joignant les deux extrêmes situés à 380 et 770 nm, cette limitation étant imposée par l'oeil en tant que récepteur. Toute couleur sera définie par un point à l'intérieur de cette courbe. Le calcul est conduit à partir d'une courbe d'absorption, transformée en fonction transmission $T(\lambda)$, et en tenant compte de la distribution spectrale de la source $P(\lambda)$.

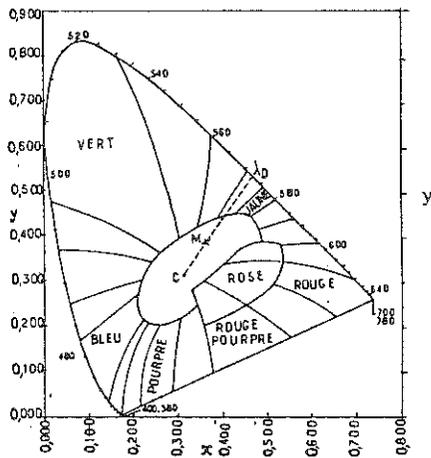


Figure 4. Diagramme de chromaticité en fonction des coordonnées chromatiques x et y : C représente l'illuminant (lumière du jour) et M le minéral (d'après Cervelle et al., 1977).

On obtient ainsi les valeurs de tristimulus:

$$\begin{aligned} X &= P(\lambda)T(\lambda)x \\ Y &= P(\lambda)T(\lambda)y \\ Z &= P(\lambda)T(\lambda)z \end{aligned}$$

où x , y et z sont les coefficients de distribution, paramétrés en fonction de la longueur d'onde. On en déduit les coordonnées de couleur:

$$\begin{aligned} x &= X/(X+Y+Z) \\ y &= Y/(X+Y+Z) \\ z &= Z/(X+Y+Z) \end{aligned}$$

De façon pratique, on se place dans des cas où l'illuminant est bien déterminé (lampe au tungstène, soleil, ciel bleu), ce qui permet de bien connaître $P(\lambda)$. Connaissant ainsi les coordonnées chromatiques de l'illuminant S et du minéral C, on peut définir

les paramètres plus couramment utilisés que sont la longueur d'onde dominante λ_D (point D, intersection de la direction SC avec la courbe des couleurs) relative à un illuminant donné et la pureté d'excitation P (rapport SC/SD).

2) LES TECHNIQUES DE MESURE

Il convient de séparer deux groupes d'appareils: d'une part les spectromètres utilisés en Physique qui ont l'inconvénient de travailler sur des surfaces de l'ordre du cm^2 et d'autre part les microscopes qui ont été adaptés pour les différents types de mesures spectrales sur des minéraux.

2.1. Les unités employées.

Les longueurs d'onde sont reportées en nm, quoique d'autres unités soient parfois employées: angstrom ($10\text{\AA} = 1\text{nm}$) et micron pour les grandes longueurs d'onde ($1\mu = 1000\text{nm}$). Les nombres d'onde ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) sont exprimés en cm^{-1} et les énergies en eV ou en kcal/Mole. Ces différentes unités sont telles que 1000 nm (1μ) correspondent à 10000 cm^{-1} ou 1.24eV . L'échelle de conversion entre ces différentes unités est représentée ci-après:

300	400	500	600	700	1000	2000
Longueur d'onde (en nm)						
33333	25000	20000	16667	14286	10000	5000
Nombre d'onde (en cm^{-1})						
95.4	71.4	57.2	47.7	40.9	28.6	14.3
Energie (en kcal)						
4.14	3.1	2.48	2.07	1.77	1.24	0.62
Energie (en eV)						

2.2. Les mesures macroscopiques.

2.2.1. Spectres d'absorption.

Les dispositifs les plus utilisés sont les spectrophotomètres à double faisceau, permettant la comparaison directe entre un faisceau référence et un faisceau qui traverse l'échantillon (Fig. 5). Ceci permet d'éliminer la dépendance en énergie des réponses spectrales des différents composants (détecteur, optique, source). La division du faisceau est faite de façon mécanique, en utilisant un miroir à moitié évidé qui va alternativement renvoyer le faisceau dans l'une ou l'autre direction. Un asservissement électronique permet de reconnaître le type de faisceau, puisque les deux sont ensuite dirigés pour converger sur la même surface du détecteur.

La source est une lampe type Tungstène-Halogène, donnant un spectre d'émission continu pratiquement dépourvu de raies: la gamme de longueurs d'onde ainsi couverte est très large, allant du proche UV (250-300 nm) au proche infra-rouge (2000 à 3000 nm

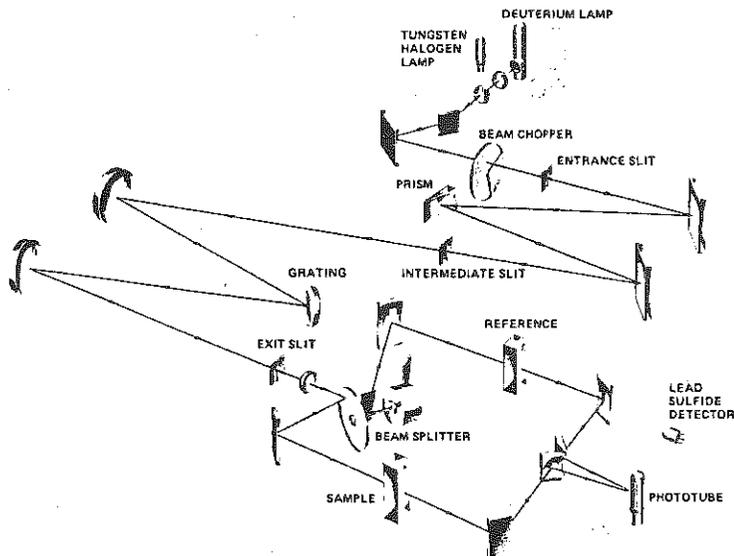


Figure 5. Schéma d'un spectrophotomètre Cary 17D à double faisceau.

selon les appareils et surtout le type d'optique utilisée). L'utilisation d'une lampe au Deutérium permet de descendre jusqu'à 185 nm, limite de transparence de l'air. La lumière est dispersée soit par un prisme soit par un réseau, l'utilisation de fentes conventionnelles permettant d'obtenir mieux que 1 Å de résolution. Le détecteur est soit un photomultiplicateur dans l'UV-Visible, soit une cellule PbS dans le proche infra-rouge. Les spectres optiques sont généralement enregistrés en absorbance, donnant directement une grandeur proportionnelle au coefficient d'absorption.

2.2.2. Mesures de réflectance diffuse.

On adapte sur un spectrophotomètre une sphère recouverte d'un corps blanc, appelée sphère intégratrice. Deux fenêtres permettent d'étudier l'échantillon et une référence, illuminés alternativement comme dans le montage vu plus haut. On peut ainsi mesurer l'intensité réfléchi par l'échantillon (I) de façon relative par rapport à la référence choisie (I_0). Il est commode de prendre un des blancs standards, comme MgO ou $BaSO_4$, qui sont particulièrement bien connus. On peut travailler en "absorbance apparente", définie comme $\ln(I/I_0)$, mais il est préférable d'utiliser la fonction de rémission définie en 2.4 qui permet d'avoir une mesure proportionnelle au coefficient

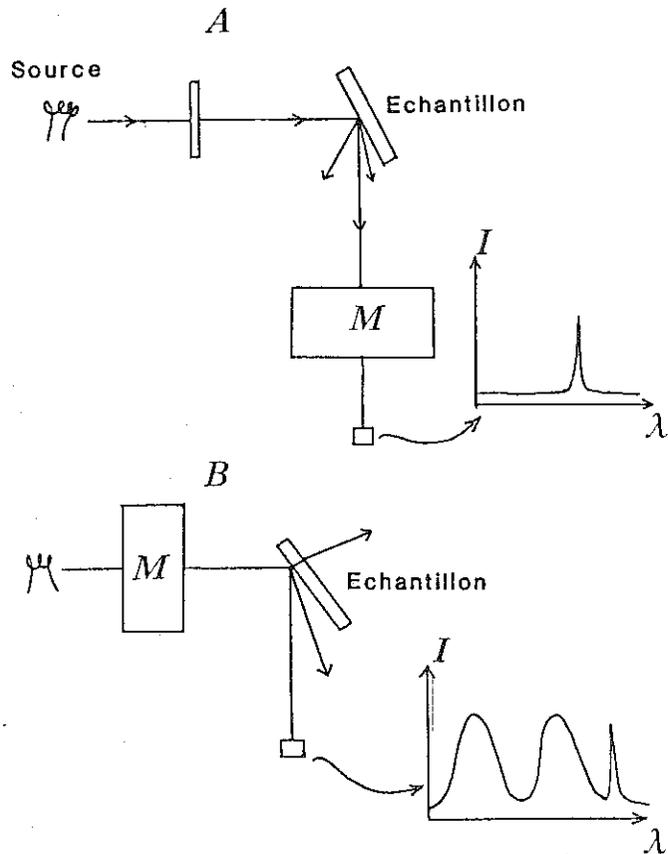


Figure 7. Méthodes d'étude de la luminescence. a: spectroscopie d'émission; b: spectroscopie d'excitation. M représente le monochromateur, servant à analyser la lumière émise par le minéral dans le montage a et à varier la longueur d'onde d'excitation dans le montage b.

d'absorption. Il faut noter cependant que les intensités détectées sont faibles par rapport aux mesures de transmission, d'où une moins bonne précision surtout dans l'infrarouge; de plus le coefficient s est dépendant de la longueur d'onde pour les faibles granulométries (inférieures au micron). Il convient donc de vérifier les mesures à l'aide de composés dont on connaît aussi le spectre d'absorption.

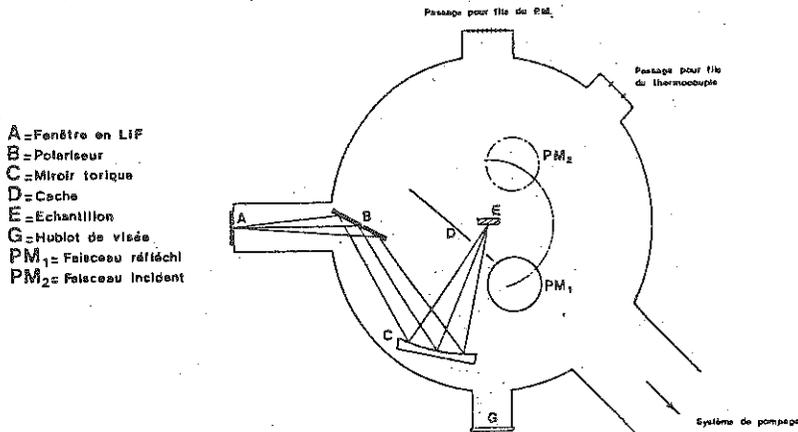


Figure 6. Schéma d'un réflectomètre (d'après Petroff, 1970).

2.2.3. Mesures de réflectance spéculaire.

Un dispositif couramment employé est reporté sur la Figure 6. La source est stabilisée de façon à permettre un enregistrement successif des faisceaux incidents puis réfléchis. La réflectance spéculaire est définie par $K=I/I_0$, si l'on prend soin d'assurer le même trajet optique aux deux faisceaux. L'échantillon est si possible clivé ou attaqué chimiquement de façon à enlever la couche superficielle déformée par le polissage mécanique. L'ensemble échantillon-détecteur est mis dans une cloche à vide pour pouvoir étudier les spectres dans l'UV au-delà de la transparence de l'air: on doit disposer en effet de mesures dans une vaste gamme de longueurs d'onde, les processus étant moins localisés que dans le cas de l'absorption optique.

2.2.4. Mesures de luminescence.

Deux types d'études complémentaires sont faites: spectres d'émission ou spectres d'excitation. Les premiers sont les plus connus (Fig. 7a): une source UV intense (lampe à vapeur de mercure par exemple) illumine le minéral étudié, dont on étudie la composition spectrale de l'émission. Les seconds sont basés sur l'émission d'un minéral sous une excitation dont on fait varier l'énergie: le dispositif expérimental (Fig. 7b) et les spectres obtenus sont donc voisins de ce que l'on obtient en spectrométrie d'absorption (il s'agit en fait d'une simple différence dans le mode de détection, permettant des mesures à de

faibles concentrations). Au contraire, les spectres d'émission sont fortement différents, en relation avec le nombre limité de niveaux émissifs, parfois un seul comme dans les éléments de transition (Cr, Mn..). Les mesures sont difficilement quantifiables sur tout le spectre, à cause de la courbe de réponse du photomultiplicateur et de l'absence de spectre référence. Le premier point est cependant peu gênant pour les spectres d'émission, qui concernent généralement un domaine limité en énergie.

2.2.5. La cathodoluminescence.

Il s'agit d'une excitation indirecte des centres luminescents sous l'effet d'un faisceau électronique. Elle est bien connue grâce à ses utilisations industrielles (écrans luminescents, télévision). De nombreuses observations qualitatives ont été également faites à la microsonde électronique ou avec des microscopes optiques équipés d'un canon à électrons. L'intensité observée dépend de la tension d'accélération des électrons et de l'intensité du courant électronique. Les centres sont excités à la suite de processus complexes impliquant la formation de rayons X et d'électrons secondaires. Le cristal reçoit ainsi un spectre d'excitation très large, qui est beaucoup plus efficace que l'irradiation UV.

2.2.6. Les nouveaux développements.

. La spectroscopie photoacoustique est basée sur la détection d'ultrasons qui accompagnent l'émission de chaleur lors d'une absorption lumineuse. Elle permet d'étudier des poudres mais n'a pas été utilisée jusqu'à présent en Minéralogie. Elle pourrait cependant avoir une grande utilité pour étudier les transitions non-radiatives qui caractérisent certains éléments de transition comme le fer.

. La technique de "Fluorescence Laser Narrowing" (FLN) consiste à étudier l'élargissement inhomogène des raies de luminescence causé par des distributions de sites (verres ou minéraux multisites, notamment). L'utilisation d'un laser à colorant de longueur d'onde accordable permet d'explorer sélectivement un niveau électronique en n'excitant qu'un type de site, la résolution temporelle du signal obtenu évitant le transfert de l'énergie d'excitation aux sites voisins (voir le Chapitre 14).

. La spectroscopie d'absorption optique dispersive permet d'enregistrer des spectres d'absorption sur des durées courtes (de l'ordre de la seconde) rendant ainsi possible des études cinétiques. Une barette de microdiodes analyse la lumière dispersée par un monochromateur sans fentes, permettant l'enregistrement simultané des absorptions aux différentes longueurs d'onde.

2.3. Les mesures à microéchelle.

Elles permettent l'étude des minéraux courants, mais

offrent l'inconvénient d'être limitées en longueurs d'onde par l'optique du microscope, notamment par les variations d'indices qui affectent la mise au point. Des montages variés ont été utilisés pour les différents types de spectroscopie vus plus haut et ont bénéficié ces dernières années de la généralisation du pilotage des expériences par des micro-ordinateurs. Les études à haute pression en enclume diamant en sont des applications spécifiques récentes.

2.3.1. Spectroscopie d'absorption.

Différentes solutions ont été retenues:

- insertion d'un microscope dans chacun des deux compartiments d'un spectrophotomètre conventionnel (Burns, 1970). La mesure consiste à comparer un faisceau qui traverse le microscope avec la lame mince étudiée (I) avec un autre qui traverse le microscope seul (I₀). Ceci demande des compartiments allongés spéciaux et a été peu généralisé.
- adaptation d'un détecteur sur un microscope muni d'une source monochromatisée. Dans ce cas la comparaison avec un faisceau référence se fait par adaptation d'une surplatine à translation à positionnement automatique qui permet de faire passer le faisceau alternativement par la préparation et par une position référence (Langer et Abu-Eid, 1977). Un pilotage par micro-ordinateur est indispensable, de même qu'une modulation de la source et une détection synchrone qui permet la détection de signaux de faible intensité (résultat d'une bonne monochromatisation et de l'absorption par l'optique du microscope).

2.3.2. Spectroscopie de réflectance diffuse.

L'adaptation microscopique a été décrite par Cervelle et al. (1977). La mesure consiste à éclairer latéralement une poudre et à recueillir la lumière diffusée à 45°. La référence (sulfate de Ba) est enregistrée séparément. Le pilotage du monochromateur se fait par un micro-ordinateur qui calcule également le spectre, par comparaison avec la référence.

2.3.3. Spectroscopie de réflectance spéculaire.

Cette technique a été très répandue à des fins d'identification de minéraux de minerais. Contrairement aux autres spectroscopies, la valeur absolue de la fonction mesurée est très importante, car elle permet de distinguer entre elles les différentes teintes de gris, ce qui a amené des modifications des microscopes conventionnels. L'appareil ainsi construit, le microréfectomètre, se caractérise notamment par un diaphragme de mesure qui limite les réflexions parasites. L'enregistrement est similaire au cas précédent, la référence choisie étant une substance transparente (ce qui permet de calculer son pouvoir réflecteur) d'indice élevé (SiC). Pour dériver les constantes optiques (indices d'extinction et de réfraction), on ne peut pas utiliser les relations de Kramers-Kronig à cause du domaine trop limité en énergie (classiquement dans le domaine visible, soit

entre 1.5 et 3 eV). On effectue donc deux mesures, l'une dans l'air et l'autre dans l'huile, ce qui permet de calculer les deux fonctions inconnues.

3) PROPRIETES OPTIQUES DES MINERAUX SEMICONDUCTEURS

Les minéraux semiconducteurs constituent l'essentiel des minéraux des minerais et sont pour la plupart opaques. Les relations entre propriétés optiques et liaisons chimiques dans les sulfures sont traitées dans le Chapitre 10, aussi nous limiterons-nous à présenter les différents types de spectres optiques de ces minéraux.

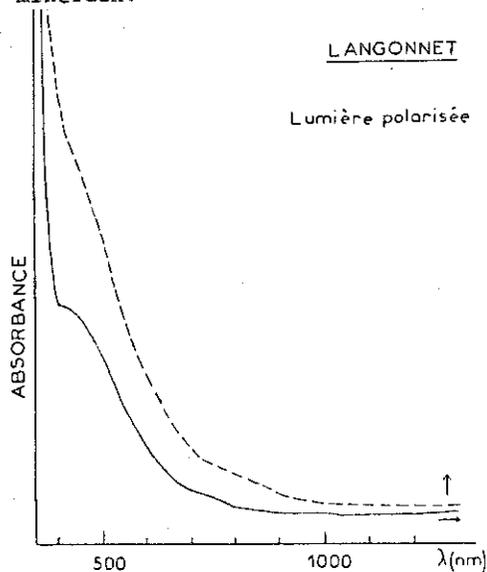


Figure 8. Spectres d'absorption optique d'une cassitérite en lumière polarisée parallèle (↑) et perpendiculaire (→) à l'axe optique (d'après Calas et Cottrant, 1982).

3.1. Les semiconducteurs transparents.

Ils représentent des oxydes, comme TiO_2 ou SnO_2 ou des sulfures, comme ZnS , minéraux peu absorbants et naturellement colorés par des impuretés, principalement le fer. Le gap est donc plus grand que les énergies des radiations visibles: l'absorption de ces composés augmente cependant très vite dans le proche ultraviolet, ce qui montre que le gap est de l'ordre de 3-4 eV (Fig. 8). La variation de ce dernier en fonction de la polarisation est responsable du pléochroïsme visible sur les composés anisotropes comme la cassitérite ou le rutile. Les spectres d'absorption peuvent montrer des transitions caractéristiques de certains éléments, qui sont alors interprétées selon un formalisme de transitions localisées (voir Paragraphe 4); dans ce domaine d'énergie, le spectre de réflectivité montre une décroissance régulière de R avec la longueur d'onde. Le spectre visible ne représente cependant qu'un domaine très limité en énergie: dans l'ultraviolet au contraire, les pouvoirs réflecteurs montrent des variations importantes (Fig. 9) qui correspondent à des transitions interbandes à différents endroits de la zone de Brillouin.

3.2. Les semiconducteurs intrinsèquement colorés.

Il s'agit de minéraux généralement rouges ou jaunes-orangés, la couleur étant directement reliée à la valeur du gap: vers 2 eV dans le cinabre (HgS) ou la cuprite (Cu_2O), 2.5 eV dans l'orpiment (As_2S_3) et 2.4 eV dans la greenockite (CdS). Le domaine de très forte absorption est toujours situé vers les fortes énergies, donc dans l'ultraviolet, ne pouvant donner de minéraux d'autres couleurs.

Dans le proche ultraviolet, on peut observer des absorptions liées à la formation de défauts non chargés, les excitons, formés par une paire électron-trou et qui sont créés à des énergies légèrement inférieures au gap. Ces phénomènes optiques ont été bien observés dans la cuprite où ils constituent une série de bandes d'absorption de plus en plus rapprochées lorsqu'on se rapproche de l'énergie du gap.

3.3. Les semiconducteurs opaques.

On observe un spectre de réflectivité complexe, comme vu plus haut, dans le cas de la blende: les transitions interbandes, qui se produisent dans l'ultraviolet dans cette dernière, affectent le spectre visible dans le cas des minéraux opaques. Le domaine limité en énergie du spectre visible ne permet cependant de ne voir qu'une faible partie de ce spectre, ce qui fait que les variations de pouvoir réflecteur qui y sont observées sont monotones et que la couleur réfléchie est généralement blanche ou grise. La présence d'un maximum de réflectivité dans le spectre visible va donner au contraire des teintes jaunes, comme dans le

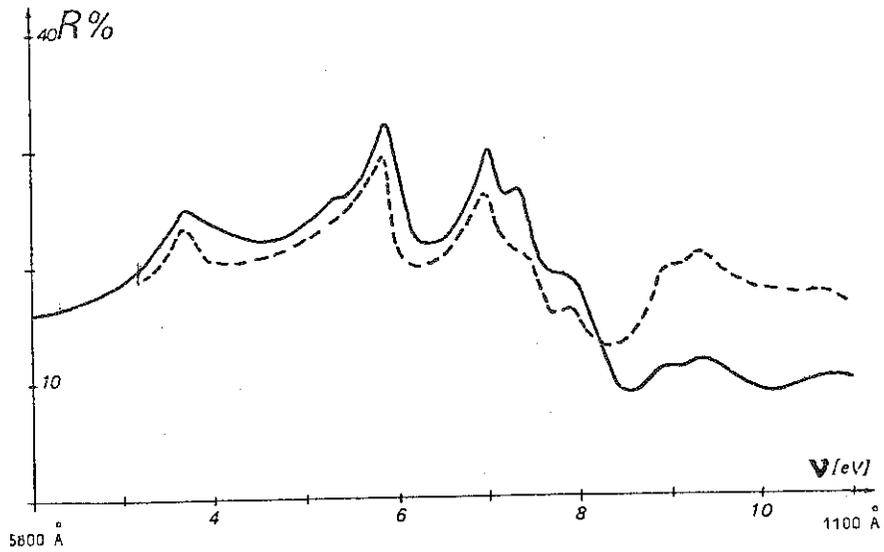


Figure 9. Spectre de réflectivité dans l'ultraviolet de la blende de Santander Espagne (—), comparé à un échantillon synthétique (----) (d'après Calas, 1971).

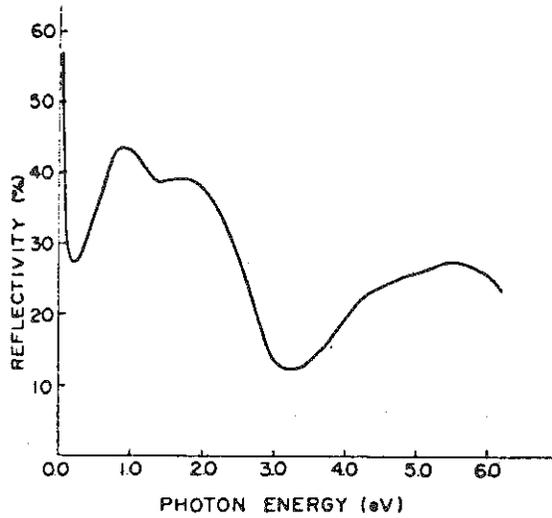


Figure 10. Spectre de réflectivité de la chalcopyrite dans le visible et l'ultraviolet (d'après Oguchi et al., 1981).

cas de la chalcopryrite (Fig. 10). Les spectres de réflectivité sont un des seuls moyens d'avoir accès à la base de la bande de conduction et de pouvoir ainsi mieux quantifier les liaisons chimiques dans un minéral (voir Chap. 10).

4) PROCESSUS D'ABSORPTION DANS LES MINÉRAUX TRANSPARENTS

On se trouve dans des minéraux pour lesquels les énergies considérées ne correspondent à aucune transition directe entre bandes permises (Fig. 1). Il faut souligner l'aspect subjectif attaché cette distinction, à cause de la continuité des phénomènes optiques et de la place limitée qu'occupe le visible dans le spectre électromagnétique: tel minéral transparent sera un opaque typique pour un martien à vision UV!

4.1. Généralités: transitions entre états liés et transferts de charge.

Les absorptions sont peu intenses par rapport à celles observées dans les minéraux opaques et sont liées soit à des transitions localisées sur des impuretés ou des centres colorés, soit à des transferts de charge (complexes moléculaires, couples de métaux hétérovalents). Ces derniers donnent des absorptions plus intenses que les transitions intraioniques et en seront nettement séparés car les processus optiques impliqués sont différents.

4.1.1. Transitions intraioniques.

Elles correspondent à des transitions entre niveaux électroniques du même atome. Les énergies mises en jeu sont généralement faibles lorsqu'il s'agit de niveaux périphériques, peu liés au noyau, typiquement de l'ordre de la dizaine d'eV ce qui correspond au proche UV. Dans ce domaine, les minéraux sont fortement absorbants et ces transitions ne peuvent être étudiées facilement. Une exception très importante est constituée par les absorptions liées aux niveaux d et f des éléments de transition qui se trouvent au voisinage du spectre visible et causent la coloration d'un grand nombre de minéraux. Les bases théoriques (notamment la théorie du champ cristallin) étant bien connues, on dispose ainsi d'un outil efficace pour étudier sélectivement ces éléments dans les minéraux.

De façon générale, il s'agit de transitions dipolaires électriques, qui seront donc interdites si l'on reste à l'intérieur des mêmes niveaux $-3d$ pour la famille du fer- (règle de Laporte), ce qui explique leur faible intensité. La seule exception notable en Minéralogie est constituée par les terres rares divalentes (Eu, Sm) où les états $5d$ sont très proches des états $4f$ et donnent des absorptions intenses liées aux transitions permises $4f \rightarrow 5d$ dans le visible et le proche UV. Deux mécanismes vont permettre de relaxer partiellement cette interdiction et donc d'observer les transitions correspondantes

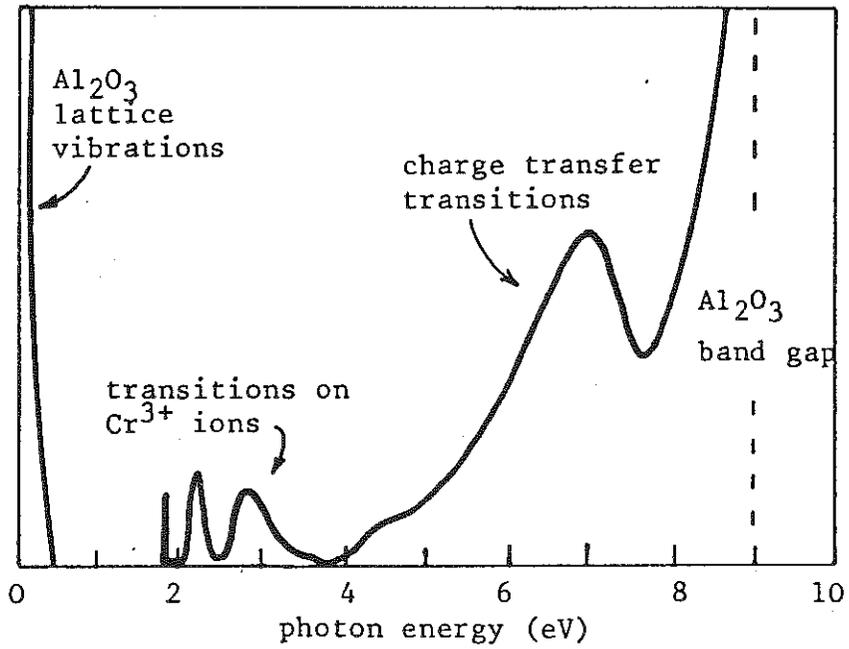


Figure 11. Représentation schématique du spectre d'absorption optique du rubis montrant les différents types d'absorption.

sur les spectres d'absorption:

- mélange de configuration: les transitions ne concernent plus les états d'une même configuration. C'est le cas des complexes tétraédriques d'éléments de transition où l'absence de centre de symétrie favorise l'hybridation entre les orbitales d et p (la transition $d \rightarrow p$ est permise d'après les règles de sélection). L'intensité des bandes d'absorption correspondantes est fortement augmentée (d'un facteur 2 à 3) par rapport aux sites octaédriques du même ion.

- couplage avec les vibrations du réseau: les transitions sont dites vibroniques. L'absorption d'un photon est accompagnée par l'absorption d'un ou de plusieurs phonons, pouvant donner des structures fines résolues. Ce couplage produit un effet voisin du précédent: mélange des orbitales avec des niveaux p vides, grâce à l'absence de centre de symétrie pendant la vibration d'un ion autour de sa position d'équilibre dans son site.

4.1.2. Les processus de transfert de charge.

Ils résultent directement de la forte covalence entre éléments, des électrons étant transférés à l'intérieur de complexes moléculaires ou même, à l'extérieur de la sphère de coordination, entre différents ions métalliques (voir Chapitre 11). Les premiers se trouvent aussi bien dans les éléments d (chromates, molybdates, tungstates..) que dans les actinides (uranyles et uranates), donnant des minéraux avec de très fortes absorptions dans l'UV d'où leur couleur généralement jaune ou orange. Les transitions sont autorisées car elles se produisent entre des niveaux qui ne sont plus de même nature (elles se différencient donc des transitions internes aux niveaux 3d), mais sont hybridés avec ceux des ligandes d'où des coefficients d'absorption élevés. Les transferts de charge intermétalliques, indications d'une covalence qui dépasse la première couche de coordination, sont responsables de colorations intenses des minéraux. Les amphiboles sodiques ont des teintes de polarisation bleues qui sont liées à des transferts entre fer ferreux et ferrique qui sont effectifs selon la direction des chaînes octaédriques occupées par ces cations. Les transferts fer-titane donnent des teintes foncées dans les titanaugites et les grenats (mélانيتes). Enfin, ces transferts peuvent être responsables d'une délocalisation des électrons à l'échelle du réseau, donnant la couleur noire de la magnétite: il faut noter que l'activation thermique de cette délocalisation est responsable de la conductivité électrique de ces phases.

4.2. Exemple du spectre d'absorption du rubis.

L'ensemble du spectre est représenté sur la Figure 11. On remarque plusieurs types d'absorption:

- absorption de la matrice: l'alumine est transparente dans un vaste domaine de fréquences; il y a d'une part les vibrations de réseau dans l'infra-rouge et d'autre part les transitions interbandes, analogues à celles vues dans le cas des

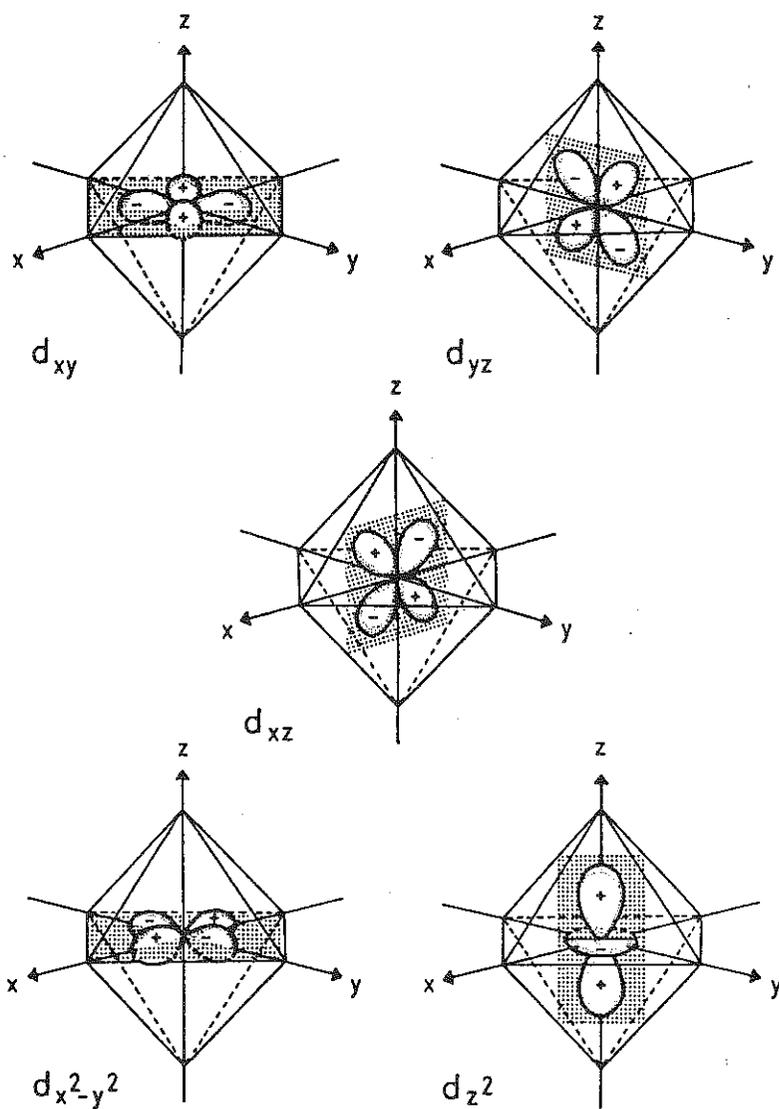


Figure 12. Représentation des 5 types d'orbitales 3d (d'après Langer, 1984).

semi-conducteurs et qui se trouvent dans l'ultraviolet. L'alumine est donc parfaitement incolore lorsqu'elle est pure et les corindons naturels sont colorés par les ions qui se trouvent en impuretés dans la matrice: Cr (rubis), Fe-Ti (saphir bleu), Fe (saphir jaune).

- bandes de transfert de charge dans l'UV, montrant des transitions électroniques entre Cr et ligands oxygènes (liées à la covalence des liaisons Cr-O).

- bandes d'absorption dans le visible, liées aux transitions électroniques dans les niveaux 3d des ions chrome. Elles peuvent être larges ou étroites selon le niveau excité vers lequel se fait la transition et délimitent une fenêtre de transmission spectrale en fonction des deux principales bandes situées dans le bleu et le jaune, d'où la couleur rouge qui est perçue. La position de ces bandes peut être comprise dans un modèle simple qui représente l'action des ligands sur les orbitales 3d: le modèle du champ cristallin.

4.3. Le modèle du champ cristallin.

Table 1
Configuration électronique des éléments de transition.

Ti ⁴⁺ , V ⁵⁺	1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 3d0
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d1
V ³⁺	3d2
Cr ³⁺ , Mn ⁴⁺	3d3
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d4
Mn ²⁺ , Fe ³⁺	3d5
Fe ²⁺	3d6
Co ²⁺	3d7
Ni ²⁺	3d8
Cu ²⁺	3d9
Cu ⁺ , Zn ²⁺	3d10

Si l'on représente les 5 orbitales dans un site octaédrique (Fig. 12), on peut distinguer deux types d'orbitales: deux d'entre elles (z^2 et x^2-y^2) ont leurs lobes dirigés selon les axes de coordonnées alors que les trois autres (xy, xz et yz) sont diagonales dans les plans de coordonnées. A l'augmentation générale de l'énergie des orbitales d (chargées négativement) lorsqu'elles sont plongées au milieu de charges négatives, vient donc s'ajouter l'action du champ cristallin qui sera très différente selon le type d'orbitale: xy, yz et xz étant diagonales sont moins soumises à l'action répulsive des ligandes que les orbitales z^2 et x^2-y^2 et verront donc leur énergie potentielle diminuer par rapport à ces dernières (Fig. 13). Un champ cristallin octaédrique va donc séparer les cinq orbitales 3d -qui ont toutes la même énergie dans l'ion libre- en deux groupes: les trois premières forment un triplet (T_{2g})

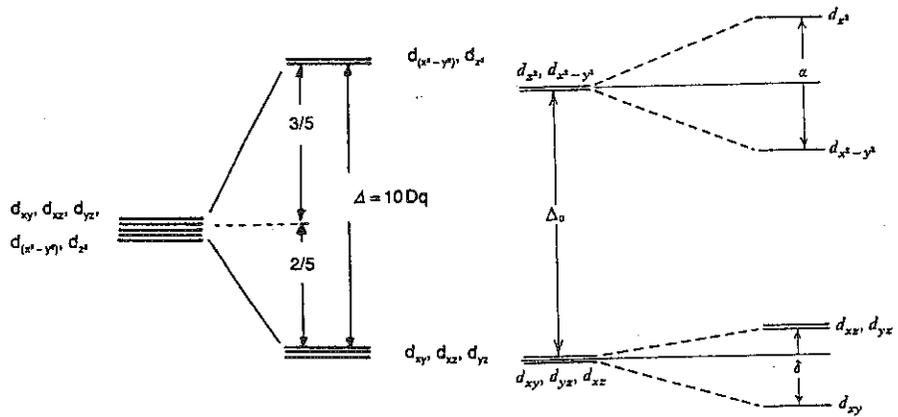


Figure 13. Action du champ cristallin sur les orbitales 3d dans le cas d'un site octaédrique régulier (a) et comprimé selon z (b).

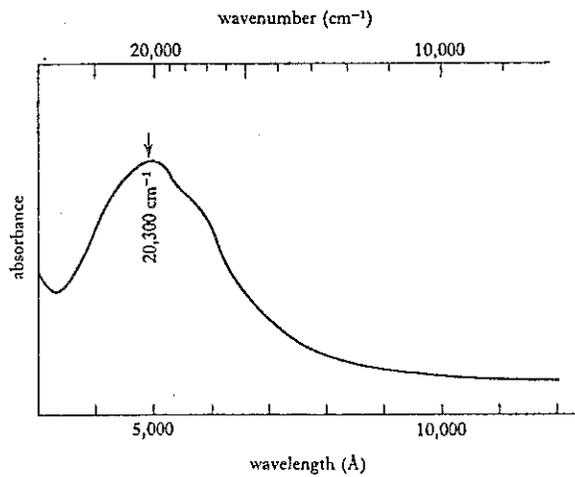


Figure 14. Spectre des ions Ti^{3+} en solution aqueuse. (d'après Burns, 1970)

stabilisé par rapport aux deux autres qui forment un doublet (E_g). L'absorption lumineuse correspond à la transition d'un électron depuis le triplet (stabilisé) vers le doublet, le retour du système vers l'état fondamental se faisant soit par fluorescence (voir Paragraphe 5.) soit par des processus non radiatifs (transfert d'énergie thermique au réseau). On mesure l'énergie du champ cristallin par l'écart entre les deux niveaux E_g et T_{2g} , $10Dq$, qui est directement accessible sur les spectres optiques dans le cas des systèmes à 1 électron (Ti^{3+} par ex: Fig. 14). On montre qu'une coordinance tétraédrique donne un ordre inversé des deux niveaux E_g et T_{2g} , ce dernier correspondant au niveau excité E_g car les orbitales correspondantes sont plus proches des ligandes que celles du doublet E_g ; l'intensité du champ cristallin est plus faible car il y a moins de ligandes:

$$Dq(\text{tétraédrique}) = -4/9 Dq(\text{octaédrique}).$$

La coordinance 8 en site cubique correspond au même ordre relatif des niveaux que dans le cas du tétraèdre, les ligandes se trouvant toujours sur les grandes diagonales, mais le nombre de ligandes étant double, l'intensité du champ cristallin double également.

L'exemple très simple du titane trivalent correspond à un cas où l'on n'a pas à tenir compte des interactions électrostatiques entre électrons. Ce n'est plus le cas lorsque l'on a affaire aux autres éléments de transition, comme dans le cas du chrome trivalent (trois électrons d). On doit alors tenir compte d'autres facteurs: le principal est le facteur de répulsion interélectronique qui va donner différents états d'ion libre, chacun étant soumis ensuite à l'action du champ cristallin. Ces deux paramètres ont à peu près la même importance pour les éléments 3d. D'autres paramètres interviennent plutôt comme des perturbations: le couplage spin-orbite et l'interaction avec les vibrations de réseau sont rarement résolus dans les minéraux naturels et se manifestent essentiellement par un élargissement des bandes d'absorption; enfin les composantes non-cubiques (départ de la symétrie Oh ou Td selon le cas) vont décomposer les niveaux électroniques parfois de façon importante. Ces niveaux, dénommés selon les notations de la théorie des groupes, sont tracés sur des diagrammes d'énergie calculés par rapport au niveau de base (diagrammes de Tanabe-Sugano). Un tel diagramme est reporté sur la Figure 15 dans le cas d'une configuration d^3 en site octaédrique, donc le cas du chrome dans le rubis. Les bandes d'absorption reportées à droite du diagramme correspondent aux transitions électroniques se produisant depuis l'état fondamental vers les différents états excités, pour un champ cristallin correspondant à celui du rubis.

On constate que l'intensité et la largeur des bandes est très variable selon les transitions: en plus des règles de sélection liées au caractère dipolaire électrique de la

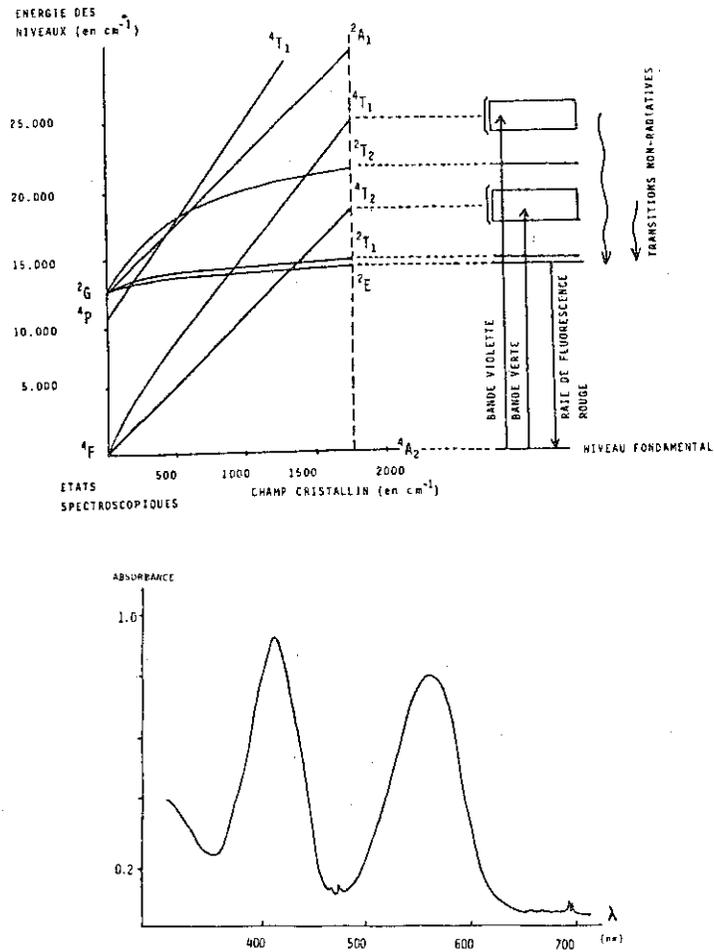


Figure 15. Relation entre diagramme de niveaux d'énergie (a) et spectre d'absorption optique (b): le cas du rubis.

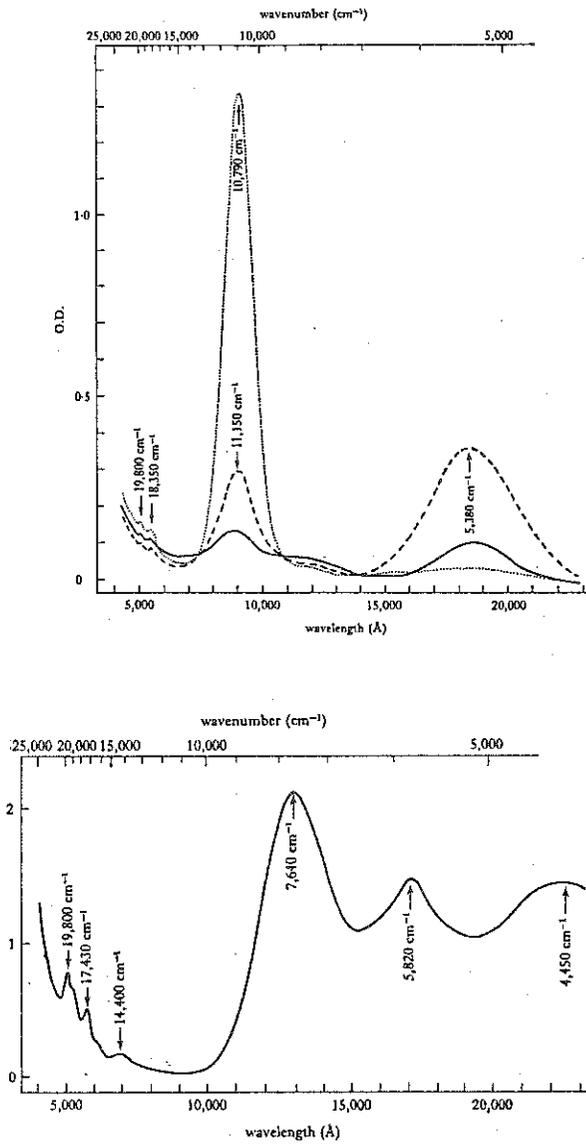


Figure 16. Spectre d'absorption optique du fer divalent dans les minéraux: site octaédrique déformé (M2) de la bronzite et antiprisme (coordinaance 8) du grenat almandin (d'après Burns, 1970).

transition, il existe en effet une règle de sélection qui impose aux transitions de ne se faire qu'entre des états de même multiplicité de spin ($S=2s+1$). Le changement du spin s d'un électron s'accompagnera d'une probabilité de transition très faible: ces transitions sont dites interdites de spin. Dans le cas du chrome trivalent, le niveau fondamental ayant une multiplicité de spin $S=4$ (3 électrons de même spin $1/2$), elles concernent les niveaux excités qui sont des doublets de spin (l'un des électrons a changé de spin, ce qui donne $S=2$). Les bandes d'absorption correspondantes sont ainsi de très faible intensité. Concernant l'intensité des bandes d'absorption, il faut aussi souligner que les processus à deux électrons sont beaucoup moins probables que les processus dans lesquels un seul électron est en jeu: ceci explique que la bande d'absorption correspondant à la transition vers le niveau $4T_{1g}(4P)$ est très peu intense. Enfin la largeur des bandes peut être prédite d'après les diagrammes de Tanabe-Sugano: nous avons vu plus haut (4.1.) qu'une des causes de l'intensification des bandes d'absorption est liée à l'interaction avec les vibrations du réseau. Ceci va également amener des modifications instantanées du champ cristallin, qui vont élargir les transitions selon la pente des niveaux d'énergie sur le diagramme de la Fig. 15. On remarque qu'il existe des niveaux indépendants du champ, peu sensibles aux distributions (statiques ou dynamiques) des sites: les bandes d'absorption correspondantes sont très étroites par rapport aux autres. Lorsqu'on se reporte aux compositions des niveaux, on voit que les électrons occupent les mêmes orbitales que dans l'état fondamental, les transitions correspondant simplement au retournement du spin d'un électron: le champ cristallin, dont l'effet principal est de séparer les orbitales de type e_g et t_{2g} , n'a donc aucune influence sur ce processus.

4.4. Les spectres d'absorption des éléments de transition.

4.4.1. Les ions de la famille du fer.

Il existe trois types principaux de spectres optiques correspondant aux transitions internes aux niveaux d:

- les spectres similaires à celui du titane trivalent, avec une bande d'absorption principale: à partir d'un état D on obtient deux niveaux E_g et T_{2g} avec une seule transition de parité de spin^g permise^g. C'est le cas des ions à 1, 4, 6 ou 9 électrons d. Une distorsion augmente le nombre de transitions. Deux exemples sont montrés sur la Fig. 16, concernant les ions ferreux dans un orthopyroxène magnésien (site octaédrique très déformé: M2) et dans un grenat almandin (coordinaance 8: antiprisme déformé). La décomposition du niveau excité, fonction de la distorsion du site, est directement mesurée sur les spectres optiques. Comme l'ordre des niveaux T_{2g} et E_g est inversé dans les deux cas puisque la symétrie locale n'est pas la même, on obtient ainsi soit deux soit trois bandes d'absorption sur les spectres optiques.

- les spectres similaires à celui du chrome trivalent, obtenus à partir d'un état F, avec un deuxième état d'ion libre (P) de même parité de spin. On obtient ainsi trois transitions permises de spin dont une est généralement de faible intensité car elle correspond à une transition à deux électrons. Cette catégorie comprend les ions d^2 , d^3 , d^7 et d^8 .

Comme dans le cas du chrome, des transitions interdites de spin sont souvent visibles malgré leur faible intensité. Les effets des distorsions sont rarement aussi visibles que dans le cas des ions ferreux en site octaédrique: dans ce dernier cas, les orbitales concernées sont celles qui sont dirigées vers les ligandes et sont donc particulièrement affectées par une distribution asymétrique de ceux-ci.

- les ions d^5 présentent un spectre différent de tous les autres: ils ont en effet leurs cinq orbitales à moitié remplies et toutes les transitions électroniques ne peuvent se faire qu'avec retournement de spin et sont donc interdites: ceci donne des spectres de faible intensité, donc des minéraux moins colorés que les précédents, à concentration comparable en ions de

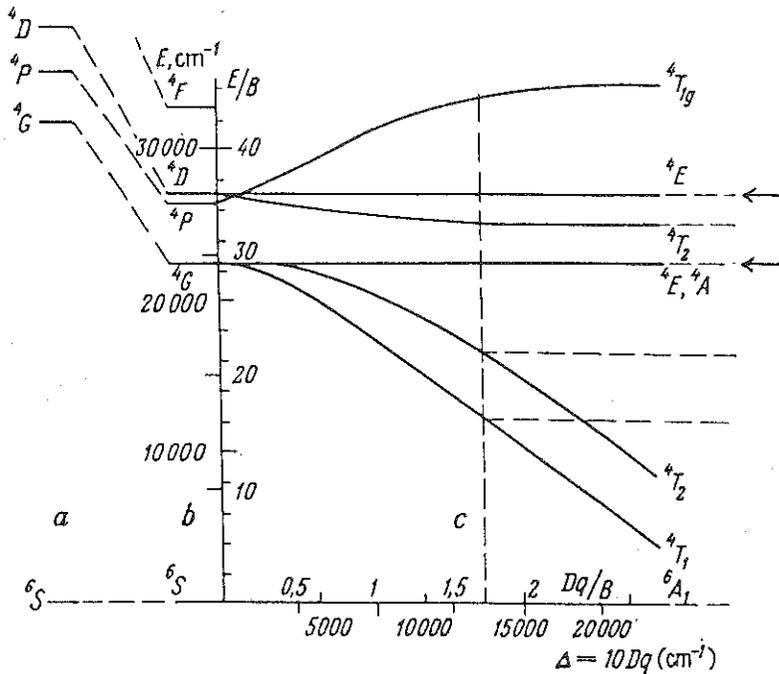


Figure 17. Diagramme d'énergie d'un ion d^5 (Fe^{3+} et Mn^{2+}). Les deux niveaux marqués par une flèche sont indépendants du champ cristallin.

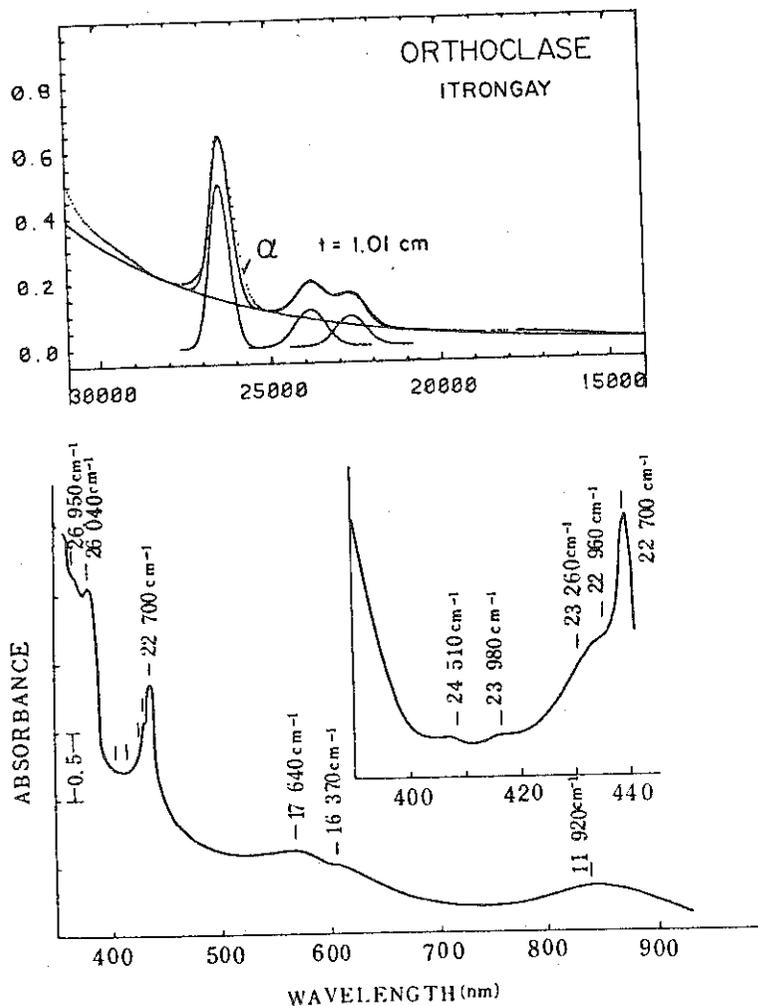


Figure 18. Spectre d'absorption optique du fer trivalent dans les minéraux: site octaédrique du grenat andradite (a: d'après Lin Chuanyi, 1981) et tétraédrique du feldspath orthose (b: d'après Hofmeister et Rossman, 1984). Les niveaux indépendants du champ sont bien différenciés.

transition. Le diagramme des niveaux d'énergie (Fig. 17) est très différent des deux autres types déjà vus plus haut (Fig. 13 et 15). On constate la présence de niveaux indépendants du champ qui ont la même intensité que les autres transitions, ce qui donne des spectres optiques très caractéristiques avec des bandes étroites accompagnées de bandes plus larges. Ce sont ces dernières qui donnent des indications sur la coordinance avec la particularité que la pente des niveaux dépendants du champ est négative: lorsque le champ cristallin augmente, l'énergie de transitions diminue. Sur la Fig. 18 sont reportés les spectres d'un grenat andradite (fer 3+ en site octaédrique) et d'un feldspath orthose (fer 3+ en site tétraédrique), avec le déplacement vers les faibles énergies des bandes dépendant du champ cristallin lorsque le champ cristallin augmente, alors que la bande indépendante du champ reste à la même place.

Enfin, il faut souligner deux cas particuliers:

- les degrés d'oxydation extrêmes correspondent à des orbitales d vides: il ne peut donc y avoir de transitions électroniques dans un modèle purement électrostatique comme celui du champ cristallin. Les couleurs intenses des chromates, vanadates et manganates-permanganates sont liées à des transitions optiques interprétées dans un modèle d'orbitales moléculaires qui traduisent la forte covalence des liaisons métal-oxygène et seront traitées plus loin (Chap.11).

- les descriptions des niveaux électroniques ont été faites pour des niveaux construits selon la règle de Hundt: les électrons sont d'abord disposés spins parallèles sur les différentes orbitales avant d'être appariés (configuration haut-spin). On peut également peupler les orbitales stables avant les autres, en appariant les électrons: on obtient ainsi une configuration bas-spin, stable lorsque le champ cristallin est très fort (la séparation des orbitales e_g et t_{2g} étant supérieure à l'énergie de retournement du g -spin). On rencontrera ce type d'ions surtout dans les sulfures comme la pyrite, avec la conséquence très importante que les ions ferreux bas-spin sont diamagnétiques, puisque dans un ion d^6 les électrons sont tous appariés.

4.4.2. Les autres éléments d.

Ils se distinguent des 3d par la plus grande intensité du champ cristallin. Il s'agit d'éléments en traces, généralement sont trop dilués pour être visibles sur les spectres optiques des minéraux naturels, et qui surtout n'existent dans la nature que sous leurs degrés d'oxydation extrêmes, notamment dans les minéraux de surface (complexes molybdates, tungstates..). Les électrons 4d et 5d sont moins liés au noyau que les 3d et le potentiel d'ionisation est donc moins élevé.

4.4.3. Les terres rares.

Elles correspondent à l'opposé du cas précédent: les orbitales 4f étant protégées de l'action d'un champ extérieur par

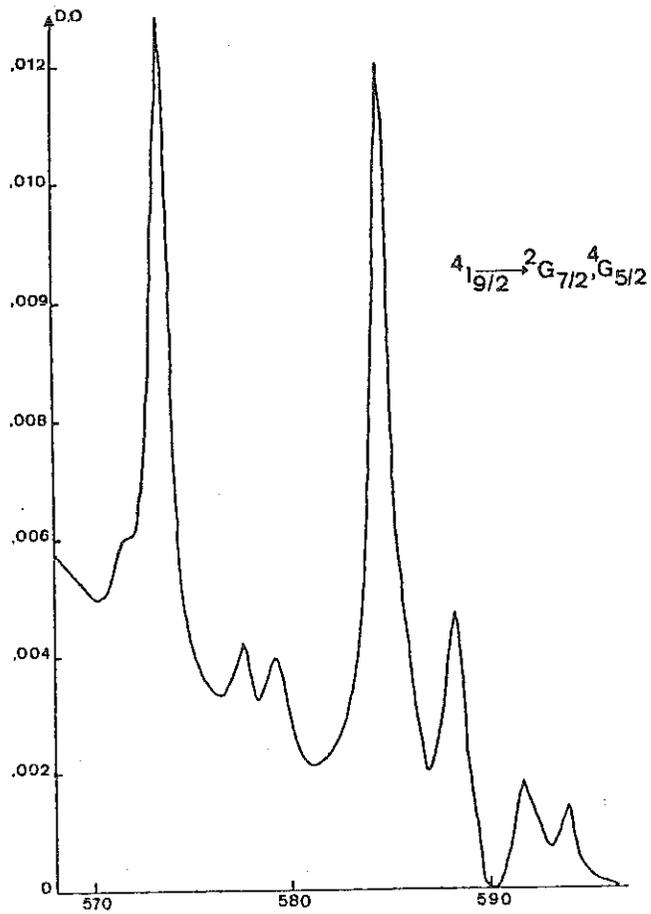


Figure 19. Spectre d'absorption d'une scheelite de Montredon (Tarn). Les transitions visibles caractérisent les ions Nd^{3+} (d'après Cottrant, 1981).

les couches externes 5p, les transitions optiques peuvent être interprétées comme dérivant d'états atomiques faiblement perturbés par un champ extérieur. Les spectres optiques vont donc avoir deux différences essentielles avec les précédents: la faible intensité absorbée, due à ce caractère essentiellement atomique (pas d'hybridation avec des états d) et l'absence d'élargissement de transitions puisqu'il n'y a pratiquement pas d'interaction avec l'environnement, ce qui donne des bandes d'absorption très fines. Ceci entraîne des difficultés expérimentales pour les observer dans les minéraux: d'une part seuls les minéraux avec des teneurs importantes en terres rares pourront donner des spectres d'intensité exploitable et d'autre part il faut une résolution spectrale de l'ordre de .1 nm pour voir les bandes d'absorption. Dans le cas de distorsions de sites importantes, les coefficients d'absorption plus élevés et surtout la finesse des bandes permettent d'observer des concentrations géochimiques, comme dans le cas des scheelites qui montrent les bandes caractéristiques du néodyme pour des concentrations supérieures à 50 ppm (Fig. 19).

Une exception est fournie par les spectres des terres rares divalentes: dans ces cas, la proximité du niveau 5d rend

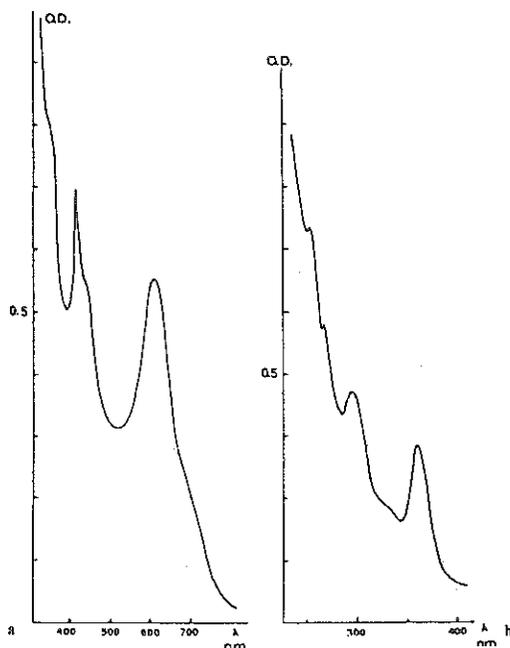


Figure 20. Spectre d'absorption optique du samarium divalent (créé par irradiation) dans une fluorite de Weardale (Angleterre). On remarquera la largeur des transitions par rapport à la figure précédente. (d'après Bill et Calas, 1977). Epaisseurs: a=2.1mm; b=0.3mm.

possible la transition $4f^n \rightarrow 4f^{(n-1)}5d$ qui est dipolairement permise (spectre de Rydberg). Cette transition est vue dans les fluorites pour les degrés d'oxydation +2 de l'euprasiu et du samarium, qui sont situés respectivement dans le violet et dans le rouge donnant certaines couleurs jaunes et vertes des cristaux naturels avec des bandes d'absorption à la fois larges et intenses (Fig. 20).

4.4.4. Les actinides.

Ils constituent un cas intermédiaire entre les éléments de transition d et les terres rares, car les orbitales 5f partiellement remplies ne sont plus protégées du champ extérieur. Le caractère atomique des transitions et l'intensité du champ cristallin ont donc la même importance: si les spectres sont interprétables lorsqu'il n'y a qu'un seul électron, le problème est rendu très ardu lorsqu'il faut prendre en compte le paramètre de répulsion interélectronique. Les coefficients d'absorption sont du même ordre que ceux des éléments 3d, la faible intensité observée sur les spectres des minéraux naturels étant due uniquement aux très faibles concentrations géochimiques de ces éléments, l'uranium étant le seul à pouvoir être considéré (cas de l'uranium +5 dans les zircons bleus). Un cas particulier est constitué par les complexes uranyles interprétés dans la théorie des orbitales moléculaires et qui colorent de façon intense les minéraux supergènes uranifères.

4.5. Dérivation des paramètres cristallochimiques.

Les spectres d'absorption sont un des outils de choix pour l'étude des éléments mineurs et en trace dans les minéraux.

4.5.1. Influence de la coordinance.

Elle est double: inversion des niveaux d'énergie et champ cristallin moins fort. Le premier point est illustré par les ions ferreux en coordinance 6 et 8, vus plus haut (Fig. 16). L'influence du champ cristallin peut être aussi suivie avec les ions ferreux en coordinance 4 dans les spinelles directs: la transition principale se trouve vers 2000nm et non plus aux alentours de 1000nm comme dans le cas des sites octaédriques, soit une diminution de moitié de l'énergie du champ cristallin. Dans ce dernier cas, on observe aussi une augmentation du coefficient d'absorption en relation avec l'absence de centre de symétrie (voir 4.1.1.).

4.5.2. Géométrie réelle du site: distances métal -ligande, distorsion, effet Jahn-Teller.

L'énergie du champ cristallin varie en r^{-5} , r étant la distance métal -ligande. Cette variation est particulièrement spectaculaire dans les composés de chrome où les couleurs varient du mauve dans les sites les plus comprimés (clinoclors, aluns) au rouge (rubis) et au vert (émeraude), en relation avec un

déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde lorsque les distances Cr-O augmentent. Cet effet peut être observé lorsqu'on chauffe un rubis: celui devient vert, en relation avec la dilatation thermique, le processus étant réversible.

La distorsion est bien visible dans les minéraux contenant du fer ferreux: alors que l'on n'attend qu'une transition optique en symétrie purement cubique, ce cas n'est que très peu réalisé (béryl) et l'on a décomposition des niveaux d'énergie sous l'action des composantes non cubiques, comme dans le cas extrême des orthopyroxènes où les deux composantes du niveau excité se trouvent vers 1000 et 2000 nm au dessus de l'état fondamental (voir plus haut Fig. 16). C'est également la distorsion des sites qui est responsable de la présence de trois composantes sur le spectre des grenats almandins. Dans de nombreux autres cas, les effets ne seront pas résolus et donneront simplement un élargissement des bandes d'absorption.

Un cas particulier de distorsion, lié à la configuration électronique, est connu sous le nom d'effet Jahn-Teller. Lorsque les orbitales d'un même type, e_g ou t_{2g} , ne sont pas remplies, les ligandes vont exercer une action répulsive sur l'orbitale garnie par rapport aux orbitales vides. Ceci est particulièrement important pour les orbitales de type e_g dont les lobes sont dirigés vers les ligandes: l'interaction électrostatique avec les ligandes stabilisera l'orbitale la moins remplie. Lorsque cet effet affecte l'état fondamental, on observe une distorsion du site, comme dans les ions d^4 et d^9 en site octaédrique: il s'agit de l'effet Jahn-Teller statique. Lorsqu'il se produit dans l'état excité (effet Jahn-Teller dynamique), on n'observe aucune distorsion de site et la décomposition optique est plus faible que dans le cas précédent (ions d^1 et d^6).

4.5.3. Energie de stabilisation liée au champ cristallin.

Il s'agit d'un paramètre important pour expliquer les déviations de certaines propriétés thermodynamiques liées aux éléments de transition (chaleur d'hydratation, énergie de réseau). Elle est liée à la population des orbitales d stabilisées par l'effet du champ cristallin. On voit sur la Figure 13 que chaque électron va en effet stabiliser le système d'une valeur $2/5 \Delta$ s'il occupe une orbitale t_{2g} et le déstabiliser d'une valeur $3/5 \Delta$ s'il occupe une orbitale e_g . Les systèmes les plus stabilisés seront ceux dont les orbitales t_{2g} seront pleines et e_g vides: d^3 et d^8 , c'est à dire les degrés d'oxydation courants du chrome et du nickel. Au contraire, il existe des systèmes où cette énergie de stabilisation sera nulle, soit à cause de l'absence d'électrons d (Ti^{4+} , Zr^{4+}), soit parce que les effets des deux types d'orbitales stabilisantes et déstabilisantes s'annulent (d^5 et d^{10}). Comme le champ cristallin est connu par les mesures optiques, on peut calculer cette énergie de stabilisation pour

les différents ions se trouvant dans les minéraux. Les différences observées entre les minéraux sont de l'ordre de quelques kcal/mole et sont donc à considérer comme une modification faible de l'énergie du système. L'énergie de stabilisation a cependant été invoquée pour expliquer certains processus géochimiques: distribution minéral/ liquide magmatique des éléments de transition et son incidence sur les concentrations observées dans les grands groupes de roches, processus de concentration supergène des éléments de transition.

4.5.4. Etude de la covalence des liaisons métal-ligande.

La covalence intervient à deux niveaux:

- d'une part, lors des transitions dans des complexes moléculaires, l'hybridation des orbitales atomiques entre métal et ligande va donner naissance à des transitions originales, que l'on ne peut expliquer en théorie classique du champ cristallin (ce sont très souvent des systèmes qui ont formellement zero électrons d ou f dans un modèle ionique).

- d'autre part, la covalence va influencer la répulsion interélectronique: si les électrons d sont délocalisés sur des orbitales hybridées entre métal et ligande, ils "se verront" moins que s'ils sont localisés sur des orbitales purement métalliques. L'influence du paramètre de répulsion interélectronique va diminuer, ce qui va rapprocher entre eux les différents états d'ion libre qui ne diffèrent que par l'interaction entre électrons; cette répulsion est exprimée par deux paramètres, les paramètres de Racah B et C. On peut les déduire des spectres optiques, en se basant sur les diagrammes de niveaux d'énergie qui sont calculés à partir de B et Δ (C est en général voisin de $4B$): par exemple, pour un ion d^3 , la position des états 4D et 4G (et donc celle des niveaux indépendants du champ correspondants) est égale à $10B+5C$ et $17B+5C$ respectivement, par rapport au niveau fondamental. La diminution observée par rapport à la valeur de l'ion libre permet de suivre la covalence métal-ligande.

5) LES PROCESSUS DE LUMINESCENCE

La luminescence désigne l'absorption d'énergie et sa réémission sous forme de rayonnement visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. L'excitation initiale peut être provoquée par la lumière ou un bombardement de particules et éventuellement activée par la chaleur. Si l'émission se produit pendant l'excitation ou moins de 10^{-8} s après celle-ci, le processus est appelé fluorescence. Cette durée correspond en fait à l'ordre de la durée de vie d'un état atomique lors d'une transition dipolaire dans le spectre visible. Si l'émission se produit au bout de temps plus longs (quelques millisecondes à plus d'une heure), il s'agit d'une phosphorescence.

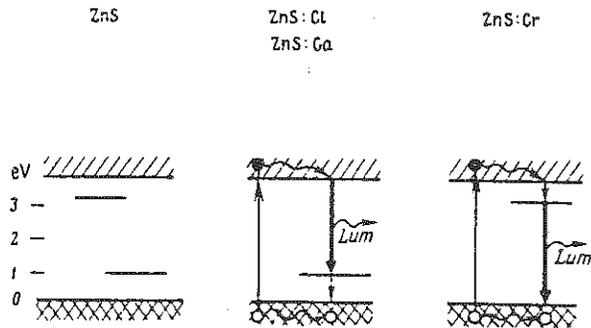


Figure 21. Schéma des processus de luminescence dans un modèle de structure de bandes: a) cas d'une excitation du centre par la matrice (ZnS:Ga); c) cas d'une luminescence après irradiation du centre luminogène (ZnS:Cr) (d'après Marfunin, 1979).

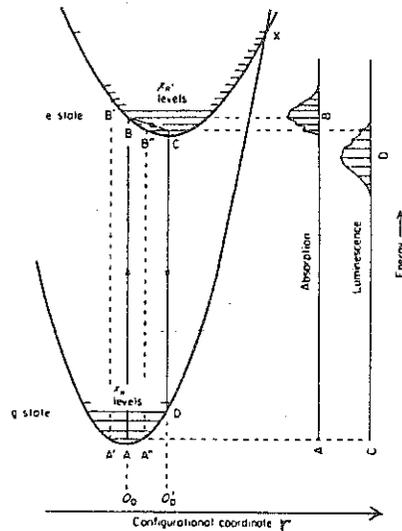


Figure 22. Diagramme de coordonnées de configuration (d'après Imbush, 1978).

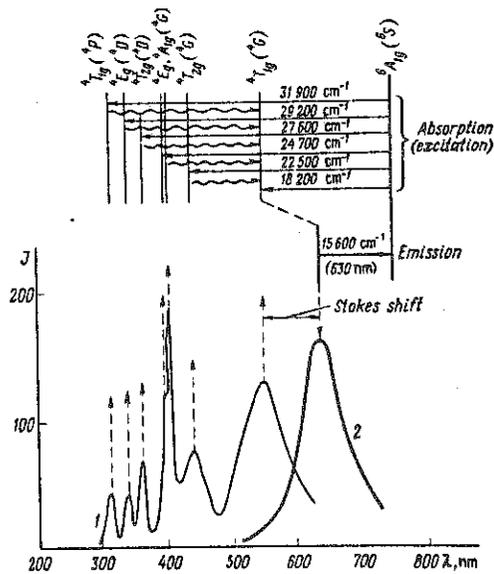


Figure 23. Spectre de luminescence de la calcite: 1) Spectre d'excitation; 2) Spectre d'émission (d'après Marfunin, 1979).

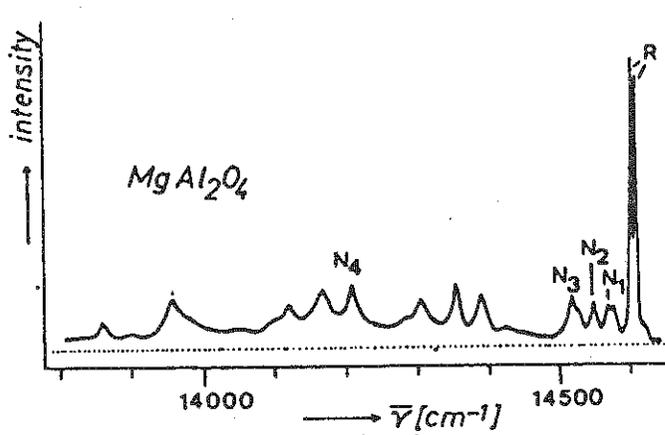


Figure 24. Spectre d'émission des ions Cr^{3+} dans le spinelle magnésien (d'après Mikenda et Preisinger, 1981).

5.1. Les différents types d'excitation et d'émission.

On trouve dans les minéraux deux types fondamentaux d'excitation: soit par excitation directe du centre luminogène (ion de transition dans un isolant par exemple), soit par excitation de la matrice comme dans les semiconducteurs. Ces deux types de processus peuvent être représentés sur un schéma de structure de bande (Fig. 21): dans le premier cas, on a un processus direct par absorption optique, l'énergie du photon incident étant égale à la différence d'énergie entre états fondamental et excité; dans le second cas, l'excitation fait intervenir des porteurs libres (électrons et trous) créés par irradiation du cristal, le niveau excité capturant un électron de la bande de conduction et le niveau fondamental capturant un trou de la bande de valence.

Le retour à l'état fondamental qui suit cette excitation peut être non-radiatif, comme dans la plupart des minéraux, se faisant par couplage avec les phonons. Dans le cas d'une émission lumineuse, on peut avoir une énergie émise égale à l'énergie d'excitation (raies zéro-phonon étroites) ou inférieure dans le cas de transitions assistées par les phonons. Le modèle des courbes de configuration permet de rendre compte de cette différence. La Figure 22 représente l'énergie des niveaux fondamental A et excité B en fonction d'une coordonnée de configuration r : chaque valeur de r correspond à une configuration particulière des noyaux des atomes situés au voisinage de l'impureté étudiée. Une excitation induite optiquement (transition $A \rightarrow B$) ne voit pas les atomes changer de position (Principe de Franck-Condon) et donc le système garde le même r ; les noyaux ne sont cependant pas dans la configuration d'équilibre propre à l'état excité. On va donc avoir une transition non-radiative $B \rightarrow C$, le système transmettant son énergie vibrationnelle au réseau. L'émission lumineuse se produit lors du retour à l'état fondamental ($C \rightarrow D$), également assisté par phonons ($D \rightarrow A$). La différence entre énergie d'excitation et énergie émise ($AB - CD$) est appelée déplacement de Stokes. On montre que la forme des bandes d'absorption et d'émission est gaussienne.

5.2. Spectres d'émission et d'excitation. Transfert d'énergie.

On peut comparer les deux types de spectres dans l'exemple de la calcite (Fig. 23). Le spectre d'émission (courbe 2) est composé d'une seule bande large, responsable de la luminescence rouge de ce minéral. Au contraire, le spectre d'excitation (courbe 1) est composé de nombreuses bandes, selon une succession qui est identique au spectre d'absorption. L'intensité relative et donc la forme de ces bandes est liée à l'efficacité de l'émission du niveau excité, expliquant les différences trouvées avec l'absorption. Ils sont utilisés à la place de ces derniers lorsque les spectres d'absorption sont trop

faibles, comme dans le cas des calcites manganésifères, afin de déterminer les diagrammes de niveau d'énergie. La différence d'énergie entre les deux niveaux de base $4T_{1g}$ est utilisée pour mesurer directement le déplacement de Stokes.

Dans le cas de la calcite vu plus haut, on constate que la présence de manganèse seul ne donne qu'une faible photoluminescence, ainsi qu'on peut le constater sur des cristaux synthétiques. Si l'on utilise une excitation cathodique, on voit cependant très bien apparaître la luminescence rouge-orange caractéristique, ce qui confirme bien que les ions Mn^{2+} sont bien responsables de ce phénomène. Si l'on dope la calcite avec des ions qui ont une forte absorption dans l'ultraviolet, comme le plomb, le thallium ou le cerium, on constate une forte augmentation de la photoluminescence. Ceci est interprété comme un transfert d'énergie entre un ion fortement absorbant et un ion fortement émissif, ce dernier -le manganèse- ayant une faible absorption, à cause de la nature interdite des transitions optiques correspondantes (il est isoélectronique du fer trivalent, voir 4.4.1.). Les processus invoqués sont généralement non-radiatifs et impliquent des interactions entre les ions sur de courtes distances, une dizaine d'Å maximum. Un autre type de transfert d'énergie peut également se produire pour certaines matrices particulières, généralement formées de groupements moléculaires ayant une forte absorption dans l'UV à cause des processus de transfert de charge: c'est le cas des tungstates, molybdates...et le cas de la scheelite sera examiné plus loin (5.3.2.). Enfin des transferts d'énergie peuvent se produire entre des ions ayant une absorption importante (ions d, terres rares divalentes) et de ions à absorption beaucoup moins importante (terres rares), ou même entre terres rares. La disparition de la luminescence en présence de certains éléments comme le fer peut être expliquée par le transfert de charge non sélectif qui occupe tout le spectre visible. On peut cependant observer des processus luminescents dans le proche infra-rouge, lorsque la concentration en fer reste faible (<1%).

5.3. La luminescence dans les minéraux.

Nous allons discuter les principaux types de luminescence par les centres responsables de la luminescence observée, car les minéraux pourront dans certains cas montrer des luminescences liées à des centres différents. Ne seront pas discutés pour des raisons de place les luminescences liées aux éléments à couches p incomplètes (plomb, thallium, mercure..) encore très peu étudiés dans les minéraux et les luminescences liées aux processus de photoconduction dans les sulfures, généralement non visibles à cause de la présence de fer qui tue toute photoluminescence.

5.3.1. Les éléments de transition d.

L'interaction avec le réseau des transitions de forte absorption donne des processus non-radiatifs en réduisant

fortement les intensités de luminescence. On observe en fait la luminescence à partir de transitions interdites par les lois de parité de spin (voir 4.3): il s'agit du manganèse divalent et du chrome trivalent.

- le manganèse: la luminescence peut être détectée à partir de très faibles concentrations (quelques dizaines de ppm), ce qui en fait un traceur cristallographique important dans les minéraux. Les couleurs de luminescence varient, ainsi qu'on peut le voir sur les échantillons de Franklin, New Jersey, où coexistent la willémite et la calcite, respectivement vertes et rouges. Cette variation peut s'expliquer par la dépendance du niveau émissif $4T_1$ en fonction du champ cristallin (Fig. 17): la pente négative de ce niveau donne donc des énergies de transition plus élevées en coordinance tétraédrique (faible champ) qu'en coordinance octaédrique. De fortes concentrations amènent des transitions supplémentaires liées à des paires d'ions.

- le chrome: contrairement au cas précédent, la luminescence du chrome trivalent varie très peu selon les minéraux. Elle provient de l'émission des niveaux 2E, indépendants du champ (Fig. 15); ceux-ci sont associés à des absorptions larges et plus intenses, ce qui explique que le chrome est facilement détecté à faibles concentrations en l'absence de sensibilisateurs. Etant indépendante du champ, cette transition va donner une émission non déplacée par effet Stokes (transition zéro-phonon), qui sera aussi étroite que l'absorption correspondante. La luminescence rouge de cet ion est observée dans de nombreux minéraux, rubis, spinelle (Fig. 24), disthène, grenat...

5.3.2. Les terres rares.

Elles vont se caractériser par des pics d'émissions étroits les niveaux 4f étant protégés par les orbitales externes, on peut les considérer comme des transitions entre états atomiques faiblement perturbés par le champ extérieur (voir 4.4.2.). Elles sont particulièrement bien observables sur des minéraux comme la scheelite (Fig. 25) à cause des processus de transfert d'énergie vus plus haut: les ions de terres rares étant directement liés aux groupements tungstates, les transferts entre eux sont très efficaces. Le nombre de composantes observées pour chaque transition est relié à la symétrie du système. On peut aussi étudier des effets plus fins comme la présence d'un centre de symétrie: un bon exemple est donné par la luminescence rouge de l'euporium, liée à des transitions radiatives depuis le niveau $5D_0$ vers les différents états 7F. La présence ou l'absence d'un centre de symétrie va changer les règles de sélection, ce qui se traduit par des changements d'intensité importants entre les différentes composantes du spectre (Fig. 26) et une modification de la couleur émise.

Par opposition aux spectres précédents, les terres rares divalentes vont donner des bandes larges, puisque les orbitales 5d impliquées dans les transitions optiques sont soumises à l'action du champ cristallin. Il s'agit notamment de l'euporium

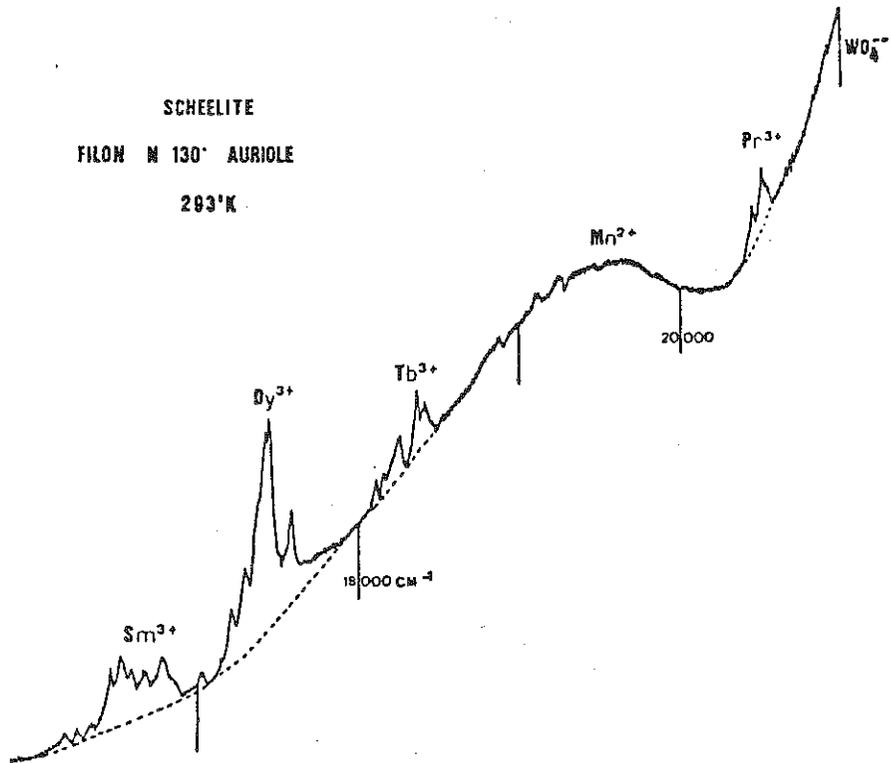


Figure 25. Spectre d'émission d'une scheelite naturelle: les terres rares sont détectées dans ce minéral à des concentrations de l'ordre de la dizaine de ppm (d'après Cottrant, 1981).

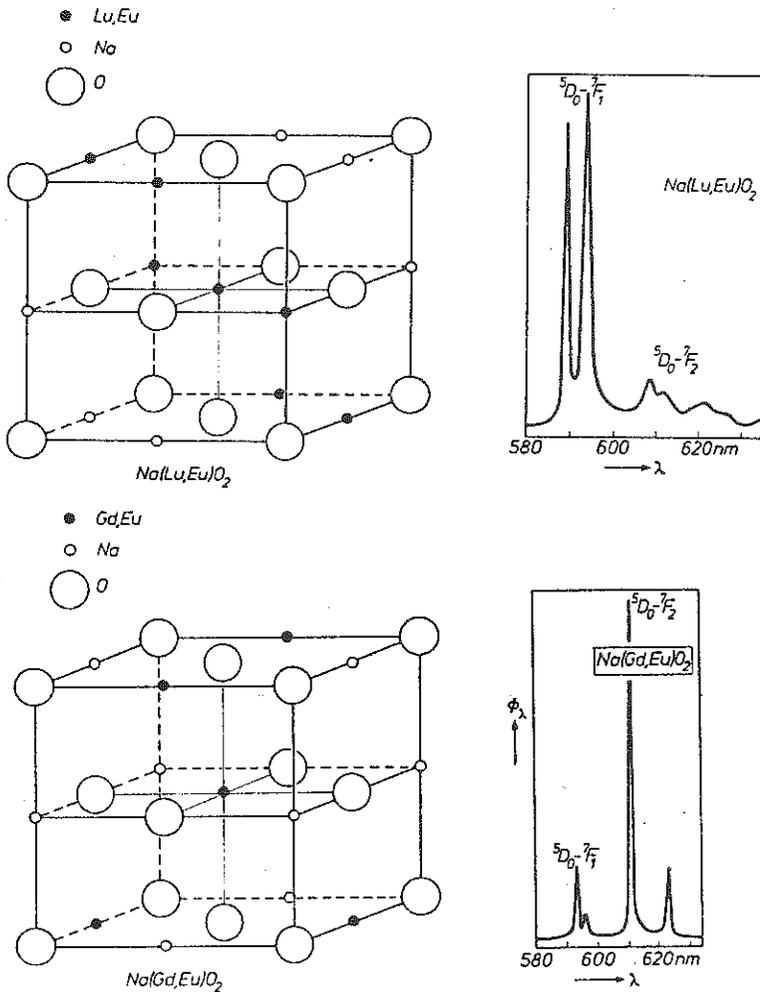


Figure 26. Modification du spectre de luminescence de l'eupremium trivalent en présence d'un centre de symétrie (a) ou dans un site non centré (d'après Blasse, 1970).

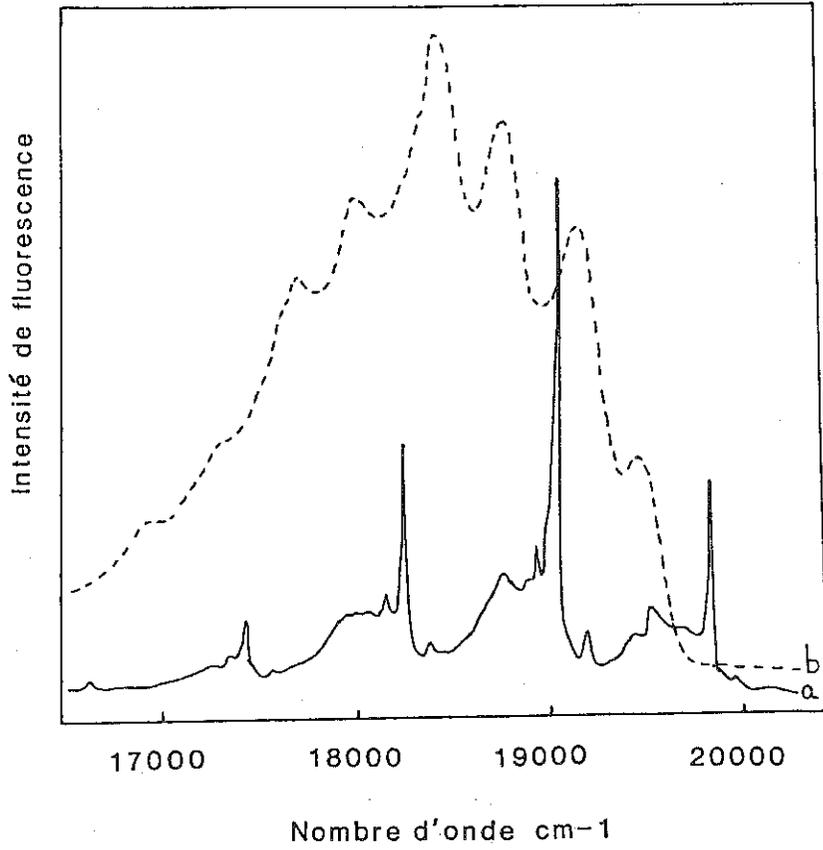


Figure 27. Fluorescence des groupements uranyles dans les minéraux: a) autunite; b) uranotile- α .

divalent dont la luminescence bleue est bien connue dans les fluorites naturelles; on le retrouve également dans les feldspaths, l'apatite...

5.3.3. Les actinides.

Seul l'uranium sous la forme de groupements uranyles est important. Il provoque des luminescences très intenses dans la plupart des minéraux d'altération des gîtes uranifères. Un exemple bien connu est celui de l'autunite, alors qu'un autre phosphate la torbernite n'est pas luminescent car elle contient du cuivre qui agit en poison de fluorescence. La structure complexe du spectre de luminescence est liée au couplage avec les vibrations de la molécule dans le minéral considéré. Cette fréquence est très dépendante du site occupé et donc du minéral, comme on peut le voir en comparant phosphates et silicates (Fig. 27). Il faut noter que la fluorescence de ces derniers n'est vue qu'à basse température, ce qui montre bien l'effet que la température peut avoir sur les processus non-radiatifs.

5.4. La thermoluminescence résolue spectralement.

La thermoluminescence n'est pas une excitation thermique, mais une stimulation thermique de la luminescence d'un minéral préalablement excité par une irradiation quelconque. Les électrons piégés au voisinage de la bande de conduction du minéral vont pouvoir être libérés par l'élévation de la température (Fig. 28).

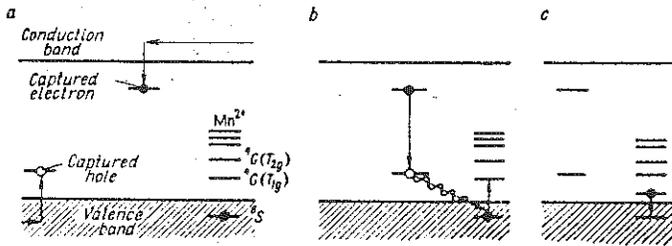


Figure 28. Schéma de principe de la thermoluminescence (d'après Marfunin, 1979). a: formation des pièges d'électron et de trou positif lors de l'irradiation; b: recombinaison des deux types de pièges et excitation du centre émissif; c: émission lumineuse du centre émissif (Mn^{2+}).

Les processus impliqués sont complexes, mais la simplicité de la mesure a rendu cette technique très utilisée en Sciences de la Terre. Quand on résoud spectralement les différents pics de thermoluminescence, on observe les mêmes spectres que ceux obtenus par photoluminescence. Leur évolution thermique permet de suivre les processus de transfert d'énergie entre centres luminescents, comme dans le cas des scheelites (Fig. 29).

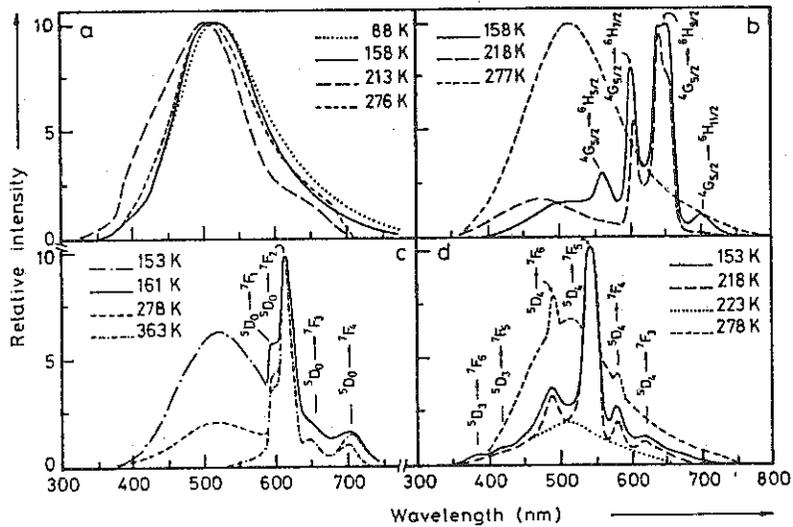


Figure 29. Thermoluminescence de scheelites synthétiques pures (a) et dopées avec différents ions trivalents de terres rares: samarium (b), europium (c) et terbium (d) (d'après Caruba et al., 1983).

BIBLIOGRAPHIE: Ouvrages généraux

- F.J. BERRY et D.J. VAUGHAN, Eds (1984). Chemical bonding and spectroscopy in mineral chemistry. Chapman and Hall.
 R.G. BURNS (1970). Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge University Press.
 B. DI BARTOLO Ed. (1968). Optical interactions in solids. Wiley.
 id. (1975). Optical properties of ions in solids. Plenum Press.
 id. (1977). Luminescence of inorganic solids. Plenum Press.
 A.P.B. LEVER (1985). Inorganic electronic spectroscopy, 2ème Ed. Elsevier.
 A.S. MARFUNIN (1979a). Physics of minerals. Springer Verlag.
 id. (1979b). Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals. Springer Verlag.
 Spectroscopie des éléments de transition et des éléments lourds dans les solides (1977). Coll. Int. CNRS n°255. Editions du CNRS.
 D.J. VAUGHAN et J.R. CRAIG (1978). Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge University Press.

Références citées

- H. BILL et G. CALAS (1977). Phys. Chem. Minerals, 3, 117-131.
 G. BLASSE (1970). In "Luminescence of inorganic solids", B. Di Bartolo Ed., 457-494. Plenum Press
 G. CALAS (1971). Rapport de DEA, Paris 6.
 G. CALAS et J.F. COTTRANT (1982). Bull. Minéral., 105, 598-605.
 R. CARUBA, P. IACCONI, J.F. COTTRANT et G.CALAS (1983). Phys. Chem. Minerals, 9, 223-228.
 R. CAYE (1970). Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 93, 249-254.
 B. CERVELLE, J.M. MALEZIEUX et R. CAYE (1977). Ibid., 100, 185-191.
 J.F. COTTRANT (1981). Thèse de 3ème Cycle, Paris 6.
 A.M. HOFMEISTER et G.R. ROSSMAN (1984). Phys. Chem. Minerals, 11, 213-224.
 G.F. IMBUSCH (1978). In "Luminescence spectroscopy", M.D. Lumb Ed., 2-91. Academic Press.
 K. LANGER (1984). Rheinisch-Westfälische Akademie der Wissenschaften, Vorträge 232.
 K. LANGER et R.M. ABU-EID (1977). Phys. Chem. Minerals, 1, 273-299.
 LIN CHUANYI (1981). Bull. Minéral., 104, 218-222.
 W. MIKENDA et A. PREISINGER (1981). J. Luminesc., 26, 53-66.
 T. OGUCHI, K. SATO et T. TERANISHI (1980). J. Phys. Soc. Japan, 48, 123-128.
 Y. PETROFF (1970). Thèse d'état, Paris 6.

CHAPITRE V

LA DIFFUSION DES NEUTRONS

Christian JANOT



LA DIFFUSION DES NEUTRONS

Christian JANOT

I. INTRODUCTION GENERALE

I.1. Propriétés générales des neutrons

Les techniques de diffusion des neutrons sont encore relativement peu utilisées pour résoudre des problèmes de sciences de la terre. Ceci est probablement dû à l'accès encore assez limité aux sources de neutrons (réacteurs et accélérateurs de particules).

Une littérature abondante traite des aspects fondamentaux et expérimentaux de la diffusion des neutrons (BACON, 1975 ; SPRINGER, 1972, 1977 ; KOSTORZ, 1979). Il existe également quelques articles de revue récents, plus spécialement consacrés à l'application de la diffusion des neutrons à certains aspects des études de minéraux (ROSS et HALL, 1980 ; HALL, 1982).

On se limitera ici à une description des caractéristiques fondamentales du neutron intervenant dans les mesures de diffusion.

Le neutron est une particule "lourde" par comparaison aux électrons puisque sa masse $m_p = 1.675 \cdot 10^{-27}$ kg est environ 2.000 fois celle de l'électron. Le neutron ne porte pas de charge électrique et son moment dipolaire électrique est inférieur à la limite expérimentalement accessible ($3 \cdot 10^{-24}$ e.cm). Il porte par contre un spin 1/2 et un moment magnétique de $-1,913$ magnétons nucléaires (μ_N).

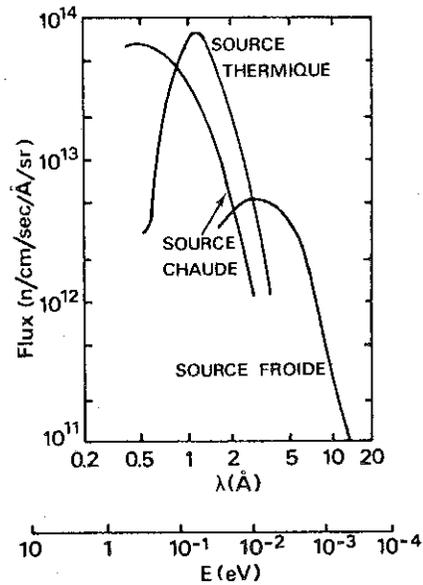


Fig. 1 : Flux de neutrons en fonction de la longueur d'onde (ou de l'énergie) pour différents modérateurs (voir texte) au Réacteur à Haut Flux de l'I.L.L.

TABEAU I

Energie E (eV)	2	0.02	0.003	$2 \cdot 10^{-4}$
Longueur d'onde λ (Å)	0,2	2	5	20
Vitesse v_n (m/s)	19.780	1.978	791	197,8
Vecteur d'onde (Å^{-1})	31,4	3,14	1,25	0,31
Temps caractéristique h/E (s)	$2 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-11}$
Temperature (K)	23.210	232	35	2,3

Le neutron, comme les ondes électromagnétiques et les électrons, est associé à des phénomènes ondulatoires de type diffraction et interférences. Il est donc caractérisé par un ensemble de paramètres non indépendants :

- sa quantité de mouvement \vec{p} (ou sa vitesse $\vec{v}_n = \vec{p}/m_n$)
- son énergie cinétique $E = p^2/2m_n = \hbar\omega$
- son vecteur d'onde \vec{k} tel que $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ où \hbar est la constante de Planck
- sa longueur d'onde λ telle que $k = 2\pi/\lambda$
- un "temps de mesure" caractéristique $\tau_n = \hbar/E$

Les neutrons produits dans un réacteur nucléaire par exemple ont initialement des énergies assez élevées (plusieurs millions d'électrovolts typiquement). Ils atteignent très rapidement l'énergie de l'équilibre thermique par collisions successives avec les noyaux légers d'un matériau modérateur (H_2O , D_2O , graphite, ...). Le spectre d'énergie final est donc une distribution maxwellienne avec un maximum de flux pour $E = k_B T$

(k_B constante de Boltzmann et $T(K)$ température du modérateur).

En modifiant la température du modérateur (source chaude, source froide) on peut donc étendre le domaine des énergies de neutrons accessibles aux expériences. On qualifie habituellement de neutrons chauds ceux dont la longueur d'onde associée λ est plus

petite que 1 Å, de neutrons thermiques ceux pour lesquels

$1 \leq \lambda \leq 4$ Å et de neutrons froids ceux qui correspondent à

$4 \leq \lambda \leq 20$ Å. Au delà de 20 Å on parle de neutrons ultrafroids. La Fig. 1 donne à titre d'exemple les distributions spectrales du Réacteur à Haut Flux de l'I.L.L. Grenoble. La source chaude est un cylindre de graphite à 2.000 K, la source froide un réservoir de deutérium liquide à 25 K et la source "thermique" est fournie par l'eau lourde à 300 K du bidon réflecteur. Le flux maximum de neutrons pour ces trois sources (Fig. 1) est obtenu

respectivement au voisinage de 0,5 Å, 5 Å et 1,5 Å. Le tableau I donne quelques valeurs numériques caractéristiques de ces différentes gammes de neutrons accessibles à l'expérience.

On remarque immédiatement que les longueurs d'onde des neutrons couvrent largement les distances interatomiques et que les énergies correspondantes (où les temps caractéristiques associés) sont aussi celles des excitations élémentaires (vibrations, sauts

d'atomes, relaxation électronique, etc...) dans la matière condensée. Il s'agit d'une circonstance unique. En effet, les ondes électromagnétiques ne peuvent avoir simultanément accès aux aspects structuraux et dynamiques : les rayons X ont la longueur d'onde convenable ($\sim 2 \text{ \AA}$) mais les énergies sont bien trop élevées (plusieurs keV!) alors que du côté de l'infra-rouge les énergies ont le bon ordre de grandeur (quelques 10^{-2} eV), mais la longueur d'onde atteint 10^4 \AA ! C'est un des aspects positifs du neutron comme sonde de la matière condensée.

I.2. Avantages des neutrons sur les autres sondes de la matière condensée (ondes électromagnétiques et électrons)

On a déjà signalé deux aspects importants des neutrons :

a) Les énergies et les longueurs d'ondes correspondent respectivement aux excitations et aux distances dans la matière condensée. On pourra donc mesurer des transferts d'énergie avec une bonne résolution dans de larges régions du réseau réciproque, sans les restrictions des règles de sélection typiques des spectroscopies optiques (avantage des spectroscopies de perte d'énergie sur les spectroscopies d'absorption ou d'émission).

b) Les longueurs d'ondes accessibles couvrent un très large domaine et permettent d'envisager des moments transférés

($q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$) extrêmement petits (diffusion aux petits angles, grandes distances interplanaires, etc.) totalement inaccessibles aux rayons X.

Il convient d'ajouter plusieurs aspects également bénéfiques :

c) L'interaction des neutrons avec la matière est faible et l'absorption est souvent très réduite. Il en résulte une véritable exploration du volume de l'échantillon dont l'épaisseur typique est 1.000 fois celle correspondant à une mesure aux rayons X. Les problèmes d'environnement d'échantillon sont aussi plus simples à résoudre.

d) Les neutrons sont diffusés surtout par les noyaux et non par le nuage électronique des atomes comme c'est le cas pour les ondes électromagnétiques et les électrons. Il en résulte plusieurs conséquences :

. L'objet diffractant (le noyau) étant pratiquement ponctuel (10^{-5} Å) à l'échelle de la longueur d'onde (\approx Å) il n'y a pas de facteur de forme car l'amplitude de l'onde diffractée par chaque noyau reste la même dans toutes les directions (pour les rayons X ou les électrons on a une décroissance de type gaussienne en fonction de l'angle de diffraction).

. L'amplitude de diffusion des neutrons varie de façon quasi aléatoire d'un élément à l'autre (et même d'un isotope à l'autre pour un même élément) et la phase peut être positive ou négative. C'est un aspect important utilisé dans les méthodes de contraste variable par substitution isotopique ou isomorphique (Fig. 2).

. L'interaction neutron-noyau est en fait une interaction spin du noyau - spin du neutron. La dispersion, à un instant donné, de la valeur (effet isotopique) et de la direction des spins nucléaires est responsable de l'existence d'une contribution dite incohérente à l'amplitude de l'onde diffusée.

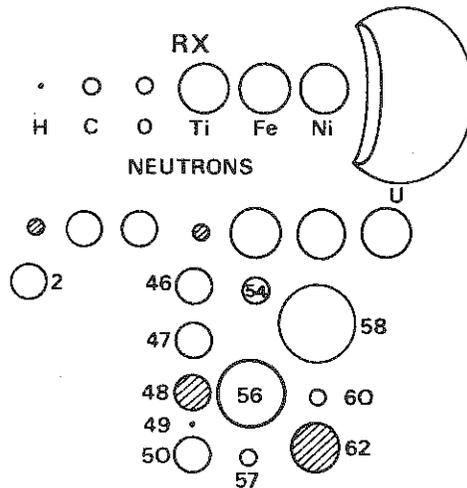


Fig. 2 : Diffusion comparée des rayons X et des neutrons pour quelques atomes (et isotopes). Les rayons des cercles sont proportionnels à la longueur de diffusion b . (Les cercles hachurés correspondent à des b négatifs).

e) Enfin le moment magnétique des neutrons peut interagir avec le moment magnétique atomique dans les matériaux magnétiques. La diffusion correspondante des neutrons est alors affectée d'un

facteur de forme décroissant en fonction de l'angle de diffraction et permet d'étudier les structures magnétiques, la distribution des moments magnétiques et les excitations magnétiques dans la matière.

Les aspects signalés en d) et e) feront l'objet de développement par la suite.

Pour conclure cette introduction, il convient de signaler que l'inconvénient essentiel des expériences de diffusion des neutrons est leur nécessaire planification, relativement peu souple et assez coûteuse, près des sources à haut flux disponibles.

II. LES DIFFERENTS TYPES D'EXPERIENCES DE DIFFUSION DES NEUTRONS

II.1. Les différents processus de diffusion des neutrons

Si on oublie pour l'instant la diffusion magnétique des neutrons par les spins atomiques, il reste à analyser l'interaction spin du neutron-spin nucléaire de la cible.

Ainsi qu'on l'a dit, les fluctuations isotopiques et de spin pour un même isotope introduisent une composante incohérente qui se superpose à la composante cohérente dans l'onde diffusée. Les intensités relatives de ces deux composantes peuvent être modifiées en changeant par exemple la composition isotopique du matériau étudié. (La deutération des matériaux hydrogénés est couramment utilisée en particulier). La composante cohérente est évidemment la seule susceptible de participer à des phénomènes d'interférences (diffraction de Bragg par exemple).

Indépendamment de la nature cohérente ou incohérente, la diffusion des neutrons peut se faire avec ou sans transfert d'énergie avec la matière. Il faut donc distinguer entre diffusion inélastique et diffusion élastique. Il y a donc finalement quatre grandes catégories de mesures qui peuvent être faites :

a) La diffusion cohérente élastique (DCE), plus souvent appelée diffraction des neutrons (diffraction de Bragg) intervenant dans des problèmes de structure, incluant par exemple la détermination des positions d'atomes d'hydrogène, ou les corrélations atomiques dans les liquides ou les verres. On peut inclure dans cette catégorie la diffusion magnétique, où l'objet diffractant n'est plus le noyau mais le nuage des spins atomiques, et la diffusion aux petits angles où l'objet diffractant est une inhomogénéité étendue (pores, précipités, inclusions, particules dans les colloïdes, imperfections de surfaces, etc...) de dimension typique comprise entre 10 Å et 5.000 Å.

b) La diffusion cohérente inélastique (DCI) mesure les transferts d'énergie correspondant à des phénomènes collectifs et permet par exemple de déterminer la variation de l'énergie des phonons en fonction des directions de propagation dans un cristal.

c) La diffusion incohérente élastique (DIE) donne une information purement locale (pas d'interférences) et est surtout intéressante par un de ses "sous-produits", la diffusion quasi-élastique (DQE). La DQE est observée quand le noyau diffusant se déplace pendant le temps d'interaction avec le neutron. Il en résulte un petit transfert d'énergie de l'ordre de 5 neV à 100 μ eV (analogue à un effet Doppler sur le neutron) qui contient des informations sur les caractéristiques du mouvement atomique. La DQE utilise les neutrons froids et permet des études de vibrations de très basses fréquences, ainsi que des mouvements de translation ou/et de rotations lentes (molécules ou groupes d'atomes). L'information est analogue à celle fournie par la RMN pulsée mais à une échelle de temps différente (temps plus courts).

d) La diffusion incohérente inélastique (DII) mesure le spectre d'énergie des excitations (densité d'état des phonons par exemple). L'information est analogue à celle produite par les spectroscopies infrarouges et Raman, mais le "poids" de l'hydrogène, ou des groupes contenant de l'hydrogène, est énorme à cause de la valeur élevée de la section efficace de diffusion incohérente des neutrons par le proton (80 à comparer à des valeurs presque toujours inférieures à l'unité pour les autres éléments, voir Tableau II). Il faut noter aussi que l'effet mesuré en DII est indépendant des règles de sélection qui gouvernent le couplage ondes électromagnétiques-excitations vibrationnelles.

II.2. Sections efficaces de diffusion cohérente et incohérente

Un traitement simplifié, à titre d'exemple, de la diffusion des neutrons par un noyau n'ayant qu'une seule forme isotopique permet de préciser l'origine des processus de diffusion cohérente et incohérente. Soit I le spin du noyau. Pendant la phase d'interaction avec le neutron, le système transitoire noyau-neutron a

deux états de spins respectifs $J_+ = I + \frac{1}{2}$ et $J_- = I - \frac{1}{2}$ avec des probabilités d'existence $p_+ = \frac{I+1}{2I+1}$ et $p_- = \frac{I}{2I+1}$ et donnant

lieu à des ondes diffusées d'amplitudes b_+ et b_- pondérées (en grandeur et en phase) par p_+ et p_- . L'amplitude de diffusion totale b (ou longueur de diffusion) peut alors être écrite :

TABLEAU II

Isotope ou élément	Spin	$b_{\text{coh}} (10^{-12} \text{cm})$	σ_{coh}	$\sigma_{\text{incoh}} (\text{barn})$
H ¹	1/2	- 0,374	1,76	79,7
H ²	1	+ 0,667	5,6	2,0
C ¹²	0	+ 0,665	5,517	0
N ¹⁴	1	+ 0,94	11,1	0,3
O ¹⁶	0	+ 0,580	4,24	0
Mg		+ 0,55	3,34	0,04
Al ²⁷	5/2	+ 0,345	1,49	0,01
Si	0	+ 0,415	2,17	0,02
V ⁵¹	7/2	- 0,038	0,033	4,97
Mn	5/2	- 0,373	1,75	0,6
Fe		+ 0,954	11,36	0,22

$$b = b_{\text{coh}} + b_{\text{incoh}}$$

où

$$b_{\text{coh}} = \frac{I+1}{2I+1} b_+ + \frac{I}{2I+1} b_-$$

représente la longueur de diffusion cohérente du noyau

et

$$b_{\text{incoh}} = (b_+ - b_-) \frac{[I(I+1)]^{1/2}}{2I+1}$$

représente la longueur de diffusion incohérente du noyau. Les sections efficaces de diffusion correspondantes sont définies par

$$\sigma_{\text{coh}} = 4\pi b_{\text{coh}}^2$$

$$\sigma_{\text{incoh}} = 4\pi b_{\text{incoh}}^2$$

Ainsi qu'on l'a déjà signalé, à l'inverse des rayons X pour lesquels les amplitudes de diffusion croissent de façon monotone avec le nombre d'électrons par atome, σ_{coh} et σ_{incoh} pour les neutrons varient de façon aléatoire, selon les signes et les grandeurs de b_+ et b_- (voir Fig. 2). Pour la plupart des isotopes,

σ_{coh} est égale ou supérieure à σ_{incoh} , avec deux exceptions notables, H^1 et V^{51} (Tableau II). Pour des études de structure il peut donc être intéressant de remplacer l'hydrogène par du deutérium ($\sigma_{\text{coh}} \sim \sigma_{\text{incoh}}$). Le Vanadium, quant à lui, est utilisé pour

des constructions de dispositifs expérimentaux sur le faisceau (container, four, cryostat, etc.) et comme standard pour les étalonnages de l'intensité diffusée.

II.3. Description de principe des dispositifs expérimentaux

Dans une expérience de diffusion des neutrons, ce que l'on mesure ce sont les caractéristiques des neutrons diffusés en fonction de celles du faisceau incident. La Fig. 3 représente le schéma général de base et le triangle de diffusion d'une telle expérience. Le monochromateur/polariseur M définit la direction

du faisceau incident, la polarisation \vec{P}_0 (direction du spin) des neutrons, leur énergie E_0 ($\pm \Delta E_0$) et donc leur vecteur d'onde \vec{k}_0 ($\pm \Delta \vec{k}_0$). On observe le faisceau diffusé, pour des directions

successives 2θ par rapport au faisceau incident, dans un angle solide $\Delta\Omega$ et on analyse la polarisation \vec{P} , l'énergie E ($\pm \Delta E$) et

le vecteur d'onde \vec{k} , c'est-à-dire qu'on mesure l'intensité diffusée en fonction de tous ces paramètres. On définit le vecteur de

diffusion (appelé aussi moment transféré) $\vec{Q} = \vec{k}_0 - \vec{k}$ et l'énergie transférée $\hbar\omega = \hbar^2/2m_n(k_0^2 - k^2)$. Comme on doit satisfaire simul-

tanément la conservation de l'énergie et du moment total du système, il existe des limites bien définies de transferts possibles pour chaque valeur de l'angle de diffusion ainsi qu'il est repré-

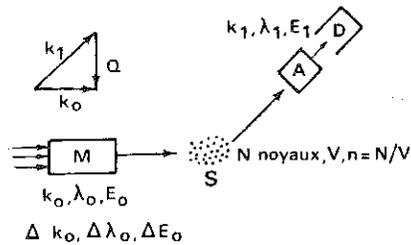


Fig. 3 : Schématisation générale d'une expérience de diffusion des neutrons : M = monochromateur/polariseur, S = échantillon, A = analyseur (énergie/spin), D = détecteur.

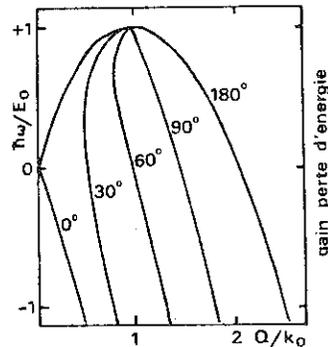


Fig. 4 : Energie $\hbar\omega/E_0$ transférable en fonction du vecteur de diffusion Q/k_0 pour différentes valeurs de l'angle de diffusion 2θ .

senté schématiquement sur la Fig. 4. On doit donc choisir E_0 de telle façon que ces restrictions permettent d'observer ou d'éviter une excitation donnée, en fonction de la mesure envisagée. La sélection, ou la mesure de l'énergie E_0 ou E des neutrons, peut se faire par les différents procédés suivants dont les principes sont schématisés sur la Fig. 5.

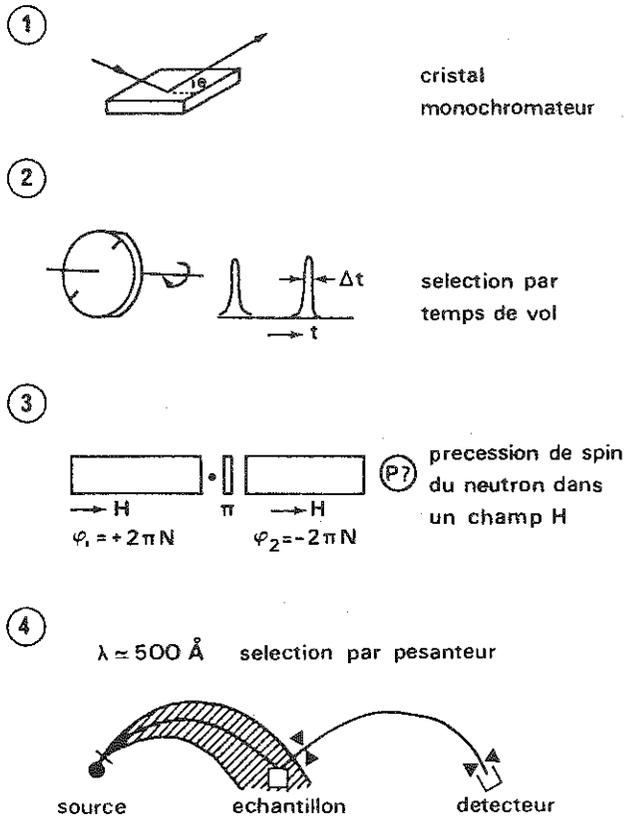


Fig. 5 : Principes de différentes techniques pour la sélection ou/et la détermination de l'énergie des neutrons.

a) Réflexion sélective de Bragg sur un monocristal. On sélectionne une longueur d'onde $\lambda = 2d \sin \theta$ ou on mesure θ pour déterminer λ . L'analyse peut se faire par variation de θ ou de d et l'on a :

$$\frac{\Delta E}{E} = .2 \left[\frac{\Delta d}{d} + \frac{(\Delta \theta)^2}{2} \right] \sim 10^{-4}$$

b) Temps de vol d'un pulse de neutron obtenu en "hachant" le faisceau par un disque tournant percé d'un ou de plusieurs trous ou par un monocristal tournant. Le temps qui sépare la détection de deux pulses successifs permet la détermination de l'énergie des neutrons.

c) La méthode d'écho de spin qui permet d'analyser, après diffusion, l'énergie de neutrons issus d'un faisceau incident monochromatique et polarisé. Avant l'échantillon, les neutrons polarisés transitent sur une distance L dans un champ magnétique H longitudinal où ils effectuent un mouvement de précession correspondant à une rotation de leurs spins $\phi_1 = 2\pi N$ (N tours) ; après diffusion sur l'échantillon, les spins sont renversés et les neutrons transitent de nouveau sur une distance L dans un champ H produisant une rotation d'un angle ϕ_2 . Si les neutrons diffusés ont la même vitesse (énergie) que les neutrons incidents on a $\phi_1 + \phi_2 = 0$, sinon $\phi_1 + \phi_2$ est proportionnel à la différence de vitesse, que l'on détermine ainsi.

d) Pour les neutrons ultra-froids, on peut utiliser une spectroscopie gravitationnelle en sélectionnant les neutrons par leurs trajectoires dans le champ de pesanteur. Les principaux dispositifs expérimentaux qui en découlent sont représentés sur la Fig. 6 avec les diagrammes vectoriels de diffusion correspondants. La diffusion élastique cohérente utilise des dispositifs diffractométriques classiques sans analyse d'énergie des neutrons diffusés puisque $E = E_0$ et $k = k_0$ soit

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta.$$

Pour la diffusion cohérente inélastique, les dispositifs sont essentiellement de type "3-axes" et le diagramme vectoriel doit inclure le vecteur d'onde q de l'excitation collective étudiée.

Pour les mesures de diffusion incohérente inélastique ou quasi-élastique les énergies concernées deviennent plus faibles. On utilise alors des spectromètres temps de vol où des dispositifs électroniques déterminent l'énergie des électrons diffusés, par l'instant d'arrivée sur les détecteurs, à partir d'un faisceau incident pulsé. Dans les spectromètres dits "backscattering" l'énergie des neutrons incidents est modulée par effet Doppler ($\sim 30 \mu\text{eV}$) autour des réflexions à 2 ou 7,8 meV d'un mono-

chromateur de silicium (cristal parfait) animé d'un mouvement sinusoïdal. Les neutrons diffusés sont analysés par un grand nombre de monocristaux de Si, également de très grande perfection, et réfléchis vers les détecteurs situés vers le centre de l'appareil. Quelques exemples de ces différents dispositifs expérimentaux sont représentés sur la Fig. 7 et le diagramme de la Fig. 8 compare les échelles d'énergies et de mouvements transférés typiques de ces techniques.

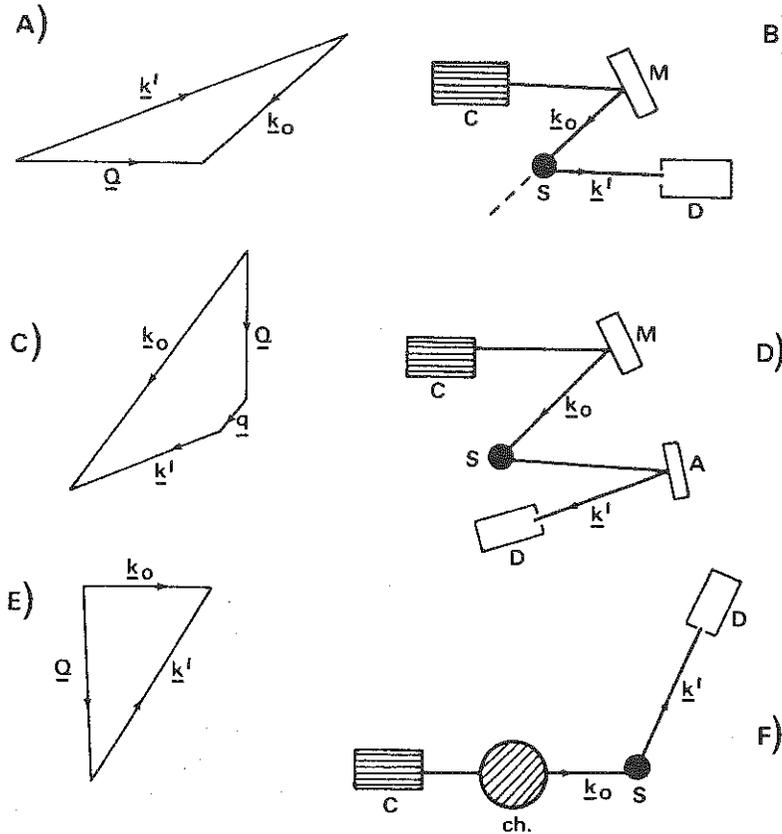


Fig. 6 : Diagrammes de diffusions dans l'espace réciproque et schématisation des dispositifs expérimentaux : (A) et (B) diffusion cohérente élastique (diffraction) ; (C) et (D) diffusion cohérente inélastique et spectromètre 3-axes ; (E) et (F) diffusion incohérente inélastique et spectromètre temps de vol (C = collimateur, M = monochromateur, A = analyseur, D = détecteur, S = échantillon, Ch = chopper).

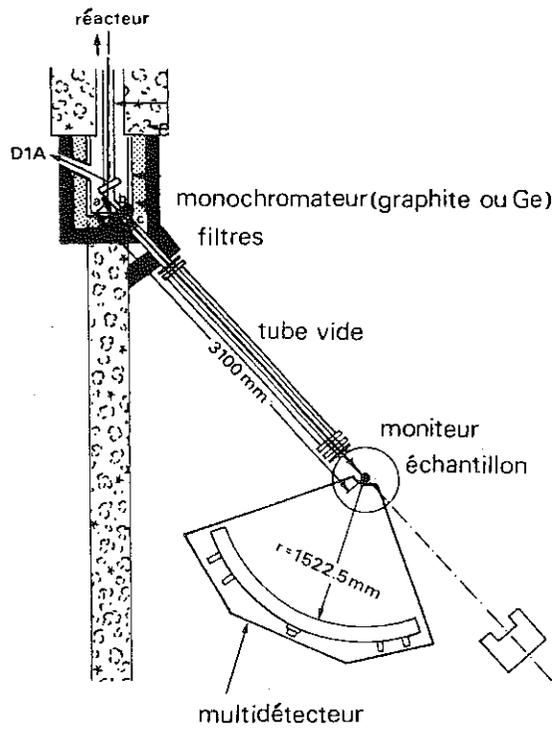


Fig. 7a : Schéma du diffractomètre de poudre D1B de l'I.L.L. Grenoble

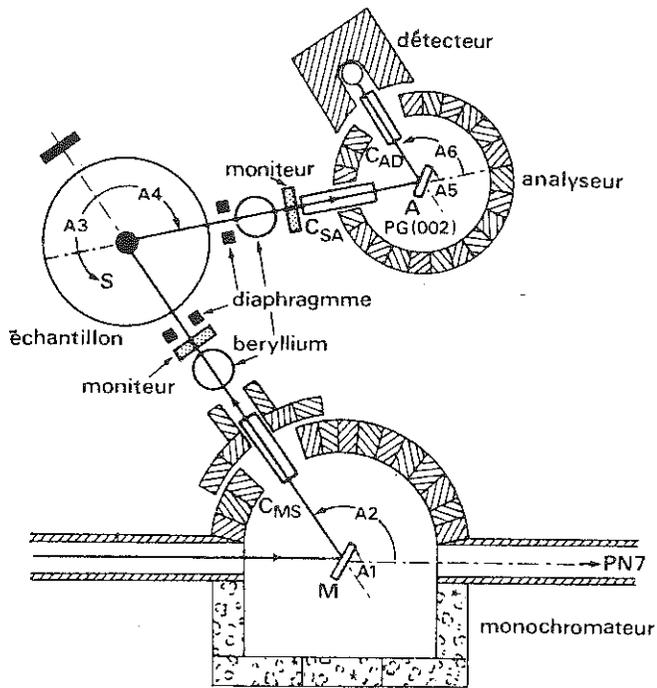
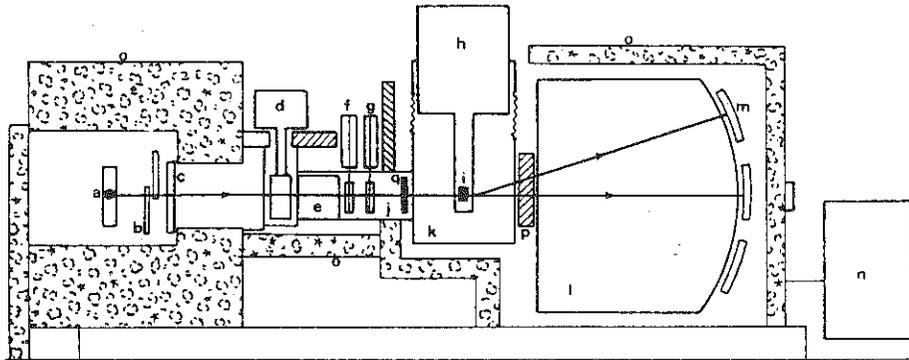


Fig. 7b : Schéma du spectromètre 3-axes IN12 de l'I.L.L. Grenoble



- | | |
|-----------------------|----------------------------|
| a : 3 monochromateurs | i : échantillon |
| b : diaphragme | j : tube vide |
| c : obturateur | k : vide ou He |
| d : filtre Be | l : He |
| e : collimateur | m : détecteurs |
| f : chopper | n : calculateur de control |
| g : chopper de Fermi | o : protection |
| h : cryostat ou four | p : collimateur oscillant |
| | q : moniteur |

Fig. 7c : Schéma du spectromètre temps-de-vol IN6 de l'I.L.L. Grenoble

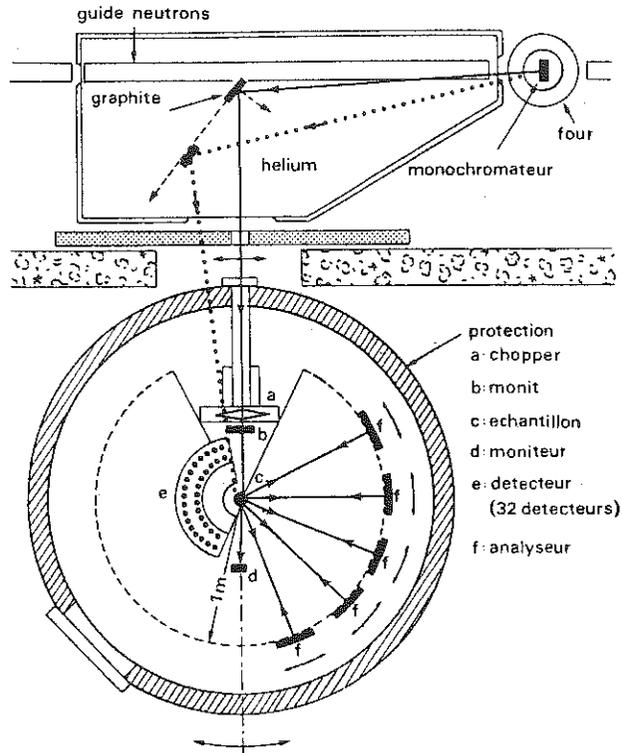


Fig. 7d : Schéma du spectromètre "backscattering" IN13 de l'I.L.L. Grenoble

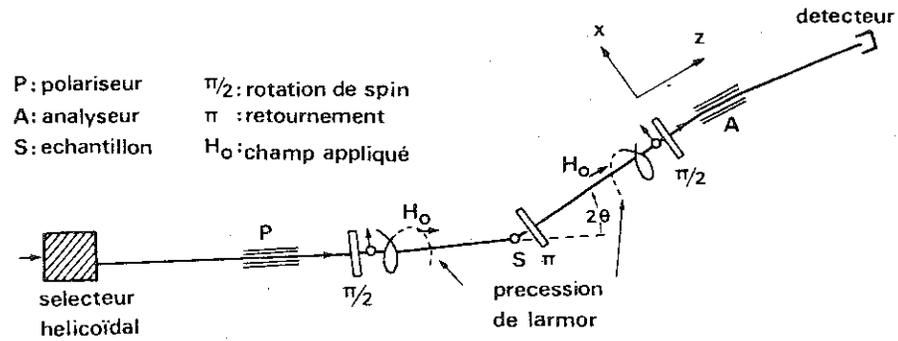


Fig. 7e : Schéma du spectromètre à écho de spin IN11 de l'I.L.L. Grenoble.

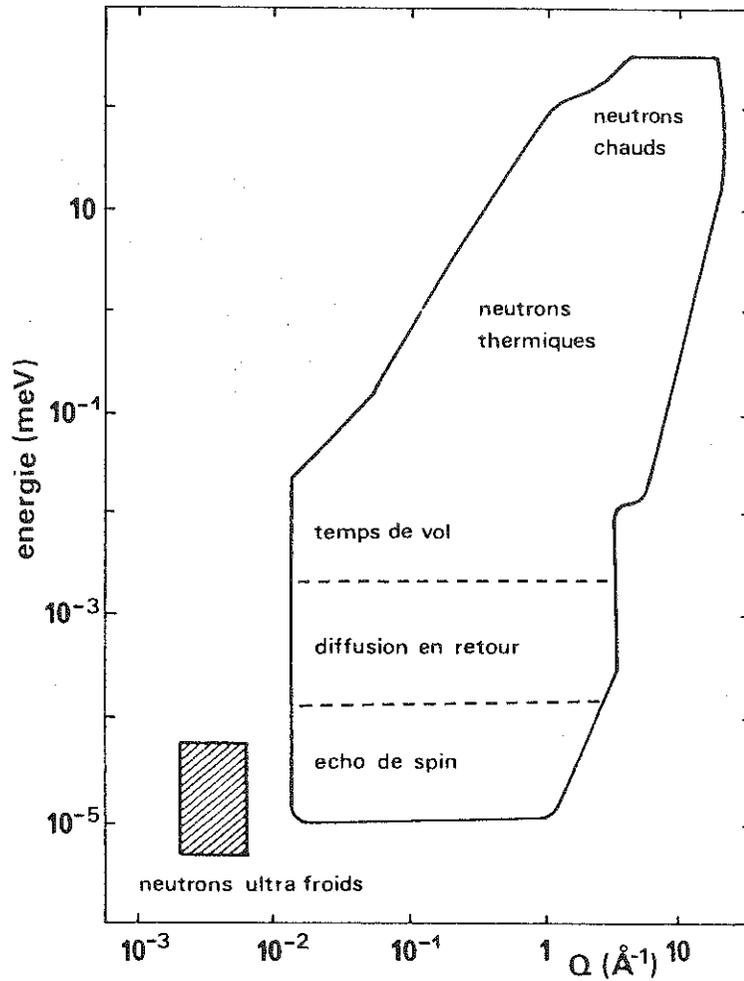


Fig. 8 : Gamme d'énergie et de moment transférés pour les techniques de spectroscopie des neutrons (Conversion : $1 \mu\text{eV} \approx 240 \text{ MHz} \approx 12 \text{ mK} \approx 0,008 \text{ cm}^{-1} \approx 10^{-9} \text{ sec}$).

III. DIFFUSION COHERENTE ELASTIQUE UTILISEE POUR L'ETUDE DES MINERAUX

III.1. Diffraction des neutrons

On donnera ici un simple aperçu des utilisations exemplaires que l'on peut faire de la diffraction des neutrons pour obtenir des informations difficiles à atteindre autrement sur la structure de certains minéraux (ROSS and HALL, 1980). Les études qui sont faites dans ce domaine sont généralement de deux types :

a) De la cristallographie, que l'on peut qualifier de classique, mais complémentaire des informations fournies par les rayons X, avec l'accent mis sur la localisation de l'hydrogène (ou de l'eau) qui est un diffuseur violent aux neutrons mais invisible aux rayons X.

b) Des études de caractérisation d'orientations préférentielles de particules par mesure de la largeur d'une réflexion sélective (rocking curve). L'avantage est ici que les mesures peuvent être faites dans toutes les positions de l'échantillon (géométrie de réflexion et de transmission) car l'atténuation reste faible et peut être bien calculée (TUCK, 1981 ; HALL et al, 1983). Ce n'est pas le cas avec les rayons X pour lesquels l'atténuation est très forte (TAYLOR and NORRISH, 1966 ; ROBERTSON et al, 1968).

Ce type d'étude concerne par exemple les matériaux argileux comme les montmorillonites qui sont schématiquement des feuillets T - O - T séparés par des ions monovalents (K^+ , Na^+ , Li^+ , Cs^+ ...)

ou divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) hydratés. Les matériaux s'organisent en platelets et le problème est de déterminer les espaces interfoliaires et la structure de l'eau qui s'y trouve. Les Fig. 9, 10, 11 et 12 concernent les résultats obtenus sur une montmorillonite-lithium plus ou moins hydratée (CEBULA et al, 1979). Une expérience conventionnelle de diffraction pour obtenir les réflexions (0 0 l) ne donne en fait que le pic (0 0 1) alors que le domaine 2θ exploré recouvrait au moins 5 ordres de diffraction. Cette réflexion (0 0 1) elle-même apparaît très élargie (Fig. 9). La diffraction des rayons X sur le même échantillon donne 4 réflexions et des pics plus étroits. Cela est dû au fait que les neutrons explorent le volume et moyennent les informations structurales, alors que les rayons X échantillonnent seulement une zone superficielle et donc intègrent moins de désordre. L'influence de la quantité d'eau adsorbée apparaît sur la Fig. 10. Quand l'humidité croît, on perçoit nettement les poids relatifs des différents espaces interfoliaires correspondant à des couches d'eau intercallées respectivement mono, bi- et tri-

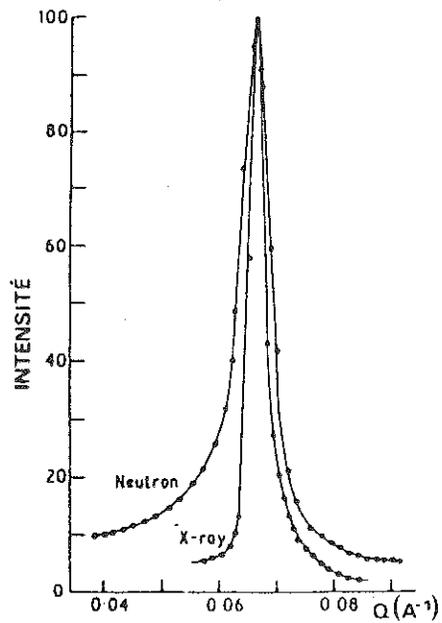


Fig. 9 : Réflexion (001) d'une Montmorillonite-lithium (RX et neutrons) ; (humidité : 76 % ; $d = 15,1 \text{ \AA}$).

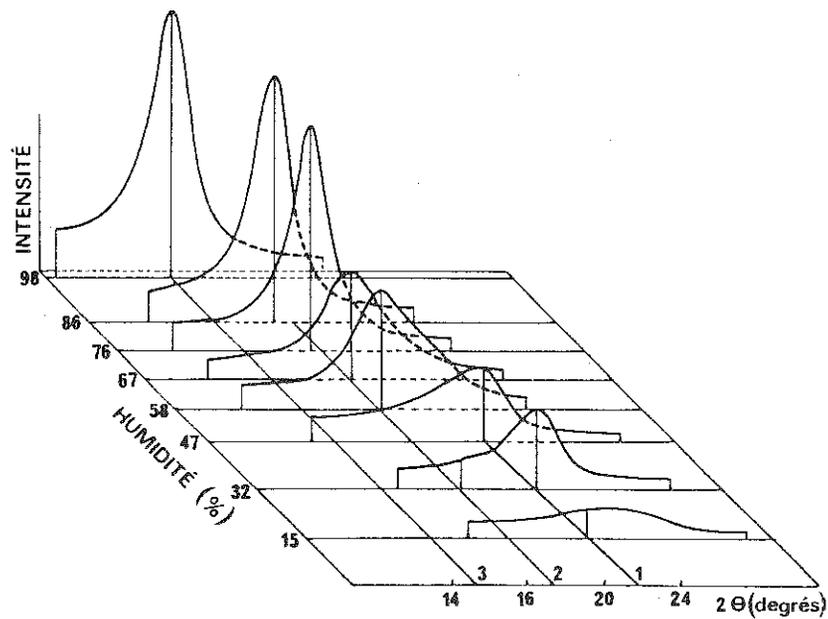


Fig. 10 : Réflexion (001) d'une Montmorillonite-lithium (neutrons) pour différents taux d'humidité après soustraction du bruit de fond.

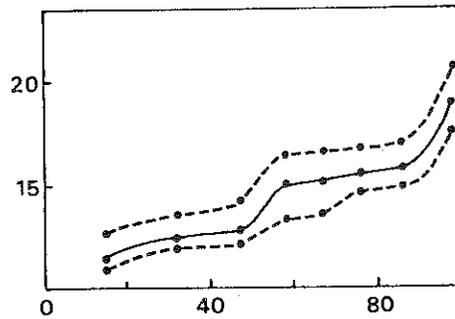


Fig. 11 : Variation de la distance basale d'une montmorillonite-lithium en fonction du degré d'humidité (—) et position des flancs du pic à mi-hauteur (- - -).

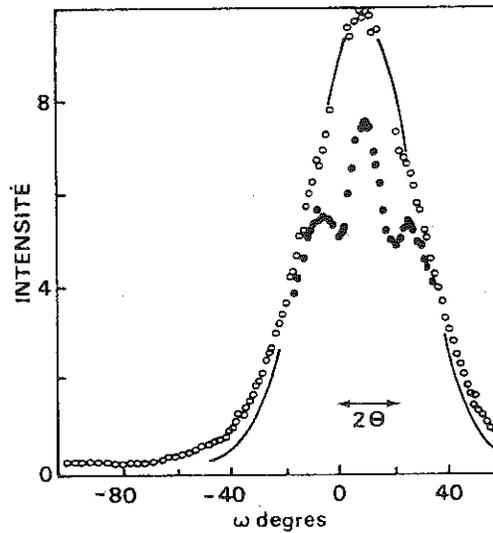


Fig. 12 : "Rocking curve" de la montmorillonite-lithium à 32 % d'eau ($d = 12,1 \text{ \AA}$). Donnée expérimentale brute (●) et après correction d'atténuation (○). Ajustement par un profil gaussien (—).

moléculaires. Ceci apparaît également sur les courbes de la Fig. 11. La réduction de l'intensité diffractée avec l'humidité est liée à la variation du facteur de structure de la réflexion. On peut confirmer que ces réflexions sont bien dues à l'eau en observant qu'elles n'apparaissent pas avec des échantillons traités à l'eau lourde D_2O pour lesquels le contraste D_2O /reste du matériau est beaucoup plus faible.

La largeur de la réflexion (0 0 1) est obtenue (Fig. 12) en tournant l'échantillon par rapport au faisceau incident. Après correction des effets d'atténuation autour de $\omega = 0$ et $\omega = 2\theta$, on a une image de la dispersion de l'orientation des platelets. Dans le cas présent la distribution est sensiblement gaussienne avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 40° . Des études similaires ont été faites sur d'autres types de montmorillonite (HALL, 1982 ; HALL et al, 1983 ; HAWKINS and EGELSTAFF, 1980) ou d'autres phyllosilicates (ADAMS and RIEKEL, 1980 ; JOSWIG et al, 1983).

III.2. Etudes par diffusion des neutrons aux petits angles

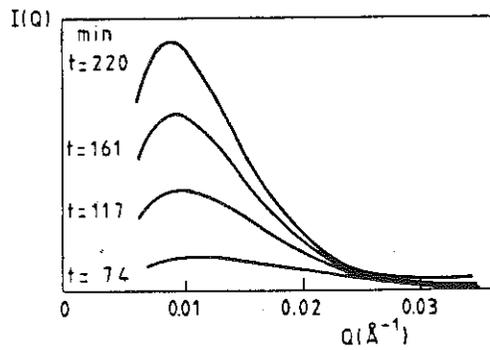
Aux très petits vecteurs de diffusion $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$ les ondes diffusées par des atomes voisins sont pratiquement en phase et "l'objet diffusant" doit être plus étendu. Les inhomogénéités du matériau peuvent jouer ce rôle si le contraste est suffisant. L'intensité diffusée aux "petits angles" est alors de la forme :

$$I(Q) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) = \frac{N_p V_p^2}{V v_a} [b_A - b_B]^2 (C_p - C_m)^2 [F_p(Q)]^2$$

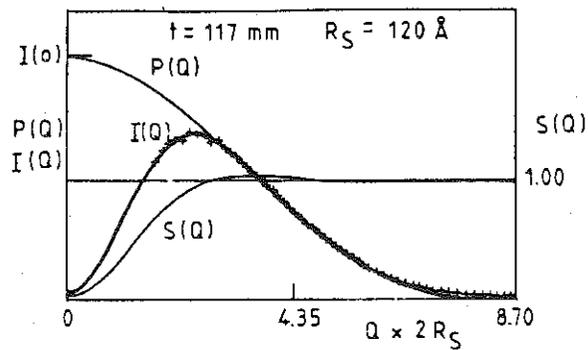
dans l'hypothèse d'un système à deux phases avec N_p particules identiques de volume V_p dans un volume total V ; v_a est le volume atomique ; C_p et C_m sont respectivement les concentrations en atome A dans les particules et dans la matrice. $[F_p(Q)]^2$ est un facteur de forme que l'on sait calculer. Par exemple, pour des disques plats de rayon R et d'épaisseur h on a :

$$[F_p(Q)]^2 = \frac{1}{Q^2 R^2} \exp\left(-\frac{Q^2 h^2}{12}\right)$$

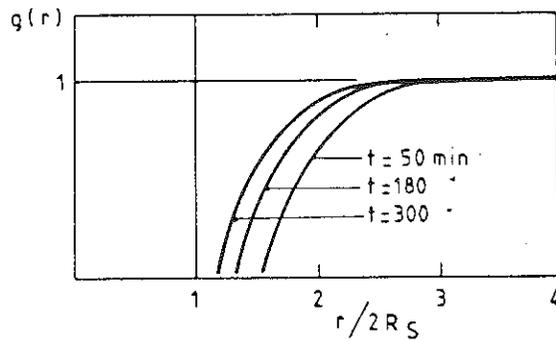
En traçant $\log [Q^2 I(Q)]$ en fonction de Q^2 on obtient une droite dont la pente est l'épaisseur moyenne des platelets. Ceci a été appliqué au cas des montmorillonites (CEBULA et al, 1980) pour déterminer l'épaisseur des feuillets en fonction de



Small angle neutron scattering from a cordierite glass during heat treatment at 900°C



Deconvolution of the experiment scattering curve into $P(Q)$ and $S(Q)$.



The particle pair correlation functions $g(r)$ for partially crystallised cordierite glasses.

Fig. 13 : Caractérisation d'une microstructure aperiodique par diffusion des neutrons aux petits angles

la quantité d'eau adsorbée.

L'hypothèse de particules sphériques, avec

$$[F(Q)]^2 = \left\{ \frac{3[\sin(QR) - QR\cos(QR)]}{(QR)^3} \right\}^2$$

a été utilisée pour calculer des tailles de 30 à 50 Å dans des allophanes (HALL, 1982). D'une manière générale, les diagrammes enregistrés au cours d'une mesure de diffusion aux petits angles, comme pour toute expérience de diffraction, fournissent une transformée de FOURIER de la distribution dans l'espace du contraste des objets diffusants. Les neutrons présentent sur les rayons X un certain nombre d'avantages :

a) La possibilité d'opérer avec des longueurs d'onde de

l'ordre de 10 ou 20 Å permet, soit de s'affranchir des pics de BRAGG pour les études d'inhomogénéités microstructurales, soit au contraire de mesurer de larges distances interatomiques ou inter-plans atomiques. Si les objets diffusants sont répartis dans l'espace de façon apériodique, sans corrélations spatiales très fortes, l'intensité $I(Q)$ est une courbe d'allure exponentielle ou gaussienne. La Fig. 13 montre à titre d'exemple la caractérisation de microcristaux de TiO_2 dans un verre de cordiérite et

la détermination de la taille de ces cristallites (A.F. WRIGHT, 1984). A l'inverse, la Fig. 14 montre le diagramme obtenu à partir de la diffusion par une superstructure résultant de l'empilement de couches évaporées de silicium et de germanium successivement. Il apparaît un pic très net vers $2\theta = 3^\circ$

($\lambda = 10$ Å ici) bien compatible avec l'existence d'une structure périodique unidimensionnelle de période 200 Å. Les ordres supérieurs (à part peut-être le 3ème) n'apparaissent pas car le facteur de forme est très fortement décroissant et les ordres pairs sont évidemment éteints.

b) L'utilisation de multidétecteurs à deux dimensions permet d'approcher la description anisotrope des objets diffusants. La Fig. 15 montre trois aspects différents de l'intensité diffusée par des occlusions allongées, dans un verre ; les dimensions caractéristiques sont ici en gros dans un rapport huit.

c) Les ressources des techniques de contraste variable rendent possibles des études inaccessibles aux rayons X. Par exemple, on peut citer les études de diffusion aux petits angles de matériaux présentant un grand rapport surface/volume comme des poudres (fréquentes pour les minéraux) ou des rubans. Les

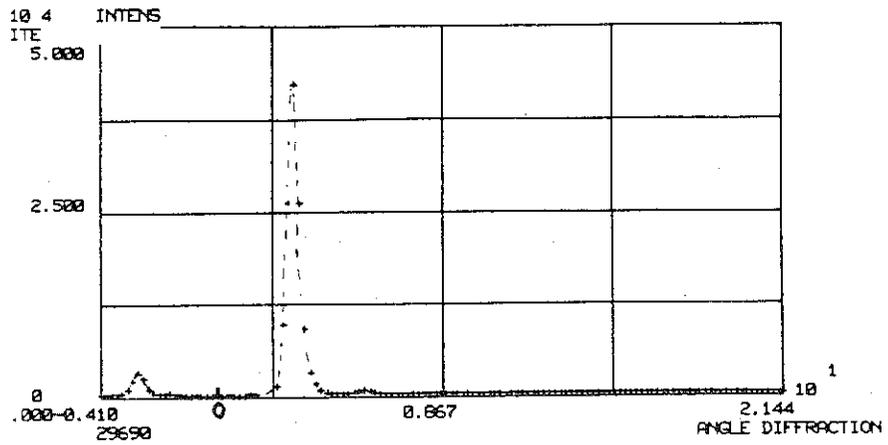


Fig. 14 : Caractérisation d'une superstructure ($d = 200 \text{ \AA}$) par diffusion de neutrons froids ($\lambda = 10 \text{ \AA}$). Le pic principal est à $2\theta \approx 3^\circ$.

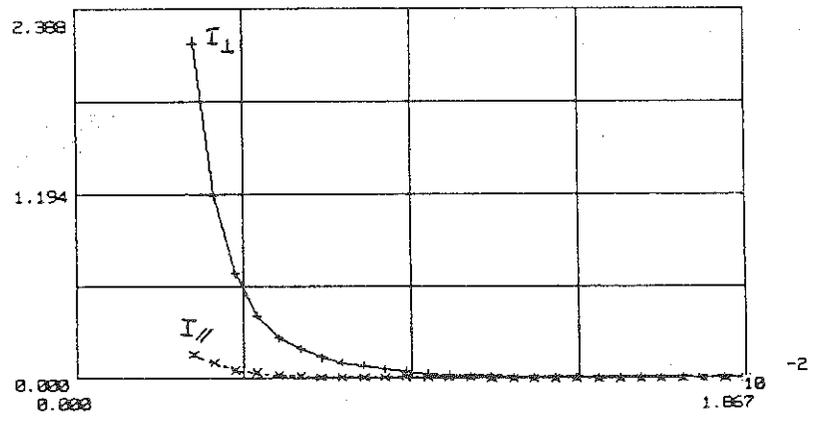
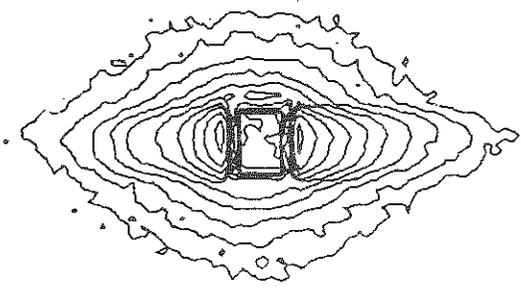
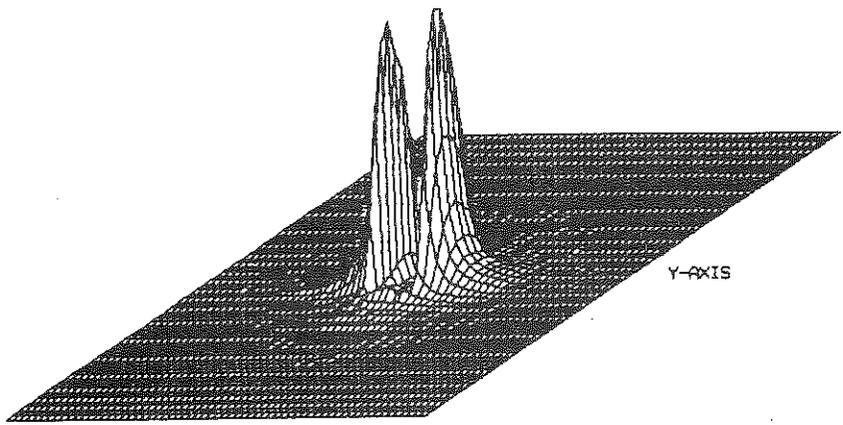


Fig. 15

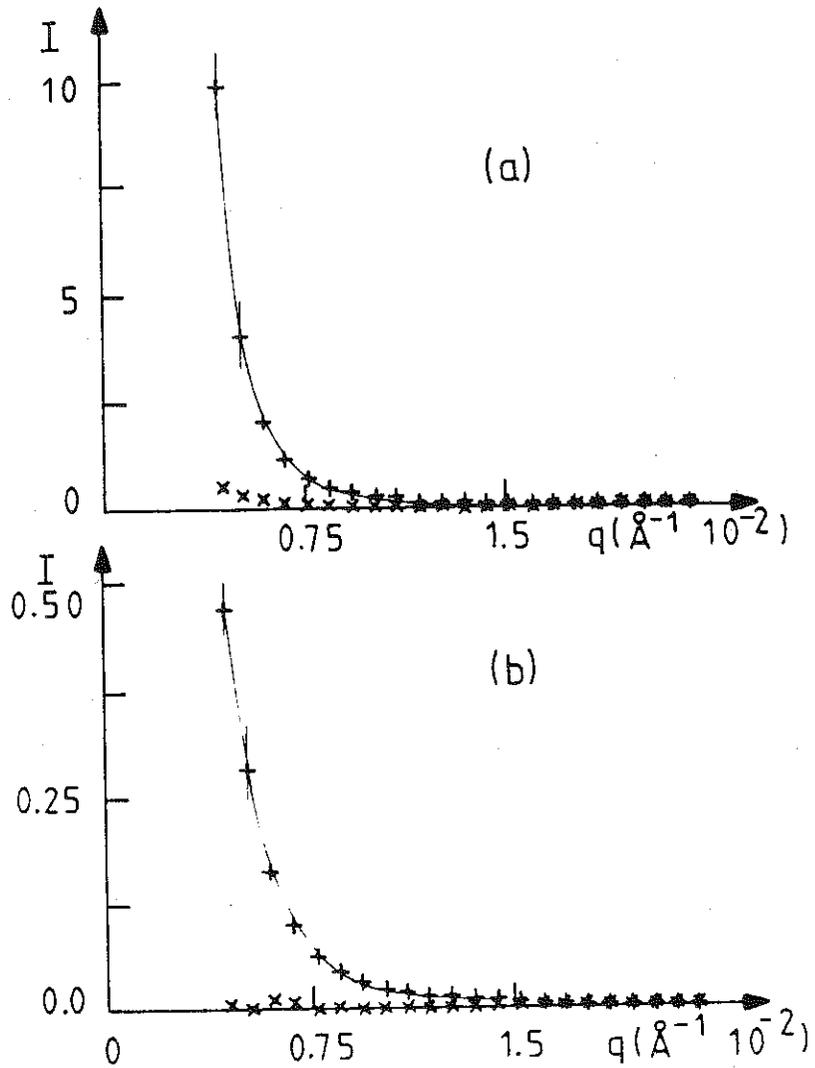


Fig. 16 : Diffusion des neutrons aux petits angles ($\lambda = 10 \text{\AA}$) par des rubans de verres métalliques.

(a) Comparaison entre les inhomogénéités magnétiques (+) et de surface (x).

(b) Comparaison entre effets de surface (+) et de volume (x).

imperfections de surfaces peuvent alors produire une diffusion tellement intense que le signal intra-grain est invisible. De la même manière qu'un objet solide devient invisible lorsqu'on le plonge dans un liquide de même indice de réfraction, on peut éliminer les effets de surfaces dans la diffusion des neutrons en noyant la poudre ou les rubans dans un liquide ayant une longueur de diffusion moyenne par unité de volume identique (RODMACQ et al, 1984) ; ceci peut être obtenu en mélangeant dans des proportions convenables les formes hydrogénées et deutérées du même liquide ($H_2O + D_2O$ par exemple) puisque H et D ont des b de signes contraires. La Fig. 16 montre le résultat d'une telle séparation des effets de volume et de surface dans le cas de rubans de verres métalliques (JANOT et al, 1984).

III.3. Etude de structures magnétiques

On a pratiquement négligé jusqu'ici la contribution magnétique à la diffraction des neutrons. Comme on l'a déjà dit, cette contribution vient de l'interaction entre le moment magnétique du neutron et le moment magnétique électronique des atomes (ou autre objet) diffusants. Il va donc en résulter, qu'au facteur de structure "cristallographique", va se superposer un facteur de structure magnétique qui sera donc la transformée de FOURIER de la distribution des spins atomiques dans l'espace, modulée par un facteur de forme assez fortement décroissant (pratiquement

nul au-delà de $5 \text{ à } 7 \text{ \AA}^{-1}$). Si les atomes sont tous non-magnétiques cet effet n'existe évidemment pas. Si les spins atomiques, quoique non-nuls, sont non-corrélés (paramagnétisme par exemple), on ajoute simplement aux pics de BRAGG du cristal une faible diffusion diffuse magnétique (facteur de forme de l'objet magnétique). Si le matériau est magnétiquement ordonné, on peut avoir les cas typiques suivants : (qualitativement) :

- L'ordre ferromagnétique à grande distance renforce les pics de BRAGG par la contribution magnétique puisque les spins atomiques ont la même distribution spatiale que les atomes du cristal.
- L'ordre ferromagnétique à courte distance (clusters) produit un effet similaire mais moins intense et avec un élargissement des pics lié à des corrélations moins bien définies (autour du point de Curie par exemple ou au voisinage de compositions critiques).
- L'ordre antiferromagnétique, avec deux sous-réseaux magnétiques de spins opposés correspond à une périodicité magnétique double de celle du cristal mono-atomique. On peut donc avoir apparition de pics de surstructure magnétique

entre les pics de BRAGG du cristal. C'est ce qu'illustrent par exemple les diagrammes de la Fig. 17 (COEY et al, 1982) où l'on a suivi, en fonction de la température, l'apparition d'un couplage antiferromagnétique entre feuillets d'un phyllosilicate de type greenalite et dans une amphibole.

- Des couplages antiferromagnétiques à courte distance, ou plus dispersés de type dispersé, produit une diffusion diffuse qu'il est plus ou moins facile d'extraire du bruit de fond.

La séparation des diffusions magnétique p et nucléaire b est le plus souvent favorisée par l'utilisation de neutrons polarisés (une seule direction de spin pour les neutrons incidents), et l'application d'un champ magnétique sur l'échantillon (pour aligner les domaines dans le cas ferromagnétique, ou induire des transitions de type flip-flop). Les diffusions magnétique et nucléaire se composent alors en amplitude plutôt qu'en intensité, ainsi qu'il est schématiquement décrit sur la Fig. 18. Il faut en effet réaliser que si, typiquement, p est de l'ordre de 0,1 quand b est de l'ordre de 1, il en résulte qu'avec des neutrons non polarisés la contribution magnétique sera 1 % de la diffusion totale ; il y a beaucoup de circonstances encore moins favorables.

IV. DIFFUSION COHERENTE INELASTIQUE

IV.1. Généralités

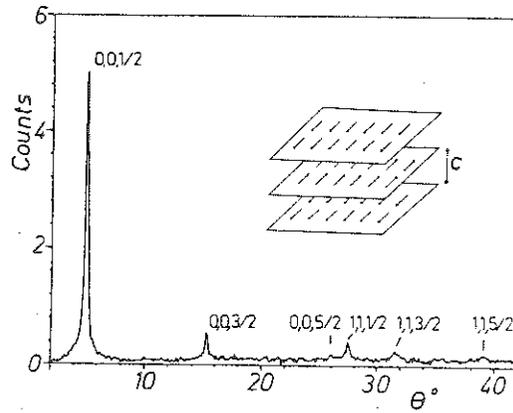
La diffusion cohérente inélastique des neutrons est une spectroscopie des pertes d'énergie sensible aux phénomènes collectifs dans la matière condensée et est surtout, quoique pas uniquement, applicable aux matériaux cristallins. Les courbes de dispersions (fréquences en fonction du vecteur d'onde) peuvent être déterminées pour les phonons et les magnons (ondes de spins) par exemple. Une mesure de diffusion cohérente inélastique des neutrons, à partir d'un spectromètre 3-axes (voir Figs. 6 et 7), est en quelque sorte une expérience de diffraction (mesure des pics de BRAGG) complétée par une analyse en énergie des neutrons diffusés. Les lois de conservations s'écrivent :

$$\hbar\omega = E_0 - E = \frac{\hbar^2}{2m_n} (k_0^2 - k^2)$$

$$\vec{q} + \vec{Q} = \vec{k}_0 - \vec{k}$$

où $\hbar\vec{q}$ est le moment du phonon de fréquence $\omega(\vec{q})$ et $\vec{Q} = \vec{\tau}_{hkl} = 2\pi/d_{hkl}$ coïncide avec un vecteur du réseau réciproque.

(a)



(b)

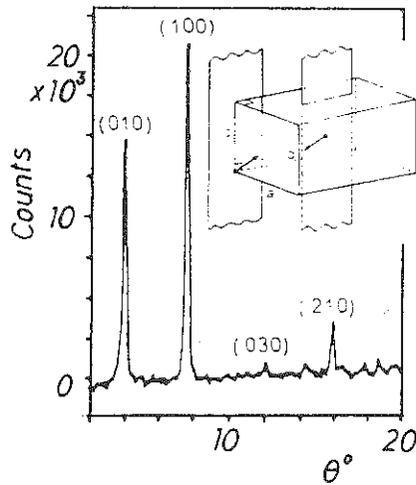


Fig. 17 : Diagrammes de diffraction magnétique des neutrons à $T = 5$ K pour une greenalite (phylosilicate 1:1) (a) et une crocidolite (amphiboles), (b). Les structures magnétiques sont données en encadrés.

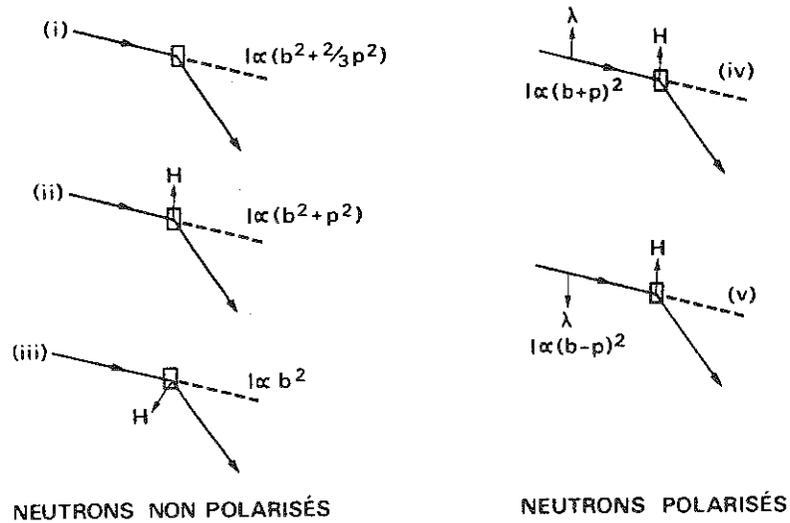


Fig. 18 : Diffusion des neutrons par le noyau $[b]$ et par le spin atomique $[p = \mu F(Q)]$ se combinent différemment selon que les neutrons sont polarisés (λ) ou non, en présence ou non d'un champ magnétique H sur l'échantillon.

Fondamentalement, les phonons sont responsables d'un élargissement des pics de Bragg et d'une atténuation en fonction de Q . La limitation vers les hautes énergies transférées se situe

vers 100 meV ($\sim 2 \cdot 10^{13}$ Hz) ; par écho de spin on peut atteindre des fréquences très basses (~ 10 MHz) mais seulement pour des

vecteurs de diffusion inférieurs à 1 \AA^{-1} environ. Un des intérêts de la détermination des courbes de dispersion $\omega(\vec{q})$ est le calcul des constantes de forces correspondant aux interactions de l'excitation étudiée (constante D des ondes de spin, forces entre particules de colloïdes, ...).

IV.2. Exemple d'application : observation de phonons longitudinaux dans une vermiculite et une muscovite

Les matériaux argileux peuvent servir de modèle pour étudier les forces entre particules de colloïdes. Les argiles sont en

effet constituées de platelets ($\sim 10 \text{ \AA}$ d'épaisseur et $\sim 10^4 \text{ \AA}$ de diamètre) dont on peut plus ou moins faire varier les distances de séparation en intercallant des ions hydratés dans les espaces interfoliaires. Il est cependant difficile d'obtenir de bons "monocristaux", avec une mosaïcité acceptable, si les couches d'eau interfoliaires sont plus épaisses que bimoléculaires. CEBULA et al (1984) ont mesuré les courbes de dispersions des phonons acoustiques longitudinaux dans un cristal de vermiculite-magnésium contenant deux couches moléculaires d'eau entre les

feuilletés de silicate, correspondant à une distance $c = d_{(001)}$

$= 14,2 \text{ \AA}$. La dispersion orientationnelle (rocking curve) était

de 3° . Une muscovite, ne contenant pas d'eau, et avec $c = d_{(001)} =$

$9,99 \text{ \AA}$ a été aussi étudiée et a donné un diagramme de diffraction avec la série de pics (00ℓ) attendus de cette structure en feuilletés.

La Fig. 19 montre quelques diagrammes enregistrés pour la vermiculite ($\lambda_0 = 2,36 \text{ \AA}$, $E_0 = 14,7 \text{ meV}$, $\nu_0 = 3,55 \text{ THz}$, au voisinage de $\vec{Q} = (0,0,4)$, balayage en énergie) et la muscovite

($\lambda_0 = 1,63 \text{ \AA}$, $E_0 = 30,78 \text{ meV}$, $\nu_0 = 7,44 \text{ THz}$, au voisinage de la réflexion $(0,0,3)$). Les courbes de dispersion correspondantes sont

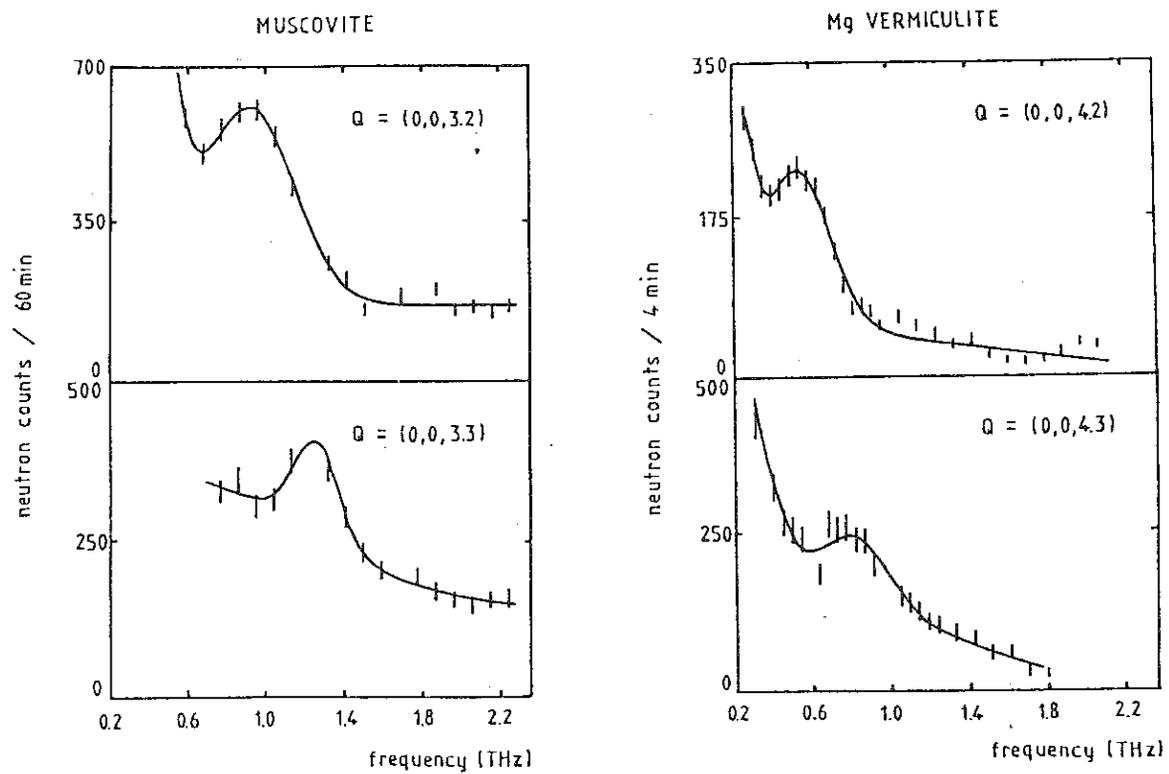


Fig. 19 : Exemples de pic de diffusion cohérente inélastique des neutrons correspondant à des phonons acoustiques longitudinaux dans des phyllosilicates (1 THz = 4,135 meV)

reproduites sur la Fig. 20. On peut en déduire les vitesses du

son v_g ($= 4.466 \pm 200$ et 5.027 ± 200 ms^{-1} pour la vermiculite et la muscovite respectivement) ainsi que les constantes élastiques

C_{33} ($= 4,25 \cdot 10^{10}$ et $7,05 \cdot 10^{10}$ Nm^{-2}). Les vitesses de son obtenues sont visiblement significatives de la présence ou de l'absence d'eau entre les feuillets de silicate et diffèrent notablement

de v_g dans l'eau libre (≈ 1.500 ms^{-1}). On notera sur les courbes de la Fig. 19 un important bruit de fond incohérent se superposant aux pics inélastiques cohérents. L'analyse de ce bruit de fond en fonction de l'énergie peut être très utile car la diffusion inélastique incohérente est directement reliée à $S_s(\vec{Q}, \omega)$

qui décrit la dynamique de chaque diffuseur individuel ; c'est

la double transformée de FOURIER de $G_s(\vec{r}, t)$, probabilité de trouver

une particule donnée en \vec{r} à l'instant t si elle était en

$\vec{r} = 0$ à l'instant origine $t = 0$. La somme de $S_s(\vec{Q}, \omega)$ pour toutes

les valeurs de \vec{Q} donne une fonction $Z(\omega)$ qui est la densité d'état de phonons.

V. DIFFUSION INCOHERENTE QUASI-ELASTIQUE ET DYNAMIQUE DES MOLECULES ADSORBÉES

V.1. Formalisme général

Dans une expérience de diffusion incohérente quasi-élastique on utilise des spectromètres temps de vol ou "backscattering". Lorsque les neutrons sont diffusés par un réseau rigide d'atomes, chaque détecteur donne un spectre en fonction de l'énergie transférée qui est un pic élastique (centré sur 0, $E_0 = E$) dont la

largeur en énergie définit la résolution de l'instrument. On utilise en général comme référence le vanadium qui est un très fort diffuseur incohérent. Lorsque la diffusion des neutrons a lieu sur des noyaux en mouvement (translation ou/et rotation) sur des échelles de temps comparables à la durée de l'interaction

(10^{-9} à 10^{-13} secondes) le pic élastique s'élargit en énergie à cause du mouvement relatif noyau-neutron. Cet élargissement quasi-élastique et l'intensité du phénomène, mesuré en fonction du moment transféré (ou de l'angle) contient bien sûr des informations sur les mouvements atomiques.

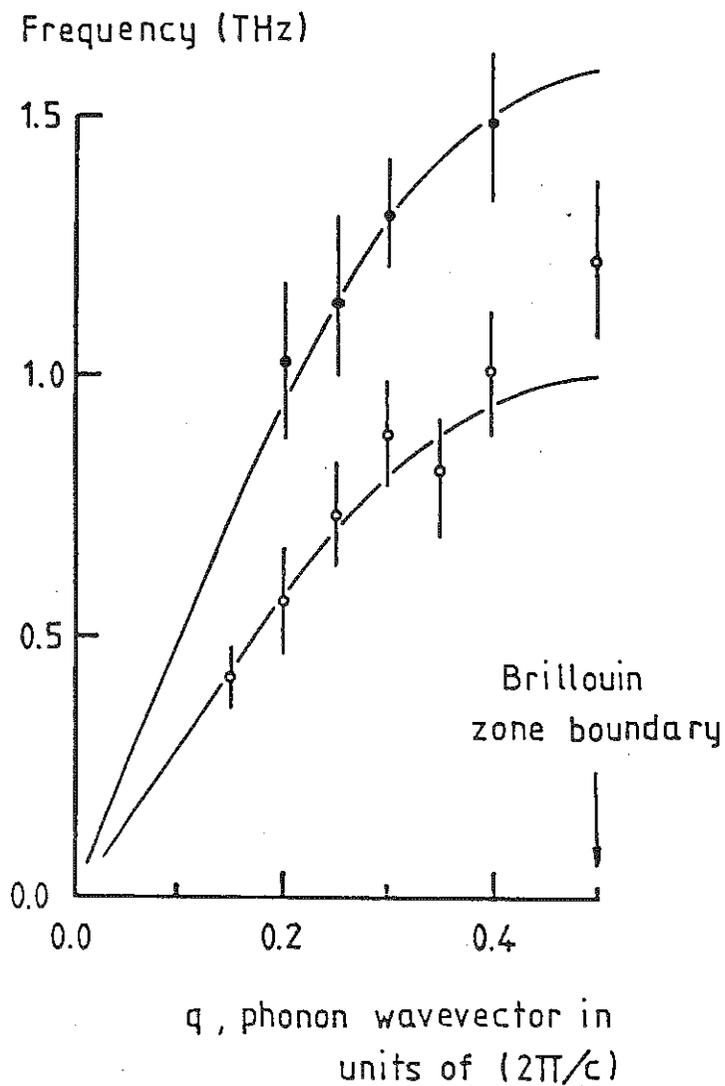


Fig. 20 : Courbes de dispersions $\omega(q)$ des phonons pour la muscovite (●) et la vermiculite (○). Les courbes résultent d'un modèle simple d'interactions entre premiers voisins sur un cristal unidimensionnel (barres d'erreur : largeur des gaussiennes ajustées sur les données de la Fig. 19).

Le domaine quasi-élastique est très intéressant à utiliser lorsque les atomes ou groupes d'atomes en mouvement sont surtout des diffuseurs incohérents pour lesquels on peut négliger la contribution cohérente en dehors des pics de Bragg. C'est le cas par exemple de H₂O adsorbé entre les feuillets de silicate des argiles. Dans ces conditions on peut écrire l'intensité diffusée

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} \cdot \frac{1}{4\pi} \sigma_{\text{incoh}} S_s(\vec{Q}, \omega)$$

avec les notations et les relations de conservation déjà utilisées plus haut. On a donc une mesure directe de $S_s(\vec{Q}, \omega)$ qui en principe devrait donner $G_s(\vec{r}, t)$ par double transformée de FOURIER. En fait on accède à trop peu de points expérimentaux dans l'espace (\vec{Q}, ω) pour effectuer cette opération et il est nécessaire de partir d'un modèle pour calculer $G_s(\vec{r}, t)$ et vérifier que sa double transformée de FOURIER est compatible avec les mesures de DQE. Il faut encore noter que $S_s(\vec{Q}, \omega)$ est en fait le produit de convolution des vibrations, rotations, translations, ... de sorte que

$$S_s(\vec{Q}, \omega) = \exp(-2W) S_s^{\text{rot}} \otimes S_s^{\text{trans}}$$

où $2W = \langle u^2 \rangle Q^2$ est le facteur DEBYE-WALLER. La nature de la diffusion au voisinage de $\omega \sim 0$ (faible transfert d'énergie) dépend du comportement de $G_s(\vec{r}, t)$ pour des valeurs de t grand devant le temps d'interaction. Si le déplacement des atomes dans l'espace est à longue distance (illimité), la probabilité pour qu'un atome repasse par une position donnée décroît dans le temps et $G_s(\vec{r}, \infty) = 0$. Inversement, pour un mouvement de rotation où des translations sur un espace réduit $G_s(\vec{r}; t)$ ne s'annule pas pour des temps très grands et l'on peut écrire :

$$G_s(\vec{r}, t) = G'_s(\vec{r}, t) + G_s(\vec{r}, \infty)$$

$G_s(\vec{r}, \infty)$ ne dépend pas du temps et va donner dans $S_s(Q, \omega)$ une contribution élastique $S_0(Q)\delta(\omega)$ tandis que $G'_s(\vec{r}, t)$ correspondra

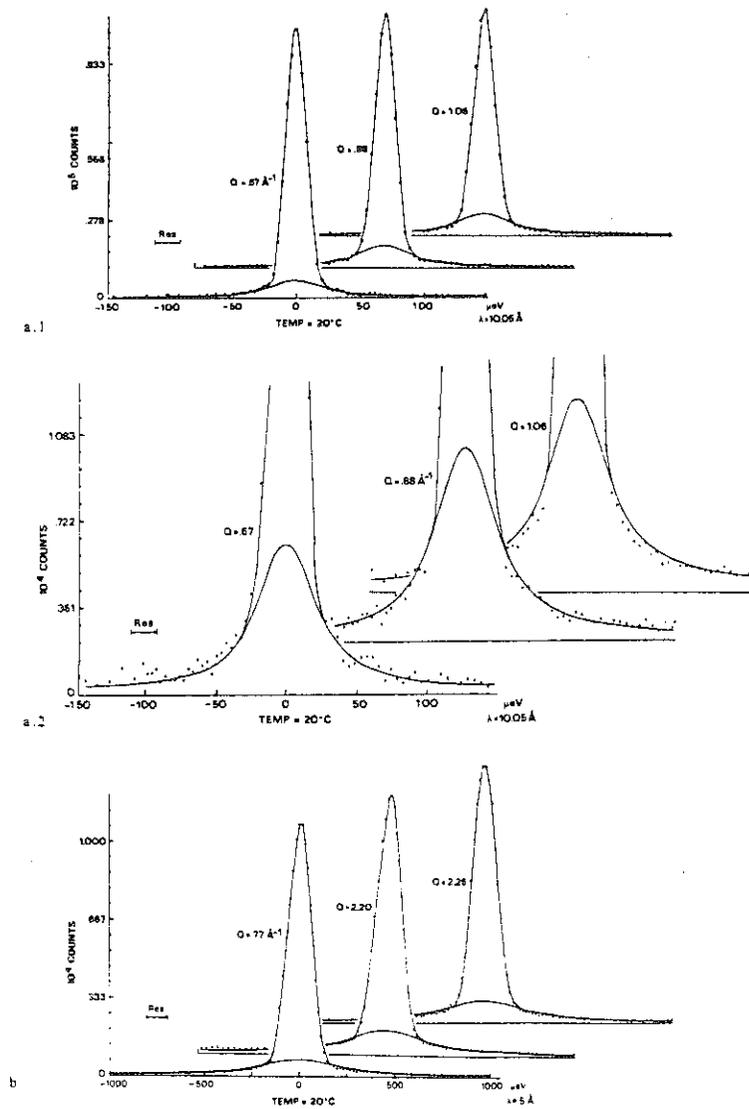


Fig. 21 : Spectre d'énergie à 300 K, pour différents vecteurs de diffusion Q , mesuré sur une hectorite-lithium

a) Mouvement lent ($\lambda = 10,05 \text{ \AA}$)

b) Mouvement rapide ($\lambda = 5,14 \text{ \AA}$)

à la contribution quasi-élastique $S_1(Q)L(\omega)$. Pour chaque

valeur de Q , le spectre sera donc constitué d'un pic élastique très étroit superposé à une composante élargie représentant $L(\omega)$ (Lorentzienne ou somme de Lorentzienne) d'amplitude relative $S_0(Q)$ et $S_1(Q)$ [$S_1(Q) + S_0(Q) = 1$ à cause de la condition de normalisation de la fonction de diffusion]. La Fig. 21 donne un exemple de tels spectres, obtenus ici sur une argile hectorite intercalée au lithium hydraté ($3H_2O$), (CONARD et al, 1984).

Des méthodes d'ajustement permettent d'extraire la largeur de la raie quasi élastique $\Delta\omega(Q)$ ainsi que $S_0(Q)$ (ou/et $S_1(Q)$). La

forme générale de ces fonctions est représentée sur la Fig. 22.

La pente à l'origine de $\Delta\omega(Q)$ est proportionnelle à a^2/τ et

$S_0(Q)$ s'annule pour $Q \sim 1/a$ où a est une distance typique du mouvement des atomes et τ le temps de corrélation correspondant. ($S_0(0) = 1$ car la diffusion est purement élastique à $Q = 0$).

V.2. Forme de la fonction de diffusion $S_s(Q, \omega)$ pour différents mécanismes de mouvement

Les mouvements observables par la diffusion incohérente quasi-élastique des neutrons relèvent en gros de trois catégories : les translations illimitées dans l'espace, les translations sur une distance finie et les réorientations rotationnelles. Dans chaque catégorie, les mouvements peuvent être continus ou stochastiques (sauts rapides de site à site).

Pour les mouvements de translations infinies continue l'équation de FICK a une solution gaussienne exacte donnant une fonction de diffusion Lorentzienne

$$S_s(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{DQ^2}{(DQ^2)^2 + \omega^2}$$

$$\text{soit } \begin{cases} \Delta\omega = DQ^2 \\ S_0(Q) = \delta(Q) \end{cases}$$

La modification correspondant à des translations infinies par sauts sans corrélation dynamique donne

$$S_s(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma[1 - F(\vec{Q})]}{\Gamma^2[1 - F(\vec{Q})]^2 + \omega^2}$$

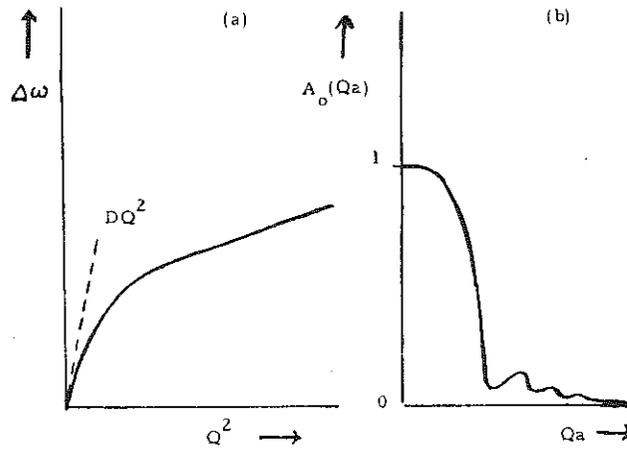


Fig. 22 : Formes typiques de la courbe de l'élargissement quasi-élastique (a) et du facteur de structure incohérent élastique (b) pour un mouvement de translation limité dans l'espace

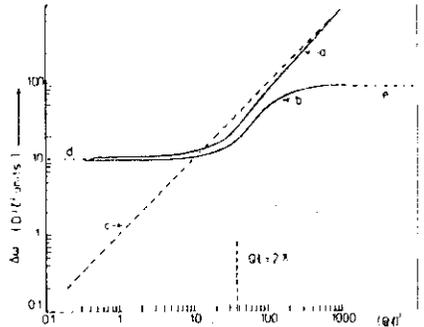


Fig. 23 : Variation avec $(Ql)^2$ de l'élargissement quasi-élastique pour des mouvements à une dimension dans un espace limité de longueur l : diffusion continue (a), diffusion par sauts (b), solution de l'équation de FICK (c), valeurs asymptotiques

$$\Delta\omega = D\pi^2/l^2 \text{ (d) et } \Delta\omega = \Gamma \text{ (e)}$$

où $F(\vec{Q})$ est la transformée de FOURIER de la fonction de distribution $\rho(\vec{r})$ des sites et $\Gamma = 1/\tau$ (τ temps moyen de résidence sur un site). On a donc :

$$\Delta\omega = \Gamma [1 - F(\vec{Q})]$$

et l'on peut ajuster Γ et $\rho(\vec{r})$ pour interpréter au mieux les données expérimentales. Pour les grandes valeurs de Q , $F(\vec{Q})$ s'annule et $\Delta\omega$ tend vers $1/\tau$.

Les mouvements de translation limités à une portion d'espace conduisent à des fonctions $S_s(Q, \omega)$ qui dépendent de la région concernée. Ainsi, pour des atomes en mouvement libres à deux dimensions on a :

$$S_s(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{B \sin^2 \alpha}{(B \sin^2 \alpha)^2 + \omega^2} + B_o(Qa) \delta(\omega)$$

où α est l'angle de \vec{Q} avec la normale au plan du mouvement et

$$B = DQ^2 \text{ ou } \frac{1 - J_o(Qa)}{\tau} \quad (J_o \text{ fonction de BESSEL) selon que le mouve-}$$

ment est continu ou s'effectue par sauts de longueur a et de temps de résidence τ (DIANOUX et al, 1975 ; STOCKMEYER, 1976). A titre de second exemple, la Fig. 23 représente $\Delta\omega$ pour différents mouvements unidimensionnels (HALL, 1982).

Pour un mouvement de sauts au hasard dans N sites équidistants répartis sur un cercle de rayon a (DIANOUX et al, 1975)

$S(\vec{Q}, \omega)$ est donné par :

$$S(\vec{Q}, \omega) = B_o(Qa) \delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{N-1} B_n(Qa) \frac{\tau n}{1 + (\omega \tau_n)^2}$$

$$\text{avec } B_n(Qa) = \frac{1}{N} \sum_{p=1}^N j_o(2Qa \sin \frac{\pi p}{N}) \cos(n \frac{2\pi p}{N})$$

$$\text{où } j_o(Z) = \frac{\sin Z}{Z}$$

$$\text{et } \tau_n = \frac{\tau}{1 - \cos(2\pi n/N)} \cdot \frac{\sin^2(\pi/N)}{\sin^2(n\pi/N)}$$

C'est ainsi que, par exemple, la structure dynamique de la première couche d'eau dans une argile hectorite-lithium hydratée a été étudiée (CONRAD et al, 1984 ; POINSIGNON et al, 1984). Les courbes de diffusion des neutrons sont tracées sur la Fig. 21. Les résultats, confrontés à la RMN du H^1 et Li^7 , s'interprètent par un modèle d'hydrate plat où les protons sont impliqués dans deux mouvements de rotation. Les temps de corrélation correspondant varient en fonction de la température comme l'indique la Fig. 24. La rotation lente concerne l'ensemble de l'hydrate en mouvement autour de l'axe c du feuillet argileux alors que la rotation rapide est propre au mouvement des molécules d'eau autour de leur axe C_2 . Ces mouvements se ralentissent considérablement en dessous de 240 K et se bloquent vers 190 K (expériences réalisées sur le spectromètre temps de vol IN5 de l'I.L.L.

avec deux longueurs d'onde : $\lambda = 10,05 \text{ \AA}$ et résolution de 20 \mu eV .

Q compris entre $0,136$ et $1,14 \text{ \AA}^{-1}$; $\lambda = 5,14 \text{ \AA}$ et résolution de

138 \mu eV avec Q compris entre $0,27$ et $2,28 \text{ \AA}^{-1}$; les neutrons diffusés sont détectés pour 12 valeurs de Q entre ces limites). Des études analogues ont été réalisées sur d'autres silicates en feuillets (TUCK et al, 1984) en particulier sur une montmo-

rillonite intercallée au Ca^{2+} avec 2 couches moléculaires d'eau. L'utilisation du spectromètre IN10 avec une résolution de l'ordre de 1 \mu eV met en évidence la superposition de mouvements spatialement libre et spatialement limité simultanément. Clairement, ce type d'approche fournit des informations inaccessibles à d'autres spectroscopies et comble bien l'intervalle de temps de mesure laissé vacant par la RMN et l'infrarouge de part et d'autre. L'inconvénient de devoir passer par un choix de modèles dynamiques pour interpréter quantitativement les données laisse intactes les analyses qualitatives qui peuvent être proposées dans beaucoup de cas : distinction entre mouvement à courte ou longue distance grâce à la présence ou non d'une composante étroite élastique superposée à la composante large quasi-élastique, estimation des temps de corrélation par la pente à l'origine où la valeur asymptotique de l'élargissement $\Delta\omega(Q)$ ou encore indication sur la dimensionalité du mouvement.

VI. CONCLUSION GENERALE

La diffusion des neutrons est maintenant d'un accès assez facile pour que des études propres aux sciences de la terre puissent se développer. Le spectre d'énergie disponible sur les sources de neutrons actuellement en service, est bien adapté à beaucoup de problèmes structuraux et dynamiques rencontrés dans

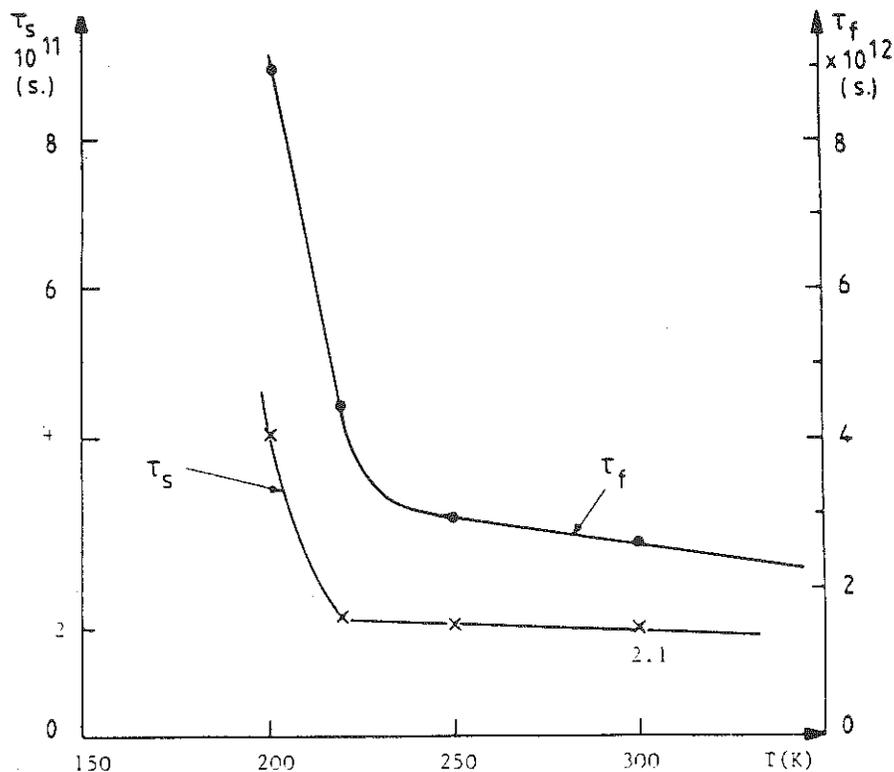


Fig. 24 : Dépendance thermique des temps de corrélation τ_f et τ_s des mouvements rapide (τ_f) et lent (τ_s) de l'eau dans une hectorite-lithium.

ce domaine. Les aspects les plus spécifiques semblent liés à la localisation et/ou aux déplacements de groupements d'atomes contenant l'hydrogène (notamment l'eau), à la détermination des forces d'interactions assurant la cohésion de matériaux en feuillets hautement bidimensionnels (diffusion cohérente inélastique) et à la détermination de structures magnétiques un peu inhabituelles. Des aspects plus liés à la caractérisation de défauts et de microstructures, ou à la mise en évidence de transitions de phases, éventuellement impliquées dans l'histoire de la formation des roches, devraient bénéficier davantage des techniques de diffusion des neutrons.

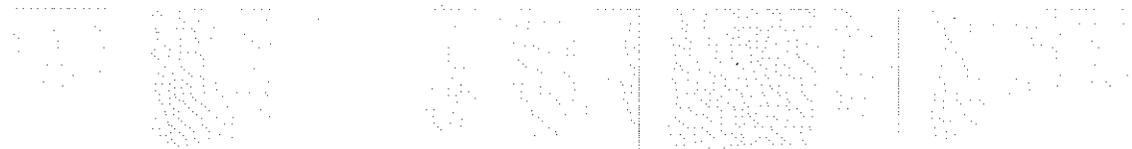
BIBLIOGRAPHIE

- ADAMS, J.M. et RIEKEL, C., (1980), *Clays and Clay Minerals* 28, 444-45.
- BACON, G.E., *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford (1975), 3rd Ed.
- CEBULA, D.J., OWEN, M.C., SKINNER, C., STIRLING, W.G. et THOMAS, R.K., (1984), (I.L.L. rapport annuel).
- CEBULA, D.J., THOMAS, R.K., MIDDLETON, S., OTTENWILL, R.H. et WHITE, J.W., (1979), *Clays and Clay Minerals* 27, 39-52.
- CEBULA, D.J., THOMAS, R.K. et WHITE, J.W., (1980), *J. Chem. Soc. Faraday I* 76, 314-321.
- COEY, M. et BALLEZ, J., (1982), *J. Appl. Phys.* 53, 8321-8325.
- CONARD, J., ESTRADÉ-SZWARCKOPF, H., DIANOUX, A.J. et POINSIGNON, C., (1984), *J. Physique* 45, 1361-1371.
- DIANOUX, A.J., VOLINO, F. et HERVET, H., (1975), *Mol. Phys.* 30, 1181-1194.
- HALL, P.L., (1982) in "Advanced Techniques for Clay Mineral Analysis, (Ed. J.J. FRIPIAT), p. 51-75, Elsevier, (Development in Sedimentology, V 34).
- HALL, P.L., HARRISON, R., HAYES, M.H.B. et TUCK, J.J., (1983), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 79, 1687-1700.
- JANOT, Chr. et GEORGE, B., (1984), *J. Physique Lettres* (à paraître).
- JOSWIG, W., TAKEUCHI, Y. et FUESS, H., (1983), *Zeitschr. f. Kristallographie* 165, 295-303.
- KOSTORZ, G., (1979), *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol 15, Academic Press, New-York.
- POINSIGNON, C., CONARD, J., ESTRADÉ, H. et DIANOUX, A.J., (1984), *Société Française de Chimie, Colloque de Nancy (Février 1984)*.
- ROBERTSON, H.E., WEIR, A.H. et WOODS, R.D., (1968), *Clays and Clay Minerals* 16, 239-247.
- RODEMACQ, B., MANGIN, Ph. et CHAMBEROD, A., (1984), *Phys. Rev. B* 30, 6188-6190.
- ROSS, D.K. et HALL, P.L., (1980), in "Advanced Chemical Methods for Soil and Clay Minerals Research", p. 93-168, Riedel, Dordrecht, Holland.
- SPRINGER, T., (1972), *Quasi-elastic Neutron Scattering for the investigation of diffusive Motions in Solid and Liquid*, Springer Verlag, Berlin.
- SPRINGER, T., (1977), *Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering*, Springer Verlag, Berlin.
- STOCKMEYER, R., (1976), *BUNSEN Phys. Chem.* 80, 625-629.
- TAYLOR, R. et NORRISH, K., (1966), *Clay Minerals* 6, 127-143.
- TUCK, J.J., (1981), Ph.D. Thesis, University of Birmingham, U.K.
- TUCK, J.J., HALL, P.L., HAYES, M.H.B., ROSS, D.K. et POINSIGNON, C., (1984), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 80, 309-324.
- WRIGHT, A.F., (1984), *Proceeding of the International Conference on "Glass Current Issues (to be published)*.

CHAPITRE VI

**SPECTROMÉTRIES VIBRATIONELLES :
INFRAROUGE ET DIFFUSION RAMAN**

Bernard PIRIOU



I - INTRODUCTION

Les vibrations réticulaires, qui contrôlent les propriétés thermodynamiques et optiques des solides, font appel pour leur étude essentiellement à deux méthodes : l'infrarouge et la diffusion Raman. Bien qu'anciennes, ces spectroscopies traditionnelles qui suivent les progrès de l'instrumentation conservent une place de choix devant des spectroscopies plus récentes, qui bien souvent mettent en jeu des moyens beaucoup plus lourds.

La diffusion Raman est connue depuis 1923, et l'on peut trouver dans d'anciens travaux (1947) des spectres de quelques minéraux, tel que le saphir ou la topaze. Néanmoins ce n'est que depuis l'avènement des lasers que cette spectroscopie a subi un rapide essor, d'abord en physique du solide, puis elle s'est étendue à d'autres disciplines. Maintenant la M.O.L.E. Raman, avec la résolution spatiale du microscope optique, ouvre de nouvelles perspectives particulièrement bien adaptées aux besoins des sciences de la terre.

Pour les caractérisations et pour les dosages la spectrométrie I.R. a été, et est toujours largement utilisée. Elle subit depuis ces dernières années un bain de jouvence avec l'apparition sur le marché des interféromètre I.R. qui grâce aux progrès de la micro-informatique, deviennent maintenant appareils de routine.

La pratique de ces spectroscopies à des fins analytiques ou pour des caractérisations ne requiert pas nécessairement des connaissances particulières, mais une analyse approfondie des spectres, qui peut être riche en informations structurales, demande une bonne compréhension des phénomènes impliqués. Dans cet exposé nous ne parlerons pas de questions déjà bien connues par bon nombre d'utilisateurs de ces techniques, telle que l'exploitation systématique de spectres de transmission de poudres conduisant à corréler des fréquences (et/ou des intensités) avec des compositions, ou bien alors d'une utilisation spécifique des bandes OH (ou OD) à la caractérisation, par exemple des argiles. Nous reprendrons plutôt des notions de base sur la dynamique des réseaux cristallins (les phonons!) en relation avec les symétries. Avant d'aborder le réseau, nous présenterons avec l'aspect moléculaire les modes normaux et leurs symétries.

II-DYNAMIQUE MOLECULAIRE (2) (3):

Soit une molécule contenant n atomes, l'état vibratoire à un instant donné sera défini par l'ensemble des n déplacements élémentaires \vec{r} à partir des positions d'équilibre soient $3n$ degrés de liberté α_i ($\alpha = x, y, z; 1 \leq i \leq n$)

L'énergie cinétique système est:

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\vec{r}}_i^2 \qquad \dot{\vec{r}}_i = \frac{d\vec{r}}{dt}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\alpha}_i^2$$

L'énergie potentielle peut être développée en série de Taylor des déplacements élémentaires:

$$V = V_0 + \sum_{i, \alpha} \frac{\partial V}{\partial \alpha_i} \alpha_i + \frac{1}{2!} \sum_{i, \alpha} \sum_{j, \beta} \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha_i \partial \beta_j} \alpha_i \beta_j + \frac{1}{3!} \sum_{i, \alpha} \sum_{j, \beta} \sum_{k, \gamma} \frac{\partial^3 V}{\partial \alpha_i \partial \beta_j \partial \gamma_k} \alpha_i \beta_j \gamma_k \dots$$

$\alpha, \beta, \gamma \dots = x, y, z; i, j, k \dots = 1, 2, \dots, n$
 Ces dérivées sont prises à la position d'équilibre d'où $\frac{\partial V}{\partial \alpha_i} = 0, V_0$,

qui inclut les énergies des noyaux et des électrons, ne sera pas pris en compte dans le problème vibratoire. Dans l'approximation harmonique les dérivées d'ordre supérieur à 2 (les termes anharmoniques) sont négligées. Ces termes, qui sont cause des couplages entre vibrations, peuvent aisément être pris en compte en tant que perturbation dans le traitement quantique. En définitive dans cette approximation harmonique l'énergie potentielle se réduit à:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i, \alpha} \sum_{j, \beta} \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha_i \partial \beta_j} \alpha_i \beta_j$$

Les termes de ce développement constituent le jeu des constantes de force. En effet la force agissant sur l'atome i déplacé de α_i est:

$$F_{\alpha_i} = -\frac{\partial V}{\partial \alpha_i} = -\sum_{j, \beta} \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha_i \partial \beta_j} \beta_j$$

elle dépend de l'ensemble des déplacements β_j des autres atomes. Définissons des coordonnées généralisées pondérées par: $q_i = \sqrt{m_j} \cdot \alpha_j$ ($1 \leq i \leq 3n$) et la matrice dynamique par les constantes de force pondérées:

$$F_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i} \cdot m_j} \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}$$

L'action étant égale à la réaction cette matrice est symétrique ($F_{ij}=F_{ji}$).
Avec ces changements de variables nous pouvons écrire:

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} \dot{q}_i^2 \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3n} q_i F_{ij} q_j$$

$$L = E_c - V \quad (L: \text{fonction de Lagrange})$$

Les équations du mouvement sont données par:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

à savoir:

$$\ddot{q}_i - \sum_j F_{ij} q_j = 0 \quad (1 \leq i, j \leq 3n)$$

soit un système de $3n$ équations différentielles couplées. Pour rendre ces équations indépendantes, il faut effectuer un nouveau changement de variables, c'est à dire le changement de base dans l'espace des q_i qui diagonalisera la matrice F . Le problème consiste donc à chercher ses valeurs propres et ses vecteurs propres. Pour ce, supposons que tous les atomes vibrent à la même fréquence ω .

$$q_i = v_j e^{i\omega t} v_j, \quad \ddot{q}_j = -\omega^2 q_j$$

d'où les $3n$ équations (une pour chaque valeur de i)

$$\sum_j (F_{ij} - \omega^2 \delta_{ij}) v_j = 0 \quad (1 \leq j \leq 3n)$$

Soit v un vecteur de l'espace des q ayant pour composantes les v_j

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_j \\ \vdots \\ v_{3n} \end{pmatrix}, \quad \text{on a: } F \cdot \vec{v} = \omega^2 \vec{v}$$

ω^2 et \vec{v} sont donc respectivement une valeur propre et un vecteur propre de cette matrice. Nous aurons donc, en général, $3n$ solutions ω_p^2, \vec{v}_p ($p=1, 2, \dots, 3n$) où l'indice p est attaché au mode normal p , de fréquence ω_p dont les composantes de \vec{v}_p ($v_{p1}, v_{p2}, v_{pj}, \dots, v_{p3n}$) sont les composantes pondérées des vecteurs de polarisation. Elles décrivent le sens et l'amplitude des vibrations dans le mode considéré. Les vecteurs \vec{v}_p doivent être normalisés

de façon à constituer une base orthonormée de l'espace des q . On appelle coordonnée normale $Q_p = \sum \frac{v_{p,i}}{\sqrt{m_i}} q_i$. Revenons aux mouvements atomiques de l'espace réel. Si $j=1,2,3$ correspondent respectivement aux coordonnées x_j, y_j, z_j de l'atome i , celui-ci se déplacera dans le mode p suivant $\vec{e}_{p,i} \cdot (\frac{v_{p,i}}{\sqrt{m_i}} \vec{r}_i)$.

Remarques

. Pour une molécule tridimensionnelle le nombre de degrés de liberté vibratoire est $3n-6$. Les 6 degrés de liberté complémentaires figurant implicitement dans le traitement ci-dessus sont responsables de solutions en $\omega=0$ et correspondent à des mouvements d'ensemble (trois de rotation et trois de translation)

. Un mode est dit n fois dégénéré si n coordonnées normales différentes correspondent à la même fréquence.

. Dans les problèmes moléculaires on utilise généralement des coordonnées internes (élongations et angles) et un jeu de constantes de force de valence et de déformations angulaire, dit champ de force de valence. Par contre, comme présenté ci-dessus, le champ de force est dit généralisé lorsque l'on tient compte pour chaque atome de son interaction avec tous les autres.

. La résolution pratique du problème vibrationnel fait appel à diverses techniques de calcul, dont une plus particulière dite de la matrice G-f de Wilson (J. Chem. Phys 9, 76 (1941))

. Sur la base du raisonnement déjà effectué ci-dessus le traitement quantique devient évident. L'hamiltonien du système est :

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i F_{ij} q_j$$

$$= \frac{1}{2} \sum_p (\dot{Q}_p^2 + \omega^2 Q_p^2)$$

à savoir une somme d'hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques rapportés aux coordonnées normales. L'équation de Schrödinger $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ conduit alors à :

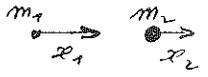
$$|\psi\rangle = \prod_p |\psi\rangle_{p(n)} ; E = \sum_p E_{p(n)} , E_{p(n)} = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$$

$$|\psi\rangle_{p(n)} = \left(\frac{\omega_p}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(Q_p \cdot \sqrt{\omega_p/k}) \cdot \exp(-\omega_p Q_p^2 / 2\hbar)$$

(H : polynôme de Hermite)

Exemples :

1) molécule diatomique: pour illustrer le développement précédent, considérons le cas d'une molécule diatomique:



$$q_1 = \sqrt{m_1} x_1 \quad q_2 = \sqrt{m_2} x_2$$

$$F_{11} = \beta / m_1 \quad F_{22} = \beta / m_2 \quad F_{12} = F_{21} = -\beta / \sqrt{m_1 m_2}$$

β : la constante de force

L'équation séculaire est:

$$\begin{cases} (F_{11} - \omega^2) v_1 + F_{12} v_2 = 0 \\ F_{21} v_1 + (F_{22} - \omega^2) v_2 = 0 \end{cases}$$

les solutions en v_1 et v_2 sont non triviales si $\neq 0$. Soient: $\omega = 0$ et

$$\omega^2 = \beta / \mu \quad (1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2).$$

$$- \omega = 0 \quad \longleftrightarrow \quad \bullet \rightarrow \quad u_1 = u_2 \text{ (translation)}$$

$$- \omega = \sqrt{\beta / \mu} \quad \longleftarrow \quad \bullet \rightarrow \quad m_1 u_1 = -m_2 u_2$$

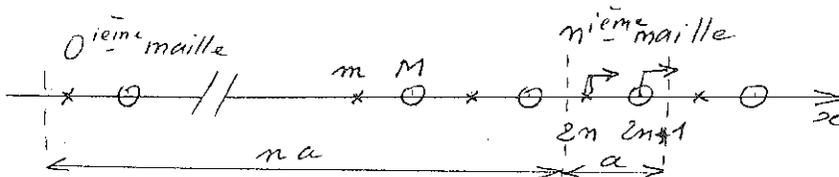
2) Ion ou molécule tétraédrique:

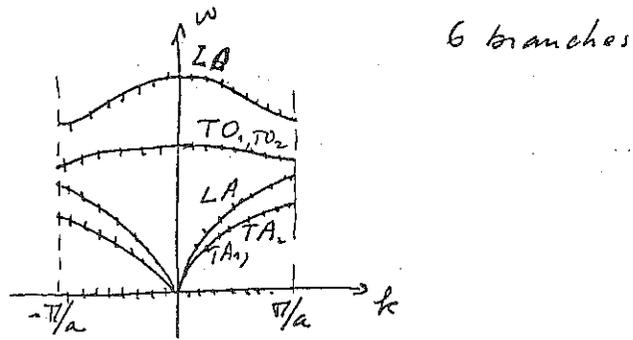
Dans ce cas (CH_4 , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-}) les modes normaux sont traditionnellement appelés $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ [3]. ν_2 est doublement dégénéré, et ν_3, ν_4 le sont triplement.

En conclusion: L'état vibratoire du système est la superposition des états vibratoires des $3n-6$ modes normaux. Dans un mode normal p , tous les atomes vibrent à la même fréquence ω_p , suivant des déplacements définis par la coordonnée normale Q_p . L'amplitude des déplacements est inclus dans le terme n du peuplement thermique de la théorie quantique ($n = 1 / (\exp(\hbar\omega/kT) - 1)$).

III DYNAMIQUE de RESEAU

III-1) Chaîne linéaire diatomique; 1^{ère} de zone Brillouin :





D'après les vecteurs de polarisation on a :

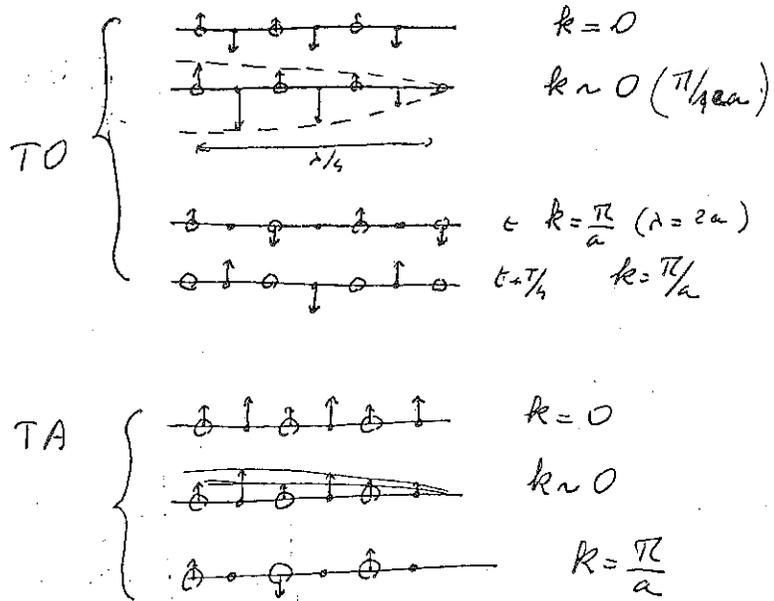
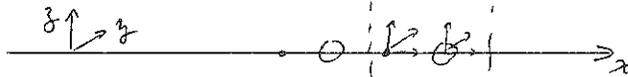


Figure 1: Courbes de dispersion d'une chaîne linéaire diatomique.

En définitive on a $2N$ solutions longitudinales correspondant aux $2N$ degrés de liberté des N mailles, qui se répartissent à raison de N sur la branche optique (ω_o) et N sur la branche acoustique (ω_a).

. Mouvements transverses



L'introduction de constantes de force de rappel transverse, multiplie par 3 le nombre de degrés de liberté. Nous aurons donc deux autres types de solutions, dégénérées en y et z puisque la symétrie est uniaxiale, soient 6 branches de courbes de dispersion (LO:longitudinale optique, LA:longitudinale acoustique, TO:transverse optique, TA:transverse acoustique). Cf figure 1

En conclusion nous avons cohérence des mouvements entre atomes congruents dans des ondes vibratoires définies par leur vecteur d'onde \vec{k} , et dont les fréquences sont données par les courbes de dispersion $\omega=f(k)$.

III-2) Cas général (4-6):

Le traitement détaillé et rigoureux de la dynamique de réseau est présenté dans (5), nous en esquisserons le raisonnement. Soit un cristal possédant n atomes/maille. Si l repère la $l^{\text{ème}}$ maille et b l'atome de type b dans la maille, dans l'approximation harmonique l'énergie totale du système est :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{l,b} m_b \dot{q}_{lb}^2 + \sum_{l,b} \sum_{l',b',j} \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial q_{lb} \partial q_{l'b'j}} q_{lb} q_{l'b'j}$$

$q_{lb}, q_{l'b'j} = x, y, z$: déplacements élémentaires des atomes au voisinage de leur position d'équilibre. Dans cette mise en équation on ne considère que les mouvements des noyaux, les cortèges des électrons suffisamment rapides sont sensés suivre. C'est l'approximation adiabatique, dissociant des positions électroniques les fonctions d'onde des noyaux.

Comme pour le cas moléculaire, on définit un jeu de coordonnées généralisées pondérées par :

$$q_{li} = \sqrt{m_b} q_{lb} \quad (1 \leq i \leq 3n)$$

d'où

$$H = \frac{1}{2} \sum_l \dot{q}_{li}^2 + \sum_{l',i,j} \frac{1}{2} F_{l'i} \cdot l'_j q_{li} q_{l'j}$$

Si β est la constante de force les équations du mouvement (longitudinal) pour les atomes de la $n^{\text{ième}}$ maille sont:

$$\begin{cases} m \ddot{x}_{2n} = \beta (x_{2n+1} + x_{2n-1} - x_{2n}) \\ M \ddot{x}_{2n+1} = \beta (x_{2n+2} + x_{2n} - x_{2n+1}) \end{cases}$$

La périodicité impose des solutions en fonction du Bloch, c.a.d. que les mouvements entre atomes congruents seront identiques à un terme de déphasage près:

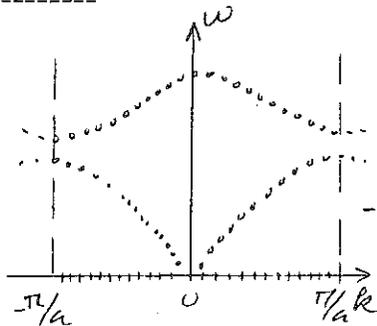
$$\begin{cases} x_{2n} = u_0 e^{i(\omega t - k n a)} \\ x_{2n+1} = u_1 e^{i(\omega t - k n a)} \end{cases}$$

ce déphasage de la $n^{\text{ième}}$ maille est défini par le vecteur d'onde \vec{k} , tel que $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$. On a alors deux types de solutions:

$$\omega_{\pm}^2 = \beta/y \pm \beta \left[(1/y)^2 + \frac{2}{Mm} (\cos ka - 1) \right]^{1/2}$$

Ces solutions décrivent des ondes vibratoires. Elles sont périodiques dans l'espace des k (l'espace réciproque). Nous nous limiterons donc à une période c.a.d pour $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$, dite 1^{ère} zone de Brillouin. Considérer un vecteur k hors de cette zone, c'est vouloir décrire l'état vibratoire entre deux atomes congruents de mailles adjacentes, par une onde de longueur inférieure à la maille.

Afin de s'affranchir du rôle particulier des mailles terminales, on impose une "superpériodicité" sur N mailles, soit $e^{ikNa} = 1$, (dite condition cyclique). Cette condition est satisfaite pour tout k tel que $k = \frac{2p\pi}{Na}$ (p :



entier quelconque), soit un nombre entier de longueurs d'onde dans la longueur Na . Nous avons donc quantification des k , distribués de façon homogène, distants de $2\pi/Na$, et pouvant prendre N valeurs possibles entre $-\pi/a$ et π/a . La figure ci-jointe, montre la distribution des fréquences en fonction des

$$\text{à } k=0 \quad \begin{cases} \omega_+^2 = 2\beta/y \\ \omega_-^2 = \frac{2\beta y}{M+m} a^2 k^2 \end{cases}$$

La périodicité du milieu implique des solutions suivant des fonctions de Bloch, et la solution générale est une superposition de ces solutions, ce qui en introduisant un vecteur d'onde \vec{k} impose de nouvelles coordonnées, transformées de Fourier des q_{li} à savoir:

$$X_{k_i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l q_{li} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{l}}$$

et le changement correspondant de la matrice dynamique:

$$E_{\vec{k}}^{ij} = \sum_h F_{li} l_j e^{-i\vec{k} \cdot \vec{h}} \quad (\vec{h} = \vec{l} - \vec{l}')$$

Les conditions cycliques, qui s'appliquent sur un volume de $N=N_1 \times N_2 \times N_3$ mailles, s'expriment par $\sum_{\vec{l}=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} = N \delta_{\vec{k}, \vec{g}}$ (\vec{g} vecteur translation primitive du réseau réciproque). Elle permettent des simplifications dans les doubles sommations qui interviennent dans les transformations de Fourier, et quantifient à N les vecteurs \vec{k} de la première zone de Brillouin qui est la maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque. Avec ces coordonnées X_{k_i} l'énergie du système est:

$$H = \sum_{\vec{k}} H_{\vec{k}} \quad \text{avec:}$$

$$H_{\vec{k}} = \frac{1}{2} \sum_i \dot{X}_{k_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} X_{k_i} E_{\vec{k}}^{ij} X_{k_j}$$

donc pour chacun des \vec{k} le problème se ramène, comme dans le cas moléculaire, à la recherche des coordonnées normales Q_{kp} nouvelle base de l'espace des X_{k_j} sur laquelle la matrice dynamique $E_{\vec{k}}$ est diagonale. A chaque Q_{kp} est associée la valeur propre ω_{kp}^2 ($1 \leq p \leq 3n$).

En conclusion, la transformation de Fourier sur les coordonnées de position en introduisant les vecteurs d'onde, réduit le problème du réseau à celui de la maille. A chacun des N vecteurs \vec{k} sont attachées $3n$ solutions dites modes normaux. Un mode normal (\vec{k}, p) représente une onde vibratoire de fréquence ω_{kp} , de vecteur d'onde \vec{k} et dans laquelle les déplacements atomiques (vecteurs de polarisation) au sein d'une maille sont inclus dans les composantes de Q_{kp} . L'état vibratoire dans la maille l sera identique à celui dans la maille l' au terme de déphasage près $e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{l} - \vec{l}')}$

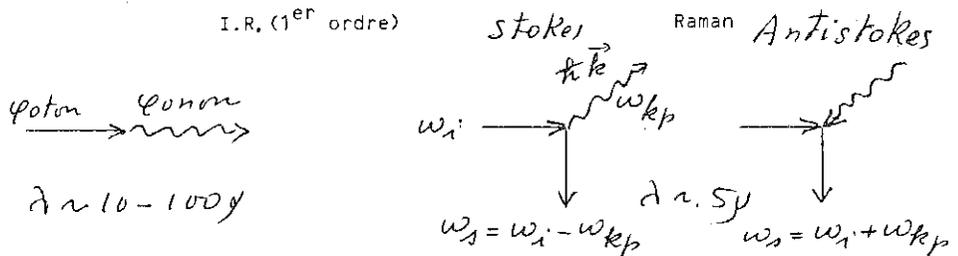
Nous avons donc cohérence des vibrations entre atomes congruents dans $3nN$ ondes vibratoires, caractérisées par l'indice p d'une courbe de dispersion ($\omega = f(\vec{k})$) et par la direction et le module du vecteur d'onde \vec{k} . A chacune de ces ondes on associe des particules dites phonon avec la correspondance classique:

$$\text{énergie:} \quad E_{kp} = \hbar \omega_{kp}$$

$$\text{moment} : \vec{p}_{kp} = \hbar \vec{k}_{kp}$$

III-3) Interaction photon-phonon.

C'est l'interaction entre une onde électromagnétique et ces ondes vibratoires, qui ne se produit que s'il y a conservation des énergies et des moments des particules associées. C'est à dire dans le cas de l'infrarouge, du premier ordre, la résonance a lieu lorsque les deux ondes (e.m. et vibratoire) ^{ont} même fréquence et de même longueur d'onde, ce qui en terme particulière est représenté par le schéma ci-dessous.



On peut de même figurer l'effet Raman qui est une diffusion inélastique de l'onde e.m., s'effectuant avec perte ou gain d'énergie. Toutes ces interactions mettent en jeu des ondes e.m. de longueur d'onde grande devant les paramètres de mailles, à savoir des $\vec{k}_1 \approx 0$ à l'échelle de la zone de Brillouin. Donc ces spectrométries sont très restrictives puisqu'elles ne concernent que des modes du voisinage du centre de zone. La connaissance directe des courbes de dispersion nécessite d'autres moyens : le calcul ou la diffusion inélastique des neutrons (Cf exposé de Ch. Janot).

IV- SYMETRIE DES MODES NORMAUX

Dans le cadre de cet exposé nous supposerons connues les notions de base concernant les groupes ponctuels des 32 classes de symétrie cristalline, les groupes spatiaux dont les éléments et les sites cristallins avec leur groupe ponctuel de symétrie sont répertoriés dans les tables Internationales de Cristallographie, ainsi que la théorie des représentations des groupes. Les notations utilisées en spectroscopie sont celles du Schoenflies. Toutefois nous rappellerons brièvement ci-après quelques points importants de la théorie des groupes utilisés dans la

classification des modes normaux.

Tout groupe peut être représenté par un groupe isomorphe d'opérateurs linéaires, agissant dans un espace à n dimensions, à savoir aussi le groupe des matrices $n \times n$ associées à ces opérateurs. La recherche de sous-espaces invariants à ce groupe d'opérateurs permet alors de décomposer cette représentation de dimension n en somme de représentations irréductibles :

$$\Gamma(m) = \sum_i a_i \Gamma(d_i) \quad (\text{avec } \sum_i a_i d_i = n)$$

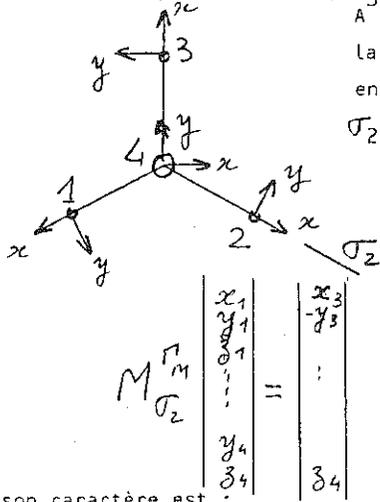
Le nombre de représentations irréductibles est égal au nombre de classes du groupe. Ces représentations sont aussi appelées espèces de symétrie ("species" en anglais). Les traces des matrices, appelées caractères, s'avèrent généralement suffisantes pour caractériser les éléments de symétrie d'une classe dans chaque représentation. Pour les 32 groupes ponctuels de symétrie les caractères des représentations irréductibles sont tabulés.

La matrice dynamique, de même que l'hamiltonien, reste invariante sous les opérations de symétrie, il en résulte alors que les vecteurs de polarisations des atomes équivalents ont entre eux des relations de symétrie qui, bien entendu, sont différentes suivant les modes considérés. La théorie des groupes permet alors de classer ces modes en fonction de leur symétrie. Dans une espèce de symétrie donnée les coordonnées normales appartiennent au sous espace invariant associé à la représentation irréductible correspondante. Ceci prélude à la diagonalisation de la matrice dynamique en la réduisant en blocs diagonaux de sous-matrices, chacune agissant dans l'un de ces sous-espaces invariants. Les vecteurs de base de ces sous-espaces sont les coordonnées symétriques, qui se construisent à partir des coordonnées des positions atomiques (les α_j) par simples considérations de la théorie des groupes. Comme précédemment nous verrons préalablement l'aspect moléculaire du problème.

IV- 1) Distribution des modes normaux moléculaires.

L'état vibratoire d'une molécule à n atomes peut être représenté par un vecteur de l'espace des coordonnées généralisées, à $3n$ dimensions. Dans cet espace des configurations, le jeu des matrices associées aux éléments de symétrie du groupe de la molécule, en constitue la représentation mécanique Γ_m . Seuls les atomes invariants sous une opération de symétrie contribuent au caractère de la matrice associée à cette opération dans Γ_m .

Explicitons ceci et la méthode pour rechercher les caractères de Γ_M avec pour exemple une entité de symétrie C_{3v} , tel NH_3 . Un choix judicieux des coordonnées est celui de la figure ci-contre, où les coordonnées z sont perpendiculaire au plan des atomes 1,2,3 (4 est hors de ce plan). Les éléments de symétrie sont E, $C_3^1, C_3^2, \sigma_1, \sigma_2$ et σ_3 .



A titre d'exemples, dans la représentation Γ_M , la matrice représentative de E est bien entendu la matrice unité d'ordre 12, celle de σ_2 est telle que :

0	0	1	0
0	1	0	0
1	0	0	0
0	0	0	0

soit $M_{\sigma_2}^{\Gamma_M} =$

$\chi_{\sigma_2}^{\Gamma_M} = 2$

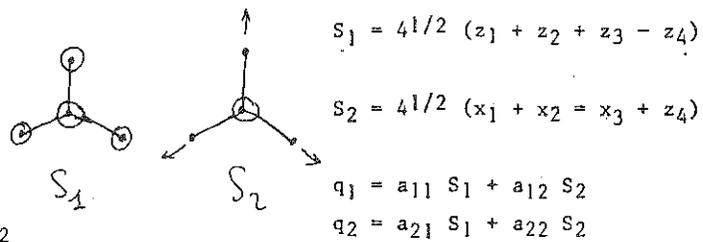
son caractère est : Seuls les atomes invariants 2 et 4 contribuent au caractère $\chi_{\sigma_2}^{\Gamma_M}$ par le caractère de la représentation M_3 de l'opération σ dans l'espace réel à 3 dimensions $\chi_{\sigma}^{\Gamma_3} = 1$. D'où la détermination aisée des caractères de Γ_M , en tenant compte que des atomes invariants et des caractères dans $\Gamma_3 = A_1 + E_1$, donnés dans le tableau ci-après :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	T_3
A_2	1	1	$\bar{1}$	R_3
E	2	$\bar{1}$	0	$(T_x, T_y) (R_x, R_y)$
$\Gamma_3 = A_1 + E$	3	0	1	
atomes (4)	1	1	1	
invariants (1,2,3)	3	0	1	
Γ_M	12	0	2	

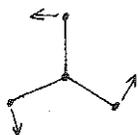
La décomposition de Γ_M en représentations irréductibles fait alors appel à la relation bien connue :

$$n_{\Gamma_i} = \frac{1}{g} \sum_{\phi} g_{\phi} \chi_{\phi}^{\Gamma_i} \cdot \chi_{\phi}^{\Gamma_M}$$

◦ Modes A₁



◦ Modes A₂



(mode rotationnel R_z non vibratoire)

◦ Modes E

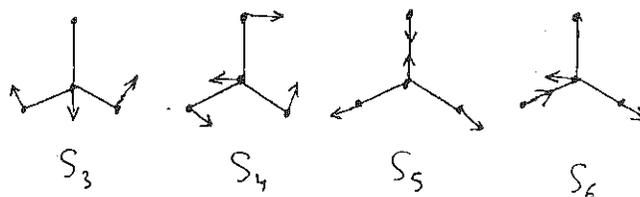


Figure 2 : Coordonnées symétriques d'une molécule XY₃ de symétrie C_{3v}.

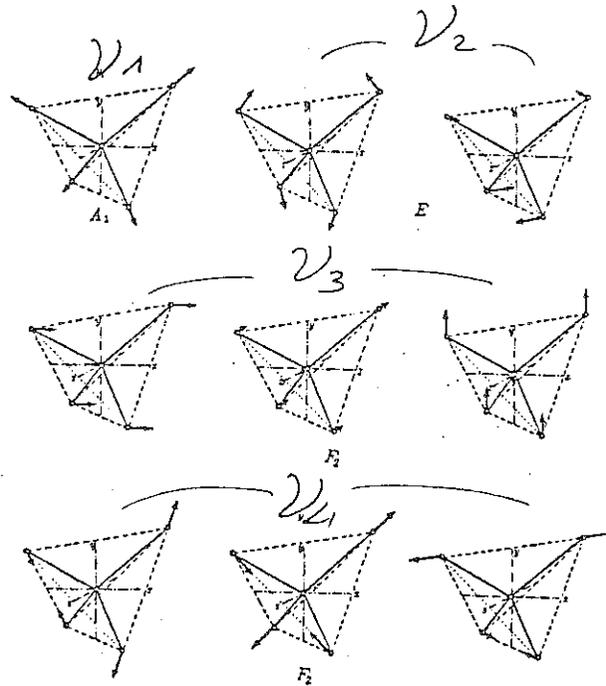


Figure 3 : Coordonnées symétriques d'un groupement tétraédrique

d'où :

$$\Gamma_M = 3A_1 + A_2 + 4E$$

Puisque nous avons considéré tous les degrés de liberté, parmi les mouvements attachés à ces représentations figurent ceux d'ensemble (rotation, translation) précisés sur le tableau. En ne retenant que les modes vibratoires il reste :

$$\Gamma_M = 2A_1 + 2E$$

Les coordonnées normales des modes attachés à une représentation irréductible, appartiennent à son sous-espace invariant, dont les coordonnées symétriques constituent une base. Ainsi pour les deux modes de type A_1 et de coordonnées normales respectives Q_1 et Q_2 , nous avons :

$$Q_1 = a_{11}S_1 + a_{12}S_2 \quad \text{et} \quad Q_2 = a_{21}S_1 + a_{22}S_2$$

où S_1 et S_2 sont les coordonnées symétriques attachées à

la représentation A_1 . (Les a_{ij} ne peuvent être connus que par le calcul de dynamique moléculaire lors de la diagonalisation de la sous-matrice dynamique du sous-espace A_1). Les opérateurs de projection relatifs aux représentations irréductibles appliqués aux coordonnées réelles permettent de déterminer les coordonnées symétriques (6), (11). Elles sont schématisées figure 2 pour l'exemple retenu.

Il doit être noté, qu'excepté le cas particulier d'un mode unique dans une représentation irréductible, les coordonnées symétriques ne peuvent être confondues avec les coordonnées normales.

La figure 3 donne les coordonnées symétriques d'une entité tétraédrique.

IV-2) Distribution des modes de réseaux (6) (10)

La représentation de dimension $3nN$ des éléments de symétrie dans l'espace des configurations est plus délicate, puisqu'il s'agit d'un groupe spatial, qui n'est plus fini comme l'un des groupes ponctuels utilisé dans le cas précédent. Rappelons en effet que le recouvrement du réseau s'obtient par une opération du type $\{R, \underline{C} + \underline{T}\}$, où R est un élément du groupe ponctuel correspondant ($R = E, C_n^p, \sigma, i, S_n^p$), \underline{C} une translation fractionnaire associée à un axe (hélicoïdal) ou à un plan (de glissement) et \underline{T} une translation primitive du réseau de Bravais. Dans les groupes symmorphiques $\underline{C} = 0$. Les opérations de type $\{R, \underline{C}\}$ s'appliquent entre atomes équivalents, alors que par les opérations $\{E, \underline{T}\}$ correspondent les atomes congruents. L'ensemble des translations primitives constitue un sous-groupe

VIVIANITE $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ C_{2h}^3 $C2/m$ $Z = 1$

C_{2h}^3	E	C_2	I	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	16
B_g	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$R_x R_y$	14
A_u	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	T_z	13+1
B_u	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$T_x T_y$	17+2
$A_u + 2D_u$	3	$\bar{1}$	$\bar{3}$	1		
atomo invar.	27	$3 \frac{C_2}{R_2}$	$1 \frac{I}{R_2}$	7		
Γ_H	63	$\bar{3}$	$\bar{3}$	7		

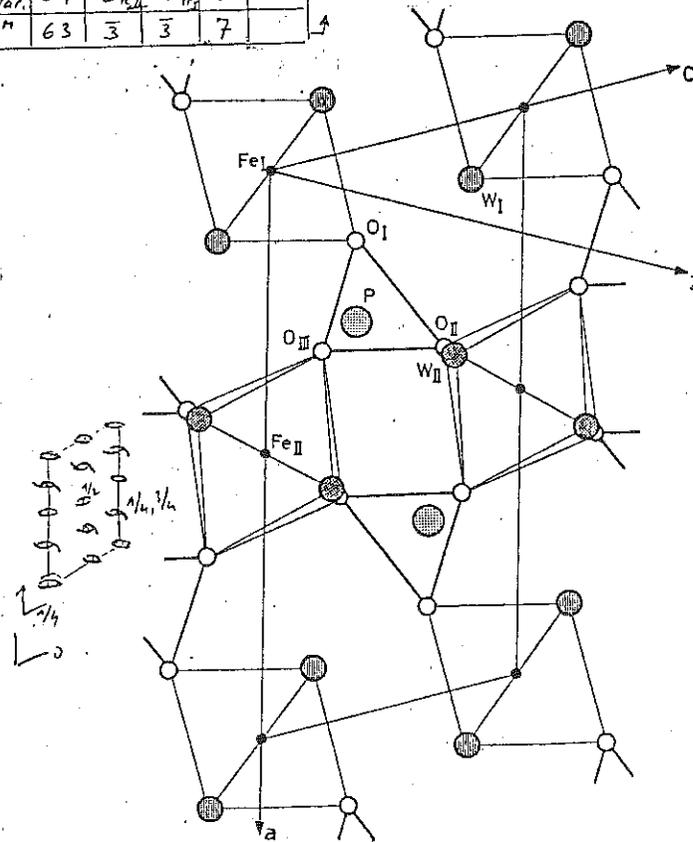


Figure 4 : Structure de la vivianite (projection 010) - Détermination de la représentation mécanique

invariant du groupe d'espace G_E , dit groupe des translations primitives G_T . Nous pouvons alors définir un groupe facteur G_F tel que: $G_E = G_F \otimes G_T$. G_F est isomorphe au groupe ponctuel correspondant. Les représentations de G_E sont donc les produits directs de celles de G_F et de G_T , d'où la relation entre leurs caractères:

$$\chi_{(R, \underline{G} + I)}^{M, k} = \chi_{(R, \underline{G})}^M \cdot \chi_{\underline{T}}^k$$

s'il s'agit de la représentation mécanique bâtie sur les degrés de liberté des atomes des N mailles. Les représentations irréductibles des translations primitives sont unidimensionnelles (G_T est abélien) et $\chi_{\underline{T}}^k = e^{i \cdot k \cdot \underline{T}}$

Pour les modes du centre de la zone de Brillouin, qui nous concernent ici, tous les atomes congruents vibrent en phase, $\chi_{\underline{T}}^0 = 1$, donc les caractères ne dépendent plus que de R et \underline{G} : la représentation mécanique se réduit à celle des atomes d'une maille élémentaire. Du fait de l'isomorphisme entre G_P et G_F les représentations des éléments de G_F sont indépendantes de \underline{G} . Donc à $\underline{k} = 0$, $\chi_{R, \underline{T} + \underline{G}}^M = \chi_R^M$. c.a.d. que les représentations des éléments de G_E , pour les modes à $\underline{k} = 0$, ne dépendent que de la partie rotationnelle. Elles sont décomposables sur les représentations irréductibles du groupe ponctuel correspondant.

Donc pour conclure, les modes de centre de zone sont classés suivant les représentations irréductibles, de la décomposition de la représentation mécanique établie sur les $3n$ degrés de liberté des atomes de la maille élémentaire. Les caractères sont obtenus en tenant compte des atomes invariants, à une translation primitive près, sous les opérations $\{R, \underline{G}\}$. A titre d'exemple nous présentons figure 4 le cas de la vivianite (12).

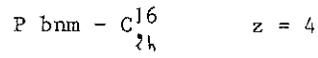
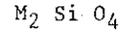
IV.3) - Règles de Sélection

Rappelons tout d'abord, que seul des modes voisins du centre de zone de Brillouin pourront être actifs en diffusion Raman ou en infrarouge dans les phénomènes de 1^{er} ordre. A cette première règle de sélection s'ajoute celle impliquant la symétrie des modes.

Dans le traitement quantique on montre que la probabilité de transition par unité de temps est de la forme:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i)$$

où $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont les fonctions d'onde avant et après la transition, H' est l'hamiltonien d'interaction du phénomène concerné. Dans le cas de l'interaction résonante infrarouge photon-phonon, l'opérateur fait intervenir le moment dipolaire induit dans le mode p considéré



IR : 9 B_{1u} , 13 B_{2u} , 13 B_{3u}

Raman : 11 A_g , 11 B_{1g} , 7 B_{2g} , 7 B_{3g}

CLASSIFICATION DES MODES DE LA FORSTERITE

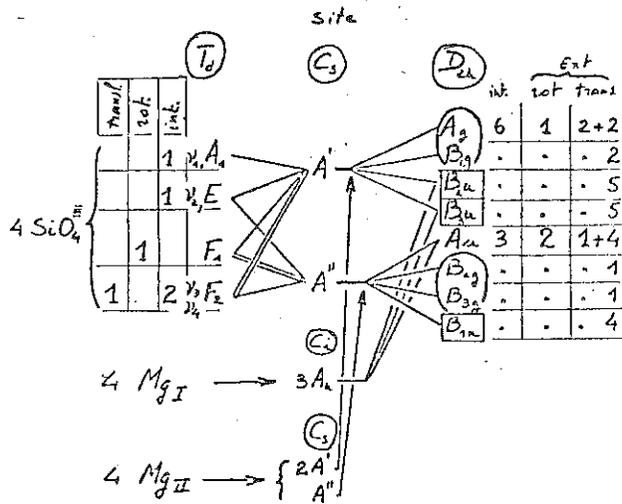


Figure 5 : Méthode du site appliquée à la structure olivine.

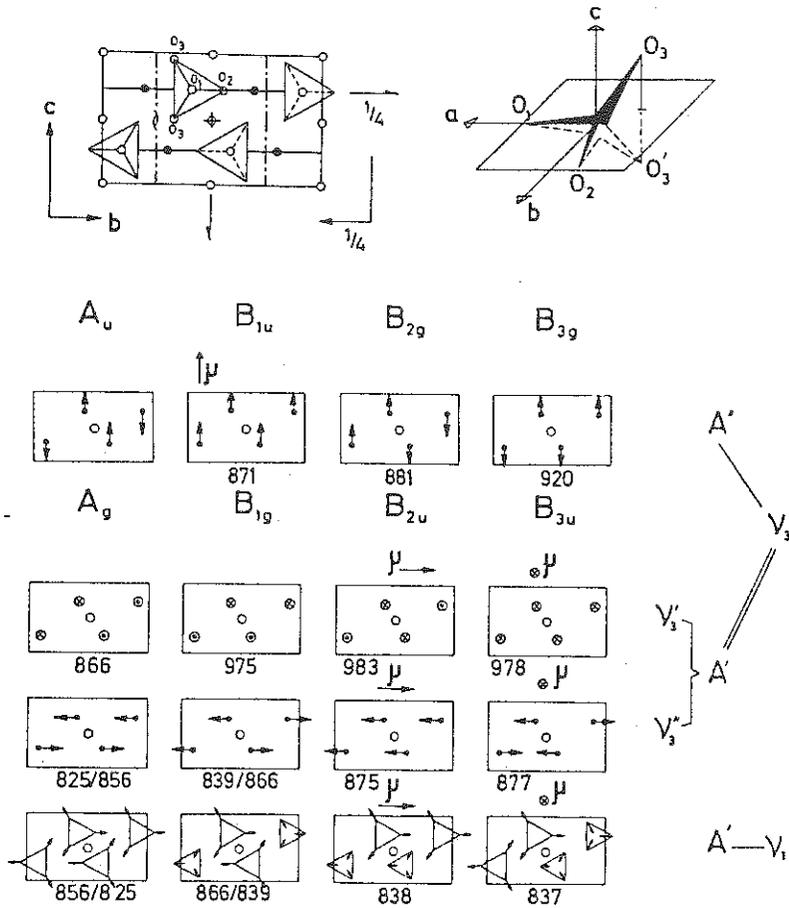


Figure 6 : Coordonnées symétriques des modes internes v_1 et v_3 dans la structure olivine.

$$\vec{P}_p = \sum_b \vec{e}_b^* \cdot \vec{e}_{bp} (e_b^* : \text{charge effective d'un atome } b; \vec{e}_{bp} \text{ est son vecteur de polarisation dans le mode } p).$$

$$W_{ip}$$
 n'est différent de zéro que si certaines relations de symétrie existent entre μ^i , μ^p et H^i (cf théorème de Wigner-Eckart (1)). Il en résulte que les modes dont les coordonnées normales se transforment comme \vec{P} , c.a.d. l'opérateur translation, seront actifs I.R.. Ces modes, dit polaires, appartiennent aux représentations irréductibles annotées par T_x , T_y et T_z dans les tables de caractères.

Dans la diffusion Raman, l'opérateur impliqué est le tenseur de polarisabilité dérivé par rapport au mode, dont les tables de caractères précisent suivant quelle représentation irréductible se transforment ses composantes(11). Les modes actifs Raman sont ceux appartenant à ces même représentations.

Il est à remarquer que dans une structure centrosymétrique les modes actifs I.R. sont antisymétriques par rapport à l'inversion (modes de type u) alors que ceux actifs Raman sont symétriques (modes de type g). Les deux études s'avèrent alors complémentaires.

IV-4.) Méthode du site

Dans les cristaux où coexistent des types de liaisons bien différenciées, une autre classification des modes peut-être effectuée. Ainsi dans les cristaux moléculaires et ceux possédant des ions complexes (CO_3 , PO_4 , SiO_4 ...) les vibrations propres à ces groupements sont peu altérées. Ces modes, par des couplages différents entre groupement équivalents, se retrouvent dans les différentes espèces de symétrie et sont dits modes internes. Les autres, appelés modes externes mettent en jeu des mouvements d'ensemble de ces groupements (translation, librations) vis à vis des autres ions. Il est facile d'établir la filiation de ces modes propres aux groupements dans les modes du réseau, à travers des corrélations entre trois groupes: le groupe de l'ion libre (G_L), celui de son site (G_S) et le groupe facteur. G_S est sous-groupe de G_L et de G_F . A titre d'exemple nous explicitons, figure 5, ces considérations avec la structure olivine (13). Le groupe d'espace est D_{2h}^{16} , soit plus précisément Pbnm, et la maille primitive contient 4 unités formulaires $M_2\text{SiO}_4$. Les modes normaux à $\underline{k}=0$ se répartissent comme

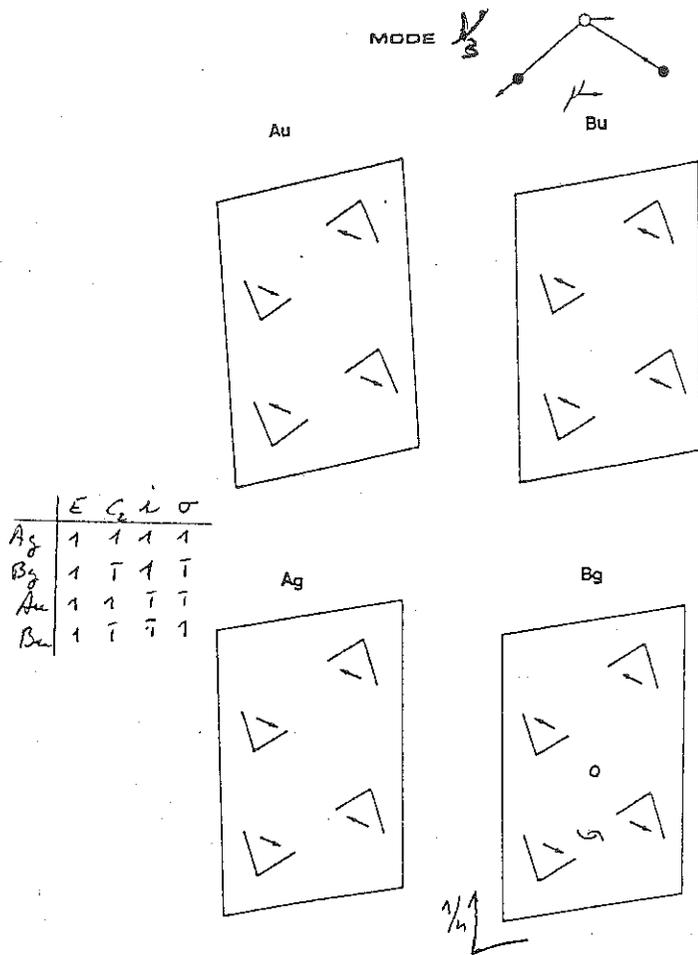


Figure 7 : Orientation des moments dipolaires des molécules W_1 de la vivianite, dans les modes issus de $\sqrt{3}$ - projection sur (010).

suit:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 11 A_g + 11 B_{1g} + 7 B_{2g} + 7 B_{3g} + 10 A_u + 9 B_{1u} + 13 B_{2u} + 13 B_{3u}$$

sont actifs Raman : $11 A_g + 11 B_{1g} + 7 B_{2g}$ et $7 B_{3g}$

sont actifs I.R. : $9 B_{1u} + 13 B_{2u}$ et $13 B_{3u}$

Les vibrations propres à un groupement tétraédrique (ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4) sont décrites dans la symétrie T_d . Dans la symétrie C_{1h} du site des ions SiO_4^{4-} , les dégénérescences des modes E et F sont complètement levées, conformément aux corrélations entre les groupes T_d et C_{1h} . Au sein de la maille, de chacun de ses modes sont issus quatre couplages différents, sous les opérations du groupe facteur qui conduisent au recouvrement entre les quatre ions SiO_4^{4-} équivalents. Ceci apparaît dans les corrélations entre G_S et G_F et aussi de façon imagée sur les vecteurs de polarisations des modes ν_1 et ν_3 (figure 6). Ainsi par exemple la vibration totalement symétrique sera présente dans A_g, B_{1g}, B_{2u} et B_{3u} . Ce "Splitting" dû aux corrélations des vibrations entre ions équivalents est appelé Splitting de Davidov, alors que celui dû à l'abaissement de la symétrie locale est le splitting de Bethe. L'importance de ces deux types de splitting reflète les distortions et les interactions interioniques. Ainsi dans \overline{V} - $CaSiO_4$ les splitting sont beaucoup plus faibles que dans la fostérite, où le magnésium moins ionique que le calcium assure un couplage plus important entre ions SiO_4^{4-} (13). Dans le cas de la topaze avec l'aluminium, ces effets sont encore plus marqués.

Nous présentons, figure 7, le cas plus simple des couplages entre les vibrations ν_3 des quatre molécules d'eau W_1 de la vivianite.

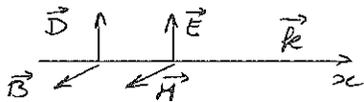
Tous ces raisonnements de la méthode du site s'appliquent aux coordonnées symétriques. Les coordonnées normales peuvent en être très différentes lorsque deux modes internes ont dans une même symétrie des fréquences voisines, on dit alors qu'il y a couplage (13).

V- DISPERSION DANS UN MILIEU DIELECTIQUE ISOTOPE

Nous rappellerons ici quelques notions sur les grandeurs, qui caractérisent la réponse d'un milieu à une onde e.m., ainsi que sur la théorie classique de la dispersion, qui permet une excellente description de ces grandeurs hors et dans les domaines de fréquences où il y a résonance.

V-1 Rappel des constantes optiques

Une onde plane lumineuse, comme toute onde plane e.m., correspond à la propagation simultanée de champs et d'inductions électriques et magnétiques transverses, qui sont colinéaires et perpendiculaires suivant le schéma ci-contre si le milieu est isotrope.



Les équations de Maxwell montrent que pour une onde transverse la vitesse de phase est :

$$v_{\varphi} = \frac{\omega}{|\vec{k}|} = \frac{c}{n} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon}}, \text{ soit } \epsilon = n^2$$

($c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$; ϵ : permittivité relative ou fonction diélectrique, $\epsilon = 1$ pour le vide; n : indice de réfraction; \vec{k} : vecteur d'onde).

Cette onde peut se représenter, par exemple par la propagation de son vecteur champ électrique : $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$

Si le milieu est absorbant la fonction diélectrique et l'indice de réfraction doivent être considéré comme complexe :

$$\begin{cases} \epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \\ \tilde{n} = n - ik \end{cases}$$

(k : indice d'extinction, à ne pas confondre avec le module du vecteur d'onde)

En retenant une propagation suivant Ox , et compte tenu des relations ci-dessus, on a :

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega(t - \tilde{n}x/c)} \\ \vec{E} &= \vec{E}_0 \cdot e^{-\omega kx/c} \cdot e^{i\omega(t - nx/c)} \end{aligned}$$

Le premier facteur correspond à l'amortissement et le second à la propagation de l'onde e.m. L'intensité étant proportionnelle à $E \cdot E^*$, en introduisant le coefficient d'absorption K_x , il suit que :

$$I = I_0 e^{-Kx} = A E_0^2 e^{-2\omega kx/c} \quad \text{à savoir,}$$

$$\boxed{K = 2\omega k/c = 4\pi k/\lambda = 4\pi k\sigma}$$

$\sigma = 1/\lambda$ Le nombre d'onde est généralement exprimé en cm^{-1} . Par abus de langage il est utilisé pour exprimer les fréquences ($\omega/2\pi = c \cdot \sigma$).

D'une façon générale, on appellera "constantes optiques" les trois couples (parties réelle et imaginaire) suivants:

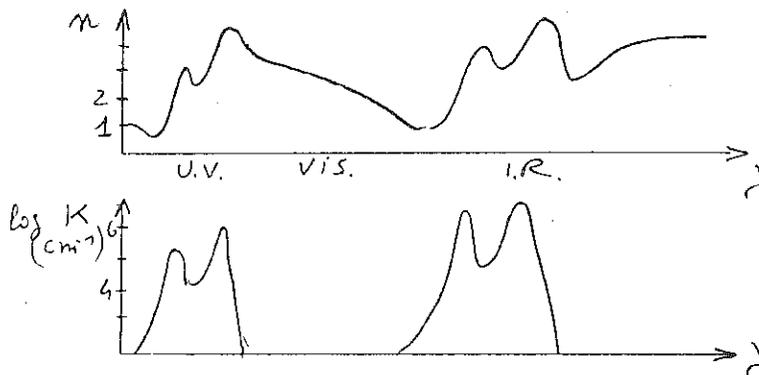
$$\begin{aligned} \text{-Fonction diélectrique: } & \epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \epsilon''(\omega) \\ \text{-Indice complexe: } & \tilde{n}(\omega) = n(\omega) - i k(\omega) \\ \text{-Réflexion complexe: } & \rho(\omega) = \sqrt{R(\omega)} \cdot e^{-i\theta(\omega)} \end{aligned}$$

(ρ : amplitude; R : facteur de réflexion; θ : déphasage à la réflexion).

Pour chacun la partie réelle décrit la propagation et la partie imaginaire la dissipation de l'onde e.m. dans le milieu (accroissement du nombre de phonons). Ces grandeurs sont reliées entre elles, comme par exemple:

$$\begin{aligned} \epsilon' &= n^2 - k^2 \\ \epsilon'' &= 2nk \\ \rho &= \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \quad , \quad R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \end{aligned}$$

Elles varient fortement avec la fréquence dans les régions de dispersion (absorptions résonantes), ainsi K peut atteindre 10^5 à 10^6 cm^{-1} alors que k et n n'excèdent pas quelques dizaines d'unités. Afin de fixer les idées, signalons que pour les minéraux dit transparents, le visible est une région de très faible dispersion (l'indice n varie d'une façon lente et monotone). C'est un domaine compris entre des régions de très forte dispersion: l'U.V., avec les transitions électroniques interbandes, et I.R. avec les interactions vibrationnelles (absorptions multiphonons et absorptions résonantes "monophonon").



Dans un milieu anisotrope \tilde{n} et ϵ sont des grandeurs tensorielles, mais dans la majeure partie des cas pour les études vibrationnelles, on s'impose des directions de propagations suivant les axes optiques, de manière à réduire ces tenseurs à leur éléments diagonaux. Pour plus amples

informations sur ces questions voir un traité d'optique cristalline.

V-2 Théorie classique de la dispersion

Le but de cette théorie est de fournir une forme analytique des constantes optiques, à partir de simples considérations microscopiques. Elle est applicable à toute absorption résonante. On suppose que le milieu ^{est} macroscopiquement isotrope, et que le dipôle induit par un mode normal polaire p vibre suivant un oscillateur harmonique amorti, ce qui grossièrement tient compte des interactions entre phonons. On a :

$$\vec{y}_p = \sum_b e_b^* \vec{e}_{bp} = e^* \vec{r}_p$$

e^* charge effective, y_p moment dipolaire de la maille, γ : terme d'amortissement.

Si m est la masse réduite de ce dipôle, son équation du mouvement est :

$$m \ddot{\vec{r}}_p + m \gamma \dot{\vec{r}}_p + m \omega_p^2 \vec{r}_p = 0$$

qui a pour solution :

$$\vec{r}_p = \vec{r}_p e^{-\gamma t} e^{i\omega_p t}$$

Le couplage avec une onde e.m. conduit à une vibration forcée, si $\vec{E}_0 // \vec{r}_p$ l'équation du mouvement est :

$$m \ddot{\vec{r}}_p + m \gamma \dot{\vec{r}}_p + m \omega_p^2 \vec{r}_p = e^* E_0 e^{i\omega t}$$

dont la solution stationnaire est :

$$\vec{r}_p = \frac{e^*/m E_0 e^{i\omega t}}{\omega_p^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}$$

La polarisation due à ce mode p est :

$$\vec{P}_p = \sum_{l=1}^N e^* \vec{r}_p = N y_p$$

(N mailles/unité de volume)

et la susceptibilité diélectrique si l'on considère tous les modes polaires :

$$\chi_{IR} = \sum_p \frac{\vec{P}_p}{\vec{E}} = \sum_p \frac{N e_p^{*2} / m \epsilon_0}{\omega_p^2 - \omega^2 + i\gamma_p \omega}$$

$$\epsilon = 1 + \chi = 1 + \chi_{uv} + \chi_{vis.} + \chi_{IR.}$$

soit en incorporant dans toutes les transitions de haute fréquence (X,u.v.,visible) vis à vis des résonances sur les phonons.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum \frac{\Delta \epsilon_p \omega_p^2}{\omega_p^2 - \omega^2 + i \gamma_p \omega} \quad \text{avec:}$$

$$\Delta \epsilon_p = \frac{N e^2}{m \epsilon_0 \omega_p^2} \quad (\text{La force d'oscillateur})$$

Cette relation permet alors en utilisant 3 paramètres par mode de calculer toutes les constantes optiques. La confrontation avec l'expérience est excellente pour l'indice de réfraction (figure 8) et le facteur de réflexion ^{Figure 8} hors et dans les zones de dispersion. Par contre, ce n'est pas le cas de l'absorption qui est due aux processus multiphonons dont cette simple théorie ne peut rendre compte.

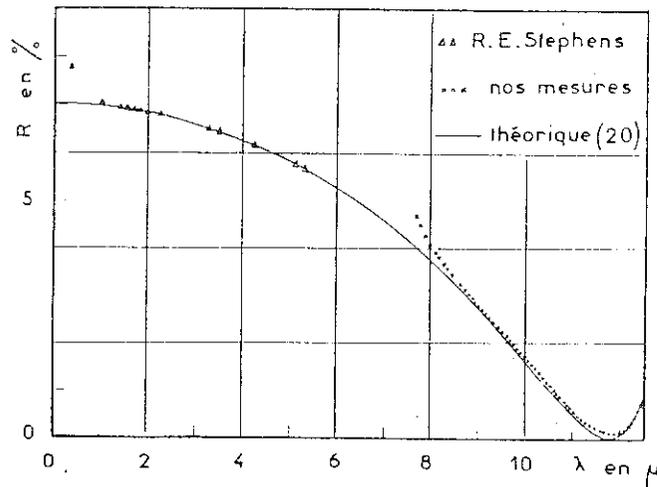


Figure 8 Facteur de réflexion de la magnésie à 293°K.

Les variations des constantes optiques sont schématisées sur la figure 10 dans le cas d'un seul mode. Sans entrer dans les détails signalons néanmoins que :

- La fonction de résonance est $\omega \cdot \epsilon''$. C'est une pseudo lorentzienne de largeur γ_p à mi-hauteur.
- Pour un mode isolé, $\Delta \epsilon_p = \frac{\delta \epsilon(\omega_p)}{\omega_p}$. La largeur de la bande de réflexion (et non sa hauteur!) est une fonction directe de sa force d'oscillateur.

$$\epsilon_{\infty} = 2.356$$

ΔE	ω	γ
.33	393.5	2.8
.83	450	4.5
.02	695	13
.11	797	6.9
.65	1065	7.2
.01	1158	9.3
$9e-03$	1227	135

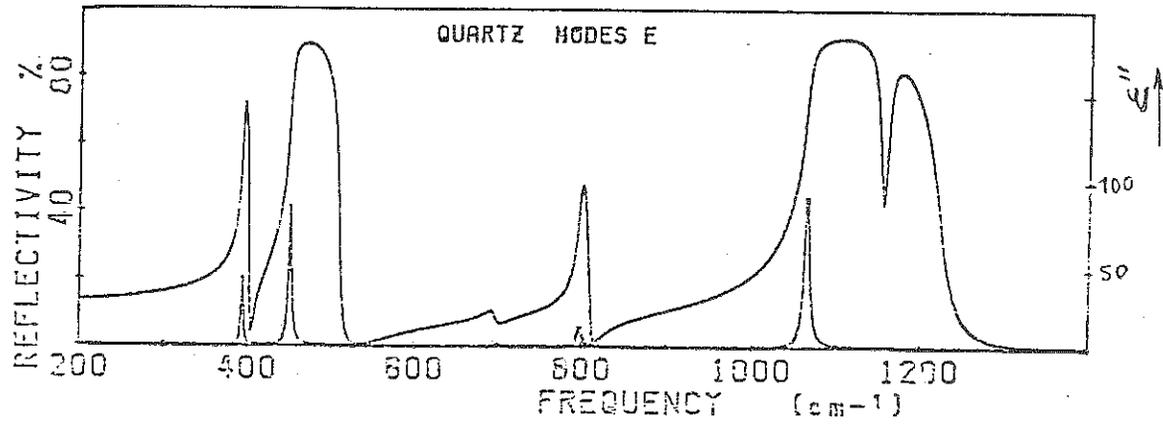


Figure 9 : Spectre de réflexion calculé des modes E et du quartz

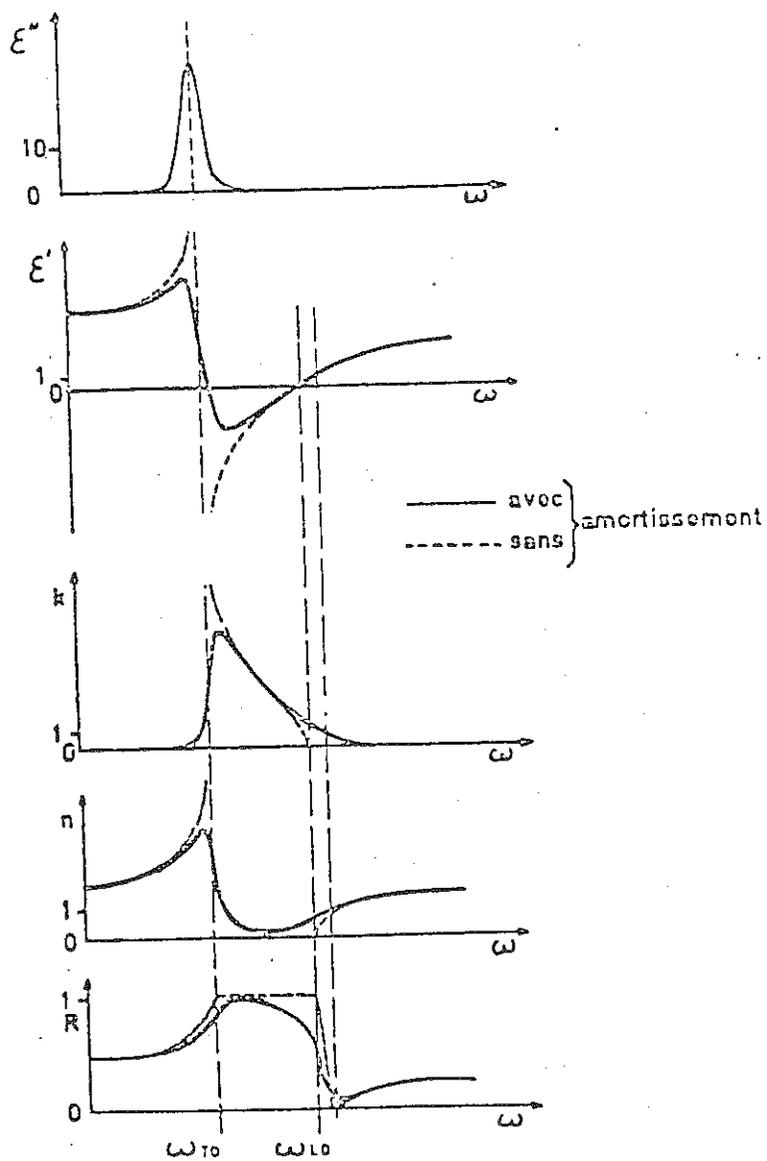


Figure 10 - Variation des constantes optiques avec la fréquence

A titre d'exemple, figure 9 nous présentons le spectre de réflexion calculé, conforme au spectre expérimental, des modes E du Quartz à 20°C ($\vec{E} \perp C_3$), d'après les paramètres de (15).

VI-SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE

Elle concerne essentiellement les interactions résonantes d'une onde e.m. avec les modes polaires. Elle couvre le domaine des fréquences infrarouges, typiquement de 1200 à 100 cm^{-1} (8 à 100μ). Ce domaine est étendu à des fréquences plus élevées lorsque l'on s'adresse à des modes impliquant des protons (telles les vibrations OH), surtout s'il s'agit d'harmoniques ou de combinaisons. Plus généralement les absorptions multiphonons, qui concernent tous les modes de la zone de Brillouin, se manifestent par un continuum peu accidenté (16) s'étendant sur les ailes des domaines des absorptions fondamentales. La partie haute fréquence de cette absorption joue un rôle prépondérant dans les échanges énergétiques par rayonnement.

Les spectromètres infrarouges classiques sont des appareils à réseaux, double faisceaux, qui sont conçus pour travailler en transmission.

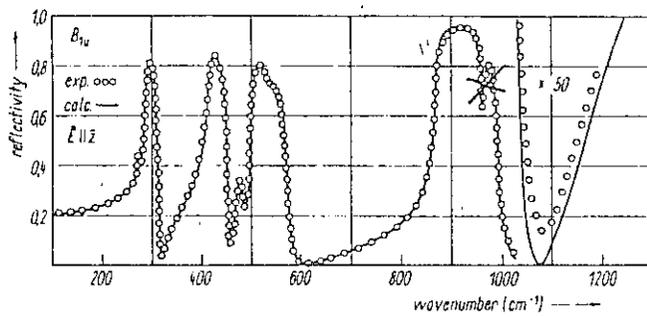
VI-1) Réflexion infrarouge

Une étude vibrationnelle peut avoir des objectifs fondamentaux en relation avec la structure et même déboucher sur une détermination de constantes de force. Pour ce, il est nécessaire d'identifier les modes en s'appuyant sur toutes les prévisions établies par la théorie des groupes et aussi sur d'autres arguments (fréquences, intensités...). Cela demande, en infrarouge, des spectres de réflexion quantitatifs, en lumière polarisée sur monocristaux de taille quasiment centimétrique. Le dépouillement utilise la théorie classique ou une transformation de Kramer-Kronig afin d'appréhender les trois paramètres d'oscillateur pour chaque mode.

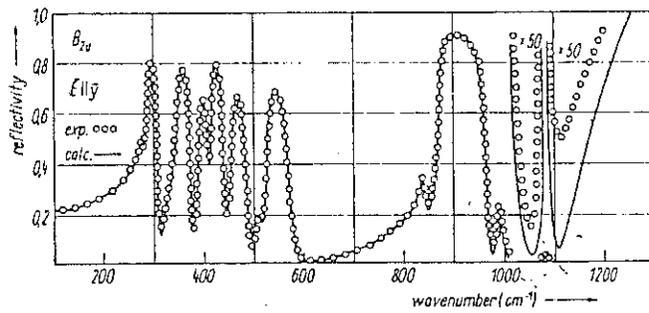
La méthode de Kramer-Kronig permet, à partir du spectre de réflexion, de calculer le déphasage à la réflexion par :

$$\theta(\omega) = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \log \frac{\omega - \omega'}{\omega + \omega'} \cdot \frac{d(\log R(\omega'))}{d\omega'} d\omega'$$

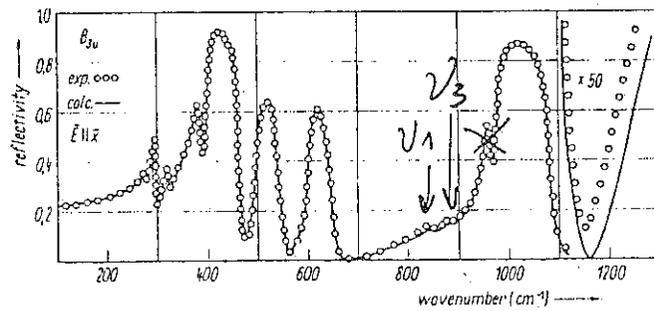
Des couples $(R(\omega), \theta(\omega))$ on peut déterminer les autres constantes optiques en fonction de la fréquence. Cette méthode qui ne fait appel à



ν_3
d



$\nu_1 + 2\nu_3$
b



$\nu_1 + 2\nu_3$
c

Figure 11 - Infrared reflectivity of forsterite;
a) $E \parallel z$; B_{1u} modes, b) $E \parallel y$; B_{2u} modes, c) $E \parallel x$; B_{3u} modes

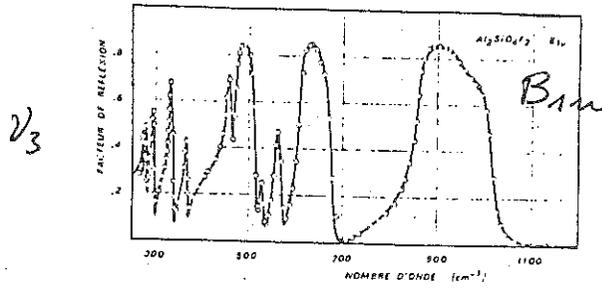


Fig. 1. — Facteur de réflexion de la topaze. Modes B_{1u} (E₁/e).

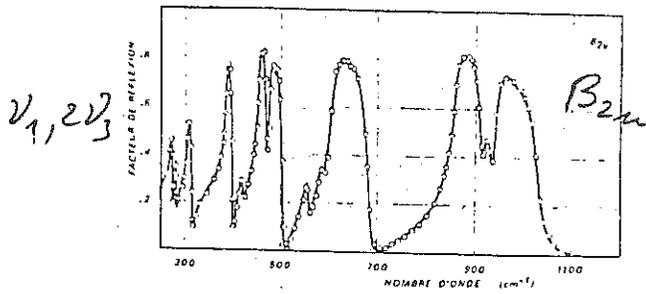


Fig. 2. — Facteur de réflexion de la topaze. Modes B_{2u} (E₂/b).

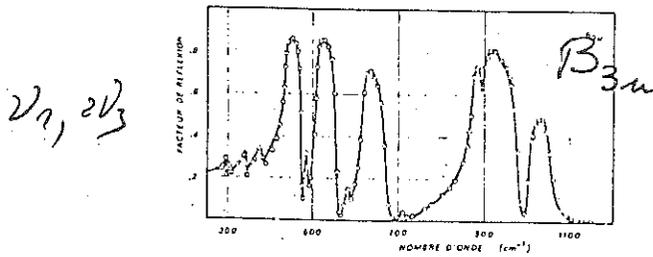


Figure 12 : Spectres de réflexion de la topaze.

aucune hypothèse microscopique, doit-être utilisée avec certaines précautions (14). Une formulation produit de la fonction diélectrique, introduisant quatre paramètres par mode polaire, peut aussi être mise en oeuvre pour exploiter un spectre de réflexion.

Nous donnons figure 11 et 12 les spectres de réflexion de la forstérite (17) et de la topaze (18), points expérimentaux et courbes calculées par la théorie classique. Dans le domaine de haute fréquence on trouve, comme attendus et distribués suivant les symétries, les modes ν_4' et ν_2' . De plus, les intensités sont conformes aux coordonnées symétriques présentées figure 6. Ainsi par exemple en B_{2u} d'après les déplacements relatifs des atomes de silicium un seul mode est prévu intense (celui observé à 875 cm^{-1} dans lequel ils se déplacent tous en phase suivant y).

VI-2) Transmission infrarouge

La transmission de poudres (dispersées dans KBr, du polyéthylène ou du nujol) est l'utilisation la plus répandue de l'infrarouge. Cela permet la réalisation rapide de spectres avec quelques mg de produit. Cette méthode est valable pour obtenir une signature spectrale, caractériser une évolution plus particulière de certains modes dans une série pouvant conduire à un dosage, ou bien, suivre une transition de phase, telle qu'une transition ordre-désordre. Il faut être prudent dans l'interprétation de ces spectres car certaines informations sont perdues. D'abord l'effet de polarisation, qui permet de discriminer les modes des différentes symétries; puis la résolution de certains modes, puisque lorsqu'ils sont intenses les bandes sont larges et elles se recouvrent. En effet, la lumière transmise est affectée tout autant par des réflexions à la surface des grains, que par leur absorption. Il en résulte une bande de "transmission", qui allie le pic d'absorption et la bande de réflexion (19), et dont la fréquence du maximum est supérieure à la fréquence propre. Ces faits sont illustrés ci-après avec:

(i) le spectre de transmission de la forstérite (20) et l'histogramme comparant réflexion et transmission

(ii) les spectres de réflexion du quartz (mode A_2 et E, recalculés d'après les paramètres de (15)) à comparer avec un spectre de transmission

(iii) un spectre de transmission de la topaze (dû à J.H. Bény), sur lequel sont pointés les modes de hautes fréquences d'après les études par réflexion (18)

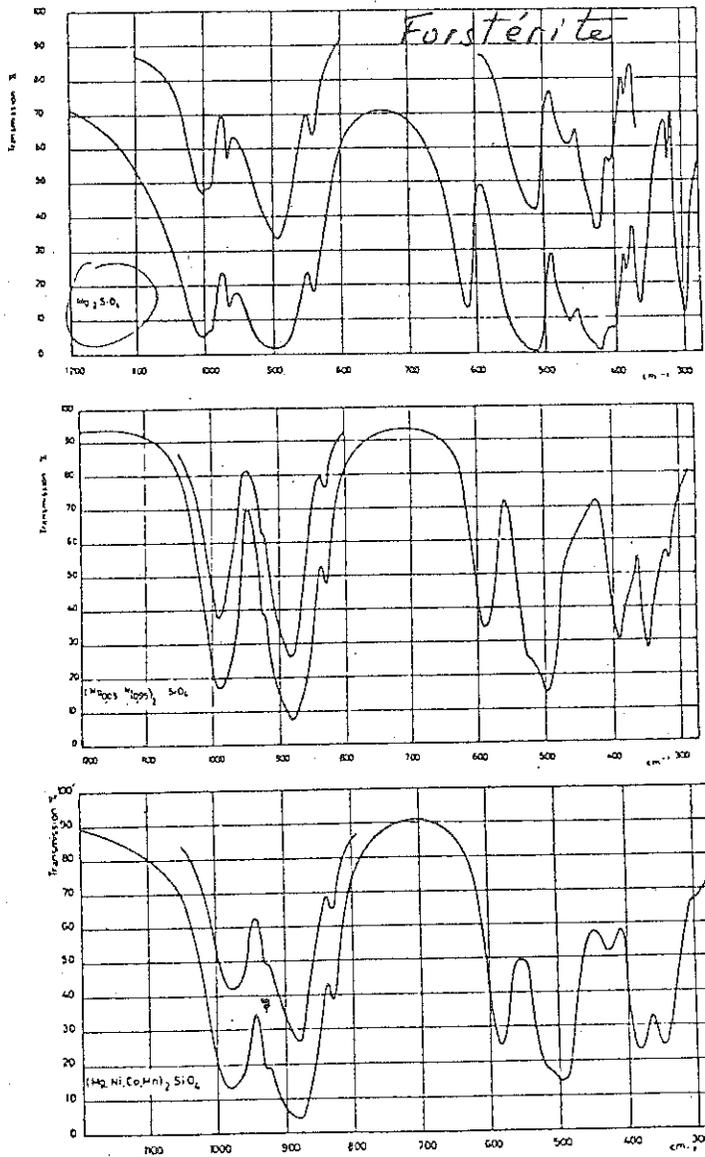


Fig. 1(n)

Fig 13 - Spectres comparés d'une série de silicates du type olivine et monticellite.

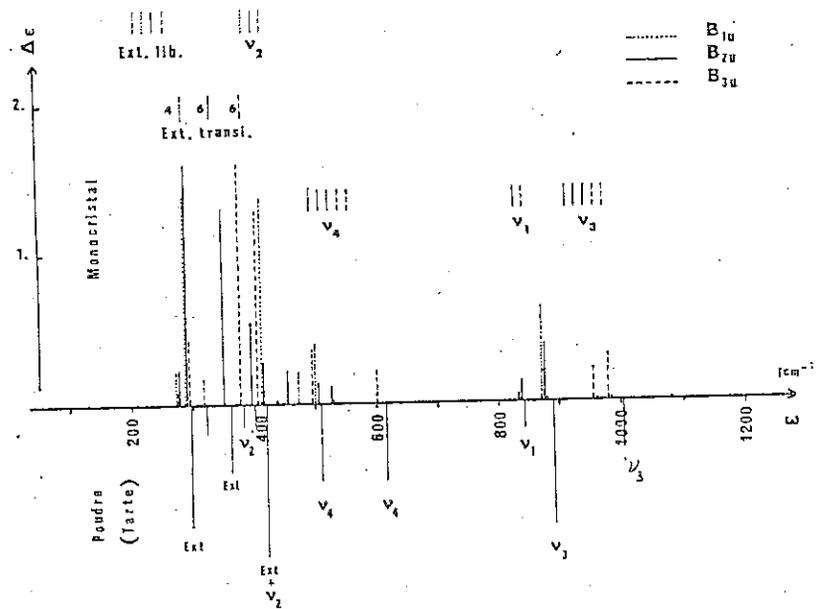


Figure 14 : Comparaison des spectres de transmission et de réflexion de la forstérite.

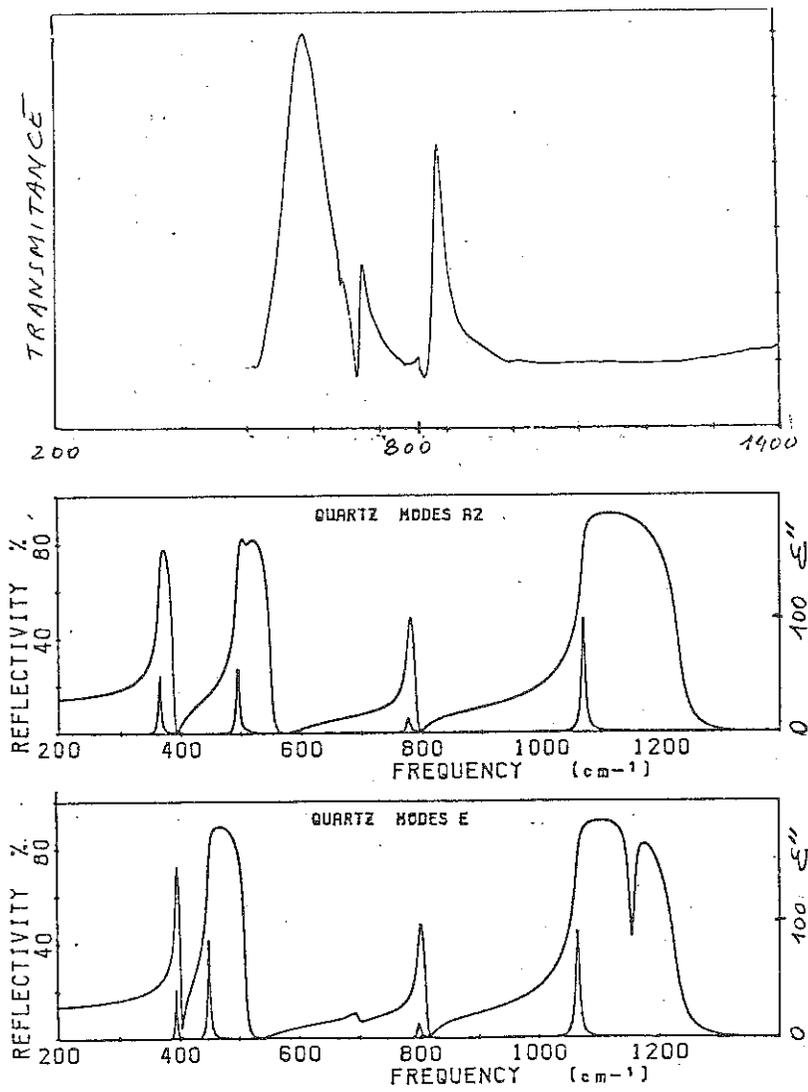


Figure 15 : Quartz α . Spectres de transmission et de réflexion infrarouge.

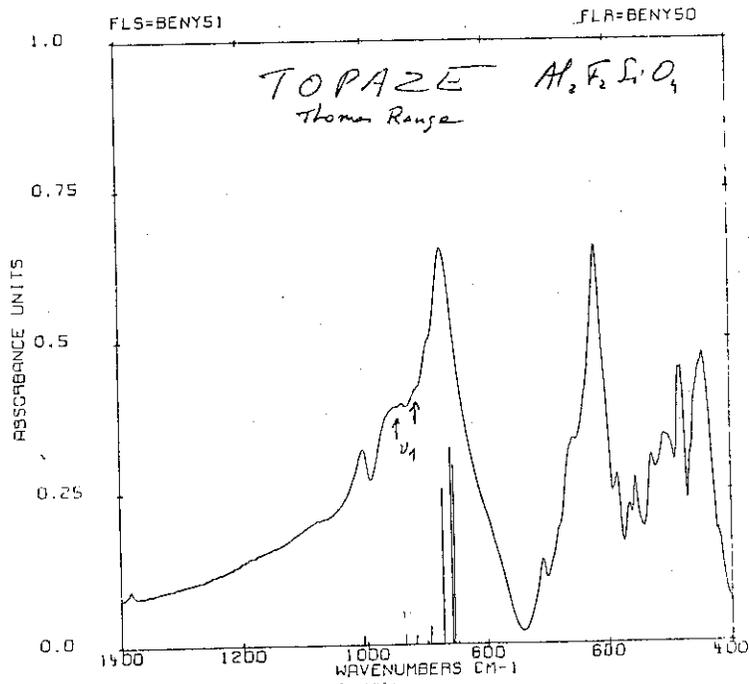


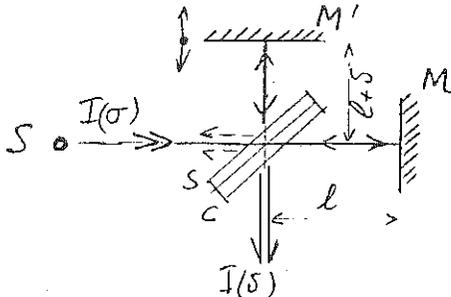
Figure 16 : Spectre de transmission de la topaze. Les traits indiquent, avec leur intensité, les modes haute fréquence déduits des études par réflexion.

VI-3)-Interférométrie infrarouge.

Dans un spectrographe classique, on défile devant le détecteur une bande spectrale étroite, celle définie par la résolution choisie. Ainsi à chaque instant, on perd l'information provenant de l'ensemble du spectre, hormis cette bande-passante. Ceci n'est pas le cas dans un interféromètre.

Les interféromètres infrarouges sont du type Michelson, avec lesquels on réalise une interférence à deux ondes, planes ou convergentes suivant les modèles.

Le schéma ci-contre en précise le principe:



L'onde incidente est séparée en deux par le jeu de la séparatrice et de la compensatrice (S,C), après deux trajets différents ces deux ondes sont recomposées par ces mêmes lames. En déplaçant le miroir mobile M' on module le déphasage entre ces deux ondes. Si $I = E_0^2 e^{i\omega t}$, ($\sigma = 1/\lambda$) représente l'onde incidente, l'amplitude des ondes qui se composent est:

$$A = \frac{1}{4} E_0 e^{i(\omega t - k l)} + \frac{1}{4} E_0 e^{i(\omega t - k(l+S))}$$

Après quelques transformations l'intensité de l'onde résultante devient:

$$I(\delta) = B + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} I(\sigma) \cdot \cos(2\pi\sigma\delta) \cdot d\sigma$$

$I(\delta)$, qui constitue l'interférogramme, est donc la transformée de Fourier de l'onde incidente $I(\sigma)$.

Le détecteur mesure $I(\delta)$, et une micro-informatique, effectuée en temps réel la transformation de Fourier de l'interférogramme, pour obtenir $I(\sigma)$. L'accumulation des balayages (les "scans") est effectuée jusqu'à l'obtention de la qualité désirée du spectre. Ces appareils travaillent, suivant les modèles, en simple ou double faisceaux.

Avantages des interféromètres:

-L'amélioration du rapport signal/bruit est d'un facteur supérieur à 100, vis à vis d'un spectrographe classique, puisque l'interférogramme contient en permanence les informations de toutes les fréquences du spectre, dans des états d'interférence différents (avantage de Fellgett). Ceci se répercute sur la rapidité d'exécution d'un spectre: quelques minutes.

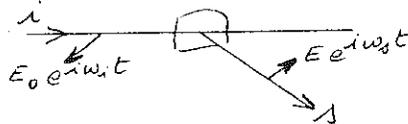
-La résolution est fonction de l'amplitude Δ du déplacement du miroir mobile: $\Delta\sigma \approx \Delta/\lambda$, soit typiquement, $5 \text{ cm}^{-1} < \Delta\sigma < 2 \text{ cm}^{-1}$

-Les fréquences sont repérées avec une très grande précision, aisément $0,02 \text{ cm}^{-1}$, ceci grâce à une mesure précise de δ , avec les franges d'interférence de la lumière rouge d'un laser He-Ne.

Avec ces avantages, et malgré leur prix mal justifié devant les appareils à réseaux, les interféromètres infrarouges détrôneront ces prochaines années les spectromètres classiques.

VII SPECTROMETRIE RAMANVII-1) Principe

Il s'agit d'une diffusion inélastique de la lumière. Une onde e.m. se propageant dans un milieu périodique induit une polarisation électronique qui est modulée par les ondes vibratoire de ce dernier. La réémission aux fréquences de battements constitue la diffusion Raman. Celle sans changement de fréquence est la diffusion Rayleigh



$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_p$$

+ : raies antistokes

- : raies stokes

Un spectre a l'allure suivante:



Comme nous l'avons vu antérieurement, seules des ondes à $\vec{k} \approx 0$ sont concernées. Pour simplifier, nous ne repérerons donc ces ondes que par l'indice p de la courbe de dispersion. Néanmoins, la direction de \vec{k} joue un rôle très important dans la séparation des modes par un choix adéquat des configurations expérimentales.

Si $\vec{P}(t)$ est la polarisation on a:

$$P(t) = \vec{\alpha} \vec{E}(t)$$

$$= \underbrace{\vec{\alpha}_0}_{\text{Rayleigh}} E_0 e^{i\omega t} + \sum_p \underbrace{\frac{\partial \alpha}{\partial Q_p}}_{\text{Raman 1}^{\text{er}} \text{ ordre}} E_0 Q_p e^{i(\omega_i \pm \omega_p)t} + \sum_{p,p'} \underbrace{\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_p \partial Q_{p'}}}_{\text{2}^{\text{e}} \text{ ordre}} \dots$$

(Q_p : coordonnée normale du mode p)

Nous voyons donc que l'opérateur incriminé est un tenseur de polarisation dérivé par rapport à un mode. Avec le choix de la polarisation incidente et de la polarisation diffusée, on sélectionne un élément de ce tenseur, et ainsi on discrimine les modes des différentes symétries. Ces tenseurs sont tabulés (11) (6) (7).

VII-2) Avantages et difficultés

. L'obtention directe de raies fines, sans traitement mathématique, contrairement à l'obtention de \mathcal{E}'' dans le dépouillement des spectres de réflexion infrarouge.

. Méthode non destructive

. Une quantité de l'ordre du mg de poudre est suffisante si l'on n'a pas besoin d'identifier les modes en fonction de leur symétrie (Caractérisation, étude d'une solution solide...)

. C'est une méthode complémentaire à l'infrarouge.

. Dans un milieu absorbant, des spectres de moins bonne qualité peuvent néanmoins être obtenus en opérant par réflexion. Par contre une fluorescence du milieu constitue un sérieux handicap à cette méthode, qui dans certains cas malgré des astuces expérimentales, ne peut être surmonté.

VII-3) Mise en oeuvre

. La faible efficacité Raman ($\sim 10^{-8}$) nécessite une source monochromatique intense (Laser), et une détection sensible (P.M.). De plus la lumière parasite à la fréquence de l'excitatrice (diffusion Rayleigh et

$$\Gamma_{\text{vib}} = 16A_2 + 14B_2 + 13A_1 + 17B_1$$

Table I. Distribution of the internal modes of phosphate ions by factor group analysis

Free ion Γ_{vib}		Site C_{site}	Factor group G_{vib}		
Ext.	Int.		Ext.	Int.	Ext.
	ν_1	A_1	A_1	$\nu_1, \nu_2, 2\nu_2, 2\nu_3$	$r, 2f$
	ν_2	E	B_2	$\nu_1, \nu_2, 2\nu_2, 2\nu_3$	$r, 2f$
	ν_3	F_2	A_2	ν_3, ν_3, ν_4	$2r, f$
	ν_4	F_2	B_2	ν_3, ν_3, ν_4	$2r, f$

In monoclinic (C_{2v}) symmetry, the derived polarization tensors are as follows:

$$A_2: \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix} \quad B_2: \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$$

Raman active modes of vivianite

A_g modes	B_g modes
130.5	
149	79.5
166	130.5
199	142
220	153.5
239	172
274	197
303	203.5
307	222
344	242
457.5	$\nu_2\text{PO}_4$
539	$\nu_2\text{PO}_4$ and/or $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$
571.5	$\nu_2\text{PO}_4$
620	$\nu_2\text{PO}_4$
613	$\nu_2\text{PO}_4$
833	$\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}$
842	$\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}$
990.5	$\nu_2\text{PO}_4$
990	$\nu_2\text{PO}_4$
1052.9	$\nu_2\text{PO}_4$
	325 $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$
	568.5 $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$
	580 $\nu_2\text{PO}_4$
	593 $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$
	690 $\text{ss. Fe}/\text{H}_2\text{O}$
	780 $\text{ss. Fe}/\text{H}_2\text{O}$
	1018 $\nu_2\text{PO}_4$

RAMAN STUDY OF VIVIANITE

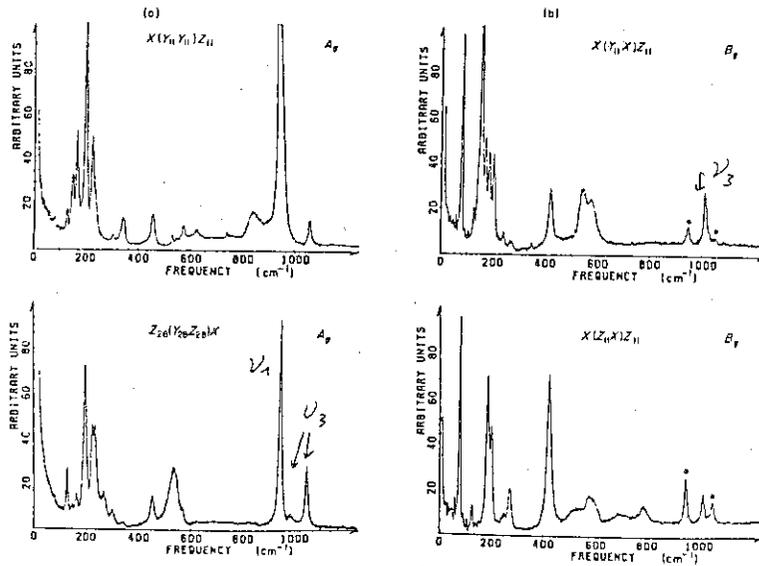


Figure 3. Raman spectra of vivianite: (a) A_g modes; (b) B_g modes.

Figure 17 : Etude Raman de la vivianite, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_{32h})

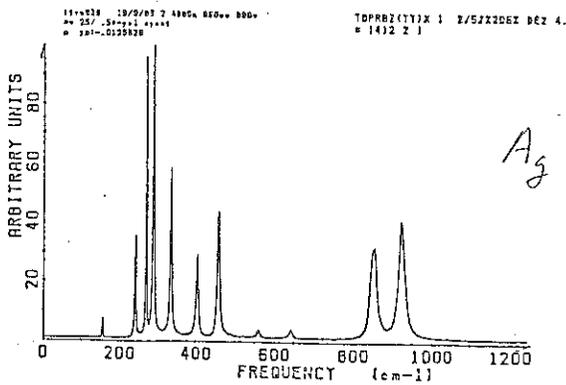
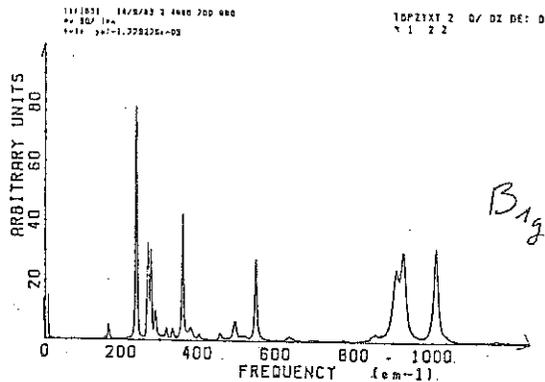
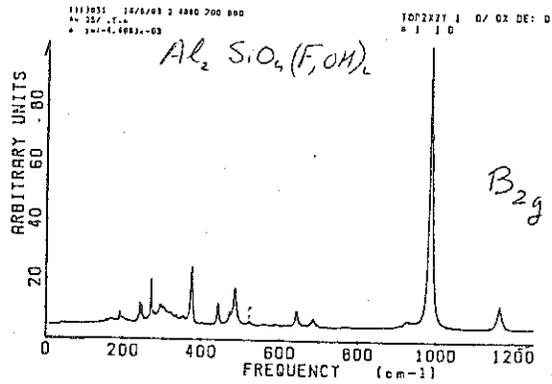


Figure 18 : Spectres Raman de la topaze.

SPECTRA OF ORTHOSILICATES

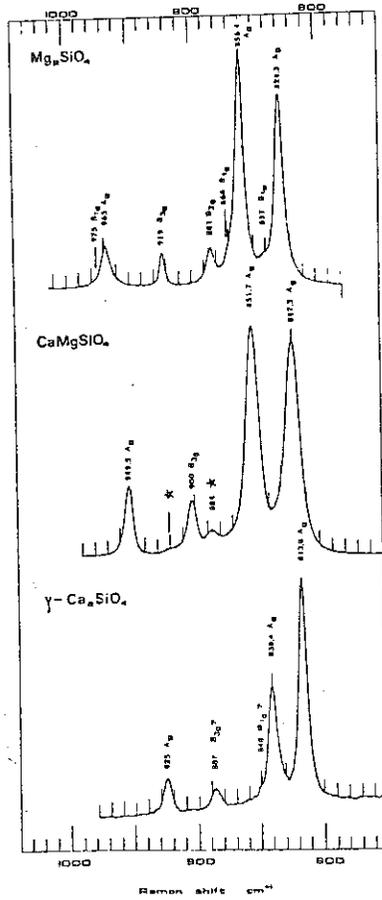


Figure 19 : Spectres Raman sur poudre, d'orthosilicates de structure olivine.

réflexion/diffusion diverses) demande des spectrographes à faible taux de réjection de cette lumière (10^{-4} pour un monochromateur). Ce qui est résolu avec les les doubles ou triples monochromateurs additifs qui constituent les spectromètres Raman.

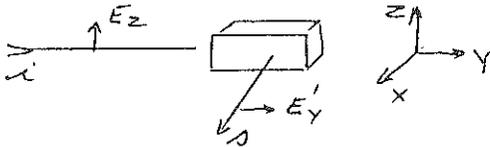
VII-4) Notations

Considérons par exemple un cristal orthorhombique. En symétrie du groupe facteur D_{2h} , les tenseurs dérivés sont:

$$A_g: \begin{vmatrix} a & \dots \\ \dots & b & \dots \\ \dots & \dots & c \end{vmatrix} \quad B_{1g}: \begin{vmatrix} \dots & c & \dots \\ c & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad B_{2g}: \begin{vmatrix} \dots & \dots & d \\ \dots & d & \dots \\ d & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad B_{3g}: \begin{vmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & e \\ \dots & e & \dots \end{vmatrix}$$

Le spectre des modes B_{3g} implique α'_{yz} (ou α'_{zy}) Il est obtenu dans la configuration Y(ZY)X où les lettres dans () indiquent les polarisations.

La figure ci-dessous présente cette configuration.



Il est à noter que sans déplacer le cristal par rapport au référentiel expérimental, par le simple jeu des polarisations incidente et diffusée, les spectres des quatre types de modes sont réalisables ((A_g : (ZZ), B_{1g} : (XY), B_{2g} : (XZ), B_{3g} : (ZY))

VII-5) Exemples de composés cristallins.

Nous présentons figure 17 les spectres Raman de la vivianite (12) en accord, pour les modes haute fréquence, avec les prévisions établies par la méthode du site. Une exploration Raman dans toutes les directions du plan monoclinique, de même qu'une étude I.R. des modes B_u , a montrée l'existence d'une pseudo-symétrie ternaire des tétraèdres PO_4 suivant la direction $P-O_{II}$, qui est par ailleurs responsable de la direction de l'axe optique OZ.

Trois spectres Raman de la topaze, étude en cours avec J.M. Beny, conformes aux prévisions sont aussi présentés figure 18.

Les Spectres Raman réalisés sur poudre de trois olivines (13), (Forstérite, Monticéllite et $\gamma-C_2S$), figure 19, montrent la diminution de l'éclatement (de β ethé) des ν_3 avec la teneur en Ca. Les deux modes intenses de plus basse fréquence, ont des coordonnées normales alliant les coordonnées symétriques de ν_1 et ν_3 (couplage $\nu_1-\nu_3$), dans des rapports

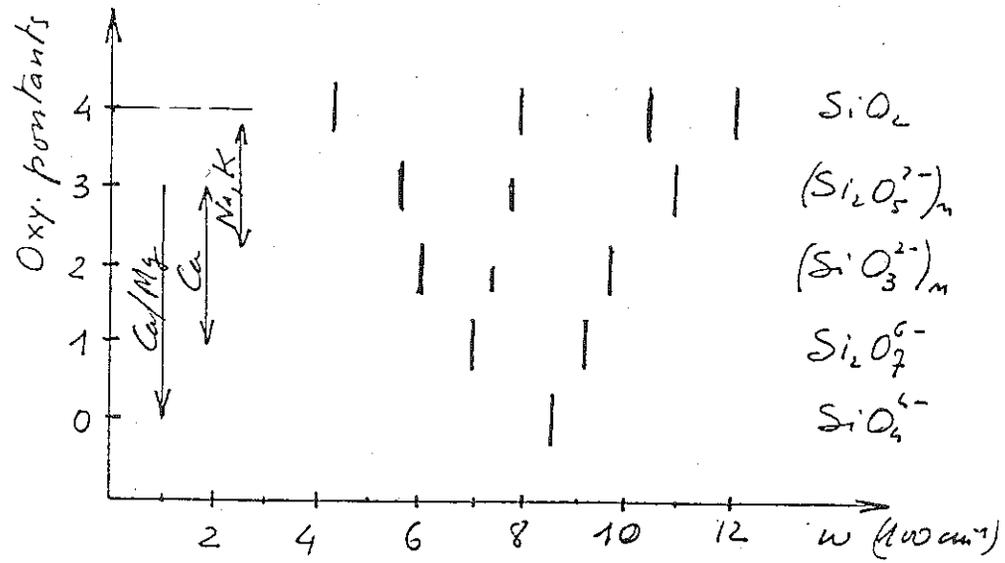


Figure 20 : Fréquences des environnements silicatés de silicates binaires.

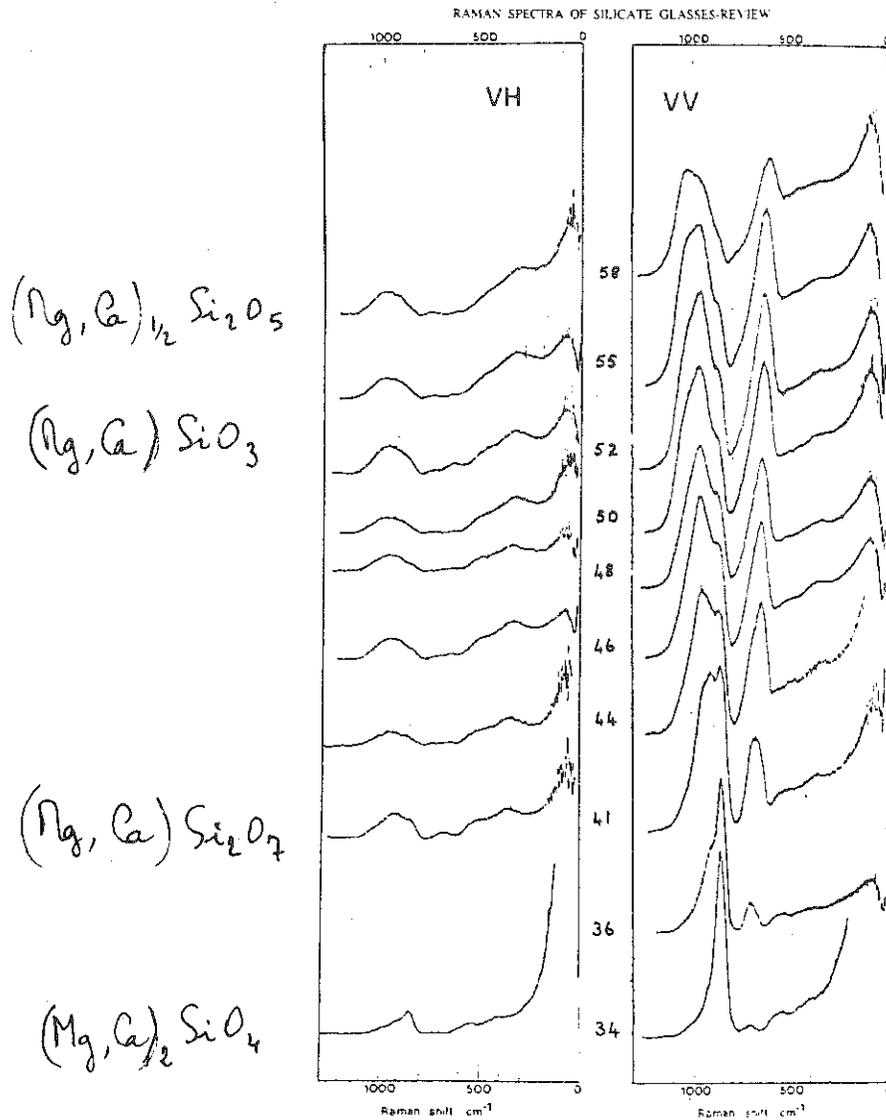


Figure 21 : Spectres Raman polarisés de verres de la série $\text{SiO}_2 - \text{Ca Mg SiO}_4$ (22).

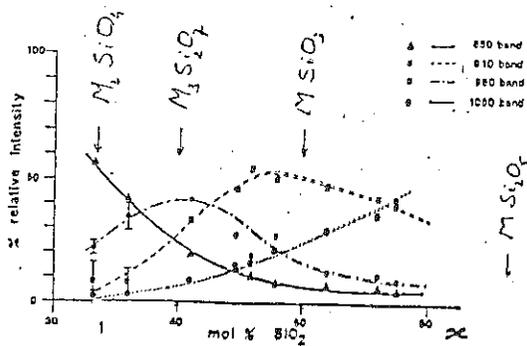
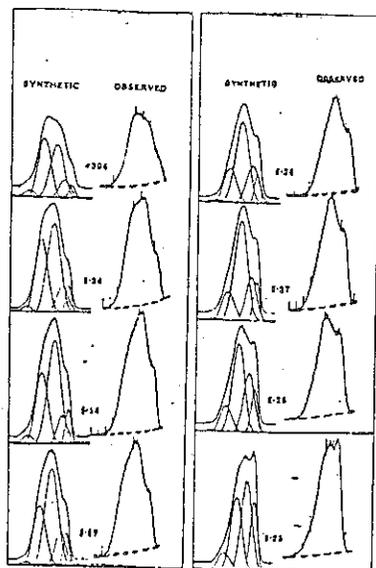


Figure 22 : Décomposition du massif haute fréquence de verres calcio-magnésiens et abondance relative des différentes espèces.

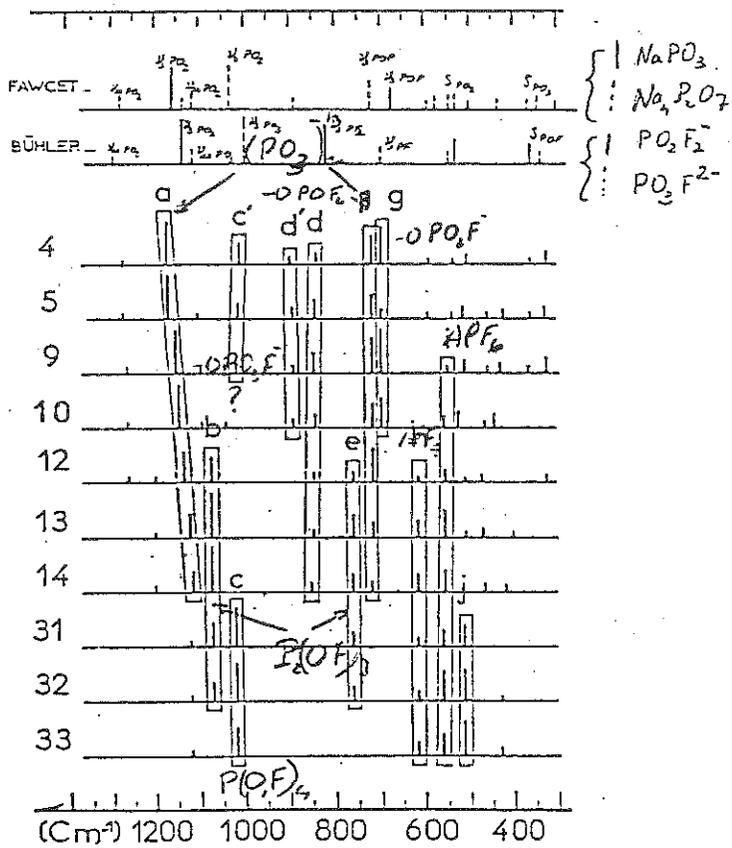


Figure 23 : Récapitulation schématique des spectres Raman de verres alumino-fluorophosphatés.

différents suivant trois composés (13).

VII- 6) Diffusion Raman dans les verres

En l'absence de périodicité, la notion de phonon disparaît. Même des couplages à moyenne distance, qui pourraient exister entre les motifs voisins reflétant une pseudo symétrie (type éclatement de Davidov), sont inexistantes. La réponse Raman est très localisée autour des formateurs de réseau (21).

Dans le cas des verres silicatés les spectres sont très simples, puisque peu de bandes caractérisent chacun des environnements des atomes de silicium, qui se différencient par le nombre d'oxygènes pontants (Cf le schéma fig 20). En particulier, une bande par type d'environnement contribue au massif haute fréquence. Ceci est illustré fig. 21 pour les verres dont la composition est comprise entre le disilicate de (Ca, Mg) et l'orthosilicate (22). La "déconvolution" de ces spectres permet de suivre, en fonction de la composition, (figure 22), l'évolution relative des espèces coexistantes; à savoir, la dispersion du degré de polymérisation. Comme le montre aussi cette figure, une espèce donnée a sa concentration maximum à la composition nominale qui lui correspond. L'influence de la densité de charge du cation sur ces paramètres, la résolution des bandes et les équilibres régnant entre les espèces dans l'état liquide, sont aussi appréhendés par l'intermédiaire de ces spectres. De façon indirecte, en tant que perturbation aux environnements silicatés, l'information sur la coordinance de l'aluminium, peut être atteinte sur certains verres aluminosilicatés.

Dans les verres phosphatés les raies sont relativement fines, et les informations structurales plus approfondies. Ainsi dans le cas de verres aluminofluorophosphatés (23) dont les compositions s'échelonnent approximativement entre NaPO_3 et CaAlF_5 , nous mettons en évidence, suivant les compositions, des chaînes métaphosphatées et différents groupements: $\text{P}_2(\text{O},\text{F})_7$, $\text{P}(\text{O},\text{F})_4$, AlF_4 , AlF_6 , ainsi que des groupements terminaux de ces chaînes du type $-\text{POF}_2$ et $-\text{PO}_2\text{F}$. L'histogramme de la figure 23 présente l'évolution de ces raies.

Dans certains cas favorables des éléments en teneur inférieure au pour cent peuvent être caractérisés et même dosés. Ainsi, on a montré que le chrome dans un verre de trisilicate de sodium est sous forme de CrO_4 , alors que dans des borates de sodium il est sous forme d'ions chromate ou

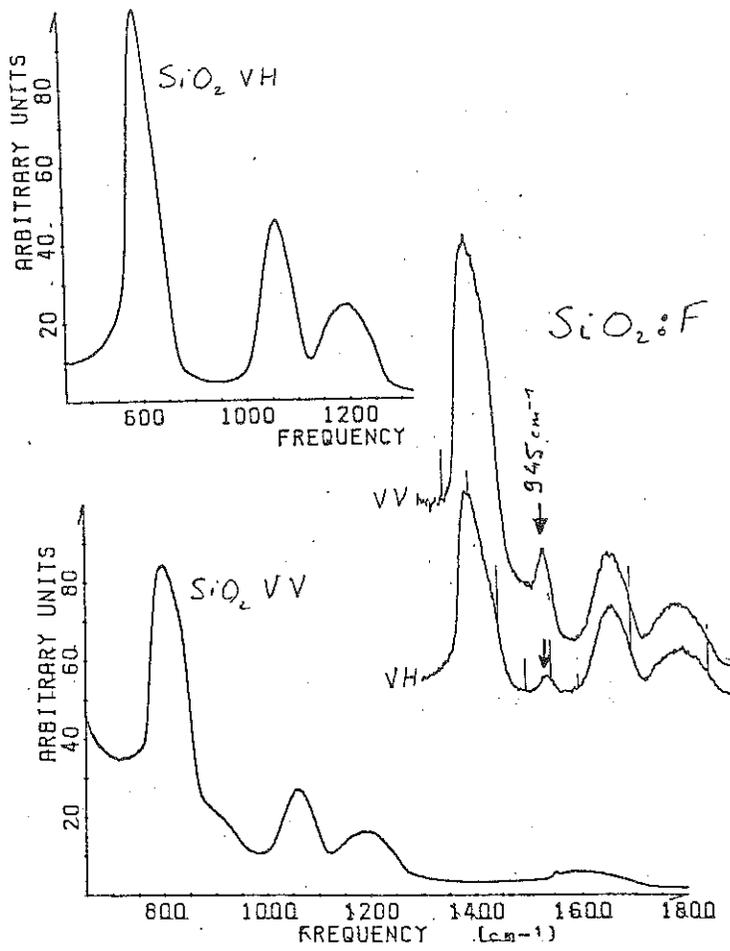


Figure 24 : Spectres Raman de silice (qualité tétrasil)
 et de silice dopée au fluor (1000 ppm).

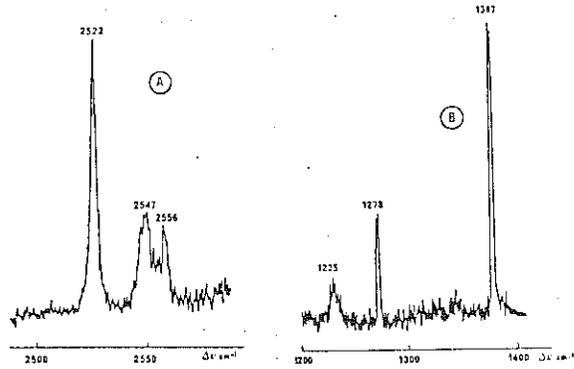


FIG. 1 -- Spectre de diffusion Raman de H_2S solide (A) enregistré dans l'inclusion 2 et de CO_2 solide (B) enregistré dans l'inclusion 3.

J. Debussy et al. *Bull. Mineral.* 107, 189 (1984)

GASEOUS INCLUSIONS IN OOLITIC LIMESTONES

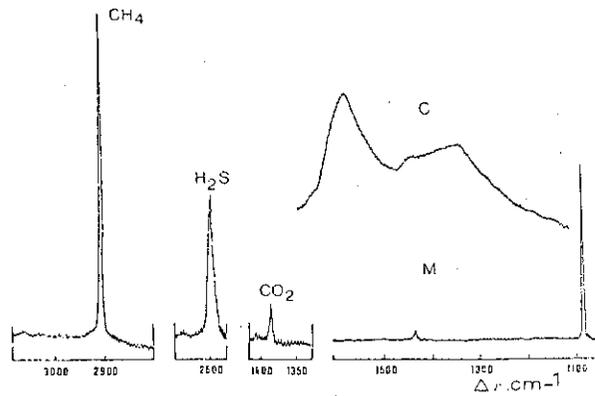


FIG. 3 -- Raman spectra of a gaseous inclusion, gaseous phase: $\lambda = 514.5 \text{ nm}$, $t = 1.5 \text{ s}$, $v = 20 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$, $P = 400 \text{ mW}$. Solid phase C: $t = 0.7 \text{ s}$, $v = 50 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$, $P = 100 \text{ mW}$. Spectra of matrix M are shown for comparison (caloric).

N. Guilhaumon et al. *Bull. Mineral.* 107, 193 (1984)

Figure 25 : Spectres réalisés à la Mole Raman dans des inclusions.

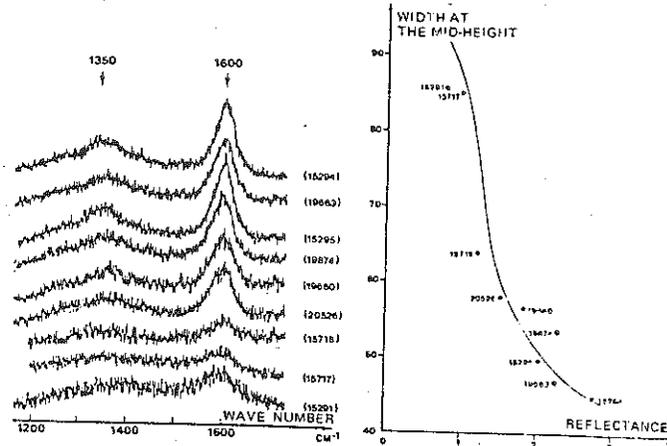


FIG. 5. — Evolution of Raman spectra of carbon in coal maturation sequence, and correlation between width at half height of 1600 cm^{-1} band and the vitrinite reflectance. In Beny et al., 1981.
 Evolution du spectre Raman du carbone dans une série de charbons: avant un degré de houillification croissant, corrélation entre la largeur à mi-hauteur de la raie à 1600 cm^{-1} et la réflectance de la vitrine. D'après Beny et al., 1981.

(N. Guiphaumon et al, Bull Mineral. 107, 193 (1984))

Figure 26 : Graphitisation de charbons - Spectres Raman sous mole.

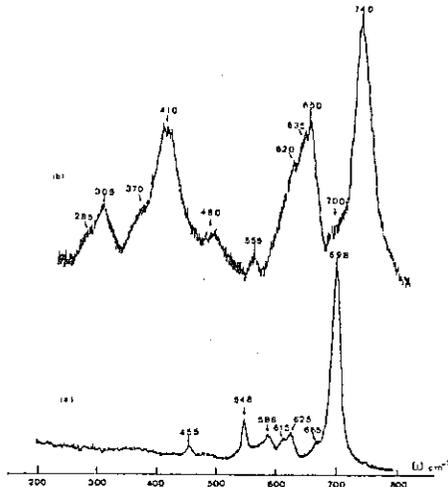


Fig. 4. a) Spectre Raman de la solution solide $Mg(Cr_{1.4}Al_{0.4})O_4$. b) spectre Raman de la solution solide $Mg(Cr_{0.45}Al_{1.55})O_4$. $\lambda = 514,5$ nm; Laser: 30 mW

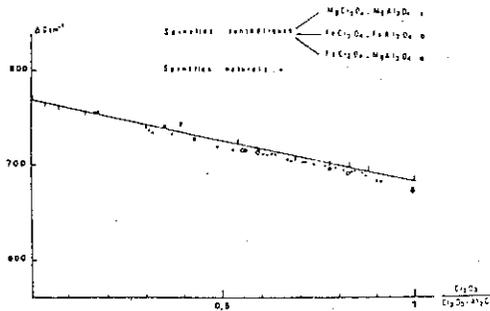


FIG. 3. — Variation $\Delta\nu$ de la position de la bande Raman de haute fréquence avec la teneur en chrome de spinelles de synthèse et naturels.

Figure 27 : Spectres Raman de chromites (mole) -
Evolution du mode A_{1g} avec la composition.

bichromate, suivant la composition (24). Sur la figure 24, nous présentons la raie caractéristique du fluor dans la silice (945 cm^{-1}) qui est déjà importante à une teneur 1000 ppm.

VII- 7) "Mole" Raman (Molecular Optical Laser Examiner ou Raman Microprobe dit R.M.P.)

C'est la réalisation de spectres Raman sous microscope optique, en adaptant à la sortie de ce dernier la fente d'entrée d'un spectromètre Raman (25). Dans le fonctionnement en "mode image", ce dispositif par des images quasiment monochromatiques ($\Delta\sigma \sim 20 \text{ cm}^{-1}$), peut donner une distribution topographique des phases présentes dans la plage observée. Le "mode spectre", permet d'obtenir les spectres Raman avec des volumes diffusants réduits ($\sim 10 \mu^3$). Les avantages sont : la résolution spatiale (étude de grains, d'inclusions...), la possibilité de travailler en "surface", ainsi que la grande luminosité conférée à l'ensemble optique par l'ouverture numérique de l'objectif. Cette ouverture a par contre l'inconvénient de perdre partiellement la polarisation des spectres.

Sur les figure 25 et 26 nous illustrons ces possibilités. D'abord des spectres réalisés dans des inclusions (26), où l'on caractérise CO_2 et SH_2 en phase solide ou gazeuse, ainsi que différents gaz: méthane, éthane... La figure 26 montre l'avantage de la grande luminosité instrumentale, qui permet de suivre les étapes de la graphitisation de charbon (27).

Un dernier exemple d'application de la mole est celui de la mesure du rapport $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Cr}+\text{Fe})$ de chromites naturelles, à partir d'un spectre effectué sur une section polie. En effet comme cela a été montré (28), la fréquence du mode A_{1g} varie quasi-linéairement avec ce rapport, figure 27, et cette fréquence est pratiquement indépendante des autres substitutions.

VIII CONCLUSIONS

Dans les structures centrosymétriques les études I.R. et Raman sont complémentaires; Ce sont des techniques qui peuvent être rapides dans l'exécution d'un spectre, quelques minutes avec l'interféromètre IR, et de l'ordre de la milliseconde avec un appareil Raman équipé d'une détection multicanal. Dans le cas des spectres de poudre quelques μg sont nécessaires pour la transmission infrarouge, alors que des grains de l'ordre de 10^{-11} g suffisent pour un spectre Raman à la Mole.

Ces méthodes sont applicables à différentes fins :

-Caractérisations

Les spectres constituent la signature d'une phase; ainsi le rutile, l'anatase ou la brookite peuvent être différenciés, ce qui n'est pas le cas avec une analyse élémentaire.

-Analyses quantitatives

Le dosage de OH en faible teneur dans les verres s'obtient par absorption IR. Comme nous l'avons vu, il est possible de déterminer le taux de substitution à l'aluminium de chromites naturelles par diffusion Raman. Des études sous mole ont aussi été appliqués dans les fibres de silice à la détermination des profils de concentration d'éléments minoritaires (P, Ge, F) pour des gammes de concentrations de quelques % et de quelques ‰ (29).

-Investigations structurales

Dans les verres la diffusion Raman est une excellente source d'information sur l'organisation du squelette des formateurs (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ...). Dans les phases cristallisés, les méthodes vibrationnelles fournissent un complément structural, tel l'orientation de groupement OH ou de molécule d'eau, ou bien sur la nature des liaisons chimiques par la détermination des constantes de force. La diffusion Raman est utilisée dans l'étude des transitions de phase de 2^e ordre (composés ferro-électriques, phases incommensurables), des transitions ordre/désordre, ainsi que pour suivre la recristallisation des verres.

BIBLIOGRAPHIEThéorie des groupes:

(1)- L. Mariot

"Groupes finis de symétrie et recherche des solutions de l'équation du Schrödinger". Monographies Dunod, Paris (1959)

Vibrations moléculaires:

(2)- E.B. Wilson, J.C. Decius and P.C Cross

"Molecule vibrations" McGraw-Hill, NY. (1955)

(3)- G. Herzberg

"Molecular spectra and molecular structure"

vol II.

Van Nostrand Reinhold Co
, NY (1945)

Dynamique de réseau

(4)- H. Born and K. Huang

"Dynamical theory of Crystal lattices", Oxford, (1962)

(5)- J.M. Ziman

"Electrons and Phonons", Oxford, (1963)

(6)- H. Poulets, et J.P. Mathieu

"Spectres de vibration et symétrie des cristaux", Gordon and Breach, Paris (1970).

(7)-G. Turell

"Infrared and Raman Spectra of Crystal", Academic Press, (1972)

(8)-K.Nakamoto

"Infrared spectra of inorganic and coordination compounds",
John Wiley and sons, N.Y. (1962)

(9)-V.C Farmer

"The infrared Spectra of Minerals", Mineralogical Soc, London
(1974)

Monographies(10) A.A Maradudin and S.H. Vosko, Rev. Mod. Phys., 40, 1-38 (1968)(11) R. Loudon, Adv. Phys., 13, 423-81 (1984)(12) B. Piriou and J.F. Poullen, J. Raman Spectr. 15, 343- 7 (1984)

- (13) B. Piriou and P. McMillan, *Am. Mineral.*, 68, 426-43 (1983)
- (14) B. Piriou et F. Cabannes, *Optica Acta*, 15, 271-86 (1968)
- (15) W.G. Spitzer and D.A Kleinman, *Phys. Rev.*, 121, 1324- 35 (1961)
- (16) D. Billard and B. Piriou, *High Temp., High Press.*, 8, 437-40 (1976)
- (17) J.L. Servoin and B. Piriou, *Phys Stat. sol.* B55, 677-86 (1973)
- (18) F. Gervais, B. Piriou et J.L. Servoin, *Bull. Soc. Franç. Minéral.*, 96, 81-90 (1973)
- (19) B. Piriou, *Ann.Chimie*, 9, 9-17 (1974)
- (20) P. Tarte, *Spectrochim. Acta*, 19, 25-47 (1963)
- (21) B. Piriou et P. McMillan, *Bull Minéral.*, 106, 23-32 (1983)
- (22) P. McMillan and B. Piriou, *Bull. Minéral.*, 106, 57-75 (1983)
- (23) J.J Videau, J. Portier and B. Piriou, *J. Non-Crystal. Solids*, 48, 385-92 (1982)
- (24) S.A. Brawer and W.B White, *Mat. Res. Bull.*, 12, 281-87 (1977)
- (25) P. Dhamelincourt, *Thèse, Lille* (1979)
- (26) J. Debussy, N. Guilhaumou, J. Mullis et M. Pagel, *Bull. Min.*, 107, 187-92 (1984)
- (27) H. Guilhaumon, B. Velde et C. Beny, *Bull. Minéral.*, 107, 1093-202 (1984)
- (28) J.M Malézieux, J. Barbillat, B. Cervelle J.P Coutures, M. Couzi et B. Piriou, *Min. Petro. Mitt.*, 32, 171-85 (1983)
- (29) W. Carvalho, *Thèse, Paris sud* (1984)

CHAPITRE VII
INTRODUCTION À LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE

Dominique BONNIN

Introduction à la Résonance Magnétique

BONNIN D.

Le but des exposés sur les méthodes de résonances magnétiques nucléaire et électronique est de donner les éléments qui feront choisir ces méthodes spectroscopiques pour tenter de résoudre un problème donné. Dans ce cas, il faudra savoir quels sont les renseignements à apporter au spécialiste auquel il sera nécessaire de faire appel si on est soi-même un utilisateur occasionnel de la spectroscopie R.M.N. ou R.P.E.. Pour répondre à ces besoins, la connaissance des principes de base de ces méthodes s'impose. Cette introduction a été faite à partir de deux textes : Fripiat et al. (1971) et Conard (1980). Ces deux textes étant publiés dans des livres spécialisés dans certains types de matériaux, il est préférable d'utiliser les ouvrages de base :

- Slichter (1980) qui décrit les bases de la RMN et de la RPE.
- Poole et Farach (1972), pour la RMN, la RPE et la spectrométrie Mössbauer.
- Poole et Farach (1971) pour les phénomènes de relaxation des trois spectrométries ci-dessus.

I/Introduction

L'existence de structures hyperfines dans des spectres atomiques conduisit à attribuer aux électrons un moment cinétique et un moment magnétique. Plus tard, il fut montré que les noyaux possédaient également un moment magnétique. Après ces découvertes, les méthodes de résonances magnétiques électronique et nucléaire furent mises au point afin d'étudier les couches électroniques et

les noyaux ainsi que leurs interactions avec le milieu. L'essor technologique actuel conduit à un renouveau de ces méthodes en étendant leurs champs d'application et d'investigation.

Les interactions entre les moments magnétiques des couches électroniques ou des noyaux et le milieu sont nombreuses et variées. La figure 1 résume l'ensemble de ces interactions (d'après Mehring, 1983).

On peut alors indiquer les principaux chemins d'interactions et leurs significations.

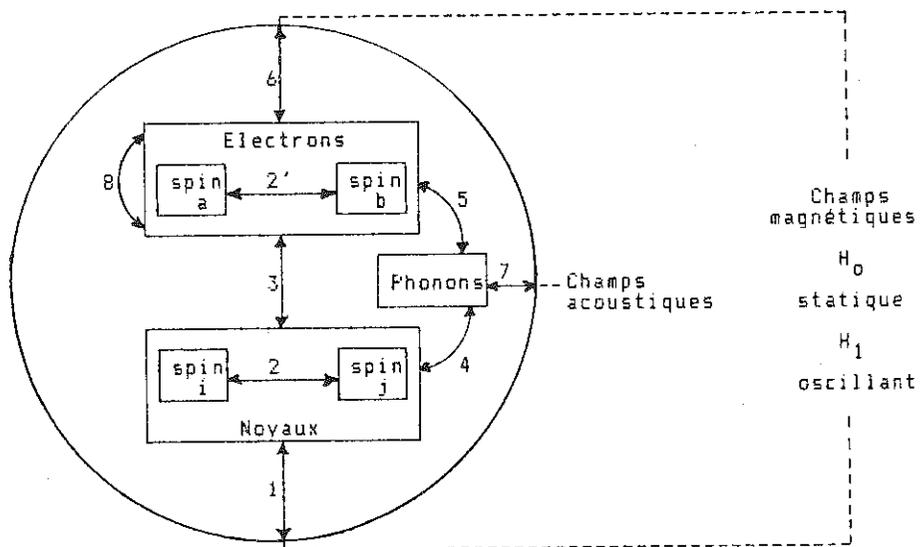


Figure 1 : interactions agissant sur les moments magnétiques des électrons et des noyaux.

Chemins directs

1 : effet de champs magnétiques sur les moments magnétiques des noyaux :

H_0 , champ statique déplacera les niveaux d'énergie : effet Zeeman.

H_1 , champ à la pulsation ω sera responsable des

transitions entre les niveaux.

2 et 2' : interaction directe entre spins de même nature électronique ou nucléaire $S_a S_b$ ou $I_i I_j$.

3 : interaction directe $I_i S_a$

4 : interaction spin nucléaire réseau directe

5 : interaction spin électronique réseau directe

6 : idem que 1 pour les électrons

7 : couplage du réseau avec des champs acoustiques

8 : interactions entre les électrons des atomes créant les champs multipolaires électriques et les propriétés magnétiques.

Chemins indirects

3-5 : interaction spin réseau indirecte par l'intermédiaire des électrons.

3-6 : écrantage et polarisation des spins nucléaires par les électrons.

3-8 : effets électriques sur le noyau, et l'écrantage

4-7 : couplage des spins nucléaires aux champs acoustique

Les interactions 6 et 1 seront celles utilisées pour créer les résonances magnétiques, les autres interactions sont soit des paramètres à mesurer, soit des facteurs de gêne qu'il faudra s'efforcer d'éliminer.

Moments magnétiques des particules

La résonance magnétique utilise les propriétés des mouvements de rotation des moments magnétiques des particules

soumises à un champ magnétique. Pour ces particules (électrons, protons, noyaux), la physique quantique nous enseigne que le moment magnétique est proportionnel au moment cinétique $\hbar \vec{J}$, ou $\hbar = h/2\pi$.

Le moment magnétique s'écrit $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{J}$

où γ est le rapport gyromagnétique

Or $\hbar \vec{J} = |\vec{r} \wedge m \vec{v}| = m r^2 \omega$ par définition d'un moment cinétique.

$$\text{D'autre part } \mu = 2\pi i r^2/2c = q \omega r^2/2c$$

On déduit de ces deux expressions :

$$\gamma = \mu/\hbar J = q/2 m c$$

Pour l'électron et le proton on obtient les valeurs de $\gamma \hbar$: appelées magnéton de Bohr électronique et magnéton de Bohr nucléaire :

$$\text{- Le magnéton de Bohr électronique } \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 0.927 \cdot 10^{-23} \text{ J/Tesla}$$

$$\text{- Le magnéton de Bohr nucléaire } \mu_N = \frac{e\hbar}{2Mc} = 5.05 \cdot 10^{-27} \text{ J/Tesla}$$

Le rapport entre ces deux quantités est dans le rapport des masses et vaut de l'ordre de 1800.

Les rapports entre les valeurs expérimentales et ces valeurs mentionnées apparaissent dans le facteur g défini par :

$$\mu = g \beta J \quad \text{où} \quad \beta = \mu_B \text{ ou } \mu_N$$

Pour l'électron libre $g = 2.0023$, pour les électrons des atomes la valeur de g dépend aussi des termes orbitaux. Les noyaux seront vus comme des entités, des tables donnant la valeurs de μ en magnétions de Bohr nucléaires. On a expérimentalement $\gamma_{\text{électron}}/\gamma_{\text{proton}} = 660$.

Par ailleurs, la mécanique quantique indique que la valeur absolue de J vaut $\hbar(J(J+1))^{1/2}$ et que sa projection sur un axe du référentiel de base peut prendre des valeurs entre $-J$ et $+J$ par pas de 1, c'est à dire :

$$J, J-1, J-2, \dots, -(J-2), -(J-1), -J.$$

II/Comportement d'un moment magnétique dans des champs magnétiques statique et alternatif : phénomène de résonance magnétique

Un champ magnétique statique H_0 appliqué à $\vec{\mu}$ développe un couple $\vec{C} = \vec{\mu} \wedge \vec{H}_0$

L'extrémité de $\vec{\mu}$ précesse alors autour de \vec{H}_0 avec une vitesse angulaire $\omega_0 = \gamma H_0$, ce mouvement est connu sous le nom de précession de Larmor (figure 2).

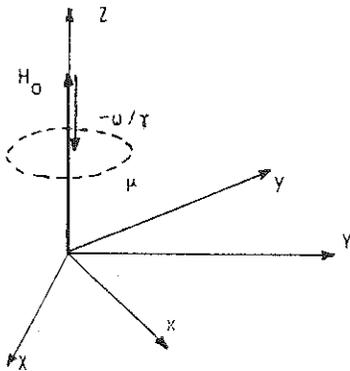


Figure 2

Considérons un référentiel tournant à la vitesse ω dans ce référentiel l'extrémité de μ précesse avec une vitesse angulaire $\omega_0 - \omega$. Dans le référentiel tournant μ voit un champ $\vec{H}_0 - \omega/\gamma$. Lorsque ω est égal à ω_0 , l'extrémité de $\vec{\mu}$ est fixe dans le repère tournant x, y, z .

Action d'un champ statique et d'un champ tournant perpendiculaire

On applique maintenant $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_1$ (figure 3)

H_0 est le champ magnétique statique dirigé le long de OZ

H_1 est un champ tournant dans le référentiel du laboratoire toujours dirigé le long de Ox (c'est à dire constant dans le référentiel tournant)

Dans cette figure ω est la vitesse angulaire du référentiel tournant.

Alors $H_{\text{eff}} = [(H_0 - \omega/\gamma)^2 + H_1^2]^{1/2}$

or $\omega_0 = H_0 \gamma$ et $\omega_1 = H_1 \gamma$

d'où $H_{\text{eff}} = \frac{1}{\gamma} [(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2]^{1/2}$

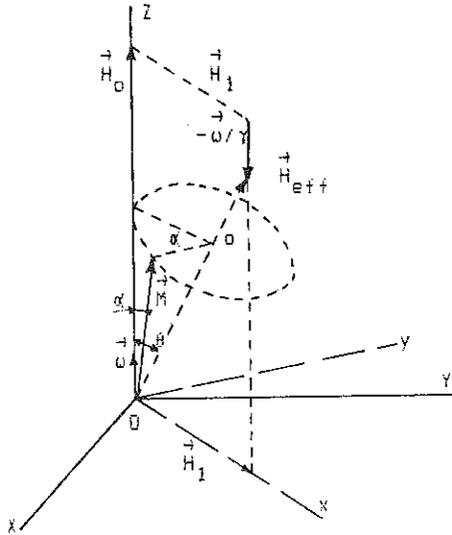


Figure 3

On peut montrer que :

$$\cotg \theta = (\omega_0 - \omega) / \omega_1$$

$$\cos \theta = (\omega_0 - \omega) / a$$

$$\sin \theta = \omega_1 / a$$

$$a = -\gamma H_{\text{eff}}$$

Si au temps $t = 0$ le moment $\vec{\mu}$ est dirigé suivant OZ , il retournera périodiquement dans cette direction on a :

$$\cos \alpha = 1 - 2 \sin^2 \theta \sin^2 (at/2)$$

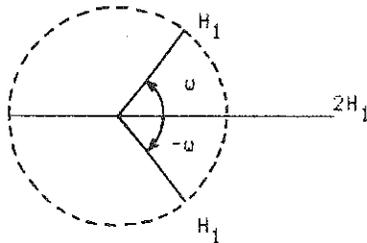
Supposons que $H_0 \gg H_1$, c'est à dire $\omega_0 \gg \omega_1$. Pour que le champ H_1 ait un effet sensible, ce qui correspond à une valeur appréciable de θ , il faut que $\omega_0 \approx \omega$.

Le champ H_1 ne produira une modification de l'orientation de $\vec{\mu}$ que si sa vitesse de rotation est proche de la vitesse de Larmor. C'est le phénomène de résonance magnétique.

Si $\omega = \omega_0$, alors $H_{\text{eff}} = H_1$ est dirigé suivant Ox , le moment $\vec{\mu}$ précesse alors autour de H_1 , c'est à dire dans le plan $Z O y$.

Alors $\cos \alpha = 1 - 2 \sin^2 at/2 = \cos at$
 d'où $\alpha = -\gamma H_1 t$

En pratique le champ radiofréquence sera polarisé linéairement.



Si l'intensité de ce champ est $2 H_1$, on peut le décomposer en deux champs tournant en sens inverse d'intensité H_1 suivant une représentation de Fresnel (figure 4).

Figure 4

Le champ H_1 peut être établi durant un temps tel que $\alpha = \pi/2$, le moment est alors dirigé suivant Oy . L'impulsion est dite de $(90^\circ)x$, on peut de la même manière en doublant le temps ou en doublant H_1 obtenir une rotation de 180° .

III/Aspect quantique

Effet Zeeman

L'énergie d'interaction entre un moment $\vec{\mu}$ et un champ \vec{H} est égale à $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}$. L'Hamiltonien, qui décrit l'énergie totale du système, s'écrit dans ce cas :

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

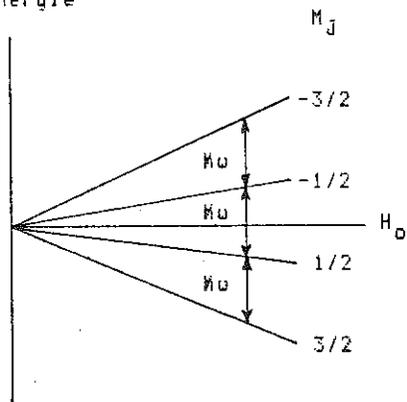
Dans le champ H_0 , nous aurons donc :

$$H = -\gamma \hbar J_z H_0$$

Si on choisit l'axe z le long de H_0 , $\mu = \gamma \hbar J$ étant alors égal $\gamma \hbar J_z$.

Les niveaux d'énergie sont donnés par les valeurs propres de l'opérateur H , qui sont simplement les $2J + 1$ valeurs propres de J_z ($M_J = J, J - 1, \dots, -(J - 1), -J$) multipliées par $\gamma \hbar H_0$.

Energie



Par exemple pour une valeur de $J = 3/2$, on obtient (figure 5) $(2J + 1)$ niveaux également écartés de ΔE et dont l'écart peut être modifié en changeant la valeur de H_0 . Il pourra y avoir absorption d'un quantum d'énergie $\hbar \omega$ (photon) d'un rayonnement radiofréquence (H_1) de pulsation ω .

Figure 5

Si $\hbar \omega = \Delta E = \gamma \hbar H_0 = \hbar \omega_0$, on retrouve la condition de résonance.

Le quantum d'énergie est fournit par le champ H_1 dirigé suivant Ox , tournant à la vitesse ω dans le référentiel OXY . L'Hamiltonien devient alors :

$$H = -\gamma \hbar J_z H_0 - \gamma \hbar H_1 J_x \cos \omega t$$

où J_x est un opérateur qui agira entre deux niveaux correspondant à des valeurs de M_J différentes. On peut donner les représentations matricielle suivante de J_z et de J_x sur une base de vecteurs M_J pour $J = 3/2$ par exemple :

$$J_z =$$

$$J_x =$$

	-3/2	-1/2	1/2	3/2		-3/2	-1/2	1/2	3/2
-3/2	-3/2	0	0	0	-3/2	0	V	0	0
-1/2	0	-1/2	0	0	-1/2	V	0	V	0
1/2	0	0	1/2	0	1/2	0	V	0	V
3/2	0	0	0	3/2	3/2	0	0	V	0

Absorption d'énergie et relaxation spin-réseau

Une expérience de résonance magnétique permettra de mesurer le moment résultant d'une population de moments magnétiques. Pour simplifier nous considérerons une assemblée de N moments $1/2$ (ou spins $1/2$). Dans le champ statique H_0 on obtient deux niveaux correspondant à $M_j = +1/2$ et $M_j = -1/2$

A l'équilibre thermique, ces deux niveaux sont peuplés suivant une distribution de Boltzman on obtient alors les populations N_- et N_+ (figure 6).

On obtient
$$M_z = \gamma W J (N_- - N_+)$$

avec N_- et N_+ les populations de ces deux niveaux, alors :

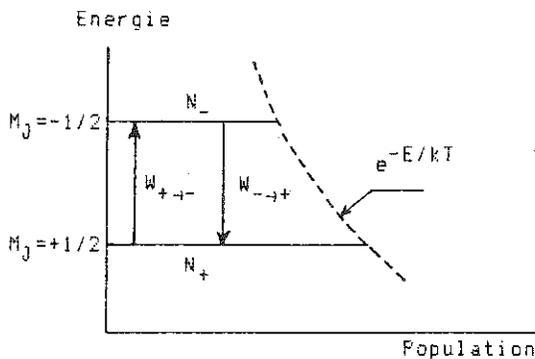


Figure 6

$$N = N_+ + N_-$$

$$n = N_+ - N_-$$

Soit encore W_+ et W_- les probabilités de passage d'un niveau à l'autre de H_1 . Il est connu que ces probabilités sont les mêmes $W_{+-} = W_{-+} = W$ (relation d'Einstein).

On peut s'en rendre compte sur l'expression de W :

$$W \propto 2\pi/M \left| \langle M_j | J_x | M_j \rangle \right|^2 |H_1|^2$$

Les intensités de transitions de $N_+ \rightarrow N_-$ seront proportionnelles à N_+ et les intensités de $N_- \rightarrow N_+$ proportionnelles à N_- et :

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_{\pm} - N_+ W_{\mp} = (N_- - N_+) W = -W n$$

$$\frac{dN_-}{dt} = N_+ W_{\mp} - N_- W_{\pm} = (N_+ - N_-) W = W n$$

de même, on a alors $\frac{dn}{dt} = -2 W n$

soit $n = n(0) \exp(-2Wt)$ qui indique la variation de la différence des populations des niveaux magnétiques sous l'action du champ H_1 . Sans autre interaction, n disparaît avec un temps caractéristique $t = 1/2W$. Au bout d'un temps suffisamment long, un phénomène de saturation apparaît, l'absorption d'énergie :

$$\frac{dE}{dt} = N_+ W M \omega - N_- W M \omega = M \omega W n \quad \text{disparaît.}$$

Nous verrons plus loin que les phénomènes de relaxation limitent la saturation. Loin de la saturation, les intensités de transition sont alors proportionnelles à $J(J+1) \gamma^{5/2}$ et à $|H_1|^2$.

Remarques et ordres de grandeurs

On peut dès lors se rendre compte de la différence de sensibilité entre la R.P.E. et la R.M.N. pour une même valeur de H_0 . Par exemple pour une valeur de $H_0 = 3300$ G, on obtient une fréquence 14,4 MHz pour le proton et de l'ordre de 9700 MHz pour l'électron.

Soit un rapport $\omega_{\text{électron}} / \omega_{\text{proton}} = 660$

Or dE/dt est proportionnel à ω , un signal de RPE sera donc beaucoup plus intense qu'un signal de RMN à champ égal et à

nombre de spins égaux. Pour fixer les idées, on peut aussi calculer : $\exp(\hbar \omega_0/kT)$, ou encore la valeur de $\hbar \omega_0/k$ qui est homogène à une température.

Dans un champ de 1 Tesla on a $\gamma \hbar H_0/k \approx 2.10^{-3}$ K pour le proton et de l'ordre 1,2 K pour l'électron, valeurs qui doivent être comparées à la température de mesure T.

Alors si $\gamma \hbar H_0/k$ est petit devant T on peut écrire l'aimantation M :

$$M = N \gamma \hbar I/2 \operatorname{th} \left(\frac{\gamma \hbar H_0}{2kT} \right) \approx N \left(\frac{\gamma^2 \hbar^2}{4kT} \right) H_0 = \chi_0/\mu_0 H_0$$

Pour $I > 1/2$ on aurait :

$$M = N \gamma \hbar I \mathcal{B}_1 \left(\frac{\gamma \hbar H_0}{kT} \right) \text{ où } \mathcal{B}_1 \text{ est la fonction de Brillouin}$$

à l'approximation des hautes températures M devient :

$$M = N \frac{\gamma^2 \hbar^2}{kT} \frac{I(I+1)}{3} H_0$$

Les équations écrites précédemment sont incomplètes, puisque si $H_1 = 0$ alors $dE/dt = 0$, soit encore N_+ et N_- sont constants. L'application d'un champ statique ne devrait pas modifier ces populations, ce qui est contraire à l'expérience.

IV/Existence d'un "réservoir" ou thermostat

Il convient maintenant d'examiner les chemins 4, 5 et 3 - 5 du premier schéma. Le système de spins va être couplé à l'environnement, provoquant un échange d'énergie avec le milieu qui permet au système de spin de revenir à son état d'équilibre.

L'échange d'énergie doit se faire de telle sorte que lorsque le système de spin passe de 1 à 2, cela provoque une transition de b à a dans le réservoir. L'énergie totale ne change pas au cours d'une transition.

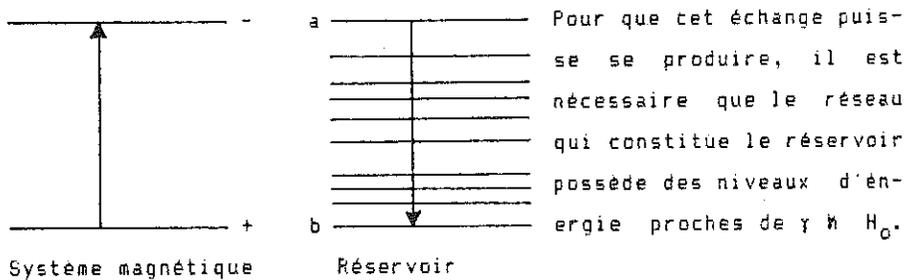


Figure 7

Le réseau joue alors un rôle équivalent à celui d'un thermostat, il doit fournir ou absorber l'énergie libérée ou absorbée par le système magnétique. Il est nécessaire que le réseau possède ces niveaux, et que leurs populations permettent l'échange.

En appelant N_a et N_b les populations des niveaux a et b si le thermostat agit :

$$N_- N_b W_{-b \rightarrow +a} = N_+ N_a W_{+a \rightarrow -b}$$

Encore une fois la théorie quantique nécessite que :

$$W_{-b \rightarrow +a} = W_{+a \rightarrow -b} = W$$

alors :

$$N_- / N_+ = N_a / N_b$$

Les termes W_{\mp} et W_{\pm} qui étaient égaux avant l'introduction du thermostat (voir IV) deviennent :

$$W_{\mp} = N_a W \quad \text{et} \quad W_{\pm} = N_b W$$

On obtient alors :

$$dn/dt = -2N_+ W_{\mp} + 2N_- W_{\pm} = N(W_{\mp} - W_{\pm}) - n(W_{\mp} + W_{\pm})$$

$$\text{Soit } dn/dt = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad \text{avec} \quad T_1 = \frac{1}{W_{\mp} + W_{\pm}} \quad \text{et} \quad n_0 = N \frac{W_{\mp} - W_{\pm}}{W_{\mp} + W_{\pm}}$$

d'où $n = n_0 + A e^{-t/T_1}$ et compte tenu des conditions initiales

$$n = n_0 (1 - e^{-t/T_1})$$

T_1 est appelé : temps de relaxation spin-réseau ou longitudinal. C'est le temps de retour à l'équilibre pour un champ et une température donnés.

En présence du champ alternatif H_1 , un équilibre peut être atteint entre les transitions et la relaxation. La variation de l'écart des populations des niveaux s'écrit :

$$dn/dt = 2Wn + (n_0 - n) T_1$$

A l'équilibre on obtient : $n = n_0 / (1 + 2W T_1)$.

Pour ne pas perturber le système on doit avoir $n \approx n_0$ soit $2W T_1 \ll 1$.

L'absorption d'énergie par unité de temps devient :

$$dE/dt = n h \omega W = n_0 h \omega W / (1 + 2W T_1)$$

W étant proportionnel à H_1^2 , c'est à dire proportionnel à la puissance contenue dans le champ alternatif.

Si W atteint des valeurs $W \approx 1/2 T_1$, l'énergie absorbée n'est plus proportionnelle à l'énergie incidente. On obtient un phénomène de saturation. On peut mesurer T_1 à partir d'expériences à différentes valeurs de W (c'est à dire différentes valeurs de H_1) et en déduire des informations sur les interactions spin-réseau.

Valeurs typiques de T_1 à 300 K

e	dans des radicaux libres	10^{-6} sec
e	dans des ions	10^{-8} sec
^1H	dans des liquides	1 sec
^{13}C	dans le graphite	100 sec
^{29}Si	dans les aluminosilicates	qq 10 sec

On a jusqu'à présent admis qu'il n'y avait pas d'interaction entre les différents moments magnétiques. En réalité chaque moment crée dans son environnement un champ magnétique dont l'intensité et la direction dépendent du mouvement de précession (interactions 2, 2' et 3 de la figure 1). Pour cette raison, le champ de résonance devient $H_0 + H_{10c}$. La condition de résonance s'écrit alors :

$$\omega = \gamma (H_0 \pm H_{z_{loc}})$$

Ceci montre que le champ local a pour effet d'élargir la bande d'absorption de la résonance. D'autre part si la fréquence de $H_{x,y_{loc}}$ est proche de la fréquence de résonance d'un spin, le champ local peut provoquer des transitions d'un niveau d'énergie à l'autre. Considérons le cas de 2 spins identiques en phase à un instant donné. Chacun d'eux est soumis à un champ local différent et par conséquent possède une fréquence de précession différente de l'autre. La cohérence de phase disparaît, on appelle ce processus : la relaxation spin-spin ou relaxation transversale. La constante de temps caractéristique de ce phénomène est noté T_2 . Ce temps de relaxation spin-spin est relié à la largeur de bande $\Delta\omega = \gamma H_{loc}$ pour la relation $T_2 \approx 1/\Delta\omega$.

Pour résumer, on peut dire que la mise en évidence du phénomène de résonance magnétique consiste :

1) à appliquer à un système de spins un champ magnétique statique directeur H_0 , et un champ de radiofréquence H_1 polarisé circulairement, perpendiculairement à H_0 .

2) à faire varier soit la fréquence de H_1 , soit l'intensité du champ statique H_0 , de façon à créer les conditions de résonance.

3) à mesurer l'échange d'énergie entre l'onde électromagnétique et le système de spins.

V / Equations de Bloch - aimantation macroscopique

Revenons à la représentation classique de départ. L'équation dynamique utilisée était :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H}_{eff}$$

En dehors des relaxations spin-réseau et spin-spin, cette équation peut se décomposer sur le trièdre Oxyz sous la forme :

$$\frac{1}{\gamma} \frac{\delta M_z}{\delta t} = - M_y H_1$$

$$\frac{1}{\gamma} \frac{\delta M_y}{\delta t} = M_z H_1 - M_x (H_0 + \omega/\gamma)$$

$$\frac{1}{\gamma} \frac{\delta M_x}{\delta t} = M_y (H_0 + \omega/\gamma)$$

Pour tenir compte de la relaxation spin-réseau, nous avons vu qu'il était nécessaire d'introduire un terme supplémentaire :

$$\frac{\delta M_z}{\delta t} = - \gamma H_1 M_y + \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$

où M_0 représente l'aimantation à l'équilibre thermique. Afin de rendre compte de la décroissance de M_x et M_y , un terme supplémentaire est ajouté aux deux équations suivantes. La forme mathématique la plus simple à utiliser consiste à supposer cette décroissance exponentielle. On obtient les équations de Bloch, dans le référentiel tournant :

$$\frac{\delta M_y}{\delta t} = \gamma [M_z H_1 - M_x (H_0 + \omega/\gamma)] - \frac{M_y}{T_2}$$

$$\frac{\delta M_x}{\delta t} = \gamma M_y (H_0 + \omega/\gamma) - \frac{M_x}{T_2}$$

Nous l'avons vu avec l'interaction spin-spin, ceci revient à prendre des vitesses de rotations différentes des spins.

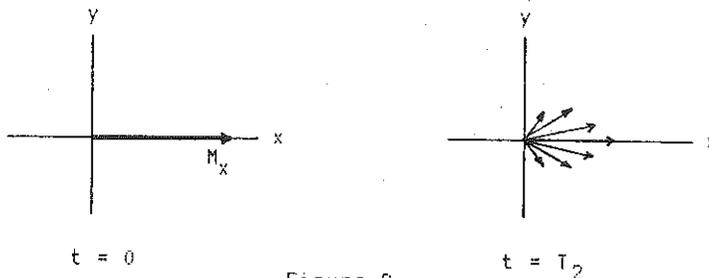


Figure 8

Pour des petites valeurs de H_1 on a :

$M_z \approx M_0$ et $M_0 = \chi_0 H_0$ où χ_0 est la susceptibilité statique

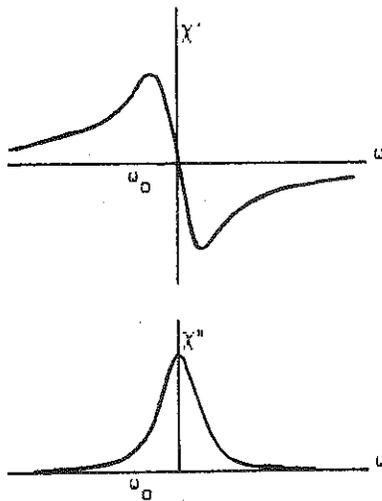
On en déduit dans le référentiel tournant :

$$M_x = \chi_0 \omega_0 H_1 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}$$

Dans le référentiel du laboratoire, on peut définir une susceptibilité complexe par :

$$M_x(t) = (\chi' \cos \omega t + i \chi'' \sin \omega t) 2H_1$$

si $2H_1$ est l'amplitude du champ polarisé linéairement.



$$\chi' = (\chi_0/2) \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}$$

(dispersion)

$$\chi'' = (\chi_0/2) \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}$$

(absorption)

(la forme de raie est Lorentzienne)

Figure 9

χ' et χ'' sont mathématiquement liées, la connaissance d'une seule de ces composantes est nécessaire. En pratique on mesure plutôt l'absorption χ'' (mais dans les corps conducteurs on détecte par principe un mélange des deux). On voit alors pourquoi la méthode de résonance est plus sensible que les mesures de susceptibilité statique. En effet à la résonance :

$$\chi'' = \chi_0 \left(\frac{\omega_0 T_2}{2} \right) = \chi_0 \frac{\omega_0}{2 \Delta\omega}$$

Un facteur de multiplication $\frac{\omega_0}{2\Delta\omega}$ apparaît, valant couramment 10^3 à 10^8 , selon l'importance des interactions qui élargissent la raie.

Méthode de mesure

Le schéma de principe d'une expérience est le suivant :

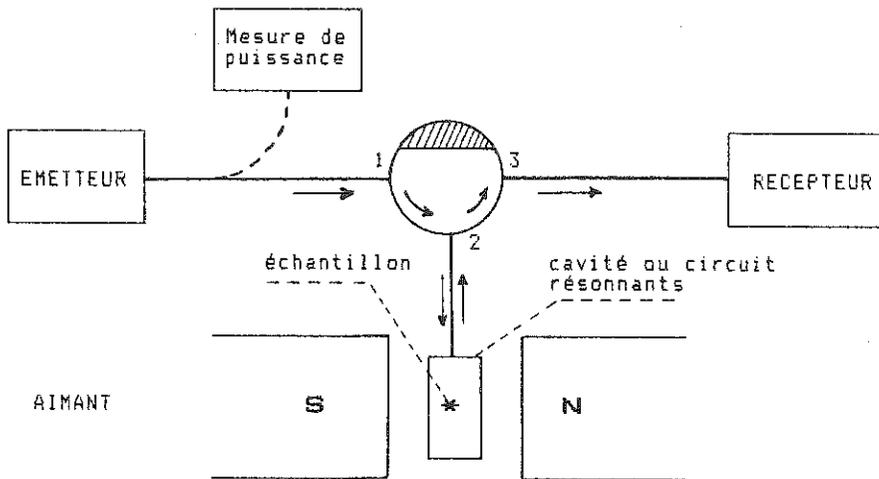


Figure 10.

Dans cet exemple on peut faire varier soit la fréquence soit le champ magnétique H_0 pour décrire la raie de résonance. La séparation entre l'émetteur et le récepteur est ici géométrique grâce à un circulateur, sorte de sens giratoire n'autorisant que le passage de 1 → 2 et de 2 → 3.

En R.M.N. nous verrons que la technique employée permet de séparer en temps l'émetteur du récepteur. L'émetteur émet des pulses et le récepteur n'est ouvert que lorsque l'émetteur ne fonctionne pas.

BIBLIOGRAPHIE

CONARD J. (1980) Introduction lecture to magnetic resonance dans Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science , J.P. Fraissard and H.A. Resing (eds) Reidel Publishing Company p 1-18.

FRIPIAT J., CHAUSSIDON J., JELLI A. (1971) dans Chimie Physique des phénomènes de surface. Applications aux oxydes et aux silicates. Masson ed. p 142-184.

MEHRING M. (1983) Principles of High Resolution NMR in solids. Springer Verlag.

POOLE C.P., FARACH H.A. (1972) The theory of magnetic resonance. Wiley Interscience.

POOLE C.P., FARACH H.A. (1971) Relaxation in magnetic resonance. Academic Press.

SLICHTER C.P., (1980) Principles of Magnetic Resonance. Springer Verlag.

CHAPITRE VIII

LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE

Alain HERVÉ

**LA RÉSONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE : PRINCIPES
de base et application a L'ETUDE DES MINERAUX**

A. HERVE

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
Département de Recherche Fondamental
Service de Physique
Groupe Physique des Semiconducteurs
85 X - 38041 Grenoble Cedex

INTRODUCTION

La Résonance Paramagnétique Electronique (ou R.P.E.), découverte en 1944 par le Russe E. ZAVOISKY [1], a connu un développement rapide dès son début, sous l'impulsion en particulier des chercheurs du Laboratoire Clarendon à Oxford. C'est devenu, depuis une trentaine d'années, une technique scientifique majeure. Elle est actuellement largement utilisée dans tous les domaines de la matière condensée, en physique, chimie et biologie, que la matière se présente sous forme de solides cristallins ou amorphes, de polymères, de liquides organisés ou désorganisés. En ce qui concerne la minéralogie et la géologie, l'intérêt de la R.P.E. provient du fait que c'est un outil extrêmement puissant pour l'étude des impuretés et des centres colorés existant sous forme de traces dans les isolants diamagnétiques.

Dans ce cours introductif, nous présentons dans une première partie les principes généraux du paramagnétisme et le phénomène de Résonance Electronique. La deuxième partie est consacrée à la Résonance Paramagnétique Electronique dans un solide, et nous décrivons de façon élémentaire, à partir d'exemples simples, ce qu'est un spectre de résonance et quel type d'information il contient, en introduisant les notions de tenseur spectroscopique \tilde{g} et de structures fine et hyperfine. Dans la troisième partie, nous donnons quelques exemples d'application de la spectroscopie de Résonance Electronique à l'étude physique des minéraux.

Pour le lecteur soucieux d'approfondir ses connaissances ou désireux d'utiliser la technique, il existe de très nombreux ouvrages concernant la Résonance Paramagnétique Electronique, et nous ne pouvons citer ici que quelques-uns. Parmi les traités généraux :

- "Résonance Paramagnétique Electronique des Ions de Transition", par A. ABRAGAM et B. BLEANEY [2].

C'est un ouvrage écrit pour des physiciens. Le sujet est traité à deux niveaux différents de difficultés. Dans la première partie, plus spécialement destinée aux expérimentateurs, on trouve un exposé couvrant les notions de base telles que le phénomène de résonance, l'hamiltonien de spin, la Double Résonance Electronique Nucléaire, les interactions spin-spin et spin-réseau ainsi qu'une description des comportements des ions de transition (groupes du fer (3d), du palladium (4d), du platine (5d)) ainsi que des terres rares (4f) et des actinides (5f). Dans les chapitres 12 à 20, il est largement fait appel à la théorie des groupes et aux propriétés de symétrie pour discuter les principes fondamentaux du paramagnétisme et les spectres de résonance. Cet exposé, très rigoureux et très détaillé, est certainement d'une lecture ardue (pour un débutant et même pour un "moins débutant"). Il reste cependant l'ouvrage de référence, la "bible" pour tous ceux qui veulent bien connaître les bases du phénomène de résonance et les propriétés des ions de transition.

- "Electron Spin Resonance - Elementary Theory and Practical Applications", par J. WERTZ and J. BOLTON [3].

Exposé plus élémentaire et moins détaillé que l'ouvrage précédent, il couvre un domaine d'applications plus étendu (radicaux libres en solution et en milieu cristallin - défauts dans les solides - états triplets - ions de transition - résonance dans les gaz) et s'adresse à un public plus vaste (physiciens, chimistes, biologistes). C'est un exposé pédagogique, de difficulté graduée, avec de nombreux appendices et exercices, destinés aux étudiants ayant un minimum de connaissances en mathématique et mécanique quantique (calcul matriciel, théorie des moments angulaires).

- "Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centres in Minerals", par A.S. MARFUNIN [4].

Dans ce livre, consacré à l'application des différentes techniques spectroscopiques à l'étude physique des minéraux, le chapitre 3 présente la spectroscopie de R.P.E. Le chapitre 7, qui traite des centres à électrons et des centres à trou créés par irradiation dans les minéraux, illustre parfaitement la puissance de la R.P.E. pour l'étude de ce type de centres et fournit de nombreuses références sur les travaux effectués jusqu'en 1975.

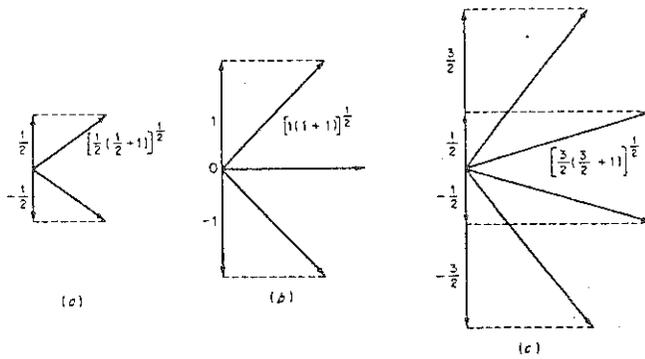
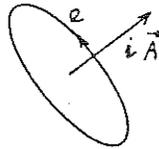


Fig. 1. Valeurs permises pour la longueur du moment angulaire de spin $\sqrt{S(S+1)}$ et pour sa projection M (en unités \hbar) le long d'une direction fixe de l'espace pour a) $S = 1/2$, b) $S = 1$, c) $S = 3/2$.

Fig. 2. Moment magnétique $\vec{\mu} = i \vec{A}$ associé au moment orbital de l'électron.



Enfin, citons, autant pour son intérêt anecdotique et historique que pour son intérêt scientifique, l'article "Microwave Spectroscopy in Oxford : The first decade II Electron Magnetic Resonance", écrit par un des pionniers de la résonance, B. BLEANEY [5].

Dans cet article, l'auteur trace une rétrospective des dix premières années (1945-1955) qui ont suivi la mise en évidence du phénomène de résonance et qui ont vu d'importantes découvertes expérimentales se succéder au Clarendon Laboratory, en même temps que s'y élaborait l'essentiel de la théorie de la résonance.

I. LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE - PRINCIPES DE BASE

I.1. Moment angulaire de spin et moment angulaire orbital

Une propriété fondamentale de l'électron est qu'il possède un moment angulaire intrinsèque \vec{s} appelé spin, auquel est attaché le nombre quantique de spin s . Ce nombre valant $1/2$ pour un électron, on dit de façon concise que l'électron a un spin $1/2$. Un système comportant n électrons possède un spin total S , dont la valeur maximum est $n \times 1/2$, soit $1, 3/2, 2, \dots, n/2$ pour un système de $2, 3, 4, \dots, n$ électrons. La théorie quantique des moments cinétiques nous enseigne que la composante du vecteur \vec{S} le long d'une direction quelconque de l'espace ne peut prendre que $(2S+1)$ valeurs discrètes allant de $-Sh$ à $+Sh$, où $h = h/2\mu$, h étant la constante de Planck. La longueur du vecteur S exprimée en unités h est $S(S+1)$.

Le vecteur \vec{S} ainsi que les valeurs possibles de sa projection suivant une direction définie quelconque sont représentés sur la fig. 1 pour un spin $1/2$, un spin 1 et un spin $3/2$.

En plus du moment intrinsèque de spin \vec{s} , l'électron possède, comme l'enseigne la physique classique, un moment orbital \vec{l} , résultant de son mouvement de rotation autour du noyau de l'atome chargé positivement. D'après la mécanique quantique, le nombre quantique l ne peut prendre que des valeurs entières (0 pour une orbitale s , 1 pour une orbitale p , 2 pour une orbitale d , 3 pour une orbitale f , etc...). La projection du vecteur \vec{l} le long d'une direction de l'espace peut prendre $2l+1$ valeurs distinctes allant de $-l$ à $+l$.

I.2 Relation entre moment angulaire et moment magnétique

Du fait qu'il possède une charge électrique $-e$ et un moment angulaire orbital \vec{l} , l'électron possède un moment magnétique orbital $\vec{\mu}_l$ parallèle à \vec{l} . Le rapport de proportionnalité entre $\vec{\mu}_l$ et L se calcule classiquement. L'électron se déplace sur une

orbitale de rayon r , à la vitesse v , engendrant ainsi un courant i . La composante μ_z du moment magnétique équivalent, perpendiculaire au plan de l'orbite est (en unités CGS).

$$\mu_z = \pi i (r^2) = \left(\frac{-e}{c}\right) \frac{v}{2r} r^2 = -\frac{e}{2mc} mvr$$

où c est la vitesse de la lumière.

Cela donne :
$$\vec{\mu}_L = -\frac{eh}{2mc} \vec{\ell} = -\beta \vec{\ell} \quad (1)$$

où $\beta = eh/2mc$ est le magneton de Bohr, unité atomique pour les moments dipolaires magnétiques électroniques.

On a ainsi obtenu, par un calcul simple, le résultat correct pour la contribution orbitale au moment dipolaire magnétique de l'électron. En ce qui concerne la contribution due au spin, il faut faire appel à la théorie électrodynamique quantique, qui donne :

$$\vec{\mu}_S = -g_S \beta \vec{s} \quad (2)$$

où g_S , facteur spectroscopique de l'électron libre est égal à 2.0023.

I.3 Couplage spin-orbite et facteur de Landé

Du fait du mouvement des électrons autour du noyau chargé, le spin électronique \vec{s} "voit" un champ magnétique. Cette interaction d'origine magnétique entre le spin et l'orbite, appelée "couplage spin-orbite" prend la forme :

$$H_{s.o} = \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \vec{s} \cdot (\vec{E} \times \vec{p})$$

Dans un atome, le champ électrique est une fonction de r seul, de sorte que :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{\vec{r}}{r} E(r) \quad \vec{E} \times \vec{p} = \frac{1}{r} E(r) \vec{r} \times \vec{p} = \left(\frac{\hbar}{r}\right) E(r) \vec{\ell}$$

Cela conduit à la forme classique de couplage spin-orbite

$$H_{s.o} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}, \quad \text{où } \lambda \text{ est la constante du couplage spin-orbite.}$$

Pour un atome ou un ion libre, le couplage spin-orbite donne naissance à la séparation des états correspondant à un L et un S donnés et à leur classification suivant le moment angulaire total $J = L + S$ (le nombre quantique J variant de $L - S$ à $L + S$).

Pour un état (multiplet) de moment angulaire résultant J , le moment magnétique total, d'origine orbitale et de spin,

$$\vec{\mu}_J = -g_J \vec{\beta} \vec{J} = -\beta(g_L \vec{L} + g_S \vec{S})$$

avec $g_L = 1$, $g_S = 2.0023$

g_J , facteur de Landé est une constante qui dépend de l'orientation relative des vecteurs \vec{L} et \vec{S} . Sa valeur est :

$$g_J = \frac{(J+1)(g_L + g_S) + \{L(L+1) - S(S+1)\}(g_L - g_S)}{2J(J+1)}$$

qui se résume en faisant $g_S = 2$ à la formule simplifiée habituelle

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (3)$$

I.4. Niveau d'énergie Zeeman et phénomène de résonance

Si on applique un champ magnétique le long d'une direction z de l'espace, on lève la dégénérescence d'ordre $2J + 1$ du multiplet, l'énergie d'interaction Zeeman est donnée par :

$$H = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{H} = g_J \beta \vec{H} \cdot \vec{J}_z \quad (4)$$

J_z , projection de \vec{J} suivant l'axe z , ne pouvant prendre que $(2J+1)$, valeurs données par $M = -J, -J + 1 \dots, J$, il y a $(2J+1)$ niveaux d'énergie distincts

$$E(M) = g_J \beta H M \quad (5)$$

La règle de sélection pour des transitions dipolaires magnétiques est $\Delta M = \pm 1$. Quand on applique sur l'échantillon, en plus du champ statique H un champ magnétique H_1 oscillant à la fréquence ν_0 et perpendiculaire au champ H , on induit des transitions entre deux niveaux adjacents, pourvu que la fréquence ν_0 soit telle que :

$$h \nu_0 = E(M) - E(M-1) = g_J \beta H_1 \quad (6)$$

La transition ($\Delta M = +1$) correspondant à l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu_0$ et la transition ($\Delta M = -1$) correspondant à l'émission d'un quantum $h\nu_0$ sont également probables. Comme dans une assemblée d'atomes en équilibre thermodynamique, la répartition des populations suivant les différents niveaux obéit à la loi de Boltzmann, il y a légèrement plus d'atomes dans les états d'énergie les plus basses. Il en résulte une absorption nette de photons par le système paramagnétique.

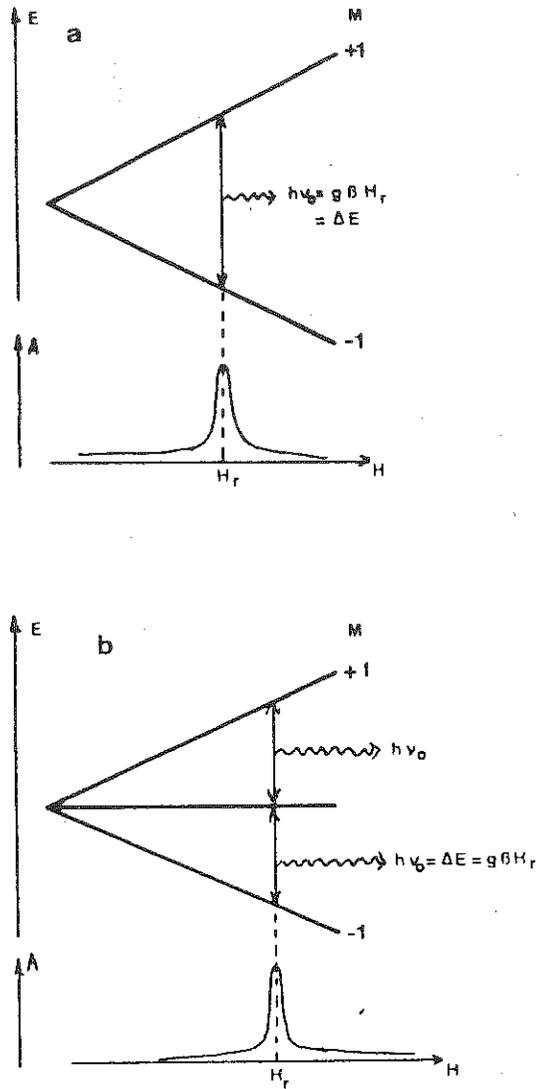


Fig. 3. Niveaux d'énergie en fonction de l'intensité du champ magnétique et spectre de résonance correspondant obtenu en maintenant fixe la fréquence ν du champ oscillant et en balayant le champ magnétique: a) pour un spin $1/2$ b) pour un spin 1 .

L'absorption d'énergie par le système paramagnétique quand la différence d'énergie ΔE entre 2 sous-niveaux magnétiques est égale à l'énergie $h\nu_0$ des photons du champ électromagnétique correspond au phénomène de résonance magnétique.

La condition $\Delta E = g\beta H = h\nu_0$ est la condition de résonance. Il est possible, en principe, pour réaliser la condition de résonance, soit de faire varier la fréquence de l'onde électromagnétique ν_0 en maintenant le champ magnétique fixe, soit de maintenir ν_0 constant et de faire varier la valeur du champ magnétique. Pour des raisons techniques, c'est la deuxième solution qui est généralement choisie.

Sur la figure 3(b), on montre le spectre de résonance obtenu en faisant varier l'intensité du champ magnétique H . Le phénomène de résonance apparaît quand H atteint la valeur $H_r = h\nu_0 / g\beta$.

I.5. Temps de relaxation spin-réseau T_1

Du fait que le processus d'absorption de photons dans l'expérience est plus important que le processus d'émission, les populations dans les sous-niveaux $+1/2$ et $-1/2$ (nous examinons ici le cas d'un spin $1/2$ pour simplifier la discussion) ont tendance à s'égaliser sous l'influence du champ microonde. On doit donc s'attendre à voir le phénomène de résonance disparaître graduellement, à moins qu'il n'existe un processus qui tende à restaurer l'écart initial entre les populations. Ce mécanisme existe effectivement, il provient du fait que le spin ne constitue pas un système physique isolé, mais qu'il est en interaction avec l'environnement. En effet, des champs magnétiques fluctuants sont créés au niveau du spin par les vibrations du réseau. Ces champs fluctuants peuvent induire des transitions de spin et donc des transferts d'énergie entre les spins et les phonons du réseau. La vitesse à laquelle se font ces échanges est caractérisée par un temps T_1 , appelé temps de relaxation spin-réseau (ou temps de relaxation longitudinal).

T_1 est un paramètre important dans une expérience de résonance électronique. Si T_1 est long (couplage avec le réseau faible), le système de spins évacue difficilement vers le réseau, l'excès d'énergie fourni par le champ électromagnétique. La population des sous-niveaux magnétiques $+1/2$ et $-1/2$ tend à s'égaliser, et l'absorption de photons n'est plus proportionnelle au nombre de photons incidents. Il y a apparition du phénomène de saturation qui se traduit par l'élargissement et la diminution de l'intensité du signal de résonance jusqu'à éventuellement disparition complète.



Fig. 4. Transitions induites par le champ magnétique, $P_{-+} = P_{+-}$. Transitions spin-réseau, $W_{-+} = \exp(E/KT)W_{+-}$. La largeur ΔE des niveaux magnétiques est proportionnelle à $1/T_1$.

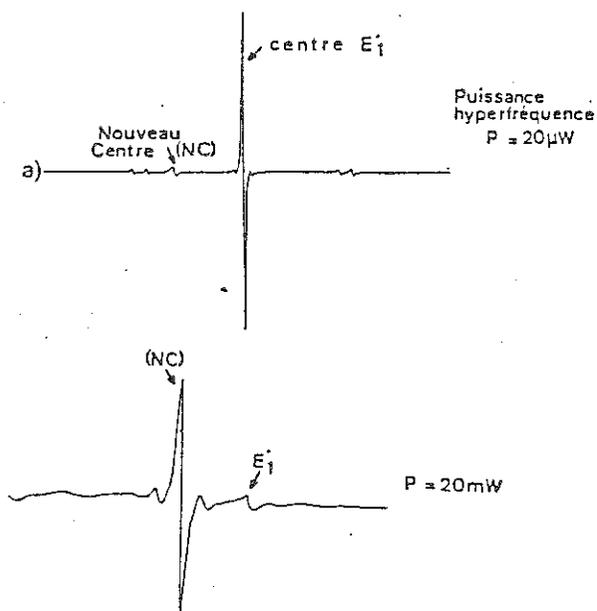


Fig. 5. Comparaison du phénomène de saturation pour deux centres paramagnétiques (d'après réf. 6).

A $20 \mu\text{W}$, ni le centre E_1 , ni le centre NC ne sont saturés. Les hauteurs des signaux reflètent les nombres respectifs de centres E_1 et NC. Ce n'est plus vrai à 20 mW , où E_1 est fortement saturé.

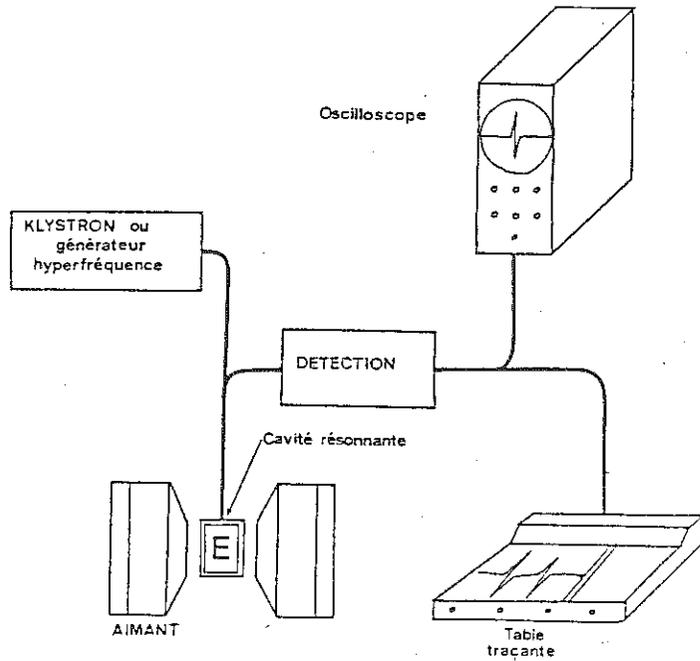


Fig. 6. Schéma de principe d'un spectromètre de Résonance Paramagnétique Electronique (d'après réf. 6) .

Sur la fig. 4, on présente l'évolution comparée du phénomène de saturation pour deux centres paramagnétiques dans le quartz, dont le centre E_1 (lacune d'oxygène) qui se sature à un niveau exceptionnellement bas de puissance hyperfréquence (6).

Inversement, si le temps de relaxation T_1 est court, il en résulte que la durée de vie du spin dans un niveau magnétique est elle-même courte ; du fait du principe d'incertitude $E \cdot T_1 \geq \hbar$, l'énergie des états de spin n'est défini qu'à \hbar/T_1 près et la raie de résonance est élargie (fig. 5). Par exemple, pour $T_1 = 10^{-9}$ sec., la largeur correspondante est de l'ordre de 60 gauss.

I.6. Spectromètre de R.P.E.

Schéma de principe

Avec $g_J = 2$ dans l'équation [6] un champ magnétique de 3200 Gauss correspond à une fréquence de 9 GHz. A 12500 Gauss, la fréquence de résonance est 35 GHz. On trouve facilement, dans le commerce, des électroaimants fournissant des champs magnétiques homogènes et stables jusqu'à 20-25 KGauss. De même les fréquences autour de 9 GHz (longueur d'onde = 3,3 cm) et 35 GHz ($\lambda = 0,8$ cm) tombent dans le domaine des fréquences utilisées dans les radars et dès la fin de la dernière guerre de nombreux composants nécessaires à la fabrication d'un spectromètre étaient disponibles. Actuellement, il existe d'excellents spectromètres commerciaux pouvant être dotés de nombreux dispositifs accessoires. Les plus répandus opèrent dans la gamme de fréquence autour de 9 GHz (communément appelée bande X). Le schéma de principe d'un spectromètre est donné fig. (6).

Il comprend :

- un électroaimant fournissant un champ magnétique homogène, stable, dont on peut faire varier l'intensité à volonté,
- une source hyperfréquence (Klystron) qui fournit une onde électromagnétique monochromatique de fréquence ν .
- une cavité résonnante, placée dans l'entrefer de l'électroaimant et contenant l'échantillon. Cette cavité fournit le champ H_1 oscillant, perpendiculaire au champ statique à l'emplacement de l'échantillon,
- un cristal de détection.

Les liaisons klystron - cavité et cavité - cristal de détection sont effectuées au moyen de guides d'onde métalliques qui assurent la propagation de l'onde hyperfréquence. Au cours d'un balayage du champ statique H , le signal de résonance se traduit par une modification du courant du cristal de détection en fonction de l'intensité du champ magnétique. Après

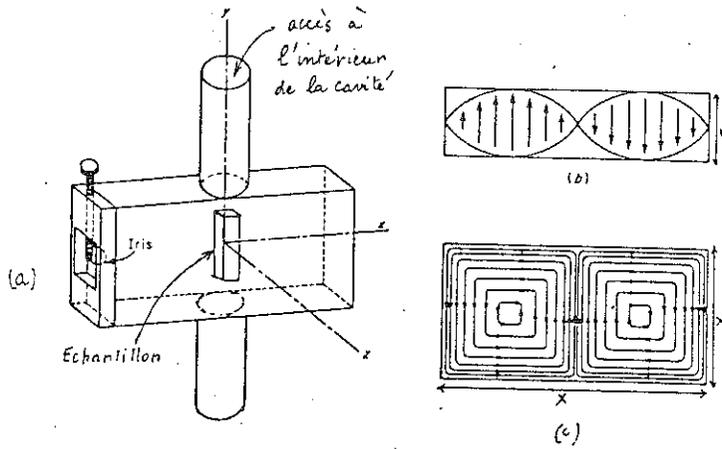


Fig. 7. a) Cavité micro-onde rectangulaire TE102 .
 b) Répartition des lignes de flux magnétique dans le plan XY
 c) Carte de l'intensité du champ électrique E_1 dans XY.

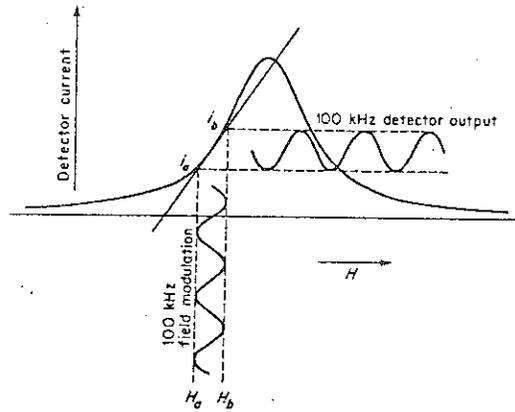


Fig. 8. Effet d'une modulation de champ de faible amplitude et de fréquence 100 kHz sur le courant de sortie du cristal de détection. La variation $i_a - i_b$ du courant quand H est modulé entre H_a et H_b est proportionnelle à la pente de la courbe d'absorption au point P .

amplification et détection, le signal électrique résultant peut apparaître sur un système de visualisation (oscilloscope), être enregistré sur une table traçante ou stocké dans un ordinateur.

Cavité de résonance

C'est le coeur du spectromètre. Au point de vue électrique, elle est assimilable à un circuit résonant RLC. Ses caractéristiques principales sont sa fréquence de résonance ν_r et son facteur de qualité (ou coefficient de surtension) Q défini par la relation

$$Q = \frac{2 \text{ (énergie maximum emmagasinée dans la cavité)}}{\text{énergie dissipée par cycle}} \quad [7]$$

Quand on règle la fréquence du klystron de façon à ce qu'elle coïncide avec la fréquence de résonance de la cavité ν_r , il s'instaure dans la cavité un système d'ondes stationnaires avec des noeuds et des ventres de champ magnétique et de champ électrique. Les positions des maxima de champ électrique E_1 et de champ magnétique H_1 sont différentes. L'échantillon est placé dans une zone de champ magnétique maximum. Comme le facteur Q atteint couramment plusieurs milliers, une énergie considérable est stockée dans la cavité et le champ H_1 obtenu au niveau de l'échantillon est de 50 à 100 fois supérieur à celui existant à la sortie du klystron. Un exemple de cavité très communément utilisée est donné fig. (7) avec la répartition des lignes de champ électrique et des lignes de champ magnétique.

Modulation du champ magnétique

Afin d'éliminer les composants du bruit à basse fréquence et les signaux parasites liés à des dérives de la ligne de base, on superpose au champ magnétique statique un champ de modulation H_m de faible amplitude, généralement à la fréquence de 100 KHz. L'effet de ce champ sur le courant du cristal détecteur quand on passe sur la raie de résonance est montré fig. 8. Le signal de résonance est modulé à la fréquence de 100 KHz, avec une amplitude proportionnelle à la pente de la courbe d'absorption. Il en résulte que, après détection synchrone à la fréquence de 100 KHz, le signal obtenu apparaît comme la dérivée dA/dH du signal d'absorption en fonction du champ magnétique.

Sensibilité de détection

Le nombre minimum théorique N_{\min} de centres paramagnétiques que l'on peut détecter avec un rapport signal/bruit égal à l'unité est (réf. 3, page 451)

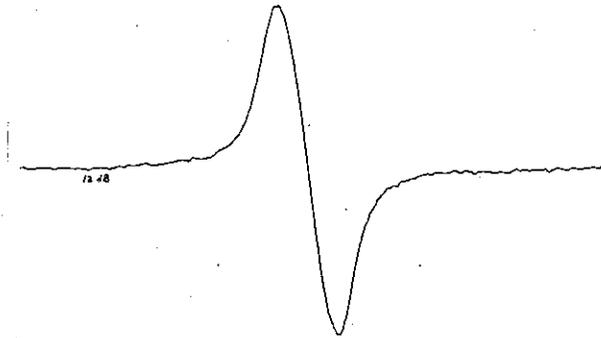


Fig. 9. Spectre à température ambiante de l'échantillon test ("weak pitch" dans KCl) pris avec un spectromètre commercial. Il y a environ $2 \cdot 10^{15}$ spins dans la cavité. Puissance hyperfréquence 10mW, largeur de raie 1,8 Gauss.

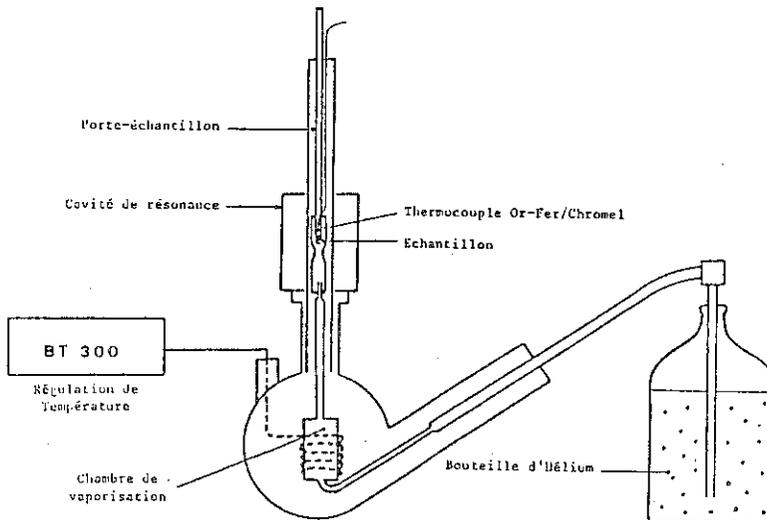


Fig. 10. Cryostat à refroidissement par jet de gaz hélium froid pouvant travailler à une température comprise entre 4 K et 150 K .

$$N_{\min} = \frac{3 V_c k T \Delta H}{2\pi^2 g^2 \beta^2 S(S+1) H_r Q_u} \left[\frac{fKT_{db}}{P_o} \right]^{-1/2} \quad [8]$$

V_c = volume de la cavité (de l'ordre de 10 cm^3 pour une cavité TE 102 en bande X) T_d est la température du détecteur (= 300 K), b est la largeur de bande en s^{-1} de la chaîne d'amplification et de détection, F la figure de bruit du spectromètre (≈ 100), P_o est la puissance (en erg/s) incidente sur la cavité, H_r et ΔH_o sont respectivement la valeur du champ de résonance et la demi-largeur à mi-hauteur du signal d'absorption. Q_u est le coefficient de surtension de la cavité avec l'échantillon en place. T est la température de l'échantillon.

L'expression (8) montre que N_{\min} dépend de nombreux facteurs, dont certains, caractéristiques du spectre de résonance, comme la largeur de raie par exemple. Celle-ci n'est pas caractéristique intrinsèque du centre paramagnétique observé, mais dépend de la matrice cristalline dans laquelle il est incorporé, de la forme de l'échantillon (poudre ou monocristal), de la température d'observation, etc... Il n'est donc pas possible de définir une sensibilité de détection "intrinsèque" pour une impureté donnée.

Pour un spin 1/2 ayant une largeur de raie de 1 Gauss observé à 300 K et ne se saturant pas à la puissance maximum (200 mWatts) disponible dans la cavité, on trouve :

$$N_{\min} \approx 10^{11} \text{ spins dans la cavité}$$

Le volume de l'échantillon étant typiquement de l'ordre de 100 mm^3 , on peut dans ce cas détecter une concentration minimum de quelques 10^{22} spins/ cm^3 , ce qui correspond à une concentration relative de l'ordre de 1/10 ppb (10^{-10}) atome paramagnétique par atome du cristal. Cette sensibilité est effectivement atteinte avec les spectromètres commerciaux actuels (fig. 9).

Dans la pratique, N_{\min} peut varier de façon importante en fonction des situations rencontrées :

- En diminuant la température, on augmente la sensibilité dans le rapport T_{ambiante}/T_o (gain égal à 75 quand on passe de 300 K à 4 K, température de l'hélium liquide). Ce gain en sensibilité résulte du fait qu'on augmente les différences de populations entre les niveaux de spin proportionnellement à $1/T$ (loi de Curie). Le gain en sensibilité est encore supérieur si on observe à basse température un affinement important de la raie du fait de l'allongement du temps de relaxation T_1 (cas de nombreux ions de transitions nd, de la plupart des terres rares et des actinides, de certains défauts et centres à électron ou à trou).

- Si, au contraire, le temps de relaxation est long, le centre se sature facilement et le signal maximum est obtenu pour une valeur de puissance hyperfréquence P inférieure à P_{\max} disponible. Il en résulte une perte de sensibilité d'un facteur $V \sqrt{P_{\max}/P}$. Ce facteur est de l'ordre de 100 dans le cas extrême du centre E_1' (fig. 4) qui commence à se saturer à 10 microwatts environ.
- Pour une largeur de raie de n Gauss, la sensibilité est divisée par n . Si $\Delta H > 20$ Gauss, la pente de sensibilité relative est encore plus importante du fait que l'amplitude maximum du champ de modulation est limitée. La chute de sensibilité est particulièrement sensible quand on observe, dans un échantillon de poudre, un centre fortement anisotrope, dont le spectre peut s'étaler sur plusieurs centaines, voire plusieurs milliers de Gauss.
- Quand l'échantillon a de fortes pertes diélectriques, le facteur de qualité Q de la cavité est dégradé. On est conduit à diminuer fortement le volume de l'échantillon et à placer celui-ci de façon très précise à éviter au maximum les zones de champ électrique.
- Signalons enfin que, si on ne dispose que de petits échantillons ($< 10 \text{ mm}^3$), il est préférable de travailler à haute fréquence (35 GHz). Dans le cas où les pertes diélectriques sont négligeables et en utilisant la même puissance hyperfréquence, on gagne un facteur $(35/9)^{4,5} \sim 500$ en passant de 9 GHz à 35 GHz.

En résumé, la sensibilité de détection dépend de divers facteurs (largeur de raie-temps de relaxation, température d'observation, pertes diélectriques de l'échantillon, fréquence d'observation) sur certains desquels l'opérateur peut agir de façon à optimiser le signal. Dans la plupart des cas, la limite inférieure de détection se situe entre 10^{12} et 10^{15} spins dans la cavité, ce qui correspond pour un échantillon de 100 mm^3 , à une concentration minimale allant en gros du ppb au ppm atomique. La R.P.E. est donc un outil extrêmement sensible et bien adapté pour l'étude des éléments-traces dans les solides.

Mesure de la concentration de centres paramagnétiques

Dans certaines applications analytiques, on désire connaître le nombre de centres à l'origine du signal observé. En principe, cette mesure peut être très précise, car on connaît très bien les probabilités de transitions. Le nombre de spins proportionnel à l'aire comprise sur la courbe d'absorption. Cette aire peut être évaluée à partir de l'expression $A = KL^2I$, où L est la largeur pic-à-pic, I l'intensité de la résonance et K un facteur

dépendant de la forme de raie ($K = 1,81$ pour une raie Lorentzienne $0,52$ pour une Gaussienne et $2,73$ pour l'échantillon standard Varian de mesures de concentrations). Un autre mode d'évaluation est de procéder à une double intégration du signal de résonance. Dans tous les cas, le résultat obtenu est comparé à celui obtenu pour un échantillon standard contenant un nombre connu de spins.

Dispositifs accessoires

La possibilité de travailler à des températures cryogéniques permet d'augmenter considérablement le champ d'investigations possible. En travaillant à très basse température, on peut étudier des centres à temps de relaxation très court (ion terres rares, p. ex., à l'exception de Eu^{2+} et Gd^{3+}) ou étudier des espèces qui sont instables à température ambiante (hydrogène radiolytique dans le quartz p. ex.).

En ayant la possibilité de choisir la température de travail, on peut optimiser les conditions d'observation du spectre (sensibilité-résolution). L'amélioration de la résolution en particulier peut conduire à l'examen de détails très fins, qui peuvent être essentiels pour la caractérisation de l'espèce paramagnétique.

L'étude de la résonance en fonction de la température peut révéler l'existence de propriétés dynamiques des centres (mouvements de réorientation de petites molécules ou radicaux piégés dans le solide - sauts électroniques d'un site à l'autre autour d'une impureté). La nature et les caractéristiques de ces mouvements (fréquence - énergie d'activation) peuvent être établies par le biais des modifications que ces mouvements apportent au spectre de résonance.

Les cryostats commerciaux actuels permettent de faire des mesures dans l'intervalle de température $4-300$ K en utilisant les cavités standard (fig. 10).

Pour l'étude des variations angulaires du spectre dans le cas d'échantillons monocristallins, il est utile de disposer d'une base tournante pour l'aimant (une autre solution est d'installer un système goniométrique permettant de modifier l'orientation de l'échantillon dans la cavité). Le pointage précis de la position de raies pour la mesure du facteur g s'effectue avec un gaussmètre nucléaire et on mesure la fréquence du Klystron avec un compteur hyperfréquence. A l'aide de cavités possédant un accès optique, on peut effectuer l'illumination "in situ" de l'échantillon.

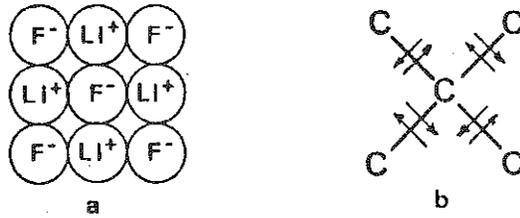


Fig. 11. Cristaux diamagnétiques parfaits :
 a) Cristal ionique (LiF) formé d'ions à couches complètes
 b) Cristal covalent (diamant), à liaisons sp_3 complètes.

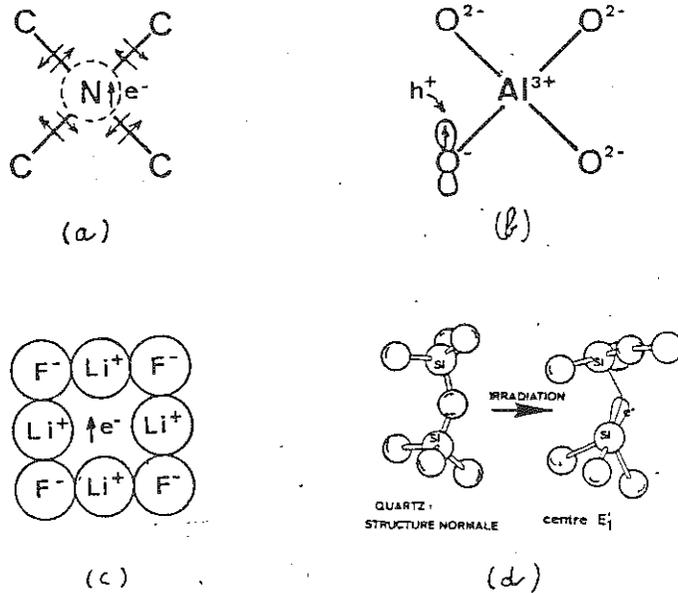


Fig. 12. Centres paramagnétiques simples:
 a) N dans le diamant: un électron supplémentaire est attiré du fait de l'excès de charge positive porté par le noyau d'azote.
 b) Centre aluminium dans le quartz: un électron manque sur un ion O^{2-} , Al^{3+} étant moins attractif que Si^{4+} .
 c) Centre F dans LiF: un électron est piégé au centre de la lacune de F^- .
 d) Lacune d'oxygène dans le quartz: une liaison brisée sp_3 est occupée par un seul électron.

Le couplage du spectromètre avec un ordinateur permet à partir de l'analyse des variations angulaires du spectre, de déterminer les paramètres de l'hamiltonien de spin, d'effectuer la simulation de spectres complexes, de piloter les expériences d'acquisition et de stockage numérique des spectres, d'effectuer les mesures de concentrations de spins.

Pour des études particulières, les chercheurs élaborent des dispositifs spécifiques. Parmi les plus utiles pour les études de défauts dans les cristaux, citons la possibilité d'appliquer des contraintes uniaxiales ou des champs électriques statiques sur l'échantillon (7).

I.7. Candidats à la résonance

Les électrons dans les couches internes complètes des atomes ont toujours leur moment angulaire orbitale et leur moment angulaire de spin s'annulant chacun exactement. Ainsi, un cristal ionique, comme LiF par exemple, qui est formé d'ions à couches complètes (ici Li^+ de configuration $1s^2$ et F^- de configuration $1s^2, 2s^2, 2p^6$) est diamagnétique. De même dans le diamant, les électrons de valence sont appairés deux à deux dans des liaisons covalentes entre les atomes de carbone donnant un spin résultant S nul. Les fortes interactions électriques associées à ces liaisons chimiques tendent aussi à annuler le moment orbital. Il en résulte que la plupart des solides, quand ils ont leur structure idéale, sont diamagnétiques (fig. 11).

Remarque :

Les matériaux paramagnétiques formés de sels d'ions de transition ou de terres rares constituent une exception notable à cette règle. Dans ces composés, le magnétisme provient de couches internes d ou f partiellement complètes. Nous ne nous intéresserons pas à ce genre de composé ici, en raison des complications introduites par les interactions fortes existant entre les ions magnétiques voisins. Signalons cependant que, historiquement, les premières expériences de résonance ont été effectuées sur des sels paramagnétiques concentrés (2,5).

Dans les matériaux diamagnétiques non métalliques, le paramagnétisme résulte de l'existence de défauts "ponctuels" dans le réseau. En général, un défaut peut exister sous plusieurs états de charge différents, dont l'un au moins est paramagnétique. Un défaut porte un moment magnétique pour des raisons suivantes :

- c'est une impureté qui, après avoir complété ses liaisons avec ses voisins est susceptible de piéger un électron supplémentaire (centre à électron). Inversement, ça peut être une impureté qui a tendance à perdre un électron de liaison (= centre à trou) (fig. 12 a-b).
- c'est une impureté de transition avec une couche interne d ou f partiellement remplie.
- c'est une impureté ou un atome du réseau placé en position interstitielle.
- c'est un atome du réseau possédant un électron non apparié dans une liaison chimique rompue par suite de l'existence d'une lacune à proximité (fig. 12d) ou c'est un électron piégé dans une lacune d'anion dans un cristal ionique (fig. 12c).
- ça peut être un centre plus complexe, association d'au moins deux défauts simples, ou un radical piégé dans la structure cristalline. Un répertoire des différentes situations qu'on peut rencontrer dans les minéraux est donné dans la réf. 4, chapitre 7.

II - RESONANCE PARAMAGNETIQUE DANS UN SOLIDE

II.1. Champ cristallin électrique. Blocage du moment orbital

Nous avons calculé le moment angulaire total (orbital et de spin) \vec{J} et le moment magnétique résultant μ_J pour l'état fondamental d'un atome ou d'un ion "libre" (à l'état gazeux) et montré que pour un tel système le spectre de résonance serait constitué d'une raie unique caractérisée par le facteur de Landé g_J .

En réalité, le spectre de résonance d'un centre paramagnétique dans un solide n'apparaît jamais aussi simple. Le facteur g que l'on déduit expérimentalement à partir de la relation $g = h\nu_0 / H_r$ n'est pas égal à g_J et il est généralement anisotrope, c'est-à-dire que sa valeur dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes du cristal. De plus, pour un spin $S > 1/2$, au lieu d'une raie unique, il apparaît généralement $2S$ raies à ces champs différents. Cette séparation du spectre en plusieurs composantes est appelée structure fine. Enfin, la présence dans le cristal de noyaux magnétiques à proximité du centre paramagnétique conduit aussi à la décomposition de chaque raie de résonance en plusieurs composantes. Cette décomposition due aux interactions magnétiques électron-noyau s'appelle structure hyperfine. Quand le noyau de l'ion magnétique possède lui-même un moment magnétique, l'interaction hyperfine peut être considérablement modifiée dans le cristal par rapport à celle observée dans l'ion libre.

De ceci, il ressort qu'il n'est en général pas possible de prédire les propriétés, ni même parfois simplement de prévoir l'existence d'une résonance à partir de la connaissance du moment angulaire et du moment magnétique électronique de l'ion libre. La raison est que les voisins immédiats de l'ion "(ou "ligands") dans le solide créent un champ électrostatique intense qui perturbe profondément les niveaux des électrons responsables du magnétisme. Le rôle fondamental du champ cristallin électrique pour expliquer les propriétés de susceptibilité magnétique des ions de transition a été mis en évidence, dès le début des années 30, par Van Vleck, avant même la découverte du phénomène de résonance.

Pour un ion à l'état gazeux, de moment orbital \vec{L} , les $(2L+1)$ fonctions d'onde, qui correspondent aux différentes orientations possibles de \vec{L} dans l'espace ont toutes la même énergie. Ce n'est plus vrai dans un solide, où l'ion paramagnétique est environné par des voisins portant des charges électriques et où l'énergie d'interaction électrostatique dépend de la distance à laquelle les électrons s'approchent de ces voisins chargés. Il en résulte qu'à des orbitales d'orientations différentes correspondent généralement des énergies différentes, et la dégénérescence en énergie des $(2L+1)$ orbitales est partiellement ou complètement levée, dépendant de la symétrie de l'environnement. Dans le cas d'une symétrie locale cubique, on trouve des dégénérescences d'ordre 1, 2 ou 3.

Si une orbitale a une énergie inférieure à celle de toutes les autres, l'état fondamental est un singulet orbital. Van Vleck a montré que l'absence de dégénérescence orbitale est une condition suffisante pour qu'il y ait "blocage" du moment angulaire orbital, ce qui se traduit par

$$\langle \Psi | L_x | \Psi \rangle = \langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = \langle L_z \rangle = 0 \quad 9$$

Ces inégalités signifient que dans l'état Ψ non dégénéré, la valeur moyenne L_i de la projection du moment angulaire orbital L est nulle, quelle que soit la direction i choisie. Il en résulte que la contribution orbitale au magnétisme est nulle et que le magnétisme provient uniquement du spin.

Dans ce cas, le moment magnétique est simplement

$$\vec{\mu} = -g s \beta \vec{s} \quad 10$$

et la condition de résonance est : $h \nu_0 = g \beta H$, avec $g = 2.0023$.

Les systèmes possédant un singulet orbital fondamental et un magnétisme essentiellement de spin sont très répandus dans la nature. (De ce fait, certains auteurs utilisent l'expression

"Résonance Electronique de Spin" (Electron Spin Resonance : sigle ESR en anglais), au lieu de Résonance Paramagnétique Electronique). Ils représentent la quasi-totalité des impuretés centres à électrons ou à trou, des défauts de réseau dans les solides ioniques ou covalents, ou des centres plus complexes comme les radicaux libres organiques ou inorganiques piégés dans les solides. En font aussi partie certains ions de transition, dépendant de la symétrie de l'environnement.

En réalité, le moment orbital n'est jamais complètement bloqué. Le facteur g que l'on mesure effectivement n'est pas exactement égal à 2,0023, mais s'en écarte d'une valeur qui peut atteindre plusieurs %. De plus, le facteur g est généralement anisotrope. Dans le paragraphe suivant, nous montrons, sur l'exemple simple d'un électron p dans un champ cristallin de basse symétrie, comment s'expliquent ces propriétés du facteur g .

II.2. Tenseur g

II.2.1. Résonance d'un électron p placé dans un champ cristallin de basse symétrie. Anisotropie du facteur g

Dans l'espace libre, l'état p de moment orbital $L = 1$ à une dégénérescence triple. Les niveaux correspondants peuvent être décrits indifféremment à l'aide de trois fonctions : $p_x = xf(r)$, $p_y = yf(r)$ et $p_z = zf(r)$, dirigées respectivement suivant les trois axes perpendiculaires x , y et z ou à l'aide des fonctions

$$p_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x + ip_y), \quad p_0 = p_z, \quad p_- = -\frac{1}{\sqrt{2}} (p_x - ip_y)$$

décrivant les états tels que les projections $L_z = M_L$ de \vec{L} suivant z soient respectivement égales à $+1$, 0 et -1 . Les états $M_L = +1$ et $M_L = -1$ correspondent, en langage classique, à une circulation de l'électron autour de l'axe z , avec des sens giratoires inversés pour l'état $+1$ et l'état -1 (pour une discussion détaillée des courants électriques induits à l'intérieur des atomes ou des molécules et de leur rôle en spectroscopie de R.P.E. ou de R.M.N., lire l'exposé de C.P. Slichter, réf. 8).

Dans un champ électrique de basse symétrie, comme celui créé par quatre charges électriques ponctuelles disposées comme l'indique la figure (13-a) l'énergie de l'orbital p_z est abaissée par rapport à p_x , parce que la charge électronique est concentrée le long de l'axe z , où elle interagit avec les charges positives.

Inversement, l'orbitale p_y voit son énergie augmenter. Dans le singulet fondamental décrit par l'orbital p_z , la valeur moyenne de la projection de \vec{L} suivant une direction arbitraire de l'espace est nulle :

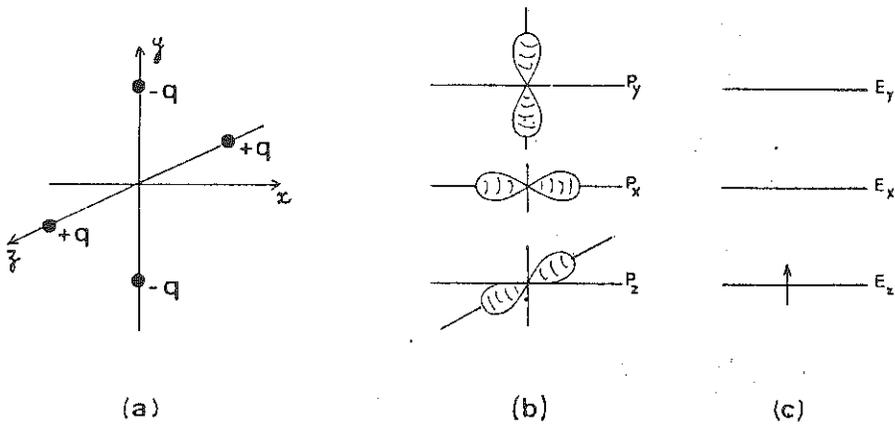


Fig. 13. Levée de dégénérescence des niveaux d'un électron p dans le champ cristallin créé par les charges $-q$ placées à $y = +a$ et $y = -a$, $x = z = 0$ et les charges $+q$ placées à $z = +a$ et $z = -a$, $x = y = 0$.

$$\langle p_z | L_x | p_z \rangle = \langle p_z | L_y | p_z \rangle = \langle p_z | L_z | p_z \rangle = 0 \quad (9)$$

Les équations traduisent que le fait que le moment orbital est bloqué, en l'absence de champ magnétique.

L'égalité $\langle p_z | L_x | p_z \rangle = 0$, par exemple, paraît évidente si on prend conscience du fait que l'état p_z peut être construit en ajoutant l'état $1/\sqrt{2}(p_x + ip_y)$ et l'état $1/\sqrt{2}(p_x - ip_y)$ dont le mélange, à parts égales, conduit à un état de circulation nulle autour de l'axe x .

Si maintenant l'électron est placé dans un champ magnétique, comme dans une expérience de résonance, un sens de circulation va être légèrement favorisé par rapport à l'autre. Si, par exemple, le champ est dirigé suivant l'axe x , l'état fondamental va devenir $1/2(1+\epsilon)(p_x + ip_y) + (1-\epsilon)(p_x - ip_y)$, le champ ayant tendance à induire une circulation de l'électron autour de cet axe. Ce mouvement ne peut s'effectuer que grâce à une excitation dans l'orbitale p_y d'énergie supérieure à p_x en sorte que la quantité de moment orbital induit dépend de la différence d'énergie $E_y - E_x$, entre p_y et p_x . Du fait du couplage spin-orbite, le spin S_x va ressentir la somme du champ extérieur appliqué et du champ créé par le mouvement de l'électron. Si on travaille à fréquence fixe, il faudra utiliser un champ différent de celui dans le cas du spin libre pour réaliser la condition de résonance. Cela signifie que la valeur de facteur g mesurée pour cette direction, soit g_x , est différente de celle du spin libre. L'écart $g_x - g_S$ est d'autant plus important que le couplage spin-orbite de l'atome considéré est plus grand et que la différence d'énergie entre les états impliqués dans la rotation de l'électron est plus faible.

De même, si le champ magnétique est le long de l'axe y , il y a induction d'un mouvement orbital autour d'un axe et l'orbitale impliquée (fig. 13) est maintenant p_x , d'énergie inférieure à p_y . La valeur g_y dans cette direction sera différente de g_x . Enfin, quand H est dirigé le long de l'axe z , il n'y a pas de modifications de l'orbitale $p_x = p_0$ et $g_z = g_S$.

Donc on constate que la valeur du facteur spectroscopique g dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes du champ cristallin. L'anisotropie de g ainsi que la proportionnalité du moment induit à l'intensité du champ magnétique suggère que le paramètre g est un tenseur, dont les valeurs principales sont les valeurs g_x , g_y et g_z mesurées le long des directions x , y et z .

L'interaction Zeeman s'écrit donc :

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (11)$$

Pour une orientation quelconque du champ magnétique, repérée par le cosinus directeur n_x , n_y , n_z par rapport aux axes x , y et z

$$g^2 = g_x^2 n_x^2 + g_y^2 n_y^2 + g_z^2 n_z^2. \quad (12)$$

II.2.2. Traitement quantitatif du facteur g

On peut faire une estimation chiffrée du tenseur g à l'aide d'un calcul de perturbation au premier ordre en utilisant l'hamiltonien magnétique :

$$H = g_s \beta \vec{S} \cdot \vec{H} + \beta \vec{H} \cdot \vec{L} + \lambda \vec{L} \vec{S} \quad (13)$$

Les deux premiers termes décrivent l'interaction Zeeman de spin et d'orbite, et le troisième terme est le couplage spin-orbite.

- A l'ordre 0^o du calcul des perturbations, les éléments de matrice de $\beta \vec{H} \cdot \vec{L}$ et $\lambda \vec{L} \vec{S}$ sont nuls, le moment orbital étant bloqué dans l'état fondamental. Seul le premier terme donne une contribution

$$H = g_s \beta \vec{S} \cdot \vec{H}$$

- Si on tient compte, par un calcul de perturbations au premier ordre, de la modification de l'état fondamental introduite par l'application du champ magnétique on trouve

$$g_i = g_s - 2 \sum_n \frac{\langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_i | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad i = x, y \text{ ou } z \quad (14)$$

0 est l'état fondamental et n désigne un état excité (ici p_x ou p_y)

soit

$$g_x = g_s - \frac{2\lambda}{E_y - E_z}$$

$$g_y = g_s - \frac{2\lambda}{E_x - E_z}$$

$$g_z = g_s$$

Dans ces formules, $E_y - E_z$ ou $E_x - E_z$ sont typiquement de l'ordre de 10.000 cm^{-1} , alors que λ croît avec le poids atomique de l'élément considéré, comme l'indique la séquence reportée dans le tableau 1 pour des électrons p .

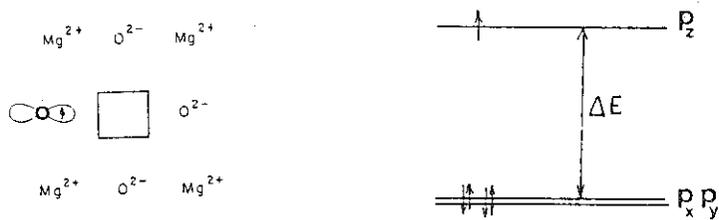


Fig. 14. A gauche: représentation schématique du centre V^- dans MgO : un ion O^{2-} situé à proximité d'une lacune de Mg^{2+} ayant piégé un trou h^+ ($O_2^- + h^+ \rightarrow O^-$). A droite: niveaux des orbitales p de l'ion O^- dans le champ de la lacune de cation.

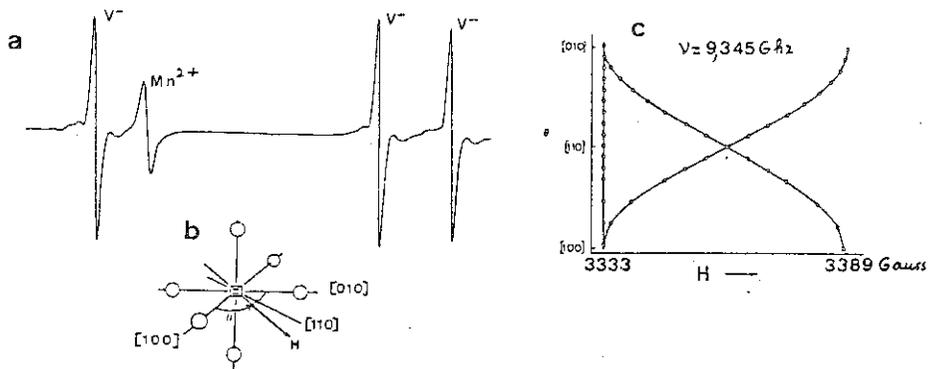


Fig. 15. a) Spectre à trois raies du centre V^- dans MgO . Le champ magnétique étant orienté à quelques degrés de l'axe $[110]$ dans le plan (100) , les 3 directions de type 100 sont magnétiquement inéquivalents (voir fig. b). c) Dépendance angulaire du spectre quand H varie dans le plan (100) . La raie fixe correspond aux défauts dont l'axe reste perpendiculaire au champ magnétique.

Atome	Electron	Constante de couplage par électron (cm ⁻¹)
B	2p	10
C	2p	10
O ⁻	2p	160
F ⁻	2p	271
S ⁻	3p	330
Cl ⁻	3p	440
Se ⁻	4p	1620
Br ⁻	4p	1860

Tableau 1 : Valeur de la constante de couplage spin-orbite par électron pour quelques atomes.

II.2.3. Un exemple simple :

l'ion O⁻ près d'une lacune de cation dans MgO (7,9)

Cet exemple est intéressant à double titre :

- la lacune de cation dans MgO est un exemple typique de centre à trou piégé dans un oxyde,
- son spectre de résonance est d'une rare simplicité.

L'absence d'un ion Mg⁺⁺ sur un site normal du réseau (fig. 14.a) se traduit par un déficit de charge 2+. Ce déficit local peut être partiellement compensé par le départ d'un électron (= piégeage d'un trou) sur un ion O²⁻ proche voisin de la lacune. L'ion O⁻ résultant, de configuration 2p⁵, est paramagnétique et donne lieu à un spectre de résonance. Ce spectre (fig. 15a) se compose pour une orientation quelconque du champ magnétique de trois raies correspondant chacune à une des trois directions possibles de l'axe O⁻-lacune dans le cristal. L'étude de la position des raies, en faisant varier H dans le plan (100) (fig. 15b), montre que le tenseur g a une symétrie cylindrique autour d'un axe correspondant à la direction O⁻-lacune.

Pour cette symétrie, la formule (12) se réduit à :

$$\tilde{g}^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (15)$$

et pour une direction quelconque du champ, le facteur g ne dépend que de l'angle θ entre l'axe du défaut et le champ. Le long de l'axe O-lacune, on mesure $g_z = g_{\parallel} = 2.0033 \approx g_s$. Quand H est perpendiculaire à cet axe, $g_x = g_y = g_{\perp} = 2.0386$. L'anisotropie du tenseur g est sensible ($g_{\perp} - g_{\parallel} / g_s = 1,6\%$) et aisément mesurable. En effet, elle correspond à 9,3 GHz à un déplacement maximum des raies de résonance de plus de 50 Gauss au cours de la variation angulaire, alors que la largeur individuelle des raies n'est que de 0,3 Gauss.

La structure électronique du défaut se déduit des données fournies par la spectroscopie de R.P.E. Dans le champ électrique de la lacune, l'orbitale p_z pointant vers la lacune voit son énergie augmenter par rapport à celle des orbitales p_x et p_y , puisqu'elle interagit avec un seul cation Mg^{++} . Dans la configuration $(2p)^5$, 4 électrons occupant les orbitales p_x et p_y , d'énergie plus basse (fig. 14b), tandis que l'électron magnétique occupe l'orbitale p_z non dégénérée.

L'expression (14) conduit à $g_{\perp} > g_s$, car λ constante de couplage spin-orbite est négative pour la configuration $2p^5$ (qui consiste en un trou dans la couche complète $2p^6$). En utilisant les valeurs expérimentales déterminées pour le tenseur g et la valeur connue de λ pour l'ion $O^{\cdot-}$, on peut estimer à partir de (14) la séparation en énergie entre les orbitales p_z et p_x (ou p_y). On trouve :

$$E_z - E_x \approx 10.000 \text{ cm}^{-1}$$

II.2.4. Paramètres influant sur la valeur du tenseur \tilde{g}

L'expression (14) prévoit que les valeurs principales du tenseur g sont fonction à la fois de λ (qui dépend de l'ion considéré, voir tableau 1) et de la force du champ cristallin (qui dépend de l'environnement de l'ion et dans une moindre mesure de l'ion lui-même).

* On fait abstraction ici du cas particulier des ions terres rares, dont les orbitales internes 4f ont leurs niveaux d'énergie peu modifiés par le champ cristallin par rapport aux orbitales de valence p ou d des autres ions.



Fig. 16. Trou piégé par un ion S^{2-} dans ZnS (ou Se^{2-} dans $ZnS_{1-x}Se_x$) au voisinage d'une lacune de cation. L'électron célibataire occupe une orbitale p_z de l'anion, pointant vers la lacune, la symétrie générale du défaut étant C_{3v} autour d'un axe trigonal (111) du cristal.

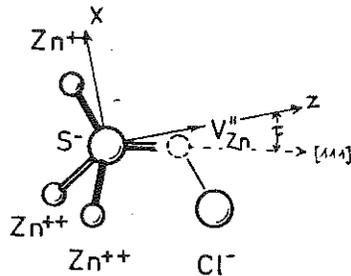


Fig. 17. Trou piégé sur un anion S^{2-} au voisinage d'un complexe lacune de zinc - impureté de chlore dans ZnS. La Figure est projetée sur le plan S^{2-} - lacune - Cl^- qui contient les axes des orbitales p_x et p_y et qui est un plan de symétrie du défaut. L'orbitale p_z paramagnétique s'écarte de l'axe (111) du fait de l'interaction répulsive entre Cl^- et le trou.

Effet du champ cristallin : ion O^- dans des environnements différents

a) Centre V_{Li} dans MgO (7) : il est constitué par un trou piégé sur un ion O^{2-}_{Li} proche voisin d'un ion alcalin Li^+ . Le déficit de charge positive créé par la substitution du cation Mg^{++} par Li^+ , est de une unité, au lieu de 2 dans le cas de la lacune de cation. L'intensité du champ tétragonal créé au niveau de l'ion O^- est donc plus faible que dans le cas de la lacune, et on s'attend à une valeur Δg_1 approximativement double. On trouve effectivement : $\Delta g_1(V_{Li}) = 0,052 > \Delta g_1(V^-) = 0,035$.

b) Centre O^- dans les halogénures alcalins (10) : L'impureté O^- se substitue à l'anion X^- dans le réseau. Le spectre de R.P.E. est anisotrope, montrant qu'il y a une distorsion spontanée de l'octaèdre de cations entourant l'ion O^- et un abaissement de la symétrie du site qui passe de cubique à tétragonale.

Pour O^- dans KI par exemple, on mesure $g = 2,302$, ce qui conduit à estimer que la composante tétragonale du champ cristallin est environ dix fois plus faible que dans le cas de O^- dans MgO.

On se trouve dans une situation intermédiaire, où le couplage spin-orbite n'étant plus très petit vis-à-vis de la composante tétragonale du champ cristallin, le blocage du moment orbital n'est que partiel.

Effet lié à la variation du couplage spin-orbite

Il est étudié commodément dans la série des chalcogénures de zinc $ZnS, ZnSe$ et $Zn S_{1-x} Se_x$ (11-14). Bien que la structure cristalline soit ici zinc-blende (coordination 4 pour l'ion Zn^{++}), la structure du centre à trou piégé par la lacune de zinc a une remarquable similarité avec celle des centres associés aux lacunes de cation dans les oxydes d'alcalino-terreux.

- Lacune simple dans ZnS : un trou est piégé sur un des 4 ions S^{2-} entourant la lacune (fig. 16a).

- Dans le cristal $ZnS_{1-x} Se_x$ ($x = 0,005$), on trouve des lacunes entourées par 3 ions S^{2-} et un ion Se^{2-} . Le trou se piège sur l'ion Se^{2-} (fig. 16b). Dans les deux cas, le défaut a une symétrie C_{3v} autour d'un axe 111 du cristal.

On mesure $\Delta g_1 = 0,051$ pour un trou piégé sur S^{2-}
 $\Delta g_1 = 0,206$ pour un trou piégé sur Se^{2-}

en accord approximatif avec la séquence $\lambda(S^-) = -330$ cm
 $\lambda(Se^-) = -1620$ cm

(une partie du désaccord provient du fait que la levée de dégénérescence par le champ cristallin est plus importante pour les orbitales $4p(\text{Se}^-)$ que pour les orbitales $3p(\text{S}^-)$).

Sensibilité des paramètres du tenseur \tilde{g} à une modification de la symétrie de l'environnement

Généralement, la lacune de zinc est associée à un ion compensateur de charge.

Exemple :

Un ion Cl^- (colonne VII du tableau de Mendeleiev) se substitue à un ion S^{2-} dans l'entourage de la lacune (13,14).

La structure du centre à trou piégé par le complexe lacune-impureté dans ZnS est indiquée sur la figure 17.

On détecte la présence de l'impureté par le fait que le tenseur \tilde{g} a maintenant une symétrie orthorhombique et que l'axe de l'orbitale p_z s'écarte d'un angle de la direction de liaison normale $\text{S}^{2-} - \text{Zn}^{2+} [111]$, dû à la répulsion électrostatique entre le trou dans l'orbitale et l'impureté Cl^- , qui porte une charge positive excédentaire par rapport à un ion normal S^{2-} du réseau. Pour une orientation générale du champ magnétique, il y a 12 sites magnétiquement inéquivalents et on observe un spectre de 12 raies, au lieu de 4 seulement dans le cas de la lacune "isolée".

On mesure :

$$\begin{aligned} g_z &= 2,0031 \approx g_S & \tau &= 4,5^\circ \\ g_x &= 2,0568 \\ g_y &= 2,0501 \end{aligned}$$

ce qui permet d'estimer la levée de dégénérescence des orbitales p_x et p_y , grâce à :

$$\Delta g_y = - \frac{2\lambda}{E_x - E_z} \qquad \Delta g_x = - \frac{2\lambda}{E_y - E_z}$$

En résumé, l'anisotropie du tenseur \tilde{g} reflète la symétrie générale du centre paramagnétique et de son environnement. Souvent à elle seule, cette information constitue une donnée importante pour construire un modèle pour le centre observé par R.P.E. L'exploitation des données quantitatives (valeurs principales des tenseurs) est souvent plus difficile car elle fait intervenir les états excités du système.

Fig. 18. Orientation des spins électronique S et nucléaire I (cas d'une interaction hyperfine anisotrope).

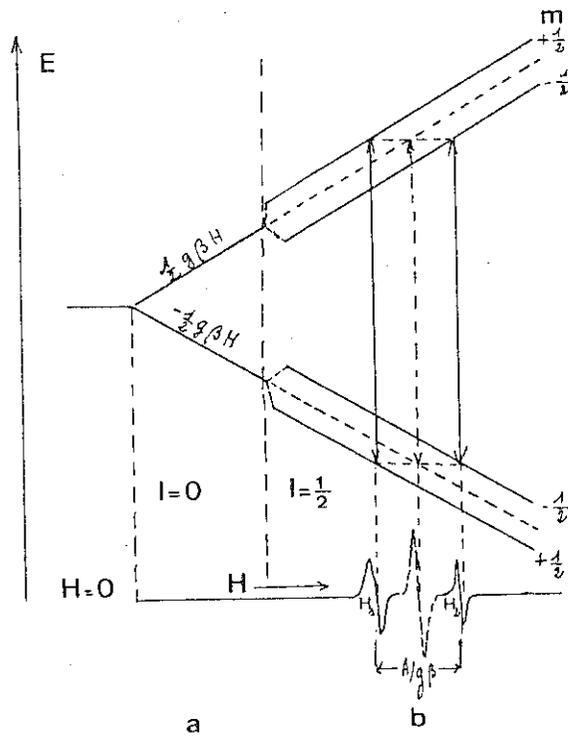
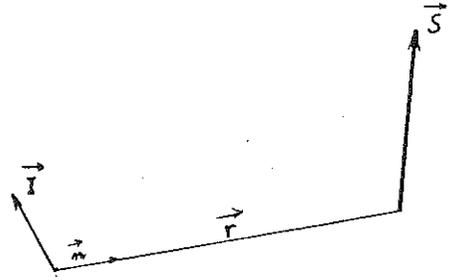


Fig. 19. Niveaux d'énergie en fonction du champ magnétique et spectre hyperfin dans le cas d'un spin électronique $1/2$ couplé à un spin nucléaire $I = 1/2$. Le spectre comprend deux composantes séparées de $1/g\beta$. La raie en pointillé correspond au cas $I = 0$.

II.3. Interaction hyperfine

II.3.1. Changements qualitatifs dans le spectre

Jusque-là, nous n'avons considéré que le magnétisme électronique. Or, les noyaux de spin $I = 0$ possèdent un moment magnétique associé

$$\vec{\mu}_n = g_n \beta_n \vec{I} \quad 16$$

β_n est le magnéton de Bohr nucléaire $eh/2Mc$, où M désigne la masse du proton égale à 1836 m_e , masse d'électron. Donc les moments magnétiques nucléaires sont typiquement de trois ordres de grandeur inférieurs aux moments magnétiques électroniques. Cependant, situés près d'un centre paramagnétique, ils peuvent créer des champs magnétiques locaux non négligeables au niveau du spin électronique (ces champs, dont l'ordre de grandeur est μ_m / r^3 sont typiquement de l'ordre de quelques centaines de Gauss. Il en résulte que la condition de résonance doit s'écrire : $h\nu = g\beta(H_x + H_n)$, où H_n est le champ local interne vu par l'électron. Considérons un noyau voisin d'un électron paramagnétique comme montré sur la figure 18.

L'intensité et la direction du champ vu par l'électron dépendent de l'orientation du spin \vec{I} ainsi que de la grandeur et de la direction du vecteur de séparation \vec{r} .

De façon générale, on peut écrire cette dépendance sous la forme :

$$\vec{H} = \frac{1}{g\beta} \tilde{A} \vec{I} \quad 17$$

Le tenseur \tilde{A} contient la grandeur du dipolaire nucléaire ainsi que les variables angulaires et de position.

$$\begin{aligned} \text{L'équation } H = g\beta \vec{S}(\vec{H} + \vec{H}_n) \text{ devient} \\ = g\beta \vec{H} \vec{S} + \vec{S} \tilde{A} \vec{I} \end{aligned} \quad 18$$

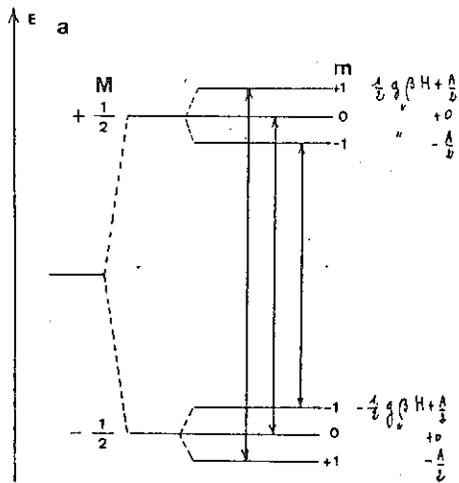
où le terme d'interaction hyperfine a pris la forme habituelle rencontrée dans la littérature.

Si l'interaction Zeeman électronique est beaucoup plus grande que A , le spin électronique est aligné suivant le champ magnétique appliqué et les valeurs moyennes de S_x et S_y sont nulles. Les niveaux d'énergie sont donnés par :

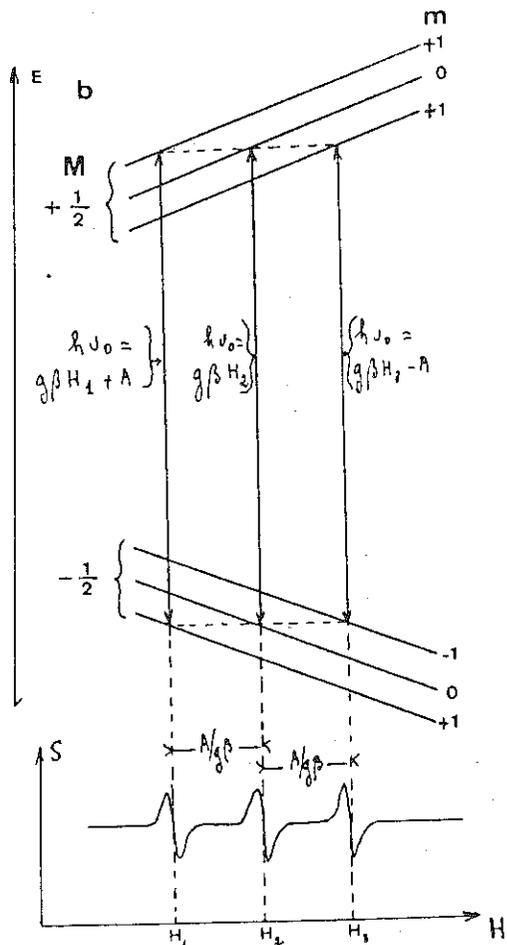
$$E(M, m) = g\beta H M + A M m \quad 19$$

Fig 20. Spectre hyperfin pour le cas d'un spin $I=1$:

a) Niveaux d'énergie à champ magnétique fixe et transitions électroniques permises pour un système $S=1/2, I=1$.



b) Niveaux d'énergie et transitions permises à champ magnétique variable et fréquence ν_0 fixe.



c) Spectre hyperfin correspondant.

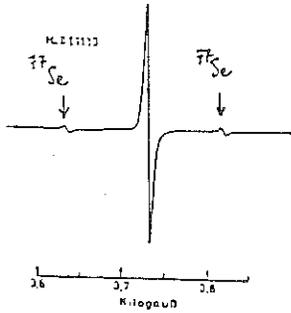


Fig 21

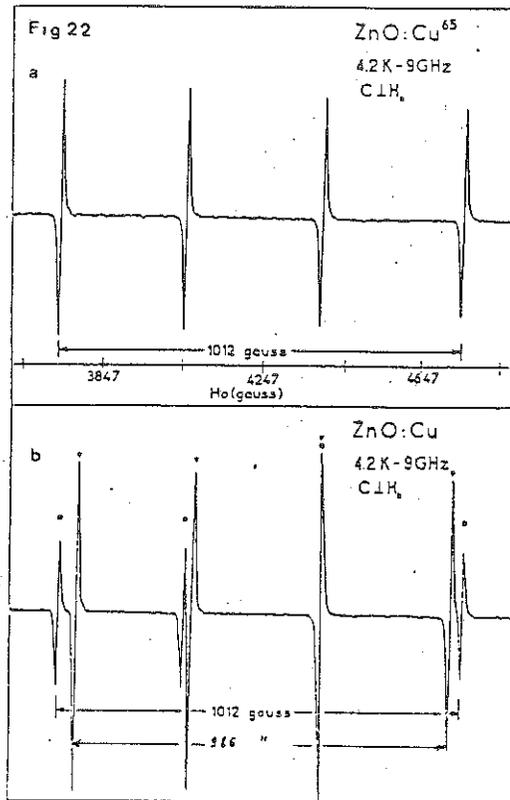


Fig. 21. Structure hyperfine de l'ion Se^- dans KCl. La raie centrale intense correspond aux isotopes de spin $I=0$. Les deux satellites d'égale intensité correspondent à l'isotope ^{77}Se ($I=1/2$).

Fig. 22. Structure hyperfine de l'ion Cu^{2+} dans ZnO (réf.16)

a) Dans ZnO irradié dans un réacteur, seul apparaît le spectre lié à l'isotope ^{65}Cu , créé par transmutation nucléaire de ^{64}Zn .

b) Spectre hyperfin du Cu^{2+} dans ZnO dopé chimiquement. Il apparaît deux groupes de 4 raies dûs aux deux isotopes ^{63}Cu et ^{65}Cu présents en abondance naturelle.

Les transitions de résonance électronique ($\Delta M = \pm 1, \Delta m = 0$) sont données par la condition de résonance $h\nu_0 = g\beta H_r + Am$

$$\text{soit } H_r = \frac{h\nu_0}{g\beta} - \frac{Am}{g\beta} \quad 20$$

m , nombre quantique nucléaire azimuthal, peut prendre $2I+1$, valeurs discrètes de $-I$ à $+I$, conduisant à $2I+1$, valeurs possibles différentes du champ local nucléaire $Am/g\beta$

$$A^2 = A_x^2 n_x^2 + A_y^2 n_y^2 + A_z^2 n_z^2 \quad 21$$

où A_x, A_y et A_z sont les valeurs principales du tenseur \tilde{A} , et n_x, n_y, n_z les cosinus directeurs du champ magnétique par rapport aux axes principaux x, y, z du tenseur A .

Sur un site particulier, le nombre quantique nucléaire aura une valeur m bien déterminée, et la résonance arrivera à une valeur de champ magnétique déplacée de sa valeur normale $H_r = h\nu_0/g\beta$ d'une quantité $Am/g\beta$ égale à la valeur du champ nucléaire sur ce site. Comme dans l'échantillon, les $2I+1$ orientations possibles du spin nucléaire sont également probables, il existe statistiquement des nombres égaux de centres correspondant à chacun des $2I+1$ champs locaux nucléaires possibles. On observe donc un spectre de $2I+1$ raies également espacées et d'égale intensité. L'intervalle en champ $A/g\beta$ entre deux raies consécutives est appelé écart hyperfin et A est la constante d'interaction hyperfine.

II.3.2. Structure hyperfine quand le noyau possède plusieurs isotopes de moments magnétiques différents

Exemple du Sélénium

⁷⁷Se Le noyau de Sélénium a plusieurs isotopes, dont un, le ⁷⁷Se, possède un spin $I = 1/2$ (d'abondance naturelle 7,6 %), les isotopes pairs (76, 78, 80, 82) ayant un spin nul. Le spectre (fig. 21) se compose d'une raie centrale intense correspondant aux isotopes de spin nul et d'un doublet, dû à l'interaction hyperfine avec le noyau ⁷⁷Se et composé de deux raies d'égale intensité et également espacées autour de la raie centrale. L'intensité relative d'un satellite hyperfin est donnée par :

$$\frac{\text{abondance naturelle } ^{77}\text{Se}}{\text{abondance des isotopes } I=0} \times \frac{1}{\text{nb de composants hyperfins } (2I+1)}$$

$$= \frac{7,6}{92,4} \times \frac{1}{2} \approx \frac{1}{24}$$

Exemple du Cuivre

Le cuivre a deux isotopes, ^{65}Cu et ^{63}Cu d'abondances naturelles respectives 30,9 % et 69,1 %, tous deux de spin 3/2, mais de moments magnétiques légèrement différents (égaux à 2,38 et 2,22 respectivement). Le spectre (fig. 22b) se compose donc de deux groupes de quatre raies chacun. Les intensités relatives de deux raies n'appartenant pas au même groupe sont dans le rapport des abondances naturelles de deux isotopes. Les écarts hyperfins totaux, respectivement de 1012 Gauss et 986 Gauss, sont dans le rapport des moments magnétiques (15).

II.3.3. Interaction avec plusieurs noyaux magnétiques

Si l'électron interagit avec n noyaux de spin $I_j \neq 0$, l'hamiltonien décrivant le spectre est :

$$H = g\beta H \vec{S} + \sum_j \vec{S} A_j I_j \quad 22$$

la position de la raie de résonance est fonction du nombre quantique m_j caractérisant chaque noyau. La condition de résonance est :

$$h\nu_0 = g\beta H M + \sum_j A_j m_j \quad 23$$

$$H_r = \frac{h\nu_0}{g\beta} - \sum_j \frac{A_j m_j}{g\beta}$$

Il y a donc apparition, dans le cas le plus général où toutes les interactions A_j sont différentes de $(2I_1+1)(2I_2) \dots (2I_n+1)$ composante d'égales intensités. Si certaines constantes A_j sont égales (cas de noyaux équivalents), certains niveaux hyperfins sont dégénérés et le nombre de composantes est réduit.

Prenons l'exemple de l'interaction avec deux spins 1/2 :

$$H_r = \frac{h\nu_0}{g} - \frac{A_1 m_1}{g} - \frac{A_2 m_2}{g}$$

Si $A_1 = A_2$, H_r peut prendre quatre valeurs différentes correspondant aux quatre combinaisons possibles pour le couple (m_1, m_2) : $(-1/2, -1/2)$, $(+1/2, -1/2)$, $(-1/2, +1/2)$ et $(+1/2, +1/2)$ (fig. 23). Si $A_1 = A_2 = A$, la position de la raie de résonance ne dépend que du nombre quantique nucléaire total :

$$m = m_1 + m_2$$

$$H_r = \frac{h\nu_0}{g\beta} - \frac{A}{g\beta} (m_1 + m_2) = \frac{h\nu_0}{g\beta} - \frac{Am}{g\beta}$$

Le spectre se compose de trois raies, la raie centrale

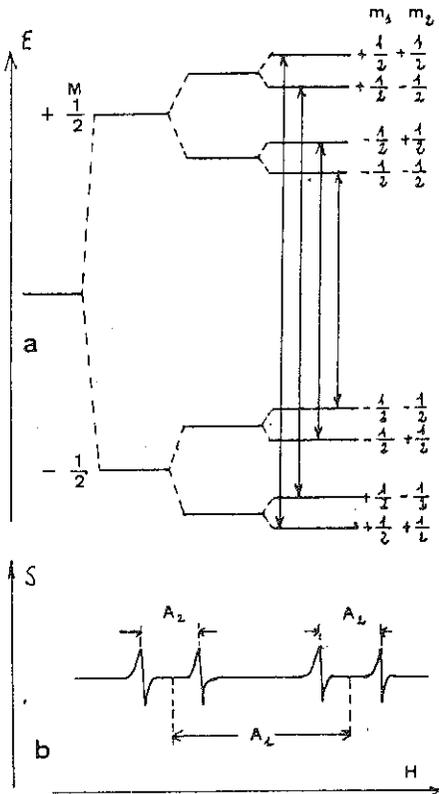


Fig 23 a-b

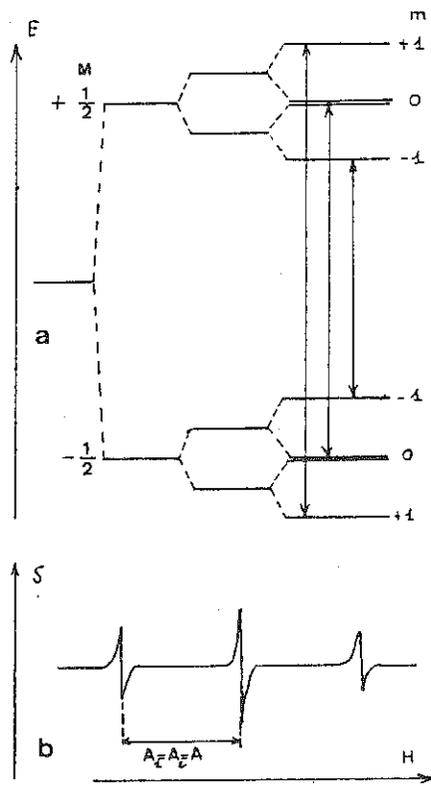


Fig 24 a-b

Fig. 23. a) Niveaux d'énergie et transitions permises pour un spin $S=1/2$ en interaction avec deux spins nucléaires $I=1/2$ inéquivalents ($A_1=3 A_2$). b) Spectre de résonance à ν_0 fixe.

Fig. 24. a) Niveaux d'énergie et transitions permises pour $S=1/2$ en interaction avec deux spins $I=1/2$ équivalents. => Spectre de résonance à ν_0 fixe.

correspond à $m = 0$ qui peut être réalisé de deux façons différentes et a une intensité double de celle des raies extrêmes. Le spectre ne peut donc être confondu avec celui résultant d'une interaction avec un spin nucléaire 1 (fig. 24).

En analysant le spectre hyperfin complexe d'un centre coloré créé par irradiation, CASTNER et KANZIG 16 ont pu établir, sans ambiguïté, le modèle du centre V_K , ou centre à trou autopiégé, présenté fig. (25). Un électron est arraché, par irradiation, à un ion Cl^- du réseau. Le "trou" résultant se répartit également entre deux ions Cl^- qui se rapprochent dans le réseau pour constituer une "molécule-ion" Cl_2 le long d'une direction $[110]$.

Nous nous intéressons à la partie du spectre expérimental (fig. 25a) qui est reproduite théoriquement sur la figure (25b). Les caractéristiques principales de ce spectre s'interprètent facilement quand on sait que le Chlore a deux isotopes différents ^{35}Cl et ^{37}Cl , tous deux de spin $3/2$, mais avec des moments magnétiques différents $\mu_{37}/\mu_{35} = 0,83$ et avec des abondances relatives respectives 75 % et 25 %. Le spectre le plus intense de 7 raies d'intensité relative 1-2-3-4-3-2-1 provient de molécules $^{35}Cl - ^{35}Cl$. La raie à champ le plus bas provient de molécules Cl_2 pour lesquelles les deux noyaux de ^{35}Cl sont orientés antiparallèlement au champ appliqué ($m_1 = m_2 = -3/2$). La raie suivante provient des molécules pour lesquelles un noyau reste antiparallèle au champ, l'autre est une projection $-1/2$ le long du champ. Elle a une intensité double de la première raie, car elle provient des deux combinaisons possibles ($m_1 = -3/2, m_2 = -1/2$) et ($m_1 = -1/2, m_2 = -3/2$). La raie suivante peut être obtenue de trois façons ($m_1 = m_2 = -1/2$), ($m_1 = -3/2, m_2 = +1/2$) ou ($m_1 = +1/2, m_2 = -3/2$). La raie centrale, à $H_r = h\nu_0/g\beta$, correspond à un moment m total nucléaire nul et a une intensité 4 (combinaison : ($m_1 = +3/2, m_2 = -3/2$) et ($m_1 = +1/2, m_2 = -1/2$) et ainsi de suite, la séparation entre deux raies adjacentes étant $^{35}A/g\beta$ tout au long du spectre.

Quand la molécule est $^{35}Cl - ^{37}Cl$, les deux noyaux sont magnétiquement inéquivalents du fait que $\mu_{37} \neq \mu_{35}$. Il y a donc $(2I_1+1)(2I_2+1) = 16$ raies d'égale intensité, avec la condition de résonance définie par :

$$H_r = \frac{h\nu_0}{g\beta} + \frac{^{35}A_1 m_1 + ^{37}A_2 m_2}{g\beta}$$

La partie bien visible du spectre expérimental $^{35}Cl - ^{37}Cl$ est en bon accord à sa reconstitution théorique et permet de vérifier que les écarts ^{35}A et ^{37}A sont bien dans le rapport μ_{35}/μ_{37} . L'intensité d'une composante individuelle du spectre $^{35}Cl - ^{37}Cl$ est égale aux $2/3$ de l'intensité d'une des raies extrêmes du spectre $^{35}Cl - ^{35}Cl$, en accord avec ce qu'on

Fig. 25. Modèle du centre à trou autopiégé V_k , ou molécule Cl_2^- , dans KCl. L'axe du défaut est parallèle à une direction (110) du cristal.

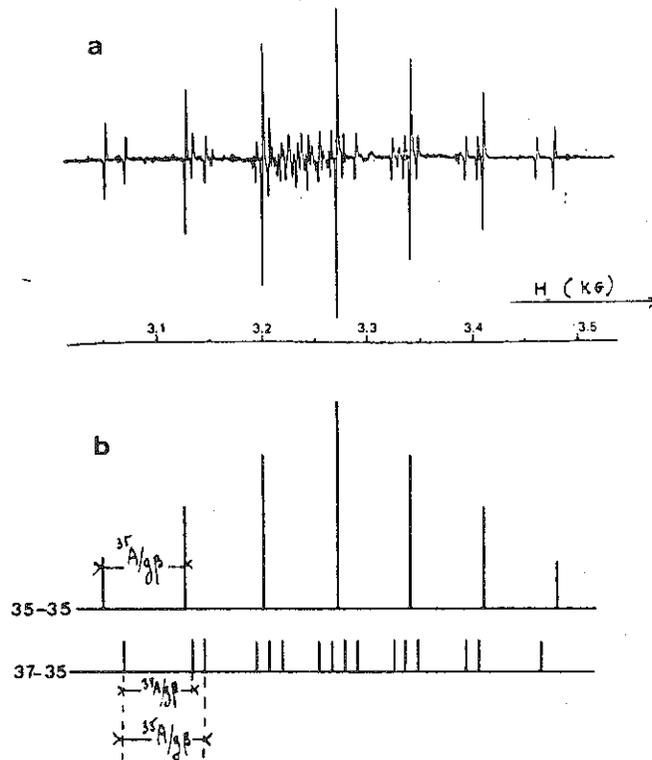
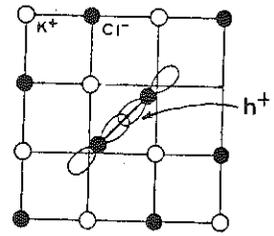


Fig. 26. Structure hyperfine du centre V_k dans KCl: a) spectre expérimental, b) reconstitution théorique. Le champ magnétique est parallèle à (100).

attend de l'abondance relative des paires $^{35}\text{Cl} - ^{35}\text{Cl}$ et $^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$ dans le cristal.

II.3.4. Détermination des axes du tenseur hyperfin

L'interaction hyperfine est généralement anisotrope, c'est-à-dire la valeur A de la constante de couplage dépend de l'orientation du champ magnétique. Quand la direction du champ coïncide avec un axe principal i du tenseur A (i = x, y, z), A est égale à la valeur principale A_i . Pour une orientation générale du champ magnétique, A prend une valeur intermédiaire entre les valeurs principales extrêmes et est donnée par l'expression (21).

Si le tenseur A est de symétrie axiale ($A_x = A_y = A_1$, $A_z = A_2$), cette expression se réduit à $A^2 = A_1^2 \cos^2 \theta + A_2^2 \sin^2 \theta$ (24), où θ est l'angle entre H et l'axe du tenseur A.

La variation de A en fonction de θ est représentée fig. 27.

C'est à partir de l'étude de la variation angulaire du spectre hyperfin qu'on détermine la direction des axes principaux et les valeurs principales du tenseur A.

Ceci est illustré à l'aide du spectre de l'azote N qui est une impureté dominante dans le diamant. Situé dans la colonne V du tableau de Mendeleiev, à côté du carbone, l'azote substitutionnel, après avoir complété ses liaisons avec les carbones voisins, dispose d'un électron supplémentaire, lié à l'azote par l'excès de charge positive que celui-ci porte par rapport aux atomes du réseau. Le centre azote est donc un centre à électron, dont la structure a été établie par R.P.E. 17. L'électron paramagnétique occupe une orbitale antiliante entre l'atome d'azote et un des quatre carbones proche voisins. Il y a donc quatre sites donneurs correspondant aux quatre directions [111] possibles pour la liaison C-N (fig. 28 b). L'interaction hyperfine avec l'isotope ^{15}N (de spin 1 et d'abondance naturelle voisine de 100 %) conduit à l'apparition d'un triplet de structure hyperfine. Le tenseur A étant de symétrie cylindrique autour de la liaison C-N, l'écart hyperfin A dépend de l'angle θ entre le champ magnétique et la liaison C-N considérée. Quand H est parallèle à [100], les quatre liaisons C-N font le même angle de 55° avec le champ magnétique et les quatre triplets hyperfins coïncident (fig. 28a). Pour une orientation quelconque du champ magnétique, les angles θ sont généralement tous différents et les deux satellites hyperfins extrêmes (correspondant aux nombres quantiques nucléaires $m = +1$) se séparent chacun en quatre composantes. La raie centrale, qui correspond à $m = 0$, ne se dédouble pas, ce qui indique que l'anisotropie du tenseur g est très faible. Pour l'orientation

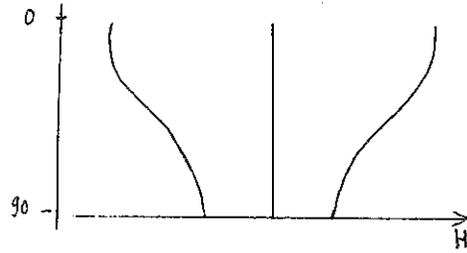


Fig. 27. Dépendance angulaire de la structure hyperfine pour un spin $I=1$ dans le cas d'une symétrie cylindrique.

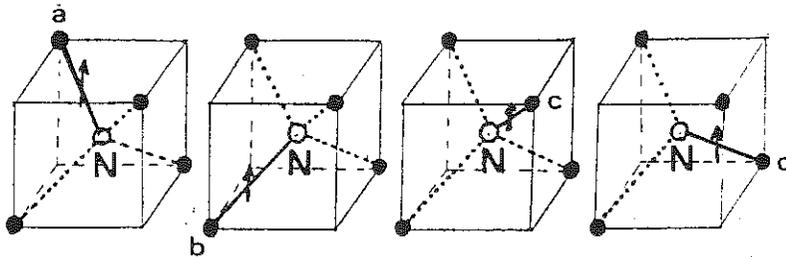
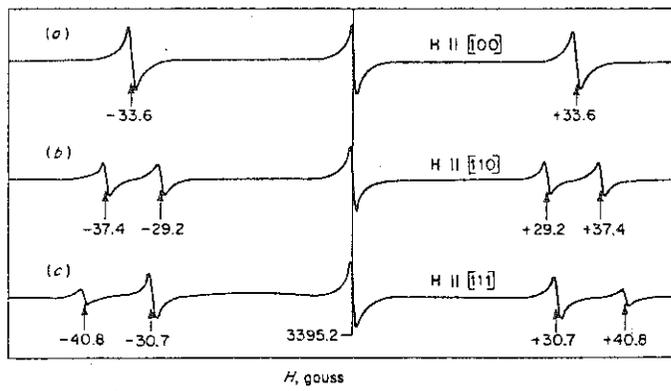


Fig. 28. En haut: Spectre hyperfin du centre Azote dans le diamant pour quelques orientations particulières du champ magnétique. En bas: Les 4 orientations possibles du centre azote dans le cristal.

particulière H [111], 25 % des donneurs ont leur axe parallèle à H. Pour cette orientation, $A = A//$ est maximum. Les 75 % de donneurs restants font un angle de 109° avec H. Le rapport 1/3 attendu pour les intensités des satellites extérieurs apparaît clairement sur la figure (28a). De même quand H est parallèle à une direction [110], il est perpendiculaire à deux liaisons C-N et on mesure pour cette orientation $A_{\perp} = A$ minimum.

II.3.5. Interactions "superhyperfines"

Les interactions magnétiques avec les noyaux situés à proximité de l'ion ou du radical paramagnétique dans le solide peuvent conduire à une décomposition supplémentaire du spectre, appelée structure "superhyperfine" ou structure "hyperfine transférée". Cette structure donne des renseignements sur la nature et la symétrie de l'environnement ainsi que sur la fonction d'onde du centre.

On a pu montrer, à l'aide de la R.P.E., que l'hydrogène atomique H^0 pouvait s'introduire suivant le mode de préparation, dans deux sites différents dans CaF_2 : en substitution à la place d'un ion F^- , ou en interstitiel au centre d'un cube de $8F^-$ non occupé par un Ca^{++} (fig. 29).

Hydrogène atomique H_1^0 interstitiel dans CaF_2 18

Le spectre de résonance quand le champ magnétique est aligné parallèlement à une direction [100] du cristal (fig. 30) consiste en deux groupes principaux de neuf raies chacun.

L'intervalle important (~ 520 Gauss) entre le centre de deux groupes est dû à l'interaction hyperfine entre l'électron et le noyau (proton) de l'atome d'hydrogène (spin $I = 1/2$, abondance naturelle $\sim 100\%$). L'espace plus petit (~ 40 Gauss) entre les neuf raies de chaque groupe est dû à l'interaction hyperfine avec les noyaux ^{19}F des fluors voisins (spin $I = 1/2$, abondance naturelle 100%). Pour cette orientation du champ, toutes les directions $F^- - H^0$ font un angle commun de 55° avec le champ magnétique, et les huit noyaux sont magnétiquement équivalents. La position de la raie de résonance ne dépend que du nombre quantique nucléaire total $m = \sum m_j$, qui peut prendre $2(nI)+1 = 9$ valeurs allant de $n(-1/2)$ à $n(+1/2)$, soit de -4 à $+4$.

Considérons le groupe "bas de champ" qui correspond au moment magnétique du proton aligné parallèlement au champ externe. La raie la plus basse (de faible intensité) en champ de ce groupe correspond à la situation où tous les moments magnétiques des fluors sont alignés parallèlement au champ. La

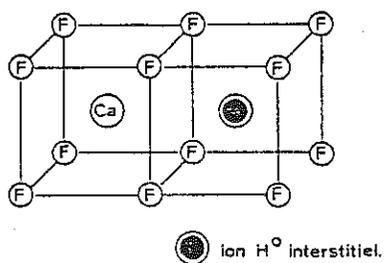


Fig. 29. Hydrogène atomique interstitiel H_1° dans CaF_2 . L'hydrogène occupe un site vide au centre d'un cube² de huit ions F^- .

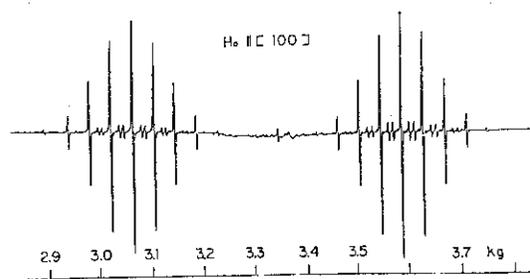


Fig. 30. Structures hyperfine et superhyperfine de H_1° dans CaF_2 . Le spectre se compose de 2 groupes de 9 raies chacun, du fait de l'interaction avec le proton central et avec 8 noyaux de fluor magnétiquement équivalents.

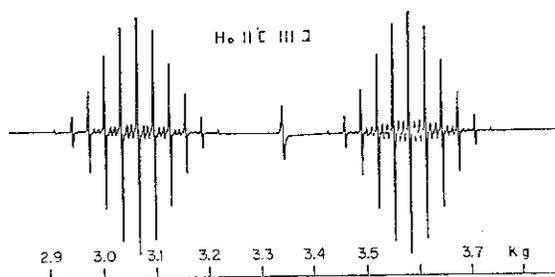


Fig. 31. Evolution de la structure superhyperfine en fonction de l'orientation du champ magnétique: spectre pris pour H_0 parallèle à $[111]$.

raie suivante correspond à sept fluors alignés au champ et un aligné antiparallèlement au champ, etc..., la raie à plus haut champ de ce groupe correspond aux huit fluors alignés antiparallèlement au champ.

L'intensité relative des raies à l'intérieur du groupe se calcule comme suit : considérons la situation où tous les fluors sont parallèles (combinaison 8-0). A partir de cette situation, la combinaison (7,1), où un seul noyau de fluor est antiparallèle au champ magnétique, peut être réalisée de huit façons différentes en retournant un quelconque des huit noyaux de fluor. Le rapport d'intensité entre la seconde et la première raie est donc 8. De même, il y a $C_2^7 = C_2^8 = 28$ façons de réaliser la combinaison (6-2) et plus généralement C_n^n façons de réaliser la combinaison (n-p,p). Les intensités relatives théoriques des composantes à l'intérieur d'un même groupe sont donc : 1-8-28-56-70-56-28-8-1.

Quand le champ magnétique s'écarte de la direction [100], la structure superhyperfine devient beaucoup plus compliquée, avec un nombre très important de composantes, mais l'écart entre les deux groupes, dû à l'interaction avec le noyau d'hydrogène, reste constant. En effet, la symétrie de l'environnement, telle qu'elle est "vue" du proton est cubique et $A_x = A_y = A_z$. L'interaction hyperfine avec le proton est donc x isotrope. z Par contre, la symétrie locale sur un site fluor est C_{3v} autour de la direction $F^- - H^+$ et le tenseur d'interaction superhyperfine est anisotrope et de symétrie cylindrique autour de cette direction. L'interaction superhyperfine dépend de l'angle θ qui fait le champ magnétique avec cette direction.

Par exemple, quand H est parallèle à [111], il y a trois paires de fluors à $\theta = 71^\circ$ et une paire à $\theta = 0$. On s'attend donc à une structure de $7 \times 3 = 21$ transitions, chacune des sept raies dues aux trois paires équivalentes à 71° étant divisée en trois par la paire $\theta = 0$. Le lecteur se convaincra aisément qu'on peut reproduire le spectre expérimental, sachant que la séparation due au groupe à 0° est fortuitement égale au double de celle due au groupe à 71° , ce qui conduit à un spectre de onze raies avec des rapports d'intensité : 1-6-17-32-46-52-46-32-17-6-1.

Hydrogène atomique H_2^0 substitutionnel dans CaF_2 18

L'environnement d'un atome d'hydrogène en substitution à la place d'un ion F^- est représenté figure (33). L'hydrogène possède 4 premiers voisins de calcium (ne possèdent pas de spin nucléaire) et six seconds voisins de fluor disposés aux sommets d'un octaèdre régulier.

Quand le champ magnétique est parallèle à [111], les six noyaux de ^{19}F sont magnétiquement équivalents et conduisent,

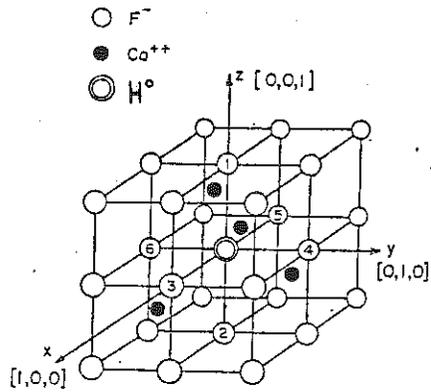


Fig. 33. L'atome d'hydrogène en substitution d'un ion F^- dans CaF_2 . H^0 est entouré d'un tétraèdre d'ions Ca^{2+} en premier voisins et d'un octaèdre de F^- situés en second voisins (numérotés de 1 à 6 sur la Figure).

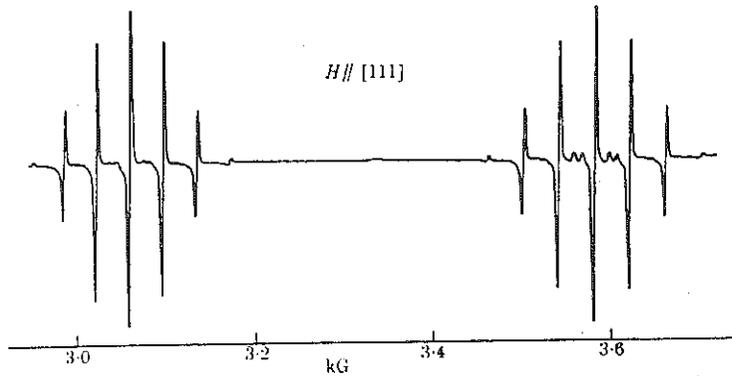


Fig. 34. Structures hyperfines et superhyperfines de H^0 dans CaF_2 . Quand le champ magnétique est parallèle à $[111]$, les noyaux de six ions F^- second voisins sont équivalents magnétiquement.

compte tenu de l'interaction forte (~ 500 Gauss) avec le proton central, à l'apparition de deux groupes de sept raies équidistantes et d'intensités relatives 1-6-15-20-15-6-1, structure qui se distingue nettement de celle obtenue pour l'hydrogène interstitiel (fig. 34).

En résumé, l'interaction hyperfine de l'électron avec le proton central, isotrope et d'environ 500 Gauss, permet d'identifier l'atome d'hydrogène dans CaF_2 . Cette identification a été confirmée par substitution isotopique de l'hydrogène par du Deutérium ^2H de spin $I = 1$. L'étude de la structure superhyperfine permet de montrer sans ambiguïté que, suivant le mode de préparation, l'hydrogène peut, soit se substituer à un ion F^- normal du réseau, soit occuper une position interstitielle.

II.3.6. Structure hyperfine non résolue. Détermination des constantes hyperfines par Double Résonance Electronique-Nucléaire (ENDOR)

Quand la fonction d'onde électronique s'étend sur de nombreux sites atomiques et que tous ces sites sont occupés par des noyaux portant un moment magnétique, le champ local vu par l'électron, qui dépend de l'orientation de chacun des spins nucléaires contenus à "l'intérieur" de l'orbite électronique, peut prendre un grand nombre de valeurs distinctes et diffère d'un centre paramagnétique à l'autre. Le spectre résultant est constitué de très nombreuses composantes (fig. 35), avec un espacement très serré et un recouvrement mutuel important, ce qui conduit à l'observation d'une raie unique large, sans structure (fig. 36). C'est le cas du centre F (19), ou lacune d'anion occupée par un électron, dans la plupart des halogénures alcalins.

L'analyse des interactions hyperfines ne peut alors s'effectuer que par la technique de Double Résonance Electronique-Nucléaire (sigle ENDOR) introduite par Feher (20). Dans une expérience d'Endor, le champ magnétique est maintenu fixe sur la raie de résonance électronique, pendant qu'on effectue un balayage en fréquence de la source radiofréquence additionnelle chargée d'induire les transitions nucléaires. Quand une transition nucléaire est excitée, il y a modification de l'intensité du signal de R.P.E. (19,21). La R.M.N. des noyaux situés dans l'orbite de l'électron paramagnétique est ainsi détectée avec la grande sensibilité associée à la technique de résonance électronique.

Pour la résonance nucléaire, les règles de sélection sont :

$$\Delta M = 0$$

$$\Delta m = 1.$$

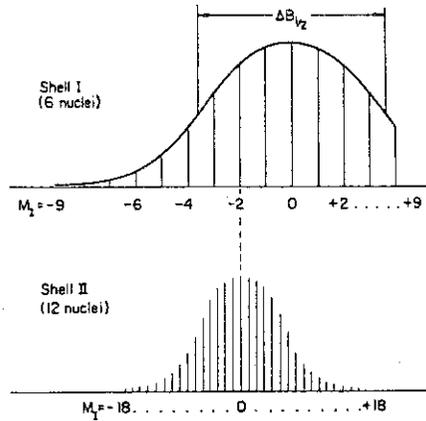


Fig. 35. Mécanisme d'élargissement "inhomogène" des raies par l'interaction hyperfine: structure hyperfine due aux 2 premières couches d'ions voisins du centre F dans KCl. L'interaction avec la première couche de voisins K' conduit à une structure à 19 raies au minimum. Chacune de ces raies est elle-même divisée en 39 composantes par interaction avec la couche de second voisins chlorure (12 noyaux).

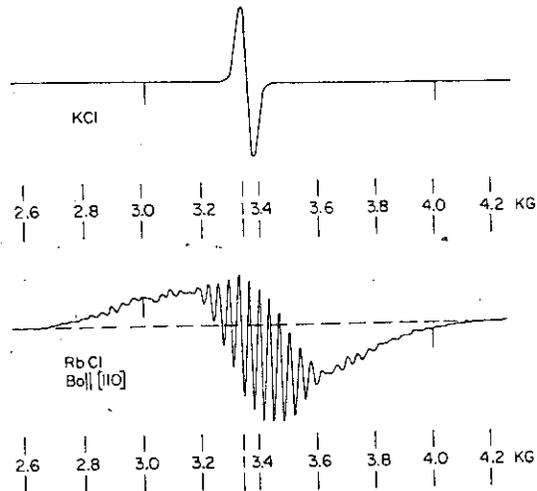


Fig. 36. Spectre du centre F dans KCl (en haut) et RbCl. Dans KCl les interactions superhyperfines conduisent à une raie de largeur 60 gauss sans structure. Dans RbCl, la structure superhyperfine est partiellement résolue et s'étend sur environ 1000 gauss.

Pour analyser le spectre ENDOR, il faut donc ajouter à l'expression 19 le terme $-g_n \beta_n H m$ représentant l'énergie Zeeman nucléaire.

Les transitions ENDOR sont données par :

$$h\nu(M) = | A M - g_n \beta_n H | \quad 25$$

Dans le cas d'un spin électronique $S = 1/2$, on observe deux transitions nucléaires à des fréquences différentes ν^+ et ν^- telles que :

$$h\nu^\pm = \left| \frac{A}{2} \pm g_n \beta_n H \right|$$

correspondant aux deux orientations possibles du spin électronique dans le champ H. A partir des valeurs de ν^+ et ν^- , on peut déterminer non seulement A mais aussi g_n , donc identifier sans ambiguïté le noyau responsable de l'interaction hyperfine.

Le gain en résolution (de l'ordre de 10^3) de l'Endor par rapport à la R.P.E. permet d'analyser des interactions très faibles ($A/h \sim 10$ à 100 KHz) correspondant à des noyaux très éloignés de l'ion ou de l'impureté paramagnétique. L'Endor permet ainsi d'élaborer des modèles très précis pour les centres paramagnétiques, en fournissant une cartographie très précise de la "densité de spin" et en donnant des informations sur la nature et la position des noyaux dans l'environnement de l'impureté ou du défaut. Dans la bromellite BeO par exemple, on a pu par Endor des noyaux Be établir de façon détaillée la structure géométrique et la structure électronique de la lacune de cation dans deux états de charge paramagnétiques différents 22 .

Remarques sur l'élargissement des spectres introduit par les interactions hyperfines

L'interaction superhyperfine constitue une source d'élargissement des raies de résonance. Cet élargissement est déterminé d'une part par l'extension de la fonction d'onde électronique, qui dépend du centre paramagnétique considéré, et d'autre part par l'abondance des noyaux magnétiques dans le cristal.

Pour les éléments de Z impair, tous les isotopes ont un spin différent de zéro. C'est ce qui explique la forte largeur de raie observée dans les halogénures alcalins (composés I.VII) par exemple. Pour les éléments de Z pair, les isotopes de masse atomique A paire (généralement les plus nombreux) ont un spin nul. Dans les oxydes et les silicates qui constituent une grande part des matériaux géologiques, la largeur de raie est déterminée par l'abondance des cations ayant un noyau magnétique, ^{17}O , seul

isotope à spin de l'oxygène, ayant une abondance naturelle très faible.

Dans Al_2O_3 (où ^{27}Al de spin 5/2 a une abondance naturelle de 100 %) la largeur de raie de l'ion Cr^{3+} s'élève à une dizaine de Gauss alors que dans MgO (où ^{25}Mg de spin 5/2 a une abondance de 10 % seulement), elle est de quelques dixièmes de Gauss.

Dans le quartz SiO_2 , la largeur de raie de nombreuses impuretés ou défauts est inférieure au dixième de Gauss, et résulte de l'interaction avec les noyaux de ^{29}Si (spin 1/2, abondance 4,7 %). Dans CaO, la largeur de raie du centre F ne dépasse pas 1/50 de Gauss (à comparer à l'étalement sur plus de 1000 Gauss du centre F dans RbCl (fig. 36).

La largeur de raie "hyperfine" est la largeur minimale, au-dessous de laquelle on ne peut descendre dans un spectre de résonance. On ne l'observe effectivement que si les contributions à la largeur de raie dues aux autres sources possibles d'élargissement (interactions dipolaires magnétiques entre centres - mécanisme de relaxation spins-réseau - contraintes aléatoires dues aux imperfections du cristal) comparativement sont négligeables.

II.3.7. Aspects quantitatifs de l'interaction hyperfine

L'hamiltonien H_d décrivant l'interaction dipolaire magnétique entre un spin électronique \vec{S} et un spin nucléaire \vec{I} séparés de la distance r s'écrit :

$$H_d = -g_s g_n \beta \beta_n \left\{ \frac{\vec{S}\vec{I}}{r^3} - \frac{3(\vec{S}\cdot\vec{r})(\vec{I}\cdot\vec{r})}{r^5} \right\} \quad 26$$

Cette forme, dérivée de l'expression classique pour l'énergie d'interaction entre deux moments magnétiques, permet de déterminer le tenseur A quand on connaît la fonction d'onde électronique. Pour une orbitale atomique p d'axe z, le tenseur de symétrie cylindrique autour de z s'écrit : $H_d = b (3I_z S_z - IS)$

La constante b ($= \frac{Az}{2} = -A_x = -A_y$) a pour valeur

$$b = \frac{2}{5} g_s \beta g_n \beta_n \langle r^{-3} \rangle_p \quad 28$$

$\langle r^{-3} \rangle$ désignant la valeur moyenne de r^{-3} sur la partie radiale de la fonction d'onde $p_z = z/r f(r)$.

Pour une distribution sphérique de la densité électronique, l'expression (26) se moyenne à zéro pour $r > 0$. La contribution de (26) est donc nulle pour une orbitale s. Cependant, ce type d'orbitale a une probabilité de présence $|\psi(0)|^2$ non nulle à l'emplacement du noyau.

Il en résulte une interaction hyperfine isotrope

$$H = a \vec{I} \vec{S} \quad (a = A_x = A_y = A_z) \quad 29$$

où, a , constante de couplage hyperfin isotrope ou de contact, vaut :

$$a = + \frac{8\pi}{3} g_s \beta g_n \beta_n |\psi(0)|^2 \quad 30$$

a est nulle pour les orbitales s , p , d , f ... etc qui possède un noeud à l'origine.

Constantes hyperfines pour les atomes.

Pour l'atome d'hydrogène qui possède un seul électron, la fonction $1s$ a une expression analytique exacte :

$$1s(H^0) = (\pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

où a_0 rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène est égal à $0,529 \text{ \AA}$.

On en déduit

$$\text{soit : } |\psi(0)|^2 = 2,148 \times 10^{24} \quad e/cm^3$$

ce qui donne, en utilisant (30), $a/h = 1429,7 \text{ MHz}$, ou un écart hyperfin de $506,7 \text{ Gauss}$ environ.

La résolution de l'équation de Schrödinger est plus difficile pour les autres atomes qui possèdent plusieurs électrons. C'est généralement à partir de fonctions d'onde calculées théoriquement (23) qu'on déduit les valeurs $|\psi(0)|_{ns}^2$ et $\langle r^{-3} \rangle_{np}$ pour les électrons de valence ns et np (et occasionnellement nd et nf) atomiques. Bien que pouvant être entachées d'une incertitude importante, les valeurs obtenues sont très utiles pour l'exploitation des résultats obtenus par R.P.E. (voir tableau de valeurs de $|\psi(0)|^2$ et $\langle r^{-3} \rangle$ pour différents atomes dans réf. 24).

Dans le cas d'un centre paramagnétique dans un solide pour rendre compte de la répartition de l'électron sur plusieurs sites atomiques du réseau, il est commode de construire une fonction d'onde combinaison linéaire d'orbitales atomiques centrées sur les différents sites concernés.

$$\psi(\text{total}) = \sum \eta_j \psi_n$$

η_j^2 représente alors la partie de fonction d'onde totale qui est localisée sur l'orbitale atomique ψ_j centrée sur le site j . Sur le site j , ψ_j est elle-même décomposée en une combinaison linéaire de diverses orbitales atomiques s , p , d etc sur ce site:

$$\psi_j = c_j(ns) \psi_j(ns) + c_j(np) \psi_j(np) + \dots$$

Comme les couches internes atomiques sont pleines, le nombre quantique principal n se réfère à la première couche externe incomplète (orbitale de valence) de l'atome (orbitales 4s et 4p pour l'exemple du sélénium).

Dans les équations (28) et (30), $|\psi(0)|^2$ et $\langle r^{-3} \rangle$ pondèrent fortement uniquement les parties de fonctions d'onde qui sont très proches du noyau. Il s'ensuit que l'interaction hyperfine au site j provient principalement de ψ_j , la partie de la F.O totale décrite par des fonctions d'onde atomiques centrées sur le site j . L'interaction hyperfine au site j permet donc de faire une estimation directe de n_j^2 , la fraction de fonction d'onde totale au site j , ainsi que celle de $c_j^2(ns)$ à partir de la partie isotrope de l'interaction et de $c_j^2(np)$ à partir de l'interaction anisotrope.

Prenons comme exemple le spectre du trou piégé par un ion Se^{2-} proche voisin d'une lacune de cation isolée dans $^{77}\text{ZnSe}$ (§ II.2.4). L'interaction hyperfine du trou avec l'isotope ^{77}Se de spin $I = 1/2$ est de symétrie cylindrique autour de l'axe Se - lacune, avec les valeurs principales

$$A_{\parallel} / h = 804 \text{ MHz} \qquad A_{\perp} / h = -150 \text{ MHz.}$$

La constante a d'interaction isotrope est calculée à partir de la trace du tenseur A

$$a = \frac{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}{3} \qquad \text{soit } a/h = 168 \text{ MHz,}$$

et la constante d'interaction anisotrope b est :

$$b = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{3} \qquad \text{soit } b/h = 318 \text{ MHz.}$$

Les valeurs a_0 et b_0 correspondantes pour les électrons de valence 4s et 4p du sélénium évaluées (24) à partir de tables de fonctions atomiques (23) sont :

$$a_0 = 20.120 \text{ MHz} \qquad b_0 = 492 \text{ MHz}$$

La partie de fonction d'onde de l'électron paramagnétique centrée sur l'atome de sélénium est :

$$(\text{Se}) = c_s 4s(\text{Se}) + c_p 4p(\text{Se})$$

$$\text{On déduit : } c_s^2 = a/a_0 < 0,01 \quad \text{et} \quad c_p^2 = b/b_0 = 0,65$$

Ces chiffres montrent que l'électron paramagnétique passe 2/3 de son temps dans l'orbitale p d'un des atomes de Se entourant la lacune, le reste de la fonction d'onde étant répartie sur les atomes voisins. Ils confirment le modèle général

du défaut obtenu à partir de l'analyse de tenseur \tilde{g} , mais montrent que l'image purement ionique du centre utilisée à cette occasion ne peut constituer qu'une première approximation.

Le même type d'analyse, faite sur le centre V_k dans KCl (spectre présenté paragraphe II.3.3) après étude de la variation angulaire de l'interaction hyperfine, montre que la contribution des orbitales 3s est très faible et que la fonction d'onde est essentiellement constituée à partir des deux orbitales 3p appartenant aux deux sites chlore et pointant le long de l'axe de la molécule Cl_2 .

II.3.8. Interactions hyperfines et covalence

Dans le cas d'impuretés de métaux de transition dilués dans un cristal diamagnétique, l'étude des interactions hyperfines avec l'ion central et superhyperfines avec les anions premiers voisins ou les cations seconds voisins permet de mesurer le degré de covalence des liaisons (26,28).

Sur la figure (37) extraite de la référence ⁵⁵ 27, la constante d'interaction hyperfine A avec le noyau ⁵⁵ Mn pour l'ion Mn^{++} en substitution dans de nombreux composés chimiques différents (fluorures - oxydes - chalcogénures...) a été portée en fonction du paramètre de covalence c divisé par le nombre n de ligands.

$$c \text{ est déterminé par la relation } c = 1 - 0,16 (x - x_B) - 0,035 (x - x_B)^2$$

où $x - x_B$ est la différence d'électronégativité entre le manganèse substitutionnel et le ligand B du cluster (MnB_n).

On constate que A ne dépend pratiquement pas de la nature du cation dans le cristal hôte. C'est vrai pour les séries SrF_2 - CaF_2 , CaO - MgO jusqu'à la série $ZnTe$ - $MgTe$. Ceci veut dire que la liaison avec les premiers voisins est le facteur prédominant et que l'on peut négliger l'influence des cations du cristal qui n'agissent sur A que par modification de la distance $Mn - B$. Le fait que la constante hyperfine A (Mn) soit essentiellement déterminée par la nature et le nombre des anions premiers voisins peut être utilisé pour déterminer le site occupé par Mn dans des composés où il existe plusieurs sites possibles de substitution, avec des nombres de coordination différents. Par exemple dans $ZnAl_2O_4$, on peut conclure de la valeur de la constante A ($75 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) que le Mn^{++} occupe le site zinc de coordination tétraédrique, et non le site Aluminium de coordination octaédrique. Dans $SrTiO_3$, la valeur de A est de $82 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, compatible seulement avec l'hypothèse que Mn^{++} se substitue à Ti^{4+} au centre d'un octaèdre d'oxygènes.

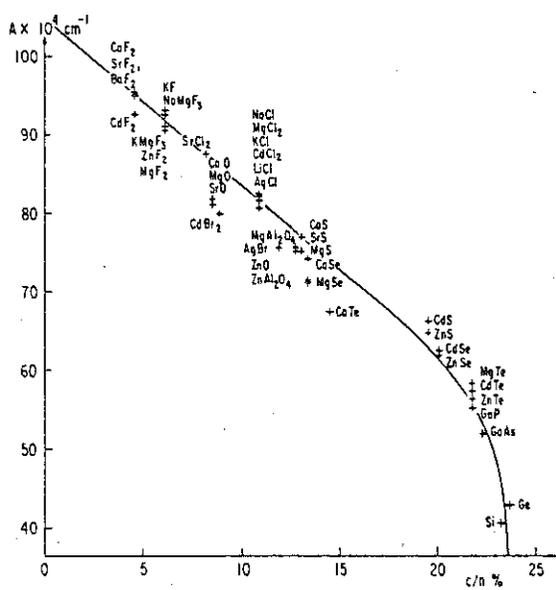


Fig. 37. Variation de la constante d'interaction hyperfine A du Mn^{2+} en fonction du paramètre de covalence c divisé par le nombre de ligands (d'après réf. 26).

Enfin, dans CaF_2 , on a observé deux spectres de symétrie cubique appartenant à Mn^{++} . L'un, correspondant à $A = 94.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ a été attribué normalement à Mn^{++} en substitution du calcium au centre d'un cube de 8 F^- . L'autre ($A \sim 75.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) a été attribué à un Mn^{++} au centre d'un tétraèdre régulier d'ions O^{2-} , remplaçant le cube de huit fluors. Cette attribution est confirmée par l'absence sur le spectre de structure superhyperfine attribuable à des proches voisins de fluor (29).

La covalence peut être aussi évaluée à partir de la connaissance du degré de délocalisation des électrons paramagnétiques à partir de l'ion central vers les anions proches voisins. Ce problème a été étudié plus particulièrement dans le cas des fluorures où ^{19}F (de spin 1/2) donne lieu à des structures superhyperfines (ou "transférées") relativement simples et bien résolues. Dans le cas des oxydes, ces études sont malheureusement plus rares, car elles nécessitent l'enrichissement (coûteux) du cristal en ^{17}O (30). Dans CaF_2 , l'étude des interactions transférées avec ^{19}F dans le cas des ions $3d^5$ (Mn^{++}) et des terres rares $4f^7$ (Eu^{2+} , Gd^{3+}) a montré que le degré de covalence est beaucoup plus important pour les ions $3d$ que pour les terres rares. Pour ces dernières, l'interaction superhyperfine ne donne pas lieu à une structure résolue, elle est "contenue" dans la largeur de raie et a dû être mesurée par ENDOR (31), alors que pour Mn^{++} on observe une structure bien résolue avec un couplage important (de 10 à 15 Gauss) et une largeur de raie attribuée aux deuxièmes voisins de Fluor (29).

Dans les oxydes de structure rutile (SnO_2 , GeO_2), on a montré que dans le cas des ions nd^1 (Ti^{3+} , Nb^{4+} , Mo^{5+} , W^{5+}), la délocalisation du spin sur les cations seconds voisins pouvait aller de 20 à 50 % environ suivant l'ion considéré (32,33).

Signalons d'autre part que la connaissance des coefficients de transferts de spin d'ion magnétique vers ses voisins diamagnétiques sert à l'évaluation des intégrales entre deux ions magnétiques voisins et aide par là-même à la compréhension des propriétés des sels magnétiques concentrés (lire à ce sujet l'article de revue par J. OWEN, réf. 34).

En résumé, les informations extraites d'une analyse détaillée des structures hyperfine et superhyperfine d'un centre paramagnétique sont relativement faciles à interpréter et fournissent des renseignements très précis sur l'identité et la structure électronique du centre, sur la nature de son environnement, sur sa liaison chimique avec ses voisins.

II.4. Structure fine

II.4.1. Changements qualitatifs dans le spectre

Jusque là nous n'avons considéré que les termes linéaires dans le spin électronique. Cela suffit quand le magnétisme provient d'un seul électron non apparié avec $S = 1/2$. De nombreux problèmes liés aux défauts du réseau entrent dans cette catégorie. Cependant, quand un centre a plusieurs électrons paramagnétiques couplés ensemble pour donner un spin résultant $S > 1/2$ (cas fréquent des ions de transitions nd et des ions terres rares, cas de certains défauts ou associations de défauts), il est nécessaire d'introduire dans l'hamiltonien de spin des termes additionnels d'ordre plus élevé appelés termes de structure fine.

Ces termes additionnels sont, comme le facteur g , dus aux modifications de trajectoire (en termes classiques) des électrons quand ils sont dans le solide. Ces modifications sont "ressenties" par les spins électroniques par l'intermédiaire du couplage spin-orbite et des couplages dipolaires magnétiques entre spins.

Même en l'absence de champ magnétique appliqué, il peut y avoir levée de dégénérescence partielle ou complète des $2S+1$ niveaux de spins et séparation en énergie de certains niveaux en champ nul ("zero field splitting"). Ceci a les conséquences suivantes :

- 1) On peut en principe observer des transitions de spin à fréquence fixée non nulle en l'absence de champ magnétique (expérience de résonance magnétique en champ nul).
- 2) En présence d'un champ magnétique appliqué, le spectre de résonance est considérablement modifié par rapport au spectre de l'ion libre. Le spectre pour un spin S ne se compose plus d'une raie unique, mais de $2S$ transitions apparaissant à des champs différents. Cette structure à $2S$ raies est appelée structure fine du spectre. Son existence dépend à la fois de la valeur S du spin et de la symétrie locale autour de l'espèce paramagnétique.

Avant d'examiner la situation plus en détail, énonçons un théorème très important dû à Kramers :

Pour un système contenant un nombre impair d'électrons et possédant donc un spin demi-entier ("ion de Kramers"), la levée de dégénérescence par le champ cristallin électrique ne peut être complète. Tout niveau d'énergie conserve une dégénérescence au moins d'ordre deux (exceptionnellement quatre pour certains niveaux en symétrie cubique). Pour un spin demi-entier, il

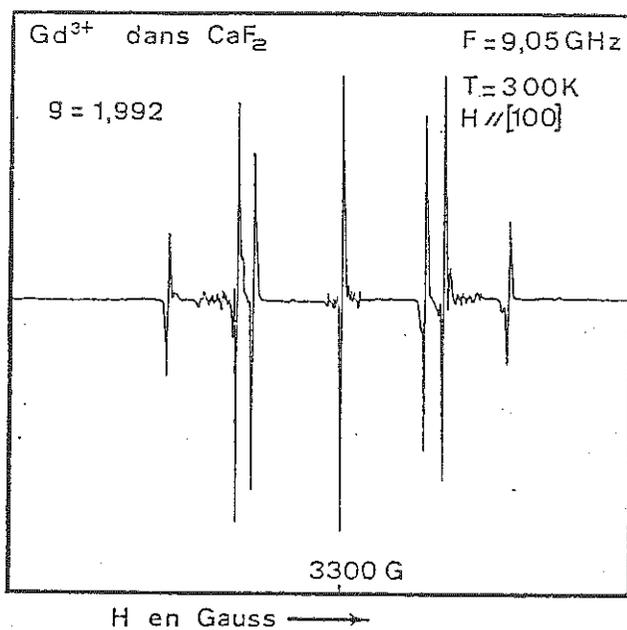
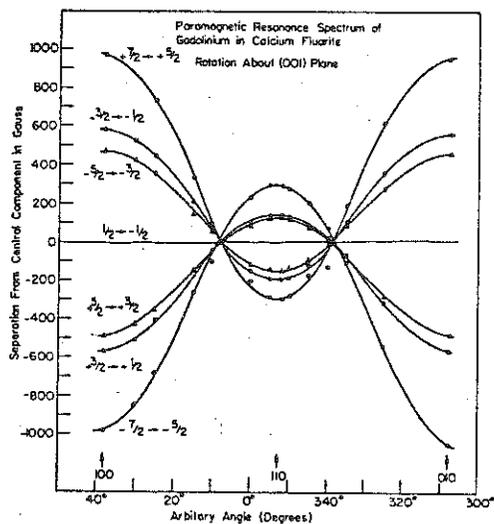


Fig. 38a. Spectre R.P.E. de l'ion Gd^{3+} en site cubique dans CaF_2 à 300 K, pour H parallèle à (100) .

Fig. 38b. Variation angulaire des raies de structure fine du Gd^{3+} quand H varie dans le plan (100) . La raie centrale reste fixe.



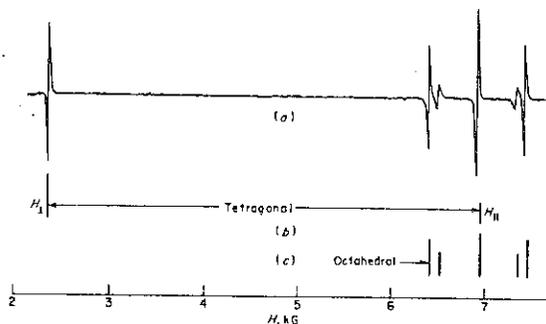


Fig. 39. Spectre R.P.E. de Fe^{3+} en sites de symétrie tétragonale et octaédrique dans SrTiO_3 pour H parallèle à (001). La raie marquée H_1 en bas champ correspond aux centres tétragonaux dont l'axe est perpendiculaire au champ magnétique ($g_1 = 6$).

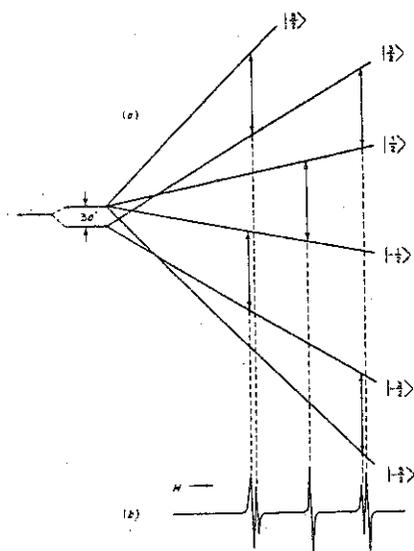


Fig. 40a. Diagramme de niveaux d'énergie et de transitions permises pour un spin $S=5/2$ dans un champ octaédrique (H parallèle à (100)).

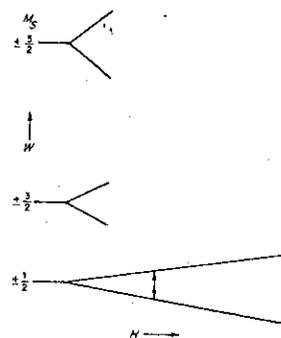


Fig. 40b. Niveaux d'énergie pour un spin $5/2$ dans un champ tétragonale fort. On observe seulement la transition $+1/2 \leftrightarrow -1/2$.

apparaît donc, dès que la symétrie devient inférieure à cubique, $(2S+1)/2$ doublets, dits "doublets de Kramers", d'énergies différentes. La dégénérescence résiduelle d'ordre 2 de chacun de ces niveaux ne peut être levée que par un champ magnétique.

Ce théorème a une grande importance pratique en Résonance Magnétique. Il assure que pour un ion de Kramers, l'état fondamental sera toujours au moins un doublet, et il sera donc possible, en principe du moins, d'observer une transition de résonance entre les deux sous-niveaux séparés par l'action d'un champ magnétique.

Par contre, dans le cas d'un ion "non de Kramers", possédant un nombre pair d'électrons et un spin résultant S entier, l'état fondamental peut être un singulet non magnétique. Si la séparation avec les états excités les plus proches excède l'énergie des photons envoyés par la source hyperfréquence, on ne peut exciter de transition vers ces états et on n'observe pas de résonance.

Pour rendre compte de la structure fine du spectre et de son comportement en fonction de l'orientation, il faut introduire des termes supplémentaires dans l'hamiltonien de spin.

II.4.2. Structure fine en champ cubique

La dégénérescence la plus élevée dans un champ cristallin de symétrie cubique est d'ordre 4, correspondant à un spin $S = 3/2$. Il en résulte que pour les ions de $S \geq 2$, il y a levée de dégénérescence partielle des niveaux en champ nul. Le terme de degré le plus bas introduisant une séparation des niveaux est de 4^e ordre en S et, dans le système d'axes cubiques du cristal, il s'exprime sous la forme habituelle :

$$V_c = 1/6 a (S_x^4 + S_y^4 + S_z^4)$$

Les ions les plus fréquemment rencontrés de spin ≥ 2 sont les ions à couches complètes $3d^5$ (Fe^{3+} , Mn^{2+}) et $4f^7$ (Eu^{2+} , Gd^{3+}). L'ion libre est dans un état orbital S , le facteur g est isotrope et très voisin de 2 et la séparation des niveaux introduites par le champ cristallin cubique sont faibles.

Le spectre de Gd^{3+} ($S=7/2$) sur site calcium dans la fluorine est montré figure (38), ainsi que sa variation angulaire reflétant la symétrie cubique du site.

Le spectre du Fe^{3+} , au centre d'un octaèdre régulier d'ions oxygène dans $SrTiO_3$ est montré figure (39). Le schéma des niveaux

en fonction du champ magnétique ainsi que les transitions permises sont montrés figure (40).

II.4.3. Symétrie inférieure à cubique. Termes quadratiques de structure fine

Quand la symétrie est inférieure à cubique, il apparaît d'autres termes. Le plus important est le terme quadratique $S D S$, où D est un tenseur à trace nulle. Dans le système d'axes principaux du tenseur fin, l'hamiltonien s'écrit :

$$H = \beta \vec{h} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} \quad 35$$

en symétrie trigonale ou tétragonale.

En symétrie orthorhombique ou inférieure, il faut ajouter à l'expression (35) le terme $E(S_x^2 - S_y^2)$.

Les termes, D et E , peuvent varier dans de grandes proportions, suivant l'écart à la symétrie cubique, amenant des changements qualitatifs et quantitatifs importants dans le spectre.

- Cas où $g\beta H \gg D, E$ (écart faible à la symétrie cubique).

Dans ce cas, les niveaux d'énergie de l'hamiltonien (35) sont :

$$E(M) = g H M + D' \left(M^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right)$$

ce qui donne pour les transitions de résonance électronique :

$$h\nu (M \rightarrow M-1) = g\beta H + D' \left(M - \frac{1}{2} \right)$$

Dans cette approximation, où on néglige les termes en D^2/h , le spectre est constitué de $2S$ raies équidistantes, situées de part et d'autre de la position correspondant à $D=0$, et d'intervalle D' entre deux raies consécutives. Les figures (41) et (42) représentent les niveaux d'énergie et les transitions de résonance pour $S=1$ et $S=3/2$ respectivement.

D' est égal à $D(3 \cos^2 \theta - 1)$, où θ mesure l'angle que fait le champ magnétique avec l'axe du tenseur D . L'écart est fortement anisotrope, il atteint ses valeurs limites $2D$ et $-D$ quand H est respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe du tenseur, il est nul pour $\theta = 55$ environ, point de croisement des $2S$ raies de structures fine (voir variations angulaires, fig. 43).

Remarque :

Il existe peu de risque de confusion entre un spectre de structure fine et un spectre de structure hyperfine. En effet, les raies de structure hyperfine ne peuvent se croiser. D'autre part, pour $S > 1$, les probabilités de transition sont différentes suivant la transition examinée. Elles sont proportionnelles à $S(S+1) - M(M-1)$ pour la transition $M \rightarrow M-1$, ce qui donne la séquence 5-8-9-8-5 pour les intensités des cinq raies ($+5/2 \leftrightarrow +3/2$), ($+3/2 \leftrightarrow +1/2$) ($-3/2 \leftrightarrow -5/2$) dans le cas de $S=5/2$. Ceci est illustré sur le spectre du ^{55}Mn ($S=5/2$, $I=5/2$, en symétrie axiale (fig. 44)).

 $D > g \beta H$, $E = 0$ (Champ cristallin axial fort)

Les niveaux d'énergie d'un spin $5/2$ en champ tétragonal fort (Fe^{3+} associé à une lacune d'oxygène dans SrTiO_3) sont représentés fig. (45). Les trois doublets de Kramers ($\pm 5/2$) ($+3/2$) et ($+1/2$) étant très éloignés les uns des autres, on ne peut exciter que la transition ($+1/2 \leftrightarrow -1/2$). Les transitions à l'intérieur des deux autres doublets sont rigoureusement interdites.

On peut alors se limiter à la description des seuls niveaux $+1/2$ et $-1/2$ grâce à l'introduction d'un spin effectif $S'=1/2$. L'hamiltonien effectif décrivant ces niveaux d'énergie est :

$$H' = \beta \vec{H} \vec{g}' \vec{S}'$$

avec $g'_1 = g_1 \approx 2$

$$g'_2 = 3g_1 \approx 6$$

$$\text{et } g'^2(\theta) = g_1^2 \cos^2 \theta + g_2^2 \sin^2 \theta$$

Contrairement à ce qui se passait dans le cas de $D < g \beta H$, la transition ($+1/2 \leftrightarrow -1/2$) est fortement anisotrope (bien que le moment orbital soit négligeable et le vrai facteur g pratiquement égal à 2), du fait que l'axe de quantification du spin est déterminé par le champ cristallin et non par le champ magnétique.

Dans le cas général d'un ion de Kramers de spin S , la seule transition permise ($+1/2 \leftrightarrow -1/2$) correspond à un facteur g effectif anisotrope avec :

$$g'_1 = g_1 \quad \text{et } g'_2 \approx (S+1/2)g_1$$

Dans la spinelle MgAl_2O_4 , le Cr^{3+} ($S=3/2$) se substitue à Al^{3+} au centre d'un octaèdre distordu le long d'une grande diagonale 111. On mesure :

$$g' = 1,986 = g_{\text{eff}}$$

$$g'_2 = 3,924 \approx 2g_1$$

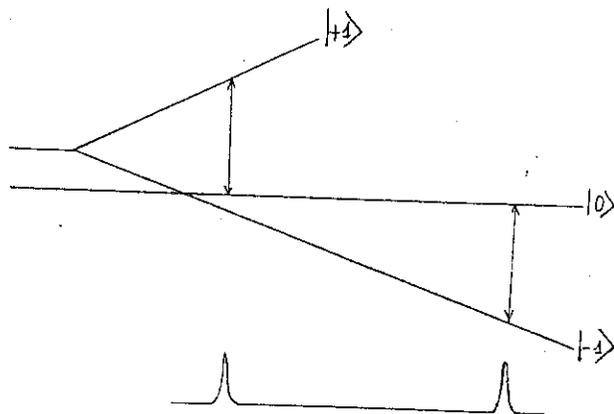


Fig. 41. Niveaux d'énergie et spectre de R.P.E. pour un spin 1 en symétrie axiale .

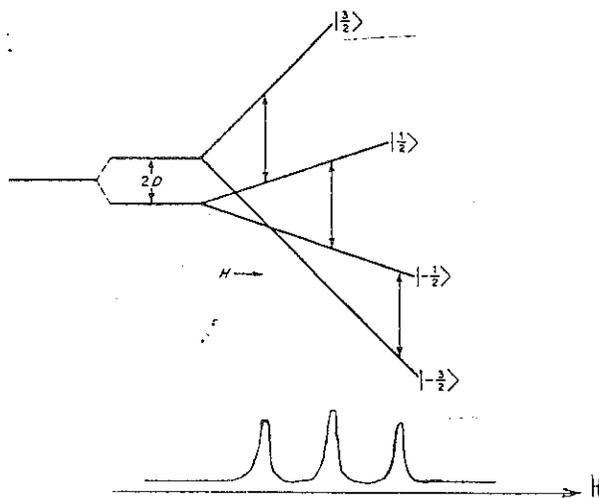


Fig. 42. Niveaux d'énergie pour un spin 3/2 en symétrie axiale. La séparation en champ nul donne 2 doublets de Kramers. Il y a 3 transitions possibles si $2D$ n'est pas grand devant $h\nu$.

Pour $\text{Co}^{2+} (3d^7, L=0, S=3/2)$ se substituant à un ion Zn^{++} au centre d'un tétraèdre d'oxygènes dans ZnO , on observe :

$$\begin{aligned} g'_{\parallel} &= 2.24 = g_{\parallel} \\ g'_{\perp} &= 4.55 \approx 2g_{\perp} \end{aligned}$$

Pour un ion non de Kramers (dont les plus courants correspondent à $S=1$ et $S=2$) en symétrie axiale, il n'y a aucune transition observable, les énergies des transitions permises ($\Delta M=+1$) étant supérieures à celle des photons hyperfréquence.

Symétrie orthorhombique : $D, E \gg g\beta H$

Du fait de la présence du terme $E(S_x^2 - S_y^2)$, les doublets de Kramers ne sont plus décrits par des états purs ($\pm S_z$), mais par des mélanges de ces états. Il en résulte qu'on peut observer des transitions à l'intérieur de chacun des doublets, avec des facteurs g' généralement très anisotropes.

Quand la symétrie est "complètement" orthorhombique ($D=0, E \gg g\beta H$), on observe, dans le cas d'un spin $5/2$, un facteur g' isotrope égal à $30/7 \approx 4,3$ pour le doublet de Kramers central. Ce résultat insolite, où une forte anisotropie du champ cristallin conduit à l'apparition d'un spectre isotrope a été analysé par T. CASTNER et al 34 et discuté en termes de théorie des groupes par J. GRIFFITH 35. Ces auteurs ont proposé différents modèles d'environnement locaux conduisant à cette symétrie particulière du spectre pour Fe^{3+} .

Dans les cristaux mixtes ZnS.ZnSe contenant 8 %Se, SCHNEIDER et al 36 ont observé une raie presque isotrope autour de $g=4,3$, qu'ils ont attribuée à un ion Fe^{3+} au centre d'un tétraèdre constitué de deux ions S^{2-} et de deux ions Se^{2-} . Mais les observations les plus fréquentes d'une raie isotrope à $g=4,3$ attribuée à du Fe^{3+} ont été effectuées dans des verres, ce qui indique qu'il existe de fortes distorsions de l'environnement (tétraédrique ou octaédrique) vu par cet ion dans ces matériaux.

Dans le cas d'un ion non de Kramers, la dégénérescence des états est complètement levée en symétrie orthorhombique. Cependant, si la séparation en champ nul à l'intérieur d'un doublet non de Kramers reste inférieure à l'énergie de photons hyperfréquences, il est possible d'observer des transitions "interdites" $\Delta M=2$ (entre les états $+1$ et -1) ou $\Delta M=4$ (entre les états $+2$ et -2) par exemple. La transition $\Delta M=4$ est la seule qui ait été observée pour le Fe^{4+} ($S=2$) dans le quartz améthyste (voir partie III).

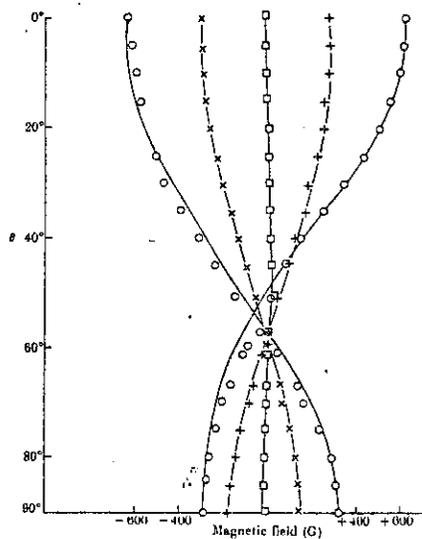


Fig. 43. Variation angulaire de la structure fine dans le cas d'une symétrie axiale pour un spin $5/2$ (Mn^{2+} dans un fluosilicate, Abragam et Bleaney p.158). Le paramètre D n'étant pas négligeable devant $g\beta H$, les raies ne se croisent pas exactement pour $\theta = 54^\circ$ et la raie centrale n'est pas rigoureusement isotrope.

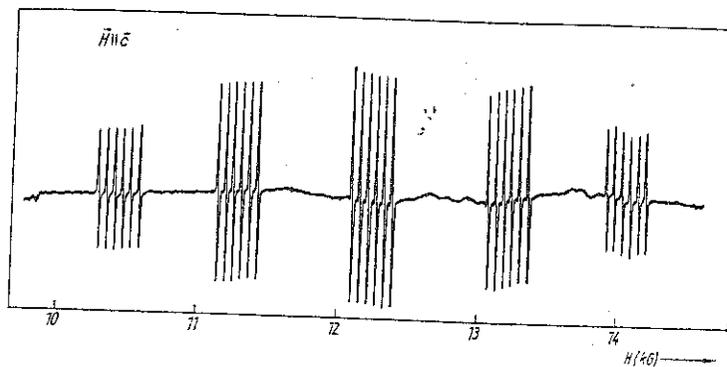


Fig. 44. Spectre de structure fine à 35 GHz de Mn^{2+} en substitution dans la chalcopyrite $ZnSiAs_2$ (Kaufmann et al Phys. Stat. Solidi 74, 169 (1976)). Chaque des 5 composantes de structure fine est subdivisée en 6 par l'interaction hyperfine avec le noyau ^{55}Mn de spin $5/2$, abondance 100 %.

II.4.4. La structure fine : une observable très sensible à l'environnement local

La structure fine est très sensible à l'environnement local de l'ion et fournit donc des informations très utiles sur la nature et les distorsions de cet environnement.

Dans un cristal cubique, un abaissement de symétrie peut résulter de la présence à proximité de l'ion paramagnétique d'une impureté ou d'un défaut de réseau, agissant comme compensateur de charge. Dans le cas de Gd^{3+} en substitution dans la fluorine CaF_2 , le spectre de structure fine dépend fortement de la nature et de la position de l'impureté compensatrice. Quand la compensation se fait à distance (compensation non locale), on observe le spectre de symétrie cubique, non perturbé, du Gd^{3+} .

Dans le cas d'une compensation proche, il est possible de distinguer :

- des centres Gd^{3+} de symétrie trigonale, consistant en une association $Gd^{3+}-O^{2-}$, l'ion O^{2-} ayant remplacé un ion F^- à un sommet du cube de ligands entourant Gd^{3+} .
- des centres Gd^{3+} de symétrie tétragonale, associés à un ion H^- ou F^- dans un site interstitiel vide, voisin le long d'un axe 100 du cristal.
- des centres de symétrie orthorhombique où un ion alcalin se met en substitution sur un site Ca^{2+} voisin (37,38).

Dans ce dernier cas, on distingue très facilement la variation des paramètres de structure fine en fonction de la nature de l'ion alcalin (Li^+ , K^+ , Na^+ , Cs^+ , Rb^+), l'accroissement de l'écart maximum pour la transition $-5/2 \rightarrow -7/2$ passant de 280 G pour le Li^+ à 4000 G pour le Cs^+ (39).

Quand il existe dans un cristal plusieurs sites cristallographiquement inéquivalents susceptibles d'accueillir une impureté, il est en général possible de distinguer et d'identifier le ou les sites occupés.

Par exemple, dans la spinelle $ZnAl_2O_4$, le spectre de Fe^{3+} de symétrie trigonale indique clairement que cette impureté se substitue à l'aluminium au centre d'un octaèdre distordu de ligands oxygènes. Par contre, le spectre de symétrie cubique de Mn^{2+} ne s'explique que si cet ion se substitue au Zn^{2+} au centre d'un tétraèdre régulier d'oxygènes.

Fe^{3+} et Gd^{3+} , dont le spectre peut être observé sur une grande gamme de température, ont été largement utilisés comme sondes de l'ordre local pour étudier les transitions de phase dans les perovskites 40,41.

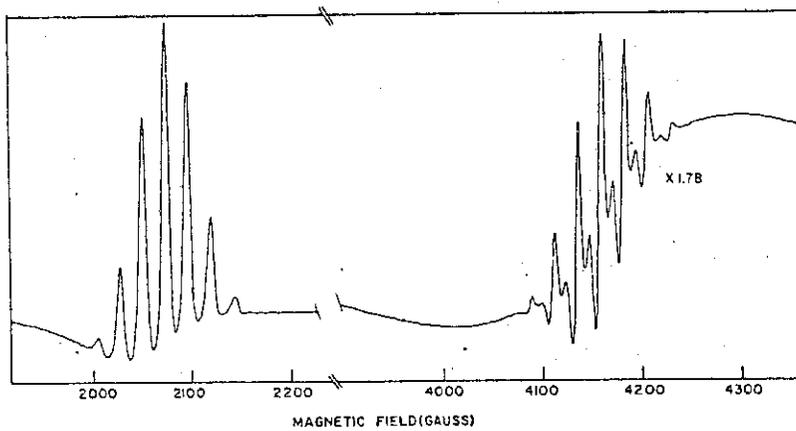


Fig. 45. Elargissement de la raie de Fe^{2+} en site cubique dans KMgF_3 par des contraintes aléatoires.

II.4. 5. Élargissement des raies de structure fine par les imperfections cristallines

Il faut distinguer deux sources d'élargissement :

(a) le cristal n'est jamais complètement parfait, mais est constitué d'une multitude de cristallites avec des orientations légèrement différentes (structure mosaïque). Les paramètres de l'hamiltonien de spin sont les mêmes dans chaque cristallite, mais les raies sont élargies en présence d'un champ magnétique, parce que leur position dépend de l'angle que fait le champ magnétique avec les axes des cristallites et que cet angle varie d'un cristallite à l'autre.

L'élargissement résultant est minimum près des axes principaux, où la variation en fonction de l'angle est très faible.

(b) les impuretés ou dislocations induisent des contraintes dans le cristal, qui peuvent modifier la symétrie locale à l'emplacement de l'ion ou modifier la valeur des paramètres du champ cristallin en préservant la symétrie locale.

Ces modifications légères de paramètres ne sont pas les mêmes d'un site à l'autre, et il en résulte une distribution de la valeur des paramètres de l'hamiltonien de spin.

Toutes les transitions, autres que la transition $(+1/2 -1/2)$, sont très sensibles aux variations de l'environnement. Il en résulte que les ions non de Kramers sont difficiles à détecter quand le désordre local est important.

La figure (45) montre le spectre élargi par des contraintes aléatoires de l'ion non de Kramers Fe^{2+} (configuration $3d^6$, spin effectif $S=1$) en environnement cubique dans KMgF_3 .

II.5. Systèmes avec un moment orbital non nul

Dans certains cas, la symétrie du champ cristallin est telle que normalement la dégénérescence orbitale n'est pas totalement levée et on s'attend à trouver une contribution orbitale non nulle. Par exemple, un champ cristallin de symétrie cubique ne lève pas la dégénérescence pour un état p. Souvent cependant, il se trouve que le moment orbital se trouve, malgré tout, bloqué, en raison de l'effet Jahn-Teller. Dans l'effet Jahn-Teller, une distorsion spontanée locale se produit autour du centre, baissant la symétrie locale de façon à créer un état fondamental non dégénéré. En fait, nous avons déjà rencontré cette situation en étudiant l'ion O^- dans les halogénures alcalins.

Cependant, il existe des cas où l'effet Jahn-Teller ne se produit pas (cas de Co^{2+} dans un environnement octaédrique, par ex. L'état fondamental orbital est de dégénérescence triple).

Enfin, dans les terres rares, les couches magnétiques internes sont bien protégées de l'influence des charges extérieures et le moment orbital J de l'ion libre est conservé dans le solide.

III. APPLICATIONS DE LA R.P.E. A L'ETUDE DES MINERAUX

Il s'agit simplement ici de donner quelques exemples choisis pour illustrer l'intérêt spécifique de la méthode. Un bilan (jusqu'en 1976) des centres paramagnétiques observés dans les différents types de minéraux ainsi qu'un classement de ces autres familles est donné dans l'ouvrage (déjà cité) très documenté de A.S. MARFUNIN 4 . En ce qui concerne la fluorine et les minéraux de structure similaire, l'ouvrage de Hayes (1974), déjà cité, a été complété plus récemment par un article de Bill et Calas (1978) sur les centres colorés et par l'article de revue de GEHLHOFF et ULRICI 28 sur la résonance des ions de transition nd. Les centres paramagnétiques dans le quartz ont été revus récemment par WEIL 43 . Enfin, citons l'article de revue de GRISCOM 44 , sur la résonance dans les verres.

Essentiellement, la Résonance Paramagnétique Electronique concerne les électrons de "valence" non appairés dans les solides. Ces électrons externes, localisés sur des impuretés ou des défauts, déterminent en grande partie les propriétés optiques, magnétiques et électriques des isolants et des semi-conducteurs. La R.P.E. permet donc de comprendre les propriétés électroniques des solides, à partir d'une caractérisation très fine, à l'échelle atomique, de ces solides.

D'autre part, la présence de telle ou telle impureté dans le solide, la nature de son site d'accueil, son état de valence, son mode de compensation, dépendent de façon très étroite de l'origine du cristal (composition de la solution d'origine - conditions de température et pression au moment de la croissance - existence d'un milieu fermé ou non - cinétique de croissance). Les informations glanées sur les impuretés en traces dans le cristal sont donc utiles pour reconstituer la genèse de celui-ci.

Sur un plan plus structural, les ions paramagnétiques constituent des sondes permettant de tester l'environnement immédiat de l'ion. Ils permettent d'accéder au désordre à l'échelle atomique, d'estimer les distorsions de l'environnement. Ces renseignements sont particulièrement utiles dans les milieux

mal cristallisés et dans les verres, où tout type d'informations est le bienvenu.

Par exemple, en calculant au moyen du modèle de superposition de Newman la séparation sous l'effet du champ cristallin du niveau fondamental 6S pour les ions Mn^{2+} et Fe^{3+}

en coordination tétraédrique et en coordination octaédrique, Brodbeck et Bukrey (45) ont pu obtenir des expressions décrivant la variation des paramètres D et E en fonction des distorsions de la "cage" d'anions oxygènes entourant l'ion de transition dans une matrice vitreuse. Ils ont pu estimer quantitativement la valeur des distorsions radiales ou (et) angulaires nécessaires pour l'apparition du signal isotope à $g = 4,3$ fréquemment observé dans les verres à 9,5 GHz. Les valeurs minimales calculées se révèlent beaucoup plus importantes pour Mn^{2+} que pour Fe^{3+} , expliquant qu'on observe expérimentalement que, pour un même type de verre, l'intensité relative de la raie à $g = 4,3$ par rapport à la raie à $g = 2$ est plus grande pour Fe^{3+} que pour Mn^{2+} . Un autre résultat du calcul est de montrer qu'à la fréquence de 35 GHz, les paramètres de structure fine sont très inférieurs à $h\nu$, expliquant que la résonance à $g = 4,3$ disparaît quand on augmente la fréquence microonde de 9 à 35 GHz.

Pour terminer, nous développons trois autres exemples, empruntés à des domaines différents. Le premier concerne la répartition du manganèse sur les sites calcium et magnésium dans la dolomie et sa relation avec l'origine de ce minéral, le deuxième concerne l'établissement d'une corrélation entre l'anomalie Europium dans le spectre normalisé des terres rares dans la fluorine et les conditions d'oxyde-réduction au cours de la genèse du minéral. Le troisième exemple concerne l'identification, par des expériences corrélées de R.P.E. et d'absorption optique, du centre responsable de la coloration pourpre de l'améthyste.

Répartition du manganèse entre les sites calcium et les sites magnésium dans la dolomie. Relation avec l'origine de la dolomie

La dolomie, carbonate de composition stoechiométrique $CaMg(CO_3)_2$, est un matériau polygénétique, dont l'origine fait l'objet de débats importants. La structure cristalline de la dolomie peut être représentée comme un sandwich dans lequel les couches successives se disposent suivant une séquence alternée $CO_3Mg-CO_3Ca - CO_3Mg...$, perpendiculairement à l'axe. Le cation Mn^{2+} s'introduit à l'état de traces en se substituant soit au Ca, soit au Mg, le rapport $(Mn \text{ sur site Mg}) / (Mn \text{ sur site Ca})$ pouvant varier dans de larges limites.

Une question importante est de savoir si la répartition du Mn^{2+} entre sites Ca^{++} et Mg^{++} est liée à l'origine du minéral et

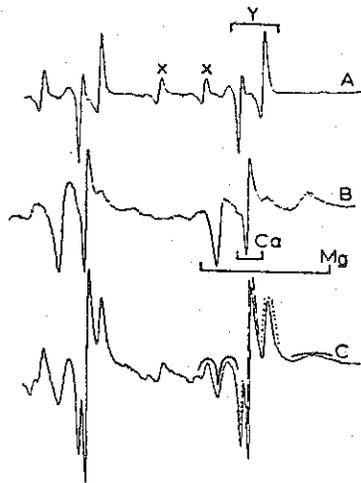


Fig. 46. Spectre de poudre de Mn^{2+} dans la calcite et la dolomie. Spectre A : calcite - la raie haut champ Y est divisée en deux lobes dû à l'existence d'un terme D non-nul. Spectre B : dolomie - on distingue nettement le site Mg du site Ca où la symétrie est quasi-cubique. Spectre C : mélange de calcite et de dolomie .

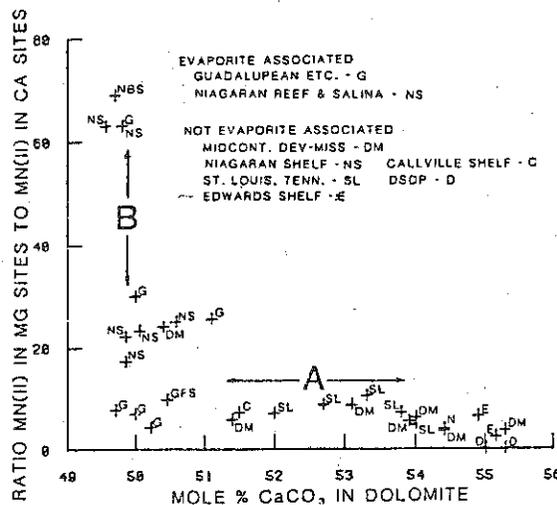


Fig. 47. Rapport de Mn^{2+} sur site Mg à Mn^{2+} sur site Ca (déterminé par R.P.E.) en fonction du pourcentage de $CaCO_3$ dans la dolomie (déterminé par rayons X).

peut fournir des informations sur cette origine. LUMSDEN et LLOYD 46 ont étudié une trentaine d'échantillons, représentant une vaste gamme de dolomies sédimentaires. La méthode analytique employée est la R.P.E. qui permet de distinguer facilement les deux sites. Les spectres de Mn^{++} en site calcium et en site magnésium sont différenciés par la valeur de la constante de structure fine D, qui est essentiellement zéro sur le site calcium et de l'ordre de 100 Gauss sur le site Mg. Il en résulte en particulier que dans un spectre de poudre la raie à haut champ correspondant au site Mg est séparée en deux lobes distincts situés de part et d'autre de la raie du site Ca beaucoup plus fine (fig. 46). Du fait de la bonne résolution des raies, il est possible de mesurer le nombre de spins sur chaque site, en calculant l'aire du signal d'absorption correspondante.

La figure (47) montre le diagramme de répartition obtenu porté en fonction de la proportion de calcium dans l'échantillon. Les échantillons se classent en deux groupes A et B.

Le groupe A est constitué par les dolomies non stoechiométriques montrant de grandes fluctuations dans la proportion de calcium (de 51 à 56 %), mais une distribution du rapport $\frac{Mn \text{ sur site Mg}}{Mn \text{ sur site Ca}}$ assez uniforme et voisine de 5.

Le groupe B, constitué de dolomies quasi-stoechiométriques montre une grande dispersion dans la répartition de l'élément Mn^{++} .

Dans les dolomies du groupe A, la répartition du Mn^{++} semble avoir été réalisée dans des conditions voisines de l'équilibre thermodynamique, ce qui suggère qu'elles ne se sont pas formées en association avec des évaporites. Au contraire, le groupe B correspond à des dolomies qui se sont formées rapidement, dans des conditions de non-équilibre caractéristique de la formation d'évaporites. Les résultats semblent donc indiquer qu'il existe deux groupes dans les dolomites sédimentaires.

Interprétation de l'anomalie en europium des fluorines hydrothermales

Dans le but de préciser les conditions de formation de gisements de fluorine, MEARY et al 47,48 ont procédé à l'analyse des lanthanides dans des échantillons prélevés dans des coupes transversales de filons hydrothermaux (Gîte de Montroc, Tarn, France). Deux techniques complémentaires ont été utilisées : l'analyse par activation neutronique et la R.P.E. L'avantage que procure l'emploi simultané de ces deux techniques d'analyse est qu'il devient possible, par comparaison des mesures de concentration obtenues, d'évaluer pour certaines terres rares

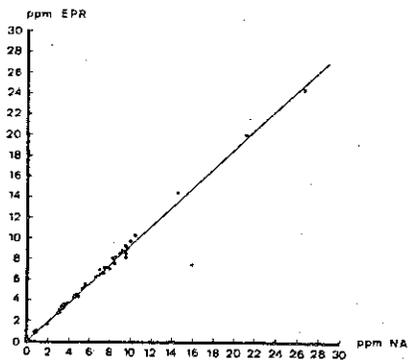


Fig. 48. Concentration de Gd^{3+} mesurée par R.P.E. en fonction de la concentration totale en Gd (mesurée par activation neutronique).

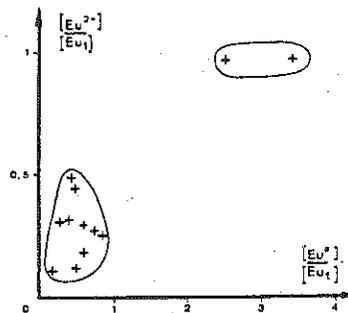


Fig. 49. Rapport de $[Eu^{2+}]$ à (Eu total) en fonction du rapport de $[Eu]$ à (Eu total). $[Eu]$ est la concentration fictive représentant l'absence d'anomalie.

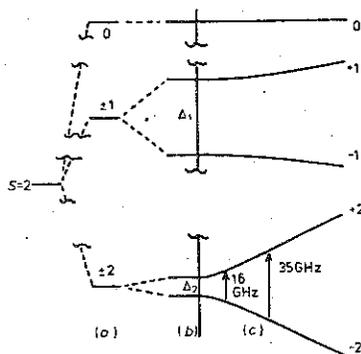


Fig. 50. Séparation des niveaux d'énergie d'un ion non-Kramers (Fe^{2+} , de spin 2, dans l'améthyste): a) Champ cristallin axial fort ($D > 80$ GHz), b) effet des composantes rhombique et cubique c) effet d'un champ H appliqué le long de l'axe z. Seule la transition "interdite" $\Delta M = 4$ est observée, à condition de travailler à $\nu_0 > 9$ GHz.

qu'on peut appeler leur "déficit en spins". L'analyse par activation neutronique fournissant la concentration totale de la terre rare, quel que soit son mode de piégeage dans l'échantillon, un tel déficit indique que la terre rare n'est pas seulement présente dans l'échantillon sur la (les) forme(s) paramagnétique(s) observée(s) par R.P.E.

Dans tous les échantillons observés, les concentrations en Gd^{3+} mesurées par R.P.E. sont sensiblement égales (fig. 48) aux concentrations totales en gadolinium (pas de déficit significatif en spins). Ce résultat permet d'avancer que le gadolinium ainsi que les autres lanthanides présents dans l'échantillon sont principalement localisés dans la matrice cristalline, et non dans des microfractures ou inclusions. Les rapports des concentrations en "spins" aux concentrations totales (Eu^{2+})/(Eu_{total}) varient beaucoup d'un filon à l'autre et à l'intérieur d'un même filon. Le déficit en Eu^{2+} est attribué à la présence de l'état oxydé Eu^{3+} non magnétique. Les auteurs ont pu faire des corrélations entre la valeur du rapport (Eu^{2+})/(Eu_{total}) et la valeur de l'anomalie en europium, déterminée sur les spectres normalisés. Il apparaît nettement que deux groupes d'échantillons peuvent être différenciés (fig. 49) :

- la plupart des fluorines de Montroc présentent une anomalie positive en europium et renferment l'Eu sous ses deux valeurs.
- d'autres présentent une anomalie fortement négative, et l'europium est piégé sous la forme Eu^{3+} .

Ainsi, le signe et l'amplitude de l'anomalie en Eu sont corrélables avec l'état de valence de cet élément. Cette relation est expliquée par des variations du rapport Eu^{2+} / Eu^{3+} liée à des changements du potentiel d'oxydo-réduction du milieu de dépôt de la fluorine.

Attribution de la couleur pourpre du quartz améthyste au Fe^{4+} substitutionnel

R. COX a pu établir, grâce à des expériences corrélées d'absorption optique et de R.P.E. que la coloration pourpre de l'améthyste est due à l'impureté de Fe^{4+} en substitution dans le sous-réseau du silicium 49.

L'améthyste étant pléochroïque, les plaquettes hexagonales taillées perpendiculaires à l'axe c montre une zonation caractéristique en trois secteurs colorés séparés par des zones incolores. Les échantillons sont taillés à l'intérieur d'un secteur coloré.

Les expériences de R.P.E. à basse température révèlent la présence d'un spectre caractéristique d'un centre de spin $S=2$ en

symétrie C_2 . En raison de la séparation très importante des niveaux en l'absence de champ magnétique, une seule raie est observée à 35 GHz, correspondant à la transition "interdite" $\Delta M=4$ entre les niveaux -2 et $+2$ (fig. 50).

Tout à fait anormalement, les concentrations des centres $S=2$ sur les trois sites C_2 sont très inégales, bien que les sites diffèrent seulement par l'opération de symétrie C_3 . La concentration sur un site est de 10 à 100 fois supérieure à la concentration sur les deux autres sites et le site favorisé est différent dans les différents secteurs. Cette loi de distribution anormale est la même pour le centre Fe^{3+} substitutionnel présent dans les échantillons. Cette étroite similarité de comportement indique que le centre $S=2$ est aussi du fer substitutionnel dans l'état de charge de spin 2 Fe^{2+} ou de Fe^{4+} .

De plus, les mesures d'absorption optique en lumière polarisée montrent que le centre responsable de la coloration pourpre a aussi une symétrie C_2 et que l'axe optique correspondant est précisément celui qui est favorisé au point de vue population des centres de spin 2. Enfin, il existe une relation quantitative étroite entre le coefficient d'absorption et la concentration de centres $S=2$.

Il s'ensuit que le centre responsable de la coloration ne peut être que Fe^{4+} ou Fe^{2+} , Fe^{2+} pouvant être éliminé car ne possédant pas des bandes d'absorption optique dans la bonne zone. Fe^{4+} est donc bien responsable de la coloration de l'améthyste. Il résulte de l'action de la radioactivité naturelle sur le Fe^{3+} introduit durant la croissance du cristal.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. ZAVOISKY, Fis. Zh. 9, 211, 245 (1945°).
- [2] A. ABRAGAM et B. BLEANEY, "Résonance Paramagnétique Electronique des Ions de Transition", Presses Universitaires de France, Paris (1971).
- [3] J. WERTZ and J. BOLTON, "Electron Spin Resonance. Elementary Theory and Practical Application", Mac Graw Hill Book Co, New York (1972).
- [4] A.S. MARFUNIN, "Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals", Springer-Verlag, Berlin, New York (1979).
- [5] B. BLEANEY, "Microwave Spectroscopy in Oxford: The first decade II Electron Magnetic Resonance", Contemporary Physics 25, 419-440 (1984).
- [6] "La Résonance Paramagnétique Electronique du centre E₁ dans le quartz - Aspect fondamental et intérêt en géologie¹ et en prospection uranifère", par B. CHATAGNON, Thèse de Doctorat d'Etat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1986.
- [7] G. RIUS, A. HERVE, R. PICARD et C. SANTIER, Journal de Physique 37, 129 (1976).
- [8] C.P. SLICHTER, "Principles of Magnetic Resonance", Second Edition Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, New York (1978) p. 79 et suivantes ; p. 294 et suivantes.
- [9] J. WERTZ, P. AUZINS, J. GRIFFITHS and J. ORTON, Discuss. Faraday Society 28, 136 (1959).
- [10] J. BRAISFORD, J. MORTON and J. VANNOTTI, J. Chem. Phys., 49, 2237 (1968).
- [11] G. WATKINS, Bull. Am. Phys. Soc. II 14, 312 (1969).
- [12] G. WATKINS, "Irradiation Effects in II-VI Compounds. A Review", dans "Radiation Effects in Semi-Conductors", édité par J. Corbett and G. Watkins, Gordon and Breach, New York (1971).
- [13] B. DISCHLER, A. RAUBER and J. SCHNEIDER, Phys. Stat. Solidi, 6, 507 (1964).
- [14] J. SCHNEIDER, B. DISCHLER, A; RAUBER, J. Phys. Chem. Solids 31, 337 (1970).

- [15] "Etude par Résonance Electronique de Centres Paramagnétiques dans l'oxyde de zinc", par C. Gonzalez, Thèse de Doctorat ès Science, Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1981).
- [16] T. CASTNER and W. KANZIG, J. Phys. Chem. Solids 3, 178 (1957).
- [17] W. SMITH, P. SOROKIN, I. GELLES and G. LASHER, Phys. Rev. 115, 1546 (1959).
- [18] W. HAYES and A. STONEHAM, "Colour Centers" dans "Crystals with the fluorite structure: Electronic, vibrational and defects properties", Chap. IV, édité par W. Hayes (Clarendon Press-Oxford, 1974).
- [19] H. SEIDEL and H. WOLF, "ESR and ENDOR Spectroscopy of color centers in alkali halide crystals", dans "Physics of Color Centers", édité par B. Fowler, Chap. 8 (Academic Press, New York, 1968).
- [20] G. FEHER, Phys. Rev. 103, 834 (1956).
- [21] A. ABRAGAM and B. BLEANEY, Ref. 2, Chap. 4.
- [22] B. MAFFEO and A. HERVE, Phys. Rev. B 13, 1940 (1976).
- [23] F. HERMAN and S. SKILLMAN, "Atomic Structure Calculations", Prentice Hall, Englewoods Cliffs (1963)
- [24] J. MORTON and K. PRESTON. J. of Magn. Resonance 30, 577 (1978).
- [25] J. OWEN and J. THORNLEY, Rep. Progr. Physics 29, 675 (1966).
- [26] E. SIMANEK and K. MUELLER, J. Phys. Chem. Solids 31, 1027 (1970).
- [27] E. SIMANEK and Z. SROUBEK, "Covalent effects in E R Spectra: Hyperfine Interactions", dans "Electron Paramagnetic Resonance", édité par S. GESCHWIND (Plenum Press, New York, London, 1972), Chap. 7.
- [28] W. GERLHOFF and W. ULRICI, Phys. Stat. Solidi (b) 102, 11 (1980).
- [29] G. RIUS, B. MAFFEO, R. COX, Solid State Com 9, 1551 (1971).
- [30] H. BILL, Phys. Lett. 29A, 593 (1969).

- [31] D. MADACSI, M. STAPELBREOCK, R. BOSSILI and O. GILLIAM, J. Chem. Phys. 77-383 (1982) .
- 32 C. KIKUCHI, I. CHEN, W. FROM, B. DORAIN. J. Chem.. Phys. 42. 181(1965).
- [33] J. OWEN and E. HARRIS, "Pair Spectra and Exchange Interaction", dans "Electron Paramagnetic Resonance", édité par S. Geschwind (Plenum Press, New York, London 1972), Chap. 6.
- [34] T. CASTNER, G. NEWELL, W. HOLTON and C. SLICHTER, J. Chem. Phys. 32, 668 (1960).
- [35] J.S. GRIFFITH, Molec. Phys. 8, 213, 217 (1964).
- [36] J. SCHNEIDER, B. DISCHLER and A. RAUBER, J. Phys. Chem. Solids 29, 451 (1968).
- [37] C. ANDERDON, "Rare-Earth in Cubic Sites", dans "Crystals with fluorite structure", ouvrage déjà cité réf. 18, Chap. V.
- [38] J. BAKER, "Rare-Earth and other Impurity in non-cubic site", dans "Crystals with fluorite structure", ouvrage déjà cité, chap. VI.
- [39] E. BIDJVANK and H. DEN HARTOG, Phys. Rev. B 22, 4121 (1986).
- [40] T. SAKUDO and H. UNOKI, J. Phys. Soc. Japan, 19, 2109 (1964).
- [41] K. MUELLER, J. Physique 42, 551 (1981).
- [42] H. BILL and G. CALAS, Phys. Chem. Minerals 3, 117 (1978).
- [43] J. WEIL, Phys. Chem. Minerals 10, 145 (1984).
- [44] D. GRISCOM, J. of Non cristal. solids, 40, 211 (1980), et références citées dans cet article.
- [45] C. BRODBECK and R. BUKREY, Phys. Rev. B 24, 2334 (1981).
- [46] D. LUMSDEN and R. LLOYD, Geochimica and Cosmochimica
- [47] A. MEARY, D. GALLAND, B. CHATAGNON and J. DIEBOLT, Phys. Chem. Minerals 10, 173 (1984).
- [48] A. MEARY, J.C. TOURAY, D. GALLAND and M. JEBRAK, Chemical Geology, 48, 115 (1984).
- [49] R. COX, J. Phys. C 9, 3355 (1976) - 10, 4631 (1977).

CHAPITRE IX

**INTRODUCTION À LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE;
APPLICATION À LA CRISTALLOCHIMIE DES SILICATES LAMELLAIRES**

Dominique BONNIN

Introduction à la Résonance Magnétique Nucléaire

application à la cristallographie des silicates lamellaires

BONNIN D.

Avant de définir plus en détail les méthodes de mesures utilisées en R.M.N., il est nécessaire de connaître les interactions qui pourront être analysées par la R.M.N.. L'ensemble de ces interactions s'appliquera au niveau fondamental du noyau de spin I , dégénéré $2I + 1$ fois.

Ce texte comprend plusieurs parties, la première qui traite des interactions rencontrées en RMN, a été écrite en utilisant comme références : un article de revue de Duncan et Dybowski (1981), ainsi que les ouvrages, déjà mentionnés dans le texte précédent, Slichter (1980), Poole et Farach (1971 et 1972). La seconde partie montre des exemples sur les silicates lamellaires. La troisième partie décrit des techniques de mesures encore peu utilisées en minéralogie.

I/ Interactions

1) Effet Zeeman

Comme nous l'avons déjà vu dans l'introduction aux phénomènes de résonance magnétique, l'Hamiltonien du spin I dans un champ magnétique statique H_0 s'écrira :

$$H = - \gamma \hbar H_0 I_z$$

et 3 de la figure 1 du texte précédent). L'importance de l'interaction entre des dipôles magnétiques dépend des valeurs γI mises en jeu, de la distance entre les dipôles et de leurs orientations. L'énergie de cette interaction entre deux dipôles I_1 et I_2 s'écrit :

$$E = \frac{\gamma I_1 \gamma I_2 [\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2]}{r^3} - \frac{3\gamma^2 I_1 I_2 [\vec{I}_1 \cdot \vec{r}] [\vec{I}_2 \cdot \vec{r}]}{r^5}$$

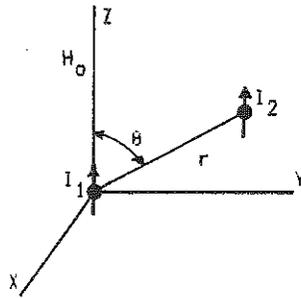
Dans le cas où le champ magnétique H_0 est important l'hamiltonien se réduit à :

$$H_{II} = \frac{1}{4} (\gamma_1^2 \mu^2 r^{-3}) [1 - 3 \cos^2 \theta] [3 I_{z1} I_{z2} - I_1 I_2]$$

dans le cas de spins identiques (interaction homonucléaire)

$$H_{IS} = (\gamma_I \gamma_S \mu^2 r^{-3}) [1 - 3 \cos^2 \theta] I_z S_z$$

dans le cas d'une interaction hétéronucléaire .



L'angle θ est défini sur la figure ci-contre :

Figure 1

Exemple de la molécule d'eau dans le gypse ($Ca SO_4 \cdot 2H_2O$) :
doublet de Pake (Abragam 1961)

La molécule d'eau contient deux atomes d'hydrogène, l'hamiltonien Zeeman de la molécule sera alors :

$$H = - \gamma H_0 (I_{1z} + I_{2z})$$

I_{1z} et I_{2z} : valeurs propres de I_{1z} et I_{2z} , sont égales à $\pm 1/2$.

En présence de l'interaction dipôle-dipôle des deux atomes d'hydrogène de la molécule d'eau, les niveaux magnétiques sont

En choisissant z le long de H_0 il devient :

$$H = -\gamma \hbar H_0 I_z$$

La dégénérescence est totalement levée pour le champ magnétique, on obtient $2I + 1$ niveaux séparés par $\hbar \omega_0 = \gamma \hbar H_0$, soit $2I$ transitions possibles. Le Tableau I ci-dessous donne les caractéristiques de différents noyaux couramment rencontrés dans les minéraux.

Tableau I

Moments magnétiques nucléaires et sensibilités relatives

Noyau	$\gamma/2\pi^a)$	Spin ^{b)}	Signal Relatif	Abondance Naturel
1H	42.57	1/2	1.0	99.98
2H	6.54	1	0.025	0.016
^{11}B	13.66	3/2	0.29	81.2
^{13}C	10.71	1/2	0.032	1.1
^{14}N	3.08	1	$3.8 \cdot 10^{-3}$	99.64
^{17}O	5.77	5/2	0.079	0.037
^{19}F	40.06	1/2	0.86	100
^{27}Al	11.09	5/2	0.40	100
^{29}Si	8.46	1/2	0.018	4.7
^{31}P	17.24	1/2	0.10	100
^{35}Cl	4.17	3/2	0.015	75.4
^{51}V	11.19	7/2	0.74	99.76

a) en MHz/Tesla

b) en unités \hbar

2) Interaction dipôle-dipôle

Les niveaux Zeeman précédemment définis sont perturbés par des interactions magnétiques avec l'environnement. (chemins 2, 2')

déplacés de la façon suivante :

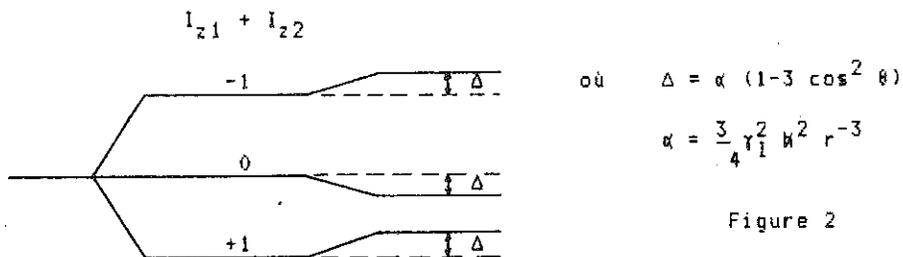


Figure 2

effet : Zeeman dipolaire

Pour un monocristal ou pour une poudre on observe alors les spectres suivants:

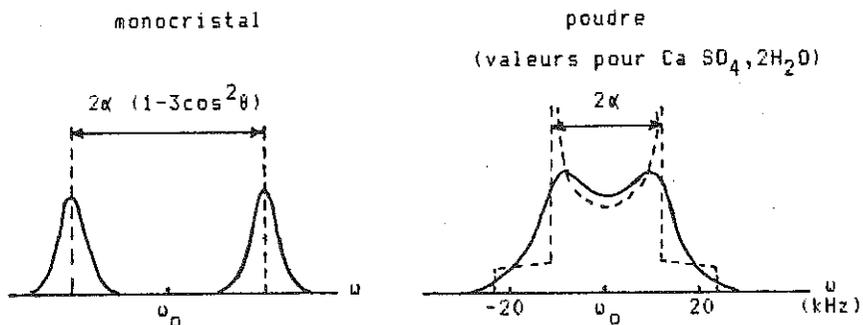


Figure 3

Dans le cas où le nombre de voisins est élevé, on s'intéressera directement au second moment de la raie $\langle \Delta \omega^2 \rangle$ défini par:

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \int (\omega - \omega_0)^2 f(\omega) d\omega$$

où $f(\omega)$ décrit la forme de la raie, la largeur de la raie $\Delta \omega$ est alors donnée par : $\Delta \omega \approx \langle \Delta \omega^2 \rangle^{-1/2}$

Dans ce cas d'un nombre important de voisins, il a été montré que:

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle_{II} = \frac{3}{4} \gamma_I^4 \hbar^4 \quad I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{ij} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2 r_{ij}^{-6}$$

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle_{IS} = \frac{1}{3} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{N} \sum_{ij} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2 r_{ij}^{-6}$$

Les sommes sont faites sur toutes les paires i, j . N est le nombre de spins I . Pour des poudres, les termes d'interaction sont remplacées par leurs valeurs moyennes :

$$\langle (1 - 3 \cos^2 \theta)^2 \rangle = 4/5$$

Pour un fort couplage dipolaire, la forme de raie est gaussienne, elle est donnée par :

$$f(\omega) = M_0 (2\pi \langle \Delta\omega^2 \rangle)^{-1/2} \exp \left[- \frac{1}{2 \langle \Delta\omega^2 \rangle} (\omega - \omega_0)^2 \right]$$

Ce terme d'interaction dipôle-dipôle est responsable de la limitation de la durée de vie d'un niveau, c'est à dire le temps de relaxation spin-spin :

$$T_2 \propto \langle \Delta\omega^2 \rangle^{-1/2}$$

Le tableau II donne les ordres de grandeur des champs magnétiques locaux créés par des moments magnétiques et $\langle \Delta\omega^2 \rangle^{1/2}$.

Tableau II

Ordres de grandeur des champs locaux (en gauss) μr^{-3} créés par des moments magnétiques nucléaires et électroniques

r (Å)	Spin électronique* 1/2 moyenné à 300 K $H_0 = 2,35$ T	$^1\text{H}, ^7\text{Li}$ $^{19}\text{F}, ^{27}\text{Al}$	^{51}V
	μ/μ_N		
	-21	≈ 3	5,1
1	105	≈ 15	25,8
2	13	≈ 2	3,2
5	0,8	$\approx 10^{-1}$	0,2
10	0,1	$\approx 10^{-2}$	0,025

* Le spin électronique d'un atome est généralement moyenné à cause de ses temps de relaxation beaucoup plus court que le temps de vie

des niveaux RMN.

Pour le proton par exemple les ordres de grandeur des largeurs seront:

dans H_2 $\langle \Delta\omega^2 \rangle^{1/2} \approx 380$ KHz (distance H-H = 0,746 Å)

et dans H_2O $\langle \Delta\omega^2 \rangle^{1/2} \approx 45$ KHz (distance H-H = 1,5 Å)

Si on considère maintenant un atome de V^{4+} situé à 5 Å du noyau résonnant, un champ local de 0,2 gauss sera créé par le moment nucléaire du vanadium et un champ de 0,8 gauss par son moment électronique ($S = 1/2$).

Rétrécissement par le mouvement de l'interaction dipolaire

Si le champ local varie très rapidement par rapport au temps de mesure, le noyau verra la valeur moyenne de champ. En général nulle, et l'élargissement dipolaire disparaît. En effet $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ fait apparaître des termes en $(3 \cos^2 \theta - 1)$ dont la moyenne sur toutes les directions de l'espace est :

$$\int_0^\pi (3 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \, d\theta = 0$$

Dans ce cas, une seule raie très fine apparaît, c'est ce qu'on observe dans les liquides.

Le temps de mesure mentionné, correspond à la durée de vie d'un état magnétique. La largeur d'un état étant de l'ordre $\hbar \Delta\omega$, en appliquant la relation d'Heisenberg $\Delta E \Delta t \approx \hbar$ on obtient $\Delta t \approx 1/\Delta\omega$ qui est le temps de vie du niveau.

De plus, il ne faut pas oublier que lorsque la fréquence de fluctuation du champ local est de l'ordre de ω_0 , ce champ permet un échange d'énergie entre le système de spins et le réseau.

Dans le cas d'une rotation rapide faisant un angle ϕ avec la direction spin-spin la valeur de $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ se réduit à :

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{rot}} = \langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{rigide}} \frac{(3 \cos^2 \phi - 1)^2}{4}$$

3) Le déplacement chimique

C'est le terme qui sera le plus utile pour la cristallographie du ^{27}Al et du ^{29}Si . Il est dû à l'écrantage du champ magnétique H_0 par les couches électroniques de l'atome étudié. Celles-ci possèdent des orbitales dont les symétries dépendent de l'effet de l'environnement. On obtient ainsi une mesure d'un effet représentatif de la liaison chimique de l'atome avec ses voisins. Le déplacement chimique est l'analogue du facteur g mesuré par R.P.E..

Expérimentalement ce terme sera vu par un déplacement de la raie de résonance qui dépendra de la direction, et sera bien sûr toujours négatif (à moins qu'il n'apparaisse un paramagnétisme orbital, voir la RPE), on aura alors :

$$\omega = \omega_0 (1 - \sigma(\theta, \varphi))$$

où $\sigma(\theta, \varphi)$ est le déplacement chimique et θ et φ sont les angles polaires par rapport au référentiel du laboratoire.

Les déplacements chimiques sont donnés en ppm de la fréquence ω_0 , par rapport à un corps de référence (IM de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ dans H_2O pour ^{27}Al et le tétraméthylsilane (TMS) pour ^{29}Si , ^1H et ^{13}C par exemple).

Au premier ordre, la dépendance angulaire du déplacement chimique peut s'exprimer :

$$\omega = \omega_0 [1 - \bar{\sigma} - 1/2 \delta ((3 \cos^2 \theta - 1) + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi)]$$

$\bar{\sigma}$: est le déplacement chimique isotrope, il est égal à $\bar{\sigma} = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$

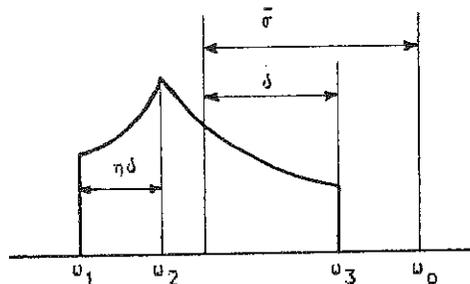
δ : l'anisotropie est égale à $\delta = \sigma_{33} - \bar{\sigma}$

η : l'asymétrie est égale à $(\sigma_{22} - \sigma_{11})/\delta$

Si σ est exprimé dans ses axes principaux.

Dans le cas d'un monocristal on observe, un déplacement qui dépend de l'orientation. Pour une poudre, on mesure toutes les

directions simultanément et le spectre prend la forme théorique suivante :



$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3} (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)$$

Figure 4

Dans le cas d'un mouvement rapide de l'atome par rapport à la durée de vie des niveaux, on a là aussi rétrécissement et σ se réduit à $\bar{\sigma}$.

4) Knight shift

Ce déplacement est causé par l'interaction entre le noyau et les électrons de conduction d'un matériau. Le gaz d'électrons du corps conducteur sont couplés au noyau par l'intermédiaire des orbitales s qui ont une densité probabilité de présence non nulle au niveau du noyau (voir à cet égard, le déplacement isomérique en spectrométrie Mössbauer). On appelle ce phénomène : interaction de contact.

Contrairement au déplacement chimique, la raie de résonance sera, dans ce cas, toujours déplacée vers les hautes fréquences (déplacement positif). Ceci est dû au fait que les moments des électrons de conduction auront toujours tendance à s'aligner avec le champ externe, créant un effet de renforcement de celui-ci au niveau du noyau. Les valeurs typiques du Knight shift sont de 0,1 à 1% de la fréquence de Larmor. La dépendance en orientation est de même type que celle du déplacement chimique, la valeur absolue du Knight shift variant aussi linéairement avec l'intensité du champ externe. L'effet est d'autant plus grand que le numéro atomique de l'élément étudié est grand, en raison du plus grand recouvrement avec les orbitales s.

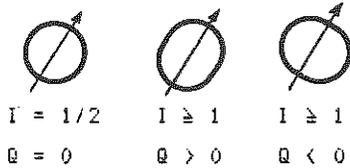
5) L'effet quadrupolaire

Figure 5

Les noyaux dont le spin est supérieur à 1/2 présentent une distribution de charges non sphériques, ils possèdent alors un moment quadrupolaire Q .

Si les charges électriques du réseau créent un gradient de champ électrique, il en résultera une interaction quadrupolaire (voir la spectrométrie Mössbauer).

L'Hamiltonien d'interaction quadrupolaire s'écrit :

$$H_Q = \frac{e^2 q Q/4}{3I^2 - I(I+1)} [(3 I_z^2 - I^2) + \eta (I_x^2 - I_y^2)]$$

où q est la valeur principale du gradient de champ électrique et η le paramètre d'asymétrie. Le tableau suivant donne les valeurs des moments quadrupolaires de quelques noyaux.

Tableau III

Moments quadrupolaires électriques en barn (10^{-24} cm^2)

Noyau	Spin	Q	Noyau	Spin	Q
^2H	1	$2,8 \cdot 10^{-3}$	^{27}Al	5/2	0,15
^7Li	3/2	$-3 \cdot 10^{-2}$	^{35}Cl	3/2	$-8 \cdot 10^{-2}$
^{11}B	3/2	$3,5 \cdot 10^{-2}$	^{51}V	7/2	$-4 \cdot 10^{-2}$
^{14}N	1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	^{87}Rb	3/2	0,13
^{17}O	5/2	$-2,6 \cdot 10^{-3}$	^{133}Cs	7/2	$-3 \cdot 10^{-3}$

Si on écrit le gradient de champ électrique V dans ses axes principaux on obtient :

$$V = \begin{vmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \text{ puisque} \\ \text{le Laplacien } \Delta V = 0 .$$

La direction de la plus grande composante est prise comme axe z de l'interaction quadrupolaire et $q = V_{zz}$. Le paramètre d'asymétrie η est égal à :

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$$

Le gradient de champ électrique est produit par les charges extérieures et par les orbitales électroniques p , d , f etc... qui possèdent un moment angulaire. Par exemple, dans le cas d'une symétrie axiale, le gradient de champ créé par une unité de charge située à une distance r , dans une direction faisant un angle θ par rapport à l'axe principal, est :

$$q = (3\cos^2 \theta - 1)/r^3$$

En ce qui concerne les orbitales électroniques, le gradient de champ électrique provient des populations différentes sur les différents niveaux orbitaux, chaque niveau provoquant un gradient de champ. En dehors de l'action d'un champ cristallin, tous les niveaux orbitaux auraient la même énergie, donc la même population, et le gradient serait nul. En plus de cet effet, un écrantage du gradient de champ existe pour les différentes couches et l'effet quadrupolaire total comporte alors un terme dû aux électrons de valence (val) et un terme de réseau (lat) :

$$eq = eq_{val} (1-R) + eq_{lat} (1-\gamma)$$

$$\eta q = \eta_{val} q_{val} (1-R) + \eta_{lat} q_{lat} (1-\gamma)$$

R et γ sont les facteurs d'anti-écrantage et d'écrantage de Sternheimer (voir dans Ingalls 1964).

Dans le cas habituel où le terme Zeeman est plus grand que le terme quadrupolaire, $\eta (I_x^2 - I_y^2)$ peut être négligé. L'effet quadrupolaire crée alors un déplacement des niveaux Zeeman valant :

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{8} [(3 \cos^2 \theta - 1) + \eta \sin^2 \psi] \frac{3m^2 - I(I+1)}{3I^2 - I(I+1)}$$

où $m = I, I-1, \dots, -I$, θ et ψ sont les angles polaires de V par rapport aux axes du laboratoire (θ : angle entre V_{zz} et H_0).

La figure suivante montre les niveaux d'énergie pour un spin 1 et un spin 3/2, ainsi que les spectres théoriques pour un monocristal et une poudre dans chaque cas.

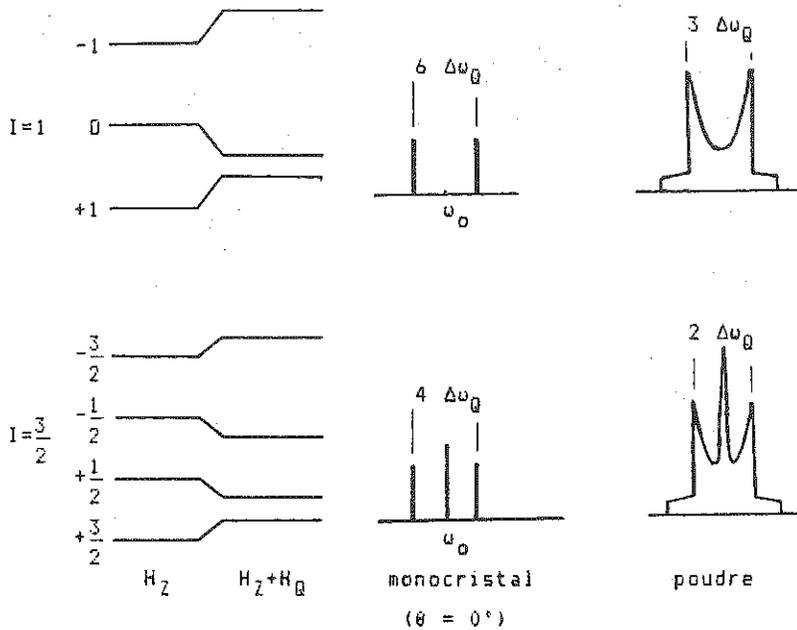


Figure 6

Pour $I = 3/2$, le pic central du spectre correspond à la transition $-1/2 \rightarrow 1/2$ qui est au premier ordre indépendante de l'effet quadrupolaire. Il en sera ainsi pour les spins demi-entiers sauf évidemment $I = 1/2$). Au second ordre un élargissement de cette raie centrale apparaît, d'autant plus important que le spin I est élevé et donnant une forme de raie complexe. Dans le cas d'un fort moment quadrupolaire, c'est le cas par exemple de l'aluminium, seule cette transition centrale sera observée.

Résumé des interactions agissant sur un noyau

Tableau IV

Interaction	Dépendance en champ	Moyenne isotrope
Dipolaire	Non	0
Déplacement chimique	linéaire	$\bar{\sigma}$
Knight shift	linéaire	\bar{k}
Quadrupolaire	Non	0

II/ Méthodes expérimentales de la spectroscopie R.M.N. à impulsions

Nous avons vu dans l'introduction à la résonance magnétique que l'angle de la rotation due à H_1 par rapport à z de l'aimantation est $\alpha = -\gamma H_1 t$.

Si H_1 est dirigé le long de x , alors l'aimantation tourne dans le plan yOz (figure 7a), le temps peut être choisi pour créer une rotation $\alpha = \pi/2$, l'aimantation est alors dirigé selon $-y$ (figure 7b).

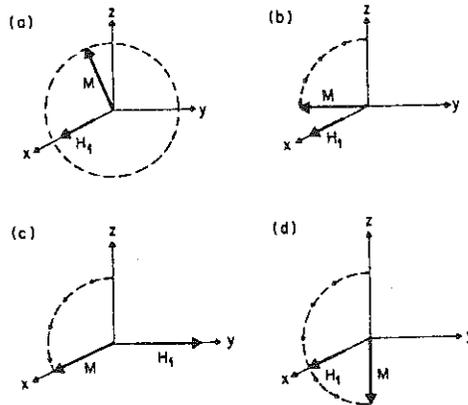


Figure 7 (tirée de Duncan et Dybowski, 1981)

Une impulsion durant un temps deux fois plus long, ou avec un champ H_1 deux fois plus intense créera une rotation de 180° (figure 7d), c'est à dire une inversion de l'aimantation initiale. On note ces types d'impulsions $(90^\circ)_x$ et $(180^\circ)_x$. On peut faire de même en dirigeant H_1 le long de y : $(90^\circ)_y$ (figure 7c) ou $(180^\circ)_y$. Pour que ces alignements se fassent de façon correcte, il est nécessaire que les champs locaux soient négligeables ; c'est à dire $H_1 \gg H_{loc}$.

Le signal de précession libre (Free Induction Decay : FID)

La précession libre est le phénomène expérimental fondamental de la spectroscopie RMN . Pour réaliser cette expérience, on applique d'abord un pulse de 90° pour amener l'aimantation dans le plan xOy . Immédiatement après ce pulse, un moment magnétique va précesser autour de z à la fréquence ω_0 , si il ne subit pas d'autre interactions (déplacement chimique, effet quadrupolaire relaxation spin-spin etc...).

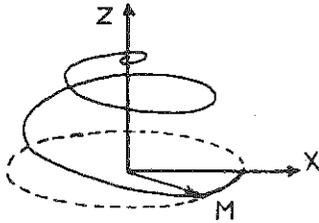


Figure 8

D'autre part ce moment va revenir vers la direction z , à cause de relaxation spin-réseau (figure 8).

Considérons maintenant une assemblée de spins, du fait des interactions différentes qu'ils subissent, ils ne vont pas précesser à la même fréquence. Ceci entraîne une perte de phase entre les spins représentés sur la figure 9 ci-dessous.

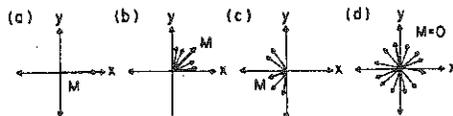


Figure 9 (tirée de Duncan et Dybowski, 1981)

On observe le signal par une bobine fixe dans le laboratoire placée selon X . Dans cette bobine l'aimantation aura l'allure d'une sinusoïde amortie, c'est le signal de précession libre dont la transformée de Fourier donne le spectre RMN de l'échantillon ; c'est à dire une mesure de χ'' ou de χ' (figure 10).

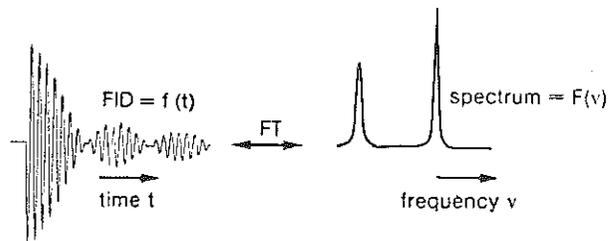


Figure 10 (Bruker Report Medical 83/1)

Cette méthode permet un gain de temps important, par rapport à la méthode à onde continue où chaque fréquence était analysée successivement. Ici le signal H_1 de durée brève dans le temps, possède une densité spectrale plus étendue (figure 11), la méthode par transformée de Fourier permet l'analyse de toutes les fréquences simultanément.

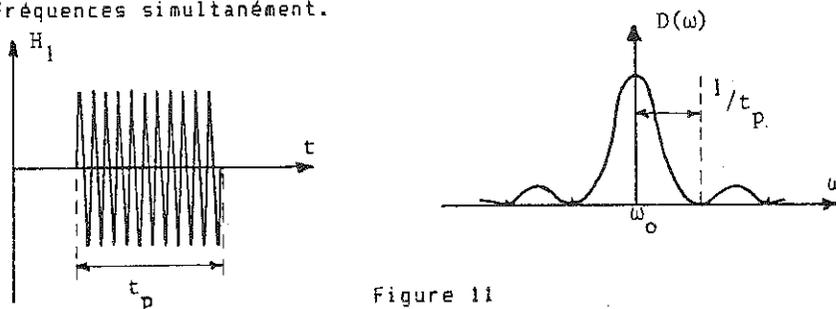


Figure 11

L'expérience peut être répétée après que le système ait relaxé, c'est à dire qu'il soit revenu à son équilibre thermique, ce qui nécessite au moins $5 T_1$ (ce qui donne parfois des temps longs, par exemple dans le cas de ^{29}Si , T_1 pouvant être de qq. 10 sec. à qq. 100 sec.).

Méthode de l'angle magique (Magic Angle Spinning : MAS)

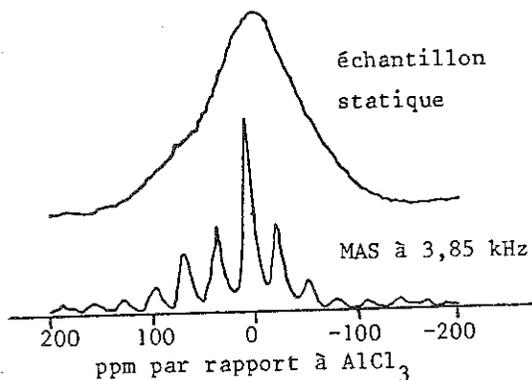
Dans beaucoup de cas de R.M.N., les raies sont inexploitable à cause de l'élargissement dipolaire qui est trop important. Nous avons vu au moment de la discussion de cet effet que la raie pouvait être rétrécie par le mouvement de l'atome. Dans le cas où les atomes sont fixes, il est possible de faire tourner rapidement l'échantillon. Si l'échantillon tourne autour d'un axe faisant un angle ϕ par rapport à H_0 , alors le terme dipolaire donne un élargissement tel que :

$$\langle \Delta u^2 \rangle_{\text{MAS}} = \langle \Delta u^2 \rangle_{\text{FIXE}} (3 \cos^2 \phi - 1)$$

on remarque que : pour $\phi = 0^\circ$ il n'y a pas de rétrécissement
 pour $\phi = 90^\circ$ il y a rétrécissement de moitié
 pour $\phi = 54,7^\circ$ il y a rétrécissement total

La mise en rotation de l'échantillon, permet donc de rétrécir la largeur du signal. Cependant, il est nécessaire pour qu'il y ait rétrécissement total, que le mouvement soit plus rapide que le temps de vie des niveaux magnétiques. Ceci revient à dire que la vitesse de rotation de l'échantillon doit être plus rapide que Δu pour qu'il y ait rétrécissement. En pratique, la vitesse de la turbine porte-échantillon, ne dépasse guère 5KHz (300 000 tours/minute) et ne permet pas de réduire totalement des largeurs supérieures des spectres. Dans le cas du rétrécissement total, toutes les interactions que nous avons rencontrées, sont remplacées par leurs moyennes isotropes, c'est à dire pour les isolants uniquement le déplacement chimique isotrope (figure 12). La mise en rotation de l'échantillon fait apparaître des pics supplémentaires sur les spectres, ceux ci sont décalés en fréquence, par rapport au pic central, de valeurs multiples de la fréquence de rotation. Plus la fréquence de rotation sera élevée, plus ces bandes latérales seront écartées et de faible amplitude. On peut voir cet effet sur le spectre de ^{27}Al d'une illite (Kinsey et al. 1985), le spectre MAS a été enregistré pour une vitesse de

rotation de 3,85 kHz qui correspond à l'intervalle entre les bandes latérales.



Spectre de ^{27}Al d'une illite à 11,7 T.

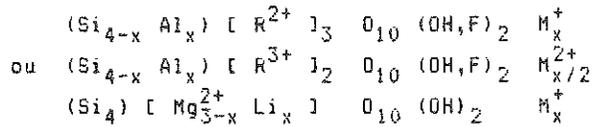
Figure 12 (d'après Kinsey et al. 1985)

A partir de cette technique, une quantité d'études apparait à l'université d'Illinois dans le groupe de E. Oldfield : Oldfield et al. (1983), Smith et al. (1984), Kinsey et al. (1985), Kirkpatrick et al. (1985).

III/Exemple de spectres R.M.N. obtenus sur des silicates lamellaires du groupe 2 : 1

Dans ce groupe de micas et argiles, des études ont été faites concernant notamment : ^1H des molécules d'eau interlamellaires dans la vermiculite de Llano (Hougardy et al. 1976, 1977), ^1H des hydroxyles dans des phlogopites et biotites contenant du Fe^{2+} (Sanz et Stone, 1983a), ainsi que ^{19}F dans ces mêmes échantillons (Sanz et Stone, 1983b), ^7Li dans l'hectorite (Conard, 1976), ^{27}Al et ^{29}Si dans une série d'échantillons (Thompson, 1984).

Les formules idéales considérées pour ce groupe seront de type :



La structure de ces silicates est constituée d'une couche centrale d'octaédres entre deux couches de tétraédres formés de groupement ZO_4 , Z étant Si^{4+} ou Al^{3+} . On voit sur la figure ci dessous que chaque tétraèdre partage 3 oxygènes dans le plan basal, le quatrième oxygène étant en commun avec un octaèdre (figure 13a).

Chaque octaèdre contient soit Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} liés à 6 atomes d'oxygènes : 4 O et 2(OH) (ou F). Les hydroxyles sont situés comme l'indique la figure suivante, soit en position cis, soit en position trans (figure 13b).

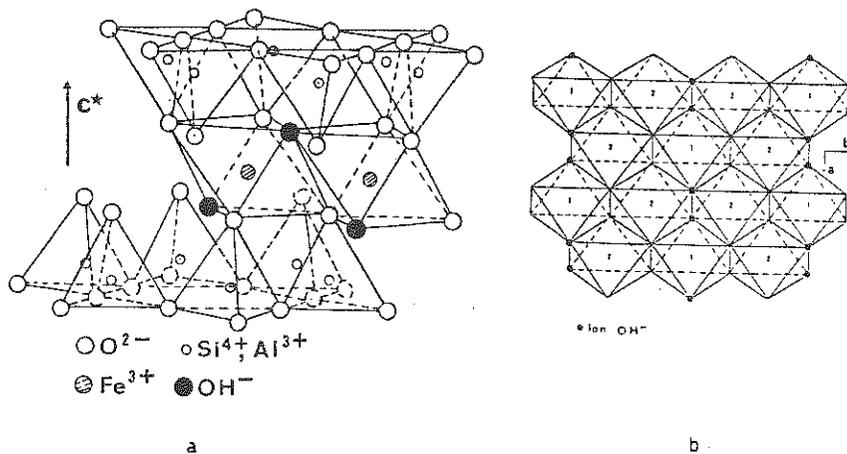
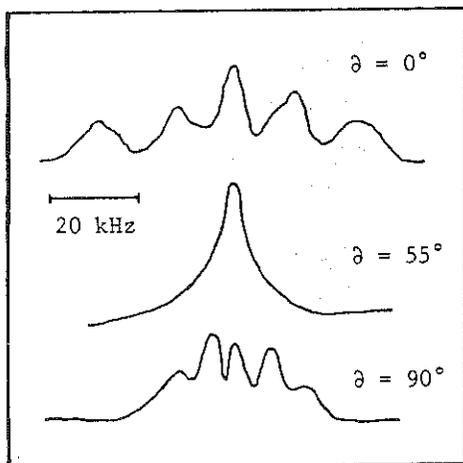


Figure 13

^1H dans H_2O interfoliaire de la Vermiculite

Hougardy et al. (1976, 1977) ont observé des spectres intermédiaires entre celui de l'eau bloquée (doublet de Pake du gypse) et celui de l'eau libre. Dans les différents échantillons qu'ils ont étudiés, vermiculite échangée avec Li ou Na ou Mg, ils

distinguent plusieurs spectres correspondant à divers types d'eau caractérisés soit par des doublets, soit par des raies simples. Les raies uniques sont dues à des molécules d'eau très libres (rétrécissement presque total par le mouvement). Les doublets ont un faible écartement indiquant un état intermédiaire de mobilité des molécules d'eau, avec des gênes à la rotation.



Pour l'échantillon de vermiculite-Na à une couche d'eau, deux doublets et une raie simple sont observés. L'évolution angulaire des spectres permet aux auteurs de déterminer les axes de rotation des molécules d'eau (δ est l'angle entre H_O et c^*).

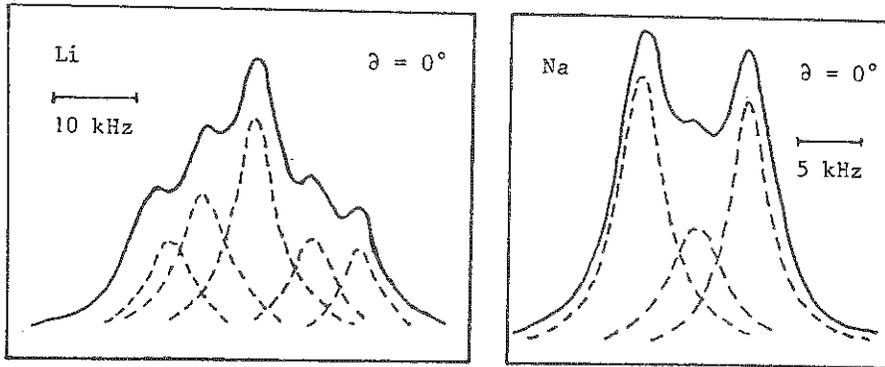
RMN de 1H de H_2O de la Vermiculite-Na à une couche d'eau.

Figure 14 (d'après Hougardy et al. 1977)

L'échantillon de vermiculite-Na à deux couches d'eau (figure 15) est plus simple, il comporte seulement un doublet et une raie simple. Comparativement, le spectre de la vermiculite-Li à deux couches d'eau (figure 15) se comporte davantage comme l'échantillon Na à une couche d'eau. Ceci montre l'influence du cation interfoliaire sur l'arrangement et la mobilité des molécules d'eau.

Des approches plus précises peuvent être obtenues à partir des mesures des temps de relaxation, comme dans le cas de

gels avec des kaolins (Fripiat et al. 1984, Fripiat et Letellier 1984).



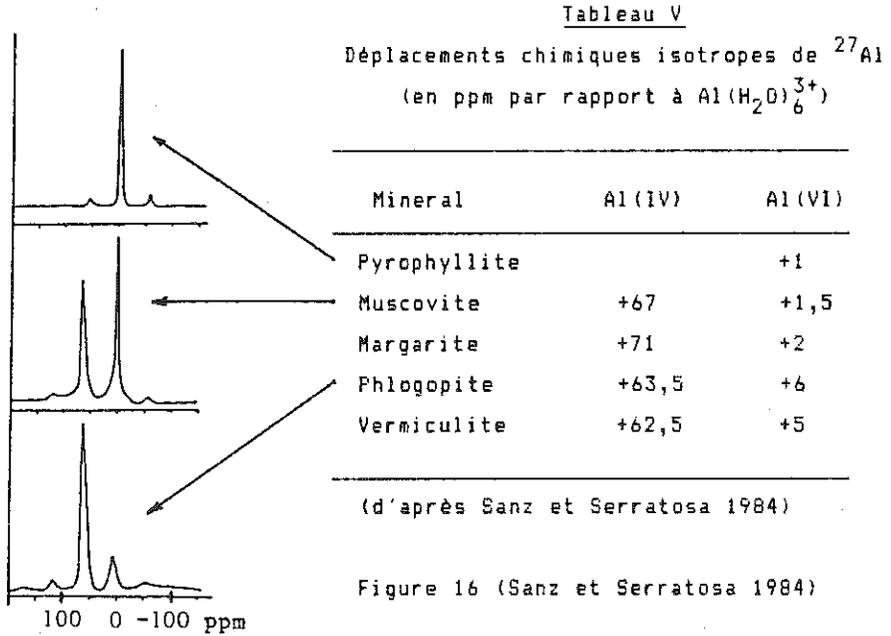
RMN de ^1H de H_2O dans des vermiculites
Na et Li à deux couches d'eau.

Figure 15 (d'après Hougardy et al. 1977)

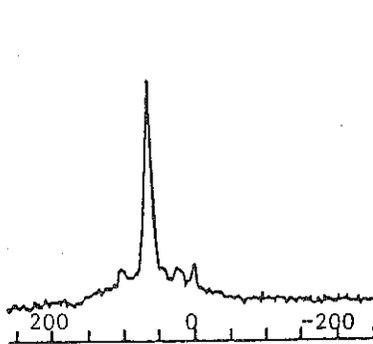
^{27}Al

^{27}Al possède un spin $I = 5/2$, moment quadrupolaire de $0.149 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$, son abondance naturelle est de 100%, sa fréquence de résonance est de 52,1 MHz dans un champ de 4,7 Tesla. Sa sensibilité étant bonne, il a été étudié dans beaucoup de minéraux, avant le ^{29}Si qui est plus difficile à observer, jusqu'à des teneurs de quelques 10 ppm (Oldfield et al. 1983). Par contre à cause de son fort moment quadrupolaire, on n'observe généralement que la raie $-1/2 \rightarrow 1/2$, élargie par les effets quadrupolaires du second ordre. Il faut alors prendre des précautions pour l'estimation des populations donnant des spectres différents, notamment pour le rapport $\text{Al(IV)}/\text{Al(VI)}$. Ces espèces Al(IV) et Al(VI) donnent des déplacements chimiques isotropes différents de l'ordre de 55-80 ppm pour Al(IV) et autour de 0 pour Al(VI) , comme le montre les exemples de la figure 16 et le Tableau V, tirés de

l'article de Sanz et Serratosa (1984).



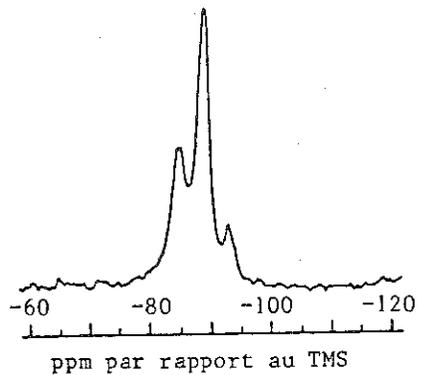
En reprenant l'exemple de la Vermiculite de Llano, Thompson (1984) observe le spectre ci dessous (figure 17). Les déplacements chimiques observés sont de 64,4 ppm et 2,1 ppm et un rapport apparent Al(IV)/Al(VI) de l'ordre de 12.



Spectre de ^{27}Al

dans la vermiculite de Llano (d'après Thompson 1984)

Figure 17



Spectre de ^{29}Si

Figure 18

^{29}Si

^{29}Si possède un spin $I = 1/2$, son abondance naturelle est de 4,7%, sa fréquence de résonance est de 39,7 MHz dans un champ de 4,7 Tesla. Sa sensibilité est plus faible que celle de l'aluminium, mais comme il ne possède pas de moment quadrupolaire les raies sont assez fines, relevant sa sensibilité apparente.

Contrairement à l'aluminium peu sensible aux différences de liaisons Al-O-Al ou Al-O-Si, le silicium est capable de différencier des environnements tétraédriques différents. Pour les silicates lamellaires, le silicium possède trois atomes d'oxygène liés à trois tétraèdres, un vers l'octaèdre. Ce type de polymérisation tétraédrique est noté Q^3 . On peut avoir pour le silicium Q^3 (0Al), Q^3 (1 Al), Q^3 (2 Al), Q^3 (3 Al).

En reprenant encore une fois l'exemple de la vermiculite de Llano, Thompson (1984) observe le spectre ci-dessus (figure 18). Trois résonances sont observées, avec des déplacements chimiques de -84,6, -88,7 et -92,9 dans des rapports 2 : 4 : 1, ces trois pics sont attribués respectivement à Q^3 (2Al), Q^3 (1Al) et Q^3 (0Al). La qualité de ce spectre est dû à la très faible teneur en fer (0,3% Fe_2O_3) et l'excellente cristallinité de l'échantillon.

Cas d'un matériau contenant un type d'atomes paramagnétiques

Nous prendrons l'exemple de la série phlogopite-biotite-annite. Dans cette série la couche octaédrique est remplie avec des atomes de magnésium et de fer, le rapport Fe/Mg allant de environ 0 (phlogopite) à 1 (annite). Entre les deux, les biotites, pour lesquelles ce rapport varie couramment entre 0,1 et 0,5.

Il est généralement impossible de faire un spectre MAS avec de telle quantité de fer, ceci pour plusieurs raisons. La première est l'élargissement considérable obtenu qu'il est

impossible de moyenner par des rotations à qq. KHz. La seconde raison est pratique, ces matériaux très paramagnétiques empêchent la rotation de la turbine, interdisant le rétrécissement du spectre.

Dans certains cas, on peut se servir du champ local créé par l'atome paramagnétique pour analyser son environnement. On peut le faire dans des micas ou des argiles à partir du ^1H des hydroxyles, ainsi que des atomes de fluor remplaçant ces groupements hydroxyles. Le champ local est donné par :

$$H_{\text{loc}} = \bar{\mu}_p (3 \cos^2 \theta - 1) r^{-3}$$

r est la distance entre l'atome paramagnétique et le noyau étudié, θ est l'angle entre \vec{H}_0 et \vec{r} , $\bar{\mu}_p$ est la valeur moyenne du moment magnétique de l'atome à la température T . Ce moment moyen suit une loi de Curie-Weiss :

$$\bar{\mu}_p = \mu_p h_0 / 3K(T-\theta) \quad (\theta < 20\text{K pour les biotites})$$

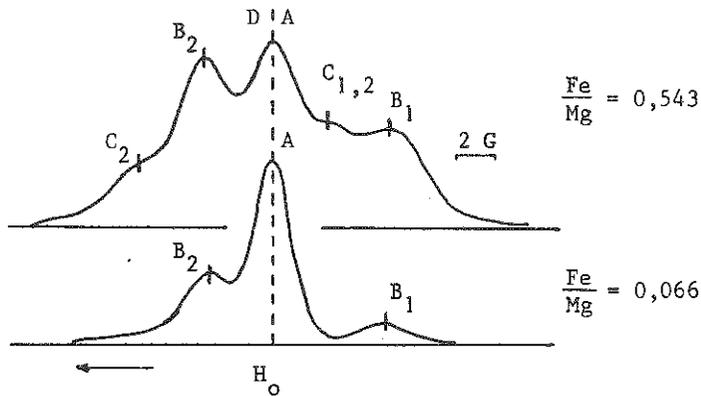
Environnement magnétique d'un OH ou F dans la biotite

Il y a deux sites octaédriques non équivalents dans les biotites pour Fe^{2+} et Mg^{2+} notés M1 et M2. Il y a deux fois plus de sites M2 que de sites M1. OH ou F sont en position cis dans l'octaèdre M2 et trans pour M1.

Six configurations sont possibles :

A : Mg_3	D : Fe_3
B_1 : $\text{Mg}_2 \text{Fe (M1)}$	C_1 : $\text{Mg Fe (M2) Fe (M1)}$
B_2 : $\text{Mg}_2 \text{Fe (M2)}$	C_2 : $\text{Mg Fe}_2 \text{(M2)}$

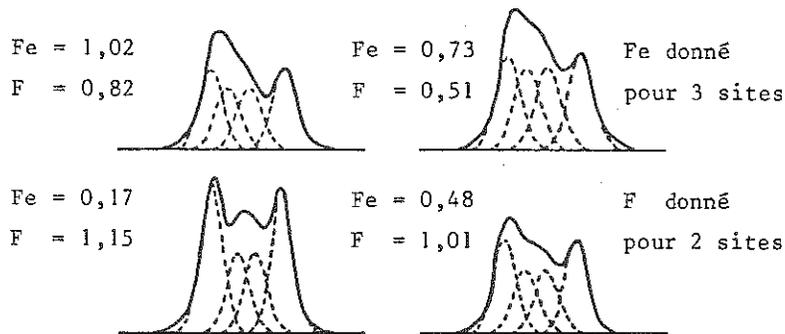
Pour un monocristal on peut obtenir les spectres suivants pour une phlogopite et une biotite, pour un angle entre H_0 et c^* valent 30° (figure 19).



Spectres de ^1H des OH dans des biotites contenant du fer.

Figure 19 (d'après Sanz et Stone 1983a)

Le même effet est observable sur le ^{19}F mais, du fait de la proximité F-F ou F-H, on peut observer un doublet comme dans le cas de l'eau (H-H du H_2O) perturbé par le champ local. On observe alors sur le fluor les spectres suivants en fonction de la teneur en fer (figure 20). Les auteurs ont observé que le doublet interne F-H était plus déplacé que le doublet externe F-F. Ils ont pu conclure que le fluor était préférentiellement associé à Mg^{2+} alors que les OH sont associés à Fe^{2+} .



Spectres de ^{19}F , doublets F-F ou F-H dans des biotites contenant du fer

Figure 20 (d'après Sanz et Stone 1983b)

Les alcalins

Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau VI

I	$\gamma/2\pi$ (MHz/G)	Q (barn)	Abondance	Sensibilité	Particularité
${}^7\text{Li}$	3/4	1,65	-0,03	52,6%	bonne souvent cas particulier
${}^{23}\text{Na}$	3/2	1,12	0,15	100%	bonne fort moment quadrupolaire
${}^{39}\text{K}$	3/2	0,19	0,11	93%	très faible difficile à observer
${}^{87}\text{Rb}$	3/2	1,39	0,13	28%	bonne fort moment quadrupolaire
${}^{133}\text{Cs}$	7/2	0,56	-0,003	100%	bonne

On voit d'après ce tableau qu'il est préférable d'éviter le potassium, par contre outre le lithium qui est souvent un cas particulier, on peut étudier la série Na, Rb, Cs qui peut permettre d'étudier des propriétés dépendant de la nature de l'alcalin.

 ${}^7\text{Li}$ dans l'hectorite

Le lithium possède un moment quadrupolaire assez faible, ce qui permet d'observer la totalité du spectre quadrupolaire. Conard (1976) a étudié la RMN de ${}^1\text{H}$ et ${}^7\text{Li}$ dans une hectorite contenant du lithium en sites octaédriques et en substitution entre les feuillets. Ce dernier type de lithium est hydraté par les molécules de l'eau interfoliaire. Le spectre est représenté figure 21, et comparé à un spectre théorique calculé pour une symétrie axiale. Le spectre réel est élargi par effet dipolaire, à température ambiante cet élargissement n'est pas très important

car les molécules d'eau sont très mobiles.

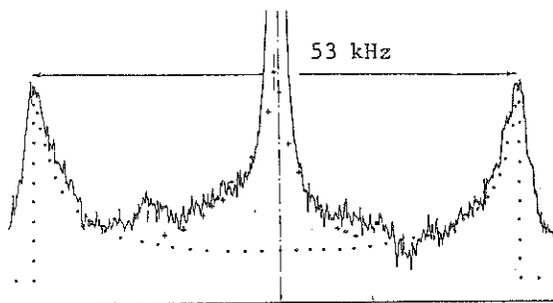


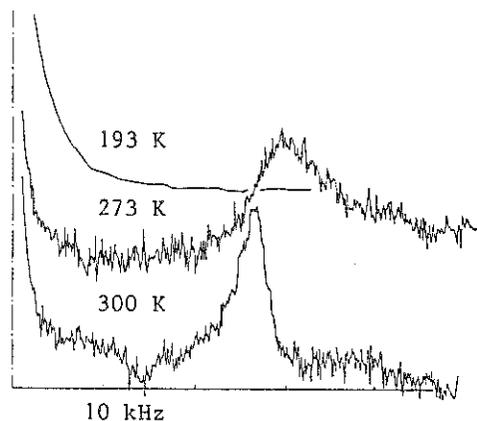
Figure 21 (d'après Conard 1976)

... Spectre calculé en symétrie axiale.
+++ Li en position octaédrique.

En diminuant la température, l'auteur observe le blocage des molécules d'eau par l'augmentation de l'effet dipolaire visible par l'élargissement important des raies (figure 22).

Figure 22 (d'après Conard 1976)

Partie droite de l'absorption en fonction de la température.



L'oxygène

L'oxygène est l'élément prépondérant de l'écorce terrestre, malheureusement seul l'isotope ^{17}O est observable par RMN, son abondance isotopique n'étant que de $3,7 \cdot 10^{-2}$.

La sensibilité de l'oxygène-17 n'est pas non plus très élevée, ce qui oblige souvent à faire un enrichissement isotopique de l'échantillon à étudier. Des spectres de divers matériaux ont été enregistrés par Schramm et Oldfield (1984) sur MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , Mg_2SiO_4 . Sur ce dernier ils ont pu montrer l'existence de

trois types d'atomes d'oxygène non équivalents. ^{17}O possède un spin $5/2$ et un moment quadropolaire intermédiaire de $-2,6 \cdot 10^{-2}$ barn, ceci permet d'observer le spectre quadropolaire de l'oxygène. Les auteurs cités font alors remarquer que l'allure des spectres dépendra du gradient de champ électrique et de son asymétrie, du déplacement chimique : isotrope et de son asymétrie. Enfin les spectres pouvant être relativement étalés, la densité spectrale de l'excitation (H_1) n'est pas uniforme sur le domaine de fréquence étudié. A l'heure actuelle, de telles études ne sont pas faites en France.

IV/ Quelques autres possibilités de la R.M.N. - Haute Résolution

La RMN-HR possède bien d'autres possibilités que celles mentionnées précédemment. Ces techniques souvent très performantes sont généralement plus difficiles à mettre en oeuvre et leur utilisation à l'étude des minéraux est encore très peu utilisée. Nous allons donner trois exemples de ces possibilités :

- Séparation de spectres de T_1 différents
- Echos de spin
- Etude d'atomes par polarisation croisée.

Séparation de spectres de T_1 différents

- Méthode par saturation :

La mesure de T_1 peut être effectuée à partir du signal de précession libre. Nous avons vu en effet que pour accumuler ces signaux, il est nécessaire d'attendre $5T_1$ entre chaque impulsion 90° pour permettre au système de relaxer. Si maintenant on applique, une impulsion 90° sans attendre le temps $5T_1$, le système n'aura pas repris son aimantation initiale M_0 (figure 23). Au bout d'un temps t l'aimantation sera (figure 23e) :

$$M_z(t) = M_0 [1 - \exp(-t/T_1)]$$

En appliquant la séquence $(90^\circ y - \tau -)_n$, on peut tracer : $\text{Log} [(M_0 - M)/M]$ en fonction du temps (le temps étant égal à $n \tau$ au point $n + 1$), on obtient une droite de pente $-1/T_1$. Si maintenant deux spectres A et B de T_1 différents sont présents, l'application de cette séquence avec τ tel que : $5T_{1A} < \tau < 5T_{1B}$ ne conservera que le spectre correspondant à T_{1A} .

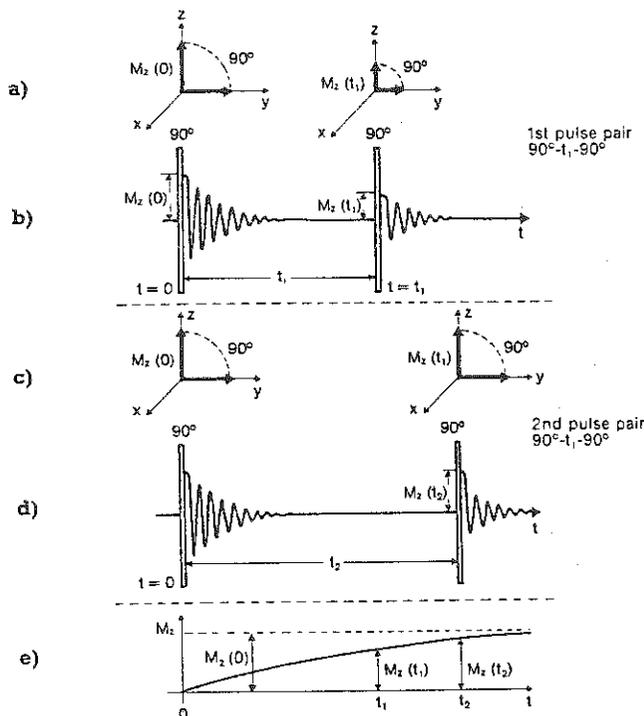


Figure 23 (d'après Medical Bruker Report 83/1)

- Méthode par inversion :

Un premier pulse de 180° inverse l'aimantation initiale, $M_z(0)$ est donc égal à $-M_0$. $M_z(t)$ va revenir vers $+M_0$ avec la constante de temps T_1 (figure 24). Si au temps t , on applique une impulsion de mesure de 90° qui ramène l'aimantation dans le plan

xOy, on mesure une valeur (figure 24e) :

$$M_z(t) = M_0 [1 - 2 \exp(-t/T_1)]$$

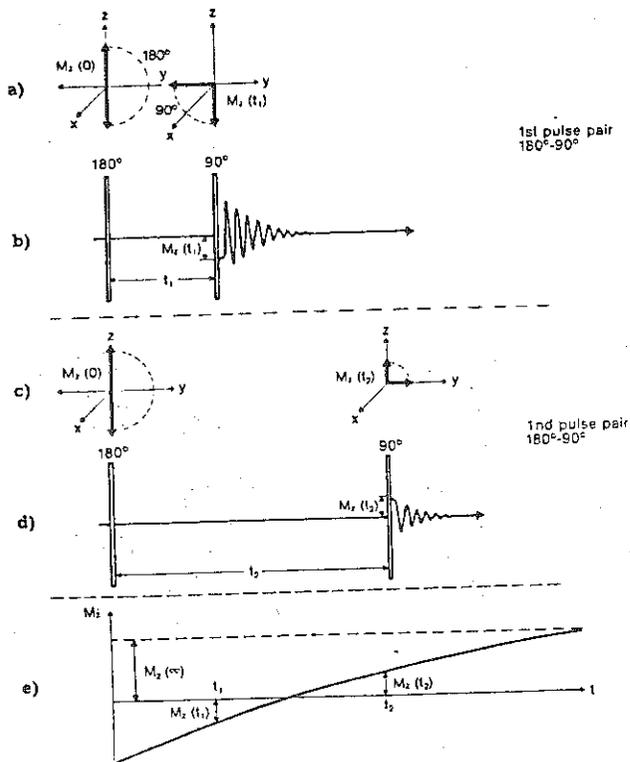


Figure 24 (d'après Medical Bruker Report 83/1)

Considérons maintenant un système de deux populations ayant des temps de relaxation T_1 différents. Pour un temps intermédiaire t entre l'impulsion de 180° et celle de 90°, les aimantations des deux populations seront de signes opposés (figure 25). Dans ce cas les transformées de Fourier des signaux de précession libre des deux populations seront aussi de signes opposés, le spectre prend alors la forme visible sur la figure 25. L'évolution de la forme du spectre en fonction du temps est montrée sur l'exemple de la figure 26 : ^1H dans un polymère à température ambiante (Facchini et Legrand 1984).

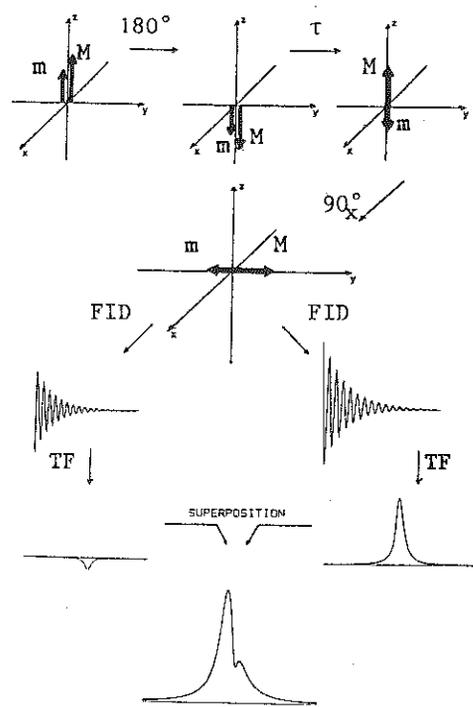


Figure 25

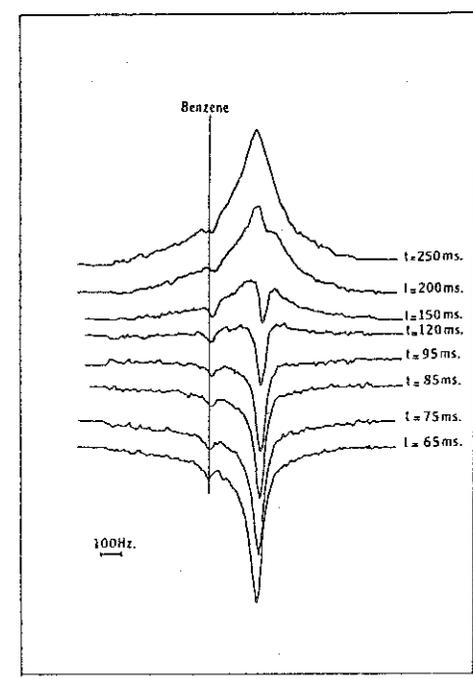


Figure 26
(d'après Facchini et Legrand 1984)

Echo de spin

Un pulse de 90° amène l'aimantation dans le plan xOy . On observe alors la décroissance du signal de précession libre, elle est due à deux causes :

- des interactions statiques ou cohérentes dans le temps créent des fréquences de précession différentes (anisotropie de déplacement chimique, effet quadrupolaire etc...), elles font perdre la cohérence de phase initiale créée par le pulse de préparation de 90° .

- des interactions fluctuantes, responsables de la relaxation correspondant au temps T_2 (pratiquement toujours très inférieur au temps de relaxation T_1), qui elles aussi font perdre la cohérence de phase initiale.

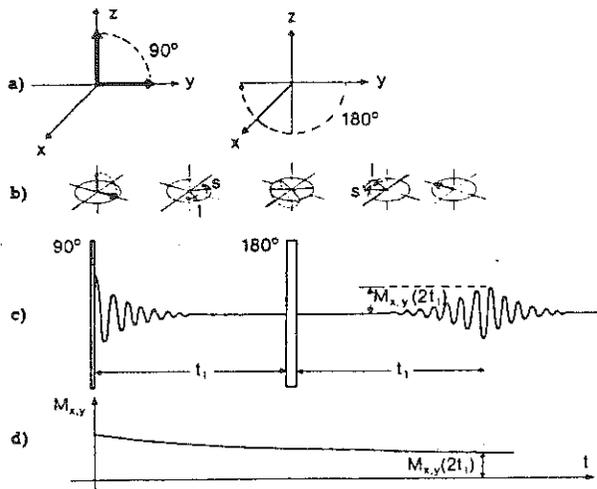


Figure 27 (d'après Medical Bruker Report 83/1)

Au bout d'un temps t_1 , on applique une impulsion de 180° qui retourne les directions des spins (figure 27). A cause de

retournement, les directions des spins qui se déphasent progressivement dans le temps, vont au contraire se remettre en phase (figure 27b). Un signal réapparaît, dont le maximum se situe à $2t_1$ (figure 27c). L'amplitude de ce signal est plus faible que celle du premier signal de précession libre à cause des interactions fluctuantes qui sont aléatoires et ne permettent pas une remise en phase totale. La mesure de l'amplitude du signal en fonction du temps t_1 permet une mesure du temps de relaxation T_2 (figure 27d).

Une méthode plus rapide consiste à appliquer des pulses répétés de 180° (séquence de Carr-Purcell : figure 28), une succession d'échos est observée. L'enveloppe formée par les maxima de ces échos permet de mesurer T_2 .

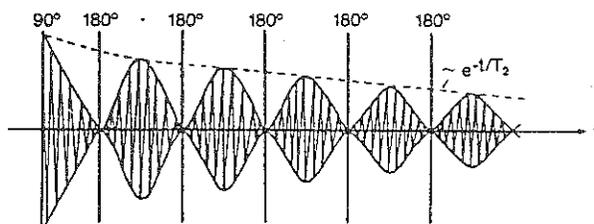


Figure 28 (d'après Medical Bruker Report 83/1)

Polarisation croisée

Un exposé simple est donné dans Legrand (1985), en l'adaptant au cas d'un silicate lamellaire, on obtient le scénario suivant :

- Supposons que l'on veuille étudier le ^{29}Si , spin rare (4,7%), d'un silicate lamellaire dont l'espace interfoliaire est rempli de molécules riches en ^1H et peu mobiles. Le spectre du ^{29}Si sera élargi par interaction dipolaire due aux moments magnétiques de ^1H des molécules (et aussi des OH de la structure). On peut supprimer cette interaction par le découplage des spins.

Si on applique un fort champ H_1 à la fréquence des protons, on égalise les populations des deux niveaux. Le champ local, proportionnel à la différence de populations entre ces niveaux, devient nul. On a ainsi supprimé l'élargissement dipolaire dû aux protons.

- On diminuera ensuite la température apparente des protons (ou température de spin) par l'utilisation d'un pulse de $90^\circ\gamma$ qui amène l'aimantation selon x , puis en irradiant continuellement toujours à la fréquence proton avec un champ (opération appelée spin-locking). Dans le champ H_0 , le rapport des populations était égal à $\exp(-\gamma H_0 / k T)$, dans le champ H_1 on a conservé l'aimantation et donc le rapport des populations. Le système de spin possède alors une température apparente T_a telle que $-\gamma H_0 / k T = -\gamma H_1 / k T_a$.

En même temps que l'irradiation continue à la fréquence des protons, on applique un champ de radiofréquence continu à la fréquence du ^{29}Si . Hartmann et Hahn ont montré que la condition:

$$\gamma_{1\text{H}} H_{1\text{H}} = \gamma_{29\text{Si}} H_{29\text{Si}}$$

permettait alors de mettre en contact thermique les deux systèmes de spins. On aboutit à un nouvel équilibre thermique, le système de spins ^1H s'est réchauffé, celui des ^{29}Si s'est refroidi. Dans ces conditions il a été montré que l'aimantation du système des spins rares était augmentée, elle devient :

$$M_{29\text{Si}} = \frac{\gamma_{1\text{H}}}{\gamma_{29\text{Si}}} \left(1 - \frac{N_{\text{Si}}}{N_{\text{H}}} \right) \frac{\gamma_{29\text{Si}}^2 h^2}{kT} H_0$$

$N_{\text{Si}}/N_{\text{H}}$ étant très inférieur à 1, l'amplification de l'aimantation est de l'ordre du rapport des γ , c'est à dire environ 5 dans notre cas. Durant cette séquence, l'échantillon tourne à l'angle magique pour éliminer les parties anisotropes des autres interactions et les autres élargissements dipolaires.

BIBLIOGRAPHIE

- Abragam A. (1961) Les principes du magnétisme nucléaire. INSTN-PUF.
- Conard J. (1976) Structure of water and ^1H bonding on clay studied by ^7Li and ^1H NMR. ACS Symposium Series n° 34. Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science 9,85-93.
- Duncan T.M., Dybowski C. (1981) Chemisorption and surfaces studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Surface Science Report 1, 157-250.
- Facchini L., Legrand A.P. (1984) NMR study of the segmental motion of poly(ethylene oxide)2000 grafted on silica. Macromol. 17, 2405-2411.
- Fripiat J., Letellier M. (1984) Microdynamic behaviour of water in clay gels below the freezing point. J. Mag. Res. 57, 269-286.
- Fripiat J., Letellier M., Levitz P. (1984) Interaction of water with clay surfaces. Phil. Trans. of the Royal Soc. A, 311, 287-299.
- Hougardy J., Stone W.E.E., Fripiat J. (1976) NMR study of adsorbed water. I - Molecular orientation and protonic motions in 2-layer hydrate of a Na-Vermiculite. J. Chem. Phys. 64, 3840-3851.
- Hougardy J., Stone W.E.E., Fripiat J. (1977) Complex proton NMR spectra in some ordered hydrates in Vermiculite. J. Mag. Res. 25, 563-567.
- Ingalls R. (1964) Electric-Field gradient tensor in ferrous compounds. Phys. Rev. 133, A787-A795.
- Kinsey R.A., Kirkpatrick R.J., Hower J., Smith K.A., Oldfield E. (1985) High resolution ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopic study of layer silicates. Am. Miner. sous presse.
- Kirkpatrick R.J., Kinsey R.A., Smith K.A., Henderson D.M., Oldfield E. (1985) High resolution solid-state ^{23}Na , ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase feldspars. Am. Miner. sous presse.

- Legrand A.P. (1985) Résonance magnétique nucléaire pour solide. Actualité Chimique à publier.
- Oldfield E., Kinsey R.A., Smith K.A., Nichols J.A., Kirkpatrick R.J. (1983) High-resolution NMR of inorganic solids. Influence of magnetic centers on magic-angle sample spinning lineshapes in some natural aluminosilicates. Journal of Magnetic Resonance 51, 325-329.
- Sanz J., Stone W.E.E. (1983a) NMR study of minerals: the distribution of Mg^{2+} and Fe^{2+} around the OH groups in micas. J.Phys. C: Solid State Phys. 16, 1271-1281.
- Sanz J., Stone W.E.E. (1983a) NMR applied to minerals: local order in the octahedral sheet of micas: Fe-F avoidance. Clay Minerals 18, 187-192.
- Sanz J., Serratosa J.M. (1984) Distinction of tetrahedrally and octahedrally coordinated Al in phyllosilicates by NMR spectroscopy. Clay Miner. 19, 113-115.
- Schramm S., Oldfield E. (1984) High-resolution Oxygen-17 NMR of solids. J. Am. Chem. Soc. 106, 2502-2506.
- Thompson J.G. (1984) ^{29}Si and ^{27}Al NMR spectroscopy of 2:1 clay minerals. Clay Minerals 19, 229-236.

TABLE DES MATIERES

	Page
CHAPITRE 1 - PRESENTATION GENERALE DES DIFFERENTES SPECTROSCOPIES par Ch. JANOT et B. GEORGE	3 à 19
I. - Introduction	3
II. - Les différents rayonnements utilisés en spectroscopies	6
1 - Les ondes électromagnétique	6
2 - Les faisceaux de neutrons	8
3 - Les faisceaux d'électrons	9
III. - Description et comparaison des différentes spectroscopies..	10
1 - Les résonances atomiques.....	10
2 - Les spectroscopies vibrationnelles.....	12
3 - Les spectroscopies de pertes d'énergie.....	13
4 - Résonances électroniques suivies de processus de relaxation.....	13
5 - Les résonances magnétiques.....	15
IV. - Principes généraux de la caractérisation des matériaux par les méthodes spectroscopiques et conclusion.....	16
CHAPITRE 2 - L'EFFET MOSSBAUER par J.R. REGNARD.....	23 à 71
I. - Introduction.....	23
II. - Principes de l'effet Mossbauer.....	25
III. - Interactions du noyau Mossbauer avec son environnement.....	33
IV. - Aspects expérimentaux de la spectroscopie Mossbauer par transmission.....	51
V. - Spectroscopie Mossbauer par "réflexion".....	65
VI. - Conclusion.....	69
CHAPITRE 3 - LA SPECTROMETRIE DES RAYONS X par J. PETIAU.....	75 à 137
I. - Introduction.....	75
1 - Généralités sur l'interaction rayonnement X-matière.....	75
2 - Différents aspects de la spectrométrie X.....	81
II. - Expérimentation.....	83
1 - Sources de rayons X.....	83
2 - Analyse chimique par spectrométrie X.....	90
3 - Résolution spectrale en spectrométrie d'absorption.....	93
4 - Mesures directes de l'absorption.....	94
5 - Mesures indirectes de l'absorption.....	97
III. - Seuils d'absorption et limites d'émission.....	101
1 - Déplacements chimiques.....	103
2 - Etats vides liés dans les isolants.....	106
3 - Effets de densité d'états dans les métaux et les semi conducteurs.....	112
IV. - EXAFS.....	113
1 - Interprétation.....	113
2 - Analyse des données.....	121
3 - Effets du désordre radial.....	124
4 - Role des diffusions multiples près du seuil.....	125
5 - Exemples de résultats.....	126

	Page
CHAPITRE 4 - SPECTROSCOPIES OPTIQUES DANS LES MINERAUX: ABSORPTION, REFLECTIVITE, LUMINESCENCE par G. CALAS.....	141 à 185

I. - Introduction.....	141
1 - Rappels sur l'électron dans le cristal : structures de bandes dans les minéraux.....	141
2 - Les grandeurs optiques.....	143
II. - Les techniques de mesure.....	148
1 - Les unités employées.....	148
2 - Les mesures macroscopiques.....	148
3 - Les mesures à microéchelle.....	152
III. - Propriétés optiques des minéraux semiconducteurs.....	154
1 - Les semiconducteurs transparents.....	155
2 - Les semiconducteurs intrinsèquement colorés.....	155
3 - Les semiconducteurs opaques.....	155
IV. - Processus d'absorption dans les minéraux transparents.....	157
1 - Généralités : transitions entre états liés et transferts de charge.....	157
2 - Exemple du spectre d'absorption du rubis.....	159
3 - Le modèle du champ cristallin.....	161
4 - Les spectres d'absorption des éléments de transition.....	166
5 - Dérivation des paramètres cristallochimiques.....	172
V. - Les processus de luminescence.....	174
1 - Les différents types d'excitation et d'émission.....	177
2 - Spectres d'émission et d'excitation. Transfert d'énergie.	177
3 - La luminescence dans les minéraux.....	178
4 - La thermoluminescence résolue spectralement.....	183

CHAPITRE 5 - LA DIFFUSION DES NEUTRONS par Ch. JANOT..... 189 à 232

I. - Introduction.....	189
1 - Propriétés générales des neutrons.....	189
2 - Avantages des neutrons sur les autres sondes de la matière condensée (ondes électromagnétiques, électrons)..	192
II. - Les différents types d'expérience de diffusion des neutrons	192
1 - Les différents processus de diffusion des neutrons.....	194
2 - Sections efficaces de diffusion cohérente et incohérente.	195
3 - Description de principe des dispositifs expérimentaux....	197
III. - Diffusion cohérente élastique utilisée pour l'étude des minéraux.....	208
1 - Diffraction des neutrons.....	208
2 - Etudes par diffusion des neutrons aux petits angles.....	211
3 - Etude de structures magnétiques.....	217
IV. - Diffusion cohérente inélastique.....	218
1 - Généralités.....	218
2 - Exemple d'application : observation de phonons longitudi- naux dans une vermiculite et une muscovite.....	221
V. - Diffusion incohérente quasi-élastique et dynamique des mo- lécules adsorbées.....	223
1 - Formalisme général.....	223
2 - Forme de la fonction de diffusion $S_s(Q, \omega)$ pour différents mécanismes de mouvement.....	227
VI. - Conclusion générale.....	230

	Page
CHAPITRE 6 - SPECTROMETRIES VIBRATIONNELLES - INFRAROUGE ET DIFFUSION RAMAN par B. PIRIOU.....	235 à 290
I. - Introduction.....	235
II. - Dynamique moléculaire.....	236
III. - Dynamique de réseau.....	239
1 - Chaîne linéaire diatomique ; 1ère zone Brillouin.....	239
2 - Cas général	241
3 - Interaction photon-phonon.....	244
IV. - Symétrie des modes normaux.....	244
1 - Distribution des modes normaux moléculaires.....	245
2 - Distribution des modes de réseaux	247
3 - Règles de sélection.....	251
4 - Méthode du site.....	253
V. - Dispersion dans un milieu diélectrique isotrope.....	254
1 - Rappel des constantes optiques.....	257
2 - Théorie classique de la dispersion.....	259
VI. - Spectrométrie infrarouge.....	263
1 - Réflexion infrarouge.....	263
2 - Transmission infrarouge.....	266
3 - Interférométrie infrarouge.....	271
VII. - Spectrométrie Raman.....	272
1 - Principe.....	272
2 - Avantages et difficultés.....	273
3 - Mise en oeuvre.....	273
4 - Notations.....	277
5 - Exemples de composés cristallins.....	277
6 - Diffusion Raman dans les verres.....	282
7 - "Mole" Raman.....	287
VIII. - Conclusions.....	287
CHAPITRE 7 - INTRODUCTION A LA RESONANCE MAGNETIQUE par D. BONNIN	293 à 310
I. - Introduction.....	293
II. - Comportement d'un moment magnétique dans des champs magné- tiques statique et alternatif : phénomène de résonance ma- gnétique.....	297
III. - Aspect quantique.....	299
IV. - Existence d'un "réservoir" ou thermostat.....	303
V. - Equations de Bloch - aimantation macroscopique.....	306
CHAPITRE 8 - RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE par A. HERVE..	313 à 389
I. - La résonance paramagnétique électronique. Principes de base	316
1 - Moment angulaire de spin et moment angulaire orbital.....	316
2 - Relation entre moment angulaire et moment magnétique.....	316
3 - Couplage spin-orbite et facteur de Landé.....	317
4 - Niveau d'énergie Zeeman et phénomène de résonance.....	318

	Page
5 - Temps de relaxation spin-réseau.....	320
6 - Spectromètre de RPE.....	323
7 - Candidats à la résonance.....	331
II. - Résonance paramagnétique dans un solide.....	332
1 - Champs cristallin électrique. Blocage du moment orbital...	333
2 - Tenseur g.....	334
3 - Interaction hyperfine.....	345
4 - Structure fine.....	368
5 - Systèmes avec un moment orbital non nul.....	379
III. - Application de la RPE à l'étude des minéraux.....	380

CHAPITRE 9 - INTRODUCTION A LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE :
 APPLICATION A LA CRISTALLOCHIMIE DES SILICATES

LAMELLAIRES..... 393 à 426

I. - Interactions.....	393
1 - Effet Zeeman.....	393
2 - Interaction dipole-dipole.....	395
3 - Le déplacement chimique.....	399
4 - Knight shift.....	400
5 - L'effet quadrupolaire.....	401

