

ANNEXE I :

TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Ce chapitre comporte un descriptif des techniques physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des solides aluminophosphates synthétisés dans ce travail. Nous présenterons les spécificités de chaque technique et les conditions utilisées.

1. ANALYSE CHIMIQUE PAR EMISSION ATOMIQUE :

L'analyse des éléments dans les solides synthétisés a été réalisée avec un spectromètre à flamme ICP-AES Thermo-Fisher 3580.

Le plasma à couplage inductif est une décharge électrique entretenue par un champ magnétique créé dans un courant de gaz. Lorsque l'échantillon est injecté au centre du plasma, la haute température de ce dernier le dissocie en atomes et ions. Ces particules excitées émettent un signal caractéristique des éléments présents. Le système optique permet de diffracter en longueur d'onde monochromatique le signal lumineux émis par le plasma. Il est ainsi possible de mesurer pour chaque longueur son intensité qui est proportionnelle à la concentration de l'élément contenu dans chaque échantillon.

Avant d'être analysés, les échantillons (avec des quantités comprises entre 5 et 15 mg) sont mis en solution par minéralisation en milieu acide contenant du H₂SO₄ et du HNO₃.

Les analyses chimiques ont été effectuées au Service Central d'Analyse du CNRS.

2. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) :

2.1 Principe :

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides qui est basée sur la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (1)$$

d_{hkl} : Distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å,

θ : Angle de Bragg,

λ : Longueur d'onde du rayonnement Å.

Cette technique consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support et permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction

apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites en employant la loi de Debye-Scherrer [1] (Chapitre II)

2.2 Programme d'enregistrement :

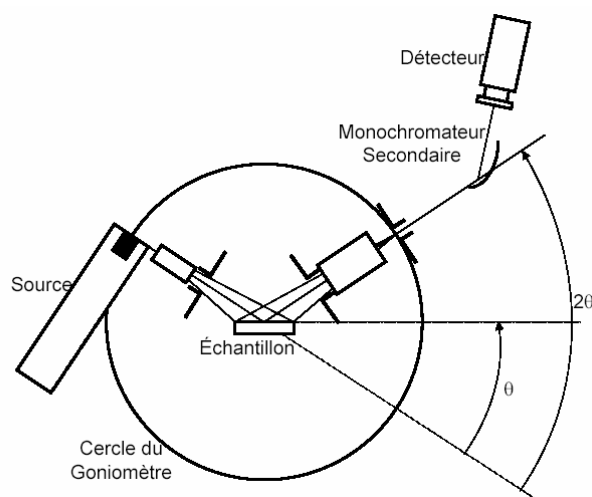
La réalisation des analyses de diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à poudre Philips X'PERT présenté sur la *figure 1*, utilisant un rayonnement X monochromatique assuré par une anticathode de cuivre (raie $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés selon le programme suivant :

- Angle de balayage : $3^\circ < 2\theta < 80^\circ$,
- Pas en 2θ : $0,033^\circ$,
- Temps de pose : 1,4 s.



(a)



(b)

Figure 1 : (a) diffractomètre utilisé (Laboratoire AIME, Université Montpellier II),
(b) schéma de principe

2.3 Affinement du profil des raies :

Pour suivre l'évolution des paramètres de mailles des structures aluminophosphates en fonction du métal inséré, un second programme de pas $0,033^\circ$ (en 2θ) et de temps de pose égal à 26 s a été utilisé afin d'améliorer le signal.

Le profil des raies obtenues est affiné en utilisant le programme FULLPROF [2]. Les paramètres affinés sont :

- les facteurs d'échelle,
- le fond continu,
- le décalage de zéro,
- les paramètres de maille,
- les paramètres de largeur et de profil des raies,
- les facteurs d'asymétrie.

Le fond continu est affiné en reliant point par point les points sélectionnés sur le spectre.

La fonction analytique du profil de symétrie Pseudo-Voight, définie par G. K. Wertheim [3], est utilisée. Cette fonction est $P(2\theta)$ résulte de la somme d'une fonction Lorentzienne $L(2\theta)$ et d'une fonction Gaussienne $G(2\theta)$ dans un rapport $\eta/(1-\eta)$ où η est le paramètres de mélange.

$$P(2\theta) = \eta \times L(2\theta) + (1-\eta) \times G(2\theta) \quad (2)$$

Où :

$\eta = \eta_0 + X \times (2\theta)$ et η_0 et X sont affinés

X est le paramètre « strain isotope » Lorentzien

$L(2\theta)$ et $G(2\theta)$ sont définies par :

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H} \left[1 + \frac{4}{H^2} (2\theta - 2\theta_0)^2 \right]^{-1}$$
$$G(2\theta) = \frac{2}{H} \left[\frac{\ln 2}{\pi} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{4 \ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_0)^2 \right]$$

Avec :

$H^2 = (\text{FWHM})^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$ (type Caglioti [4]),

FWHM est la largeur à mi-hauteur (Full Wide at Half Maximum).

L'asymétrie des pics de diffraction peut être prise en compte en multipliant l'intensité calculée à chaque pas i par un paramètre d'asymétrie A semi-empirique défini par la relation de J. F. Bérar et G. Baldinozzi [5]. Cette expression comprend quatre variables P_{1-4} indépendantes dont uniquement P_1 et P_2 sont évaluées. Soit :

$$A = 1 + \frac{[P_1 \times F_a(z) + P_2 \times F_b(z)]}{\tan \theta} \quad (3)$$

Où :

$$z = \frac{(2\theta_i - 2\theta_{\text{lim}} - S_{\text{shift}})}{\text{FWHM}}$$

Avec :

$2\theta_{\text{lim}}$ est la valeur limite de 2θ en dessous de laquelle la correction est appliquée (25° dans notre cas)

S_{shift} inclue le décalage du zéro et d'autres décalages.

$$F_a(z) = 2z \times \exp(-z^2)$$

$$F_b(z) = 2(2z^2 - 3) \times F_a(z).$$

La qualité de l'affinement est basée sur de faibles de valeurs des facteurs de reliabilité. Ces critères d'affinement sont les suivants :

➤ Facteur R_p de profil :

$$R_{\text{pattern}} = \frac{\sum_i |y_{\text{iobs}} - y_{\text{icalc}}|}{\sum_i y_{\text{iobs}}} \quad (4)$$

Où :

y_{iobs} est l'intensité observée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme,

y_{icalc} est l'intensité calculée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme,

➤ Facteur R_{wp} du profil pondéré :

$$R_{\text{weighted-Pattern}} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{\text{iobs}} - y_{\text{icalc}})^2}{\sum_i w_i y_{\text{iobs}}^2} \right]^{1/2} \quad (5)$$

Où :

$w_i = 1/\sigma_i^2$ (poids associé à l'intensité y_i au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme)

σ_i est la variance associée à l'observation y_i

➤ Facteur R_{exp} de reliabilité espérée :

$$R_{\text{expected}} = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{\text{iobs}}^2} \right]^{1/2} \quad (6)$$

Où N et P sont respectivement le nombre d'informations utilisées (points de mesure) et le nombre de paramètres affinés.

➤ Goodness of fit χ^2 :

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (7)$$

➤ Facteur R_B de Bragg :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcalc}|}{\sum_k I_{kobs}} \quad (8)$$

Où I_{kobs} est l'intensité intégrée « observée » de la $k^{ème}$ réflexion

3. ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE :

La microscopie électronique utilise un faisceau électronique, au lieu du rayonnement lumineux comme les microscopes optiques, et permet d'obtenir des images d'un objet de quelques nanomètres pour un MET et de quelques dizaines de nanomètres pour un MEB.

Le microscope électronique à balayage consiste en l'analyse des électrons secondaires et rétrodiffusés issus du bombardement de l'échantillon par un canon à électrons. Ceux-ci sont soumis à une tension accélératrice de 10 à 20 kV.

Les électrons secondaires et rétrodiffusés viennent de la couche superficielle de l'échantillon. Ils sont de faible énergie et nécessitent donc d'être amplifiés avant de pouvoir être visualisés. Le phénomène de visualisation tridimensionnelle observé sur un cliché s'explique par l'accroissement du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. C'est-à-dire que le nombre d'électrons réfléchis augmente sur les reliefs en arêtes et en pointes.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur un FEI Quanta 200 présenté sur la *figure 2(a)* dont le schéma de principe est représenté sur la *figure 2(b)*. La tension accélératrice est de 15 keV et les échantillons sont maintenus sur un porte-échantillon en laiton grâce à du ruban adhésif double face en carbone.

Un couplage MEB-microanalyse X (EDX) permet d'effectuer des analyses élémentaires, par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence. Il permet des analyses ponctuelles avec une résolution spatiale de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$.

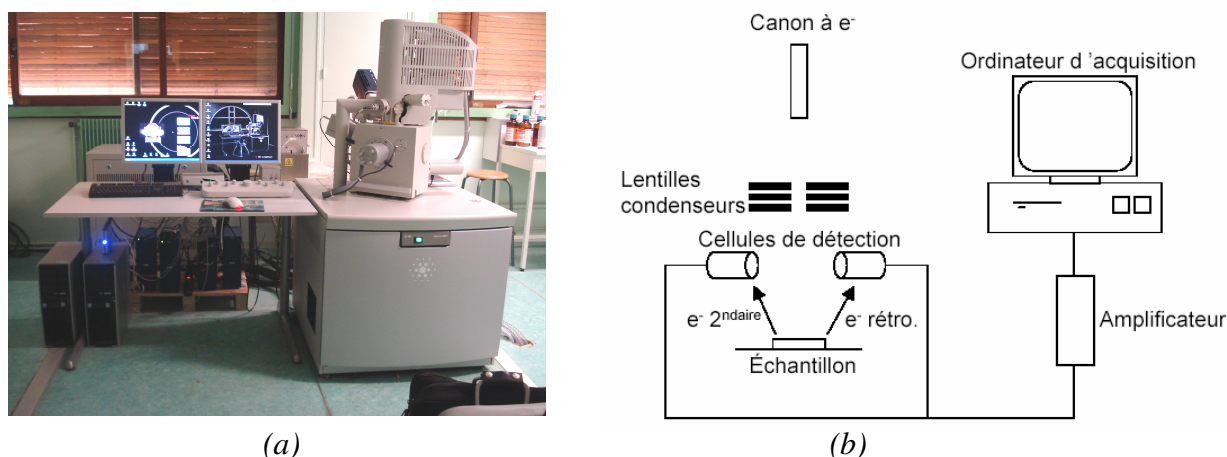


Figure 2 : (a) Microscope électronique à balayage (Service de Microscopie Electronique, Université Montpellier II), (b) schéma de principe

4. ANALYSE TEXTURALE PAR ADSORPTION DE L'AZOTE :

4.1 Principe :

Lorsqu'un solide divisé est soumis à une certaine pression de gaz ou vapeur dans une enceinte fermée et maintenue à température constante, on observe une diminution progressive de la pression du gaz tandis que le poids du solide augmente jusqu'à l'établissement d'un équilibre. On dit que le solide *adsorbe* le gaz. Cette adsorption résulte de l'attraction des molécules de gaz ou vapeur par des forces physiques ou chimiques émanant de la surface du solide.

Si l'on mesure la quantité du fluide adsorbé pour des valeurs croissantes de pression relative P/P_0 où P est la pression d'équilibre et P_0 la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience, on peut obtenir une courbe en portant sur un graphe la quantité adsorbée en fonction des pressions relatives $V=f(P/P_0)_{T,gaz,solide}$. Cette courbe est appelée *isotherme d'adsorption* et son allure est caractéristique des interactions interfaciales du système de la texture du solide.

4.2 Différents types d'isothermes :

Brunauer et al. [6] ont classé les différentes isothermes d'adsorption physique d'une vapeur sur un solide selon cinq principales familles, notées I à V dans la *figure 3*. Cette classification a été réemployée depuis dans de nombreux articles étudiant ces phénomènes d'adsorption de gaz par un solide [7].

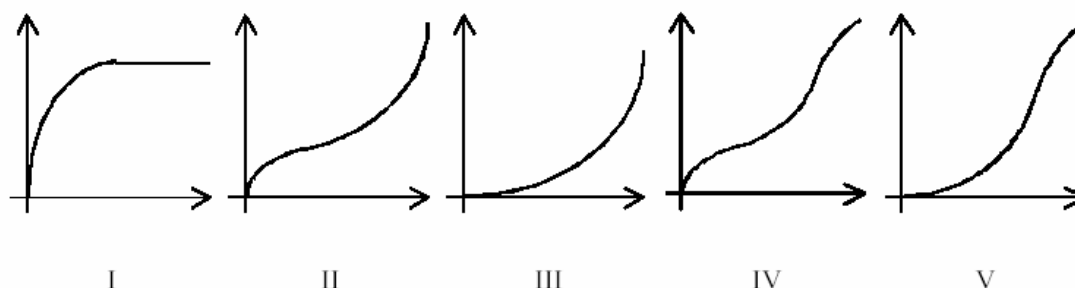


Figure 3 : Les cinq types d'isothermes. Volume de gaz absorbé en cm^3/g de solide en abscisse, et P/P_0 en ordonnée

Chaque type d'isotherme représente une catégorie de matériau, établie selon la dimension des pores, c'est-à-dire selon le type de porosité. Il est couramment admis que :

- Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou microporeux, c'est-à-dire avec des diamètres de pores inférieurs à 2,5 nm.
- Les isothermes de type II et III sont caractéristiques de solides macroporeux, c'est-à-dire avec des diamètres de pores supérieurs à 50 nm.
- Les isothermes de types IV et V sont représentatives des solides mésoporeux, c'est-à-dire avec des pores de diamètres compris entre 2,5 et 50 nm.

Bien entendu, ces isothermes ne reflètent par toujours la réalité, mais correspondent plutôt à un comportement « idéal » lors du processus d'adsorption d'un gaz par un solide. En effet, les isothermes les plus fréquemment rencontrés lors d'une mesure de surface spécifique sont plutôt constitués d'un mélange des différents types d'isothermes décrits ci-dessus.

4.3 Conditions d'analyse :

Les isothermes d'adsorption correspondant au différents solides aluminophosphates préparés sont obtenues avec un appareil Micrometrics ASAP 2010 présenté sur la *figure 4*. Le gaz d'adsorption utilisé est l'azote, et les mesures sont effectuées à 77 K, c'est-à-dire à la température d'ébullition de l'azote.

Les échantillons étant poreux, ont une capacité à capter des petites molécules comme les molécules d'eau de l'humidité ambiante relativement importantes. Il est nécessaire de dégazer ces échantillons au préalable sous vide à 300°C pendant 14 heures.

Les isothermes d'adsorption obtenues nous permettront de déterminer les caractéristiques texturale des différents solides (chapitre II).



*Figure 4 : appareil ASAP 2010 pour l'obtention des isothermes d'adsorption
(Laboratoire AIME, Université Montpellier II)*

5. REACTIONS EN TEMPERATURE PROGRAMMEE :

5.1 Désorption en température programmée de l'ammoniac (TPD-NH₃) :

L'une des techniques les plus utilisées pour déterminer l'acidité de surface est la thermodésorption de l'ammoniac.

L'échantillon d'une masse de l'ordre de 150 mg est mis à calciner préalablement dans le réacteur sous un flux d'hélium (20ml/min) selon le programme suivant :

1- Une montée en température jusqu'à 300°C avec une vitesse de 2°C/min. Cette température est maintenue pendant 1 heure

2- Une autre montée en température jusqu'à 550°C avec une vitesse de 5°C/min. Cette température est maintenue pendant 2 heures

3- Une descente sous un flux d'hélium de 30 ml/min à la température de 100°C avec une vitesse de 100°C.

Après une pose de 10 min sous hélium pour stabilisation, l'échantillon est mis en contact avec un flux d'ammoniac (30 ml/min) pendant 30 min, temps jugé largement suffisant pour atteindre la saturation. Une purge par l'hélium (30 ml/min) pendant une heure est nécessaire pour éliminer l'excès d'ammoniac non adsorbé. Ensuite, la température est élevée à 550°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min.

La quantité de l'ammoniac désorbée est enregistrée en fonction de la température toutes les secondes. Les pics de désorption obtenus nous renseignent sur la distribution de la force d'acidité pour les différents échantillons et sur la densité des centres acides.

A la fin de l'enregistrement un refroidissement à la température ambiante est effectué.

5.2 Oxydation en température programmée

La TPO est basée sur l'analyse quantitative des gaz émis par un échantillon lorsqu'il est soumis, sous une atmosphère oxydante, à une augmentation constante de la température en fonction du temps. Elle permet de détecter la présence d'espèces oxydables, dans ou sur un catalyseur [10-12]. Suivant la nature de l'échantillon, il peut être envisagé que ces différentes espèces ne s'oxydent ni à la même vitesse, ni à la même température. Donc en analysant la consommation en O₂, il est possible de quantifier la température d'oxydation ainsi que la concentration de chaque espèce oxydée.

Afin d'éliminer les molécules d'eau présentes dans les solides, les échantillons (150 mg) sont soumis à un dégazage à 200°C (température de chauffe de 10°C/min) pendant 20 min sous hélium (20 ml/min) dans le réacteur en verre. Un refroidissement à la température de 40°C est effectué par la suite avec une vitesse de 40°C/min.

Ensuite, l'échantillon est mis en contact avec un flux d'air de 50 ml/min jusqu'à la saturation. Après une pose de 10 min, la température est élevée jusqu'à 900°C avec une vitesse de 10°C/min. Un enregistrement de la quantité d'oxygène désorbée est effectué toute les seconde durant cette étape.

A la fin de l'étape de désorption une purge avec de l'hélium est effectuée (20 ml/min) est l'échantillon est refroidi à la température ambiante après 2 min de pose.

5.3 Appareil utilisé :

Le dispositif employé dans les réactions en température programmée est un Micrometrics AutoChem 2910 présenté sur la *figure 5*.

Le réacteur est un tube mixte quartz - pyrex en forme de U avec un diamètre interne de 5 mm. L'échantillon à analyser est déposé sur un disque de silice frittée situé dans une des branches du tube de manière à pouvoir être idéalement placé dans la zone où le gradient de température du four est minimal. Le réacteur est relié au système tubulaire par des connexions de types Rotulex, dont l'étanchéité est assurée par des joints toriques en Viton.

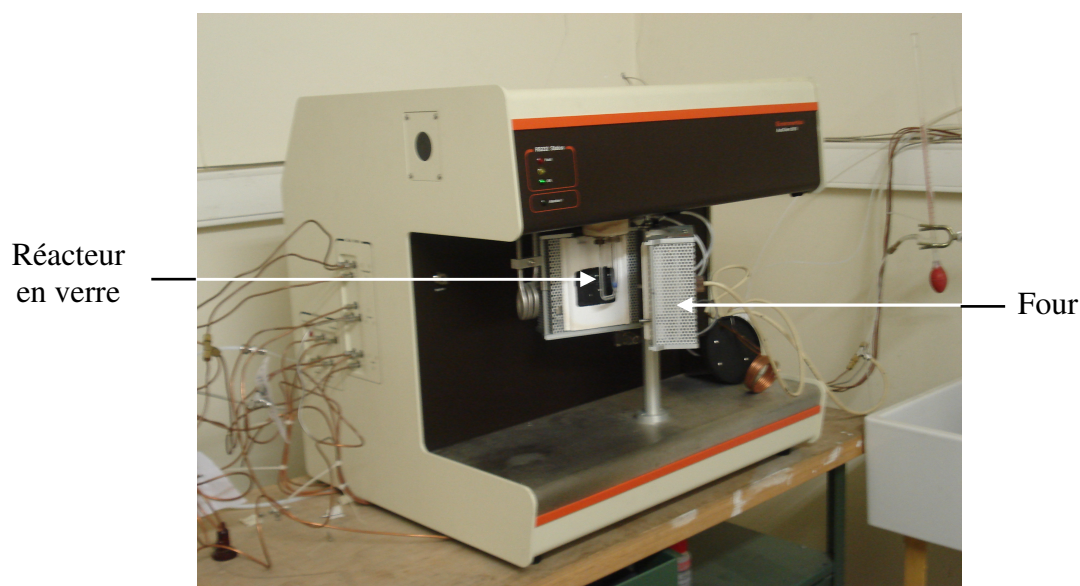


Figure 5 : *Appareil AutoChem 2910 utilisé pour les analyses en température programmée.
(Laboratoire AIME, Université Montpellier II)*

Un système de régulation en température, composé d'un régulateur et d'un thermocouple dont la jonction est un alliage nickel - chrome, contrôle la température du four à un degré près. Le thermocouple est placé à la même hauteur que le disque fritté.

6. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE :

En analyse thermogravimétrique, le poids d'une substance est mesuré en fonction de sa température et cela est généralement effectué par une thermobalance.

L'appareillage utilisé est une microbalance NEITZSCH STA 409PC.

La balance à fléau utilise un dispositif à détection optique et électronique de très grande sensibilité qui lui permet de mesurer des variations de masse de l'ordre du microgramme.

Dans notre procédure, une quantité de l'échantillon (~20 mg) est déposée dans un creuset en nickel et chauffée de 30 à 800 °C à une vitesse de 10 °C/min sous un flux d'azote de 50 ml/min. le refroidissement s'effectue par ventilation du four.



*Figure 6 : ensemble thermogravimétrique NEITZSCH STA 409 PC
(Laboratoire AIME, Université Montpellier II)*

7. ANALYSE PAR RESONANCE GAMMA NUCLEAIRE (SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER) :

7.1 Principe :

La spectroscopie Mössbauer, également appelée résonance gamma nucléaire, permet d'obtenir des renseignements concernant l'environnement électronique et magnétique immédiat de l'atome résonnant. Cette technique concerne les transitions entre deux niveaux nucléaires d'un atome considéré : le niveau fondamental et le premier niveau excité. C'est une méthode d'analyse structurale qui repose sur l'absorption résonante sans recul du rayonnement γ .

On parle d'absorption résonante lorsqu'un noyau absorbe un quantum d'énergie issue de l'émission d'un rayonnement γ du même isotope. Dans ce cas, l'écart entre les deux niveaux nucléaires de la transition est égal pour l'émetteur et l'absorbeur et on dit qu'ils sont en résonance.

La distribution des énergies E de la transition nucléaire autour de la valeur moyenne E_0 est donnée par l'expression Lorentzienne :

$$W(E) = \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2} \right)^2} \quad (9)$$

Γ est la largeur naturelle de la raie à mi-hauteur, reliée à la vie moyenne τ du niveau excité par la relation d'incertitude de Heisenberg : $\Gamma\tau = \hbar$. Γ est généralement la fraction 10^{-10} à 10^{-13} de E_0 .

Tableau 1 : Fiches signalétiques de ^{57}Fe et ^{119}Sn [13]

	^{57}Fe	^{119}Sn
Abondance isotopique	$\beta = 2,19 \%$	$\beta = 8,6 \%$
Energie moyenne de la transition	$E_0 = 14,41 \text{ keV}$	$E_0 = 23,88 \text{ keV}$
Energie de recul	$E_r = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$	$E_r = 0,26 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$
Section efficace à la résonance	$\sigma_0 = 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$	$\sigma_0 = 1,3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$
Facteur d'émission sans recul	$f = 0,7$ à 300 K $f = 0,9$ à 80 K	$f = 0,6$ à 0,7 pour SnO_2 et CaSnO_4 $f = 0,04$ pour $\text{Sn}(\beta)$
<i>Niveau excité</i>		
Largeur de raie	$2\Gamma_0 = 0,19 \text{ mm/s}$	$2\Gamma_0 = 0,626 \text{ mm/s}$
Moment quadrupolaire	$Q_e = 0,23 \text{ barn}$	$Q_e = -0,08 \text{ barn}$
Moment magnétique	$\mu_e = -0,15 \text{ MN}$	$\mu_e = 0,67 \text{ MN}$
<i>Niveau fondamental</i>		
Moment quadrupolaire	$Q_f = 0$	$Q_f = 0$
Moment magnétique	$\mu_f = 0,09 \text{ MN}$	$\mu_f = -1,04 \text{ MN}$

Le tableau 1 donne les fiches signalétiques du ^{57}Fe et du ^{119}Sn . Comme on le voit sur ce tableau, un atome isolé dont le noyau émettrait le photon de la transition, devrait acquérir une énergie de recul ($E_r = E_\gamma^2/2Mc^2$) bien plus grande que Γ , ce qui rendrait l'absorption résonnante impossible. Lipkin [13] a montré que l'atome doit se trouver dans un réseau solide, pour que tout se passe comme si l'énergie de recul était absorbée par l'ensemble du réseau et tendait vers zéro du fait que la masse subissant le recul devient très élevée. Une autre perturbation importante demeure alors, l'excitation de phonons, car les fréquences de vibration des atomes sont couramment de l'ordre de 10^{12} s^{-1} , ce qui correspond à environ 10^{-3} eV .

Cette condition étant remplie, la réalisation pratique consiste à moduler par effet Doppler l'énergie des photons γ émis par la source, c'est-à-dire appliquer une vitesse variable v à la source telle que :

$$E = E_0 (1 \pm v/c) \quad (10)$$

Ce principe expérimental permet d'obtenir un véritable balayage de la résonance.

Ainsi, La possibilité de réaliser la spectrométrie Mössbauer est donnée par la probabilité d'émission et d'absorption sans recul et sans excitation de phonons. Cette probabilité appelée facteur Lamb-Mössbauer, s'exprime par :

$$f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle) \quad (11)$$

où k est le vecteur d'onde du photon et $\langle x^2 \rangle$ le déplacement quadratique moyen dans la direction de propagation du photon. Ce dernier terme décroît avec la température, f va donc augmenter lorsque la température diminue.

7.2 Paramètres mesurés :

Dans un réseau solide, les atomes sont soumis à des champs électrique et magnétique créés par leurs environnements électroniques et qui perturbent les niveaux d'énergie nucléaire par translation et/ou levée de dégénérescence. Ces perturbations connues sous le nom de « *interaction nucléaires hyperfines* » sont au nombre de trois dans la pratique Mössbauer et donnent accès aux informations chimiques les plus usuelles.

7.2.1 Interaction monopolaire électrique :

L'importance de l'interaction monopolaire entre le noyau et les électrons l'entourant est conditionnée par la densité des ces électrons au noyau. Pour un isotope donné, la densité des charges électroniques au noyau n'est pas forcément la même pour le noyau émetteur que pour le noyau absorbeur suivant son degré d'oxydation. Conséquemment, les déplacements des niveaux excité et fondamental qui résultent de cette interaction ne sont pas généralement les mêmes pour la source et l'absorbeur.

➤ Déplacement isomérique δ :

L'écart entre l'énergie de la raie d'émission (E_s) de la source et celle de la raie d'absorption de l'échantillon étudié (E_a) est appelé « déplacement isomérique ». Ce paramètre ne fait intervenir que la taille du noyau, par l'intermédiaire du rayon, et la densité de charge.

Cet effet se traduit par un déplacement des niveaux nucléaires δW dans la source et dans l'absorbant. Ce paramètre trouve son origine dans l'interaction monopolaire W_0 qui conduit à l'expression du déplacement d'un niveau nucléaire δW :

$$\delta W = (2\pi/3) Z e^2 \langle r^2 \rangle |\psi(0)|^2 \quad (12)$$

où $\langle r^2 \rangle$ est le rayon quadratique moyen du noyau et $|\psi(0)|^2$ est la densité de charge électronique au noyau.

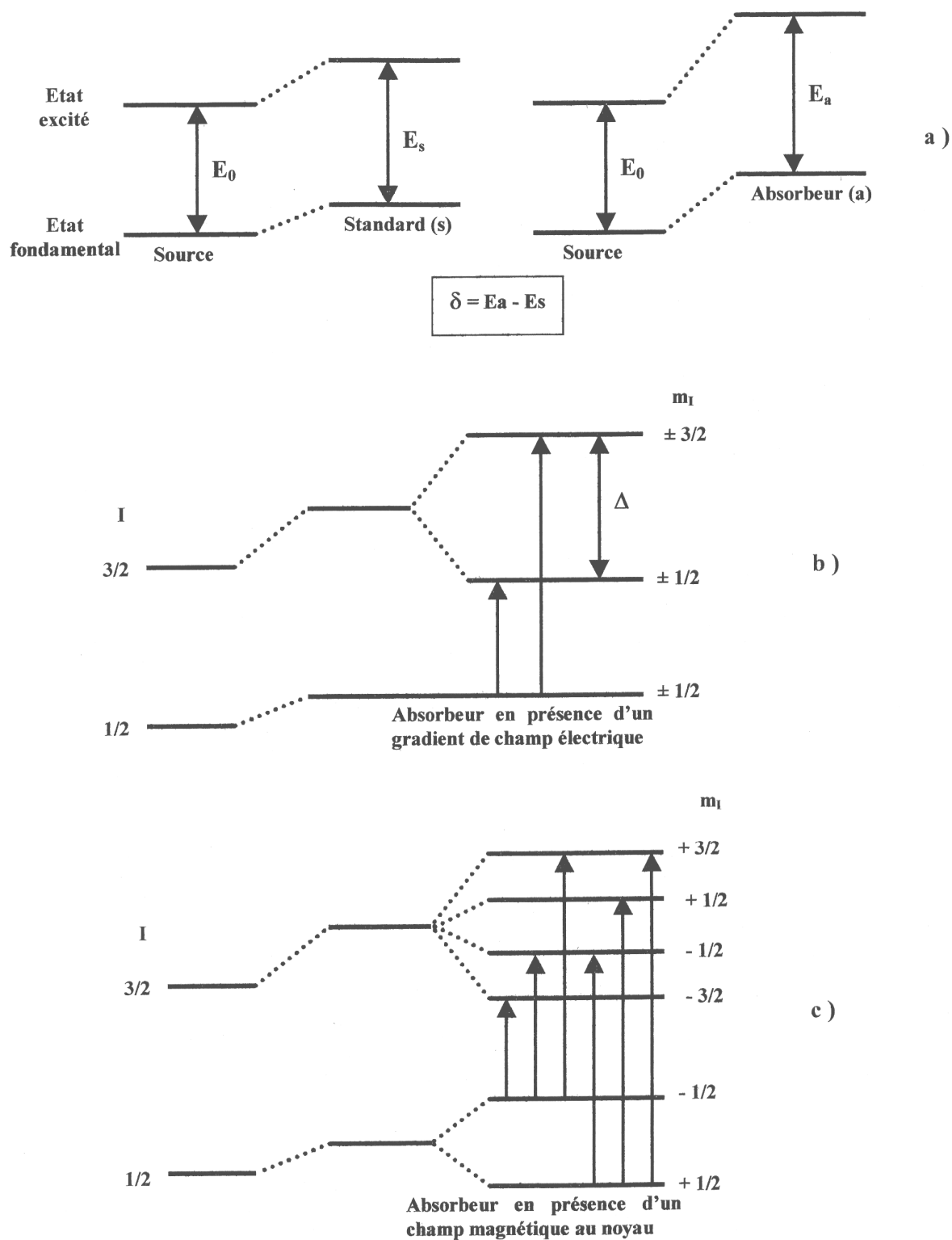


Figure 7 : diagramme représentant les diverses interactions : (a) interaction monopolaire électrique, (b) interaction quadrupolaire électrique, (c) interaction dipolaire magnétique [14]

Le déplacement d'énergie δW résultant des deux niveaux du noyau source et des deux niveaux du noyau absorbant fait donc intervenir :

- une variation du rayon quadratique moyen entre l'état excité $\langle r_e^2 \rangle$ et l'état fondamental $\langle r_f^2 \rangle$,
- une différence de densité électronique au noyau entre la source $|\psi_s(0)|^2$ et l'absorbant $|\psi_a(0)|^2$

Soit :

$$\delta = \frac{2\pi}{3} Ze^2 \left[\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle \right] \left[|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2 \right] \quad (13)$$

Si l'on exprime $\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle$ par $R^2(\Delta R/R)$, l'expression du déplacement isomérique devient :

$$\delta = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) \left(Ze^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \right) \right] \left[|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2 \right] \quad (14)$$

Les valeurs de $\Delta R/R$ sont de $-1,8 \cdot 10^{-3}$ pour le ^{57}Fe et de $1,2 \cdot 10^{-4}$ pour le ^{119}Sn [13].

Expérimentalement si $\Delta R/R$ est positif, un déplacement isomérique de plus en plus grand traduit une augmentation de $|\psi_a(0)|^2$ par rapport à $|\psi_s(0)|^2$. Si $\Delta R/R$ est négatif l'effet est inversé.

Le schéma des niveaux correspondants est représenté sur la *figure 7(a)*.

Permettant de donner l'information sur la densité de charge électronique au noyau en question (^{57}Fe et ^{119}Sn dans notre cas), le déplacement isomérique renseigne donc sur l'état d'oxydation, l'ionicté des liaisons, le nombre de coordinations et la délocalisation des électrons. Sa variation avec la température ne peut être que faible.

Toutefois, quand la température varie, on observe une modification du déplacement isomérique qui est due à l'agitation thermique causant un effet relativiste que l'on appelle l'effet Döppler du second ordre (DSO). Cet effet se manifeste par un déplacement de l'ensemble du spectre d'absorption vers les vitesses négatives quand la température de l'absorbant augmente et inversement quand elle diminue. Dans l'approximation du modèle de Debye, le calcul du déplacement isomérique du second ordre δ tend vers deux expressions, l'une à basses températures (δ_{BT}) et l'autre à hautes températures (δ_{HT}) :

$$\delta_{\text{BT}} = - \left(\frac{1}{2Mc} \right) \frac{9}{8} kT_D \left[1 + \frac{8}{15} \pi^4 \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 \right] \quad \text{Pour } T/T_D < 0,24 \quad (15)$$

$$\delta_{\text{HT}} = - \left(\frac{1}{2Mc} \right) \frac{9}{8} kT_D \left[1 + \frac{8T}{3T_D} \right] \quad \text{Pour } T/T_D > 0,71 \quad (16)$$

Où k est la constante de Boltzmann et T_D est la température de Debye.

Finalement le déplacement isomérique expérimental est la somme de deux contributions, l'une causée par la densité électronique au noyau résonnant (δ), l'autre par le mouvement de vibration des atomes (δ') qui dépend de la température et de la température de Debye et dépend par conséquent de la source et de l'absorbant.

En spectroscopie Mössbauer ce paramètre est toujours relatif et il est donné par rapport à une référence.

➤ Cas du ^{57}Fe :

Pour le ^{57}Fe , ce sont les électrons 4s qui sont à l'origine du déplacement isomérique, mais à partir de la couche 3s, il y a écrantage par la couche 3d. Comme $\Delta R/R$ est négatif, la diminution de la densité électronique au noyau fait augmenter le déplacement isomérique.

➤ Cas du ^{119}Sn

Pour l'étain, les variations du déplacement isomérique sont dues essentiellement à la variation de la densité électronique 5s au noyau. L'effet des électrons p n'est pas très grand dans ce cas là et provient principalement de l'hybridation sp. D'après R. V. Parish [15], la décroissance de δ dans les composés stanniques correspond à la décroissance du nombre d'électrons 5s associés à l'atome d'étain et ceci représente une croissance dans le caractère ionique partiel des liaisons chimiques.

Le déplacement isomérique dépend indirectement de l'électronégativité du ligande par l'intermédiaire de la densité électronique. Quand l'électronégativité augmente, la liaison devient de plus en plus ionique, la densité électronique diminue et par conséquent le déplacement isomérique aussi.

7.2.2 Interaction quadrupolaire et séparation quadrupolaire :

L'interaction quadrupolaire électrique intervient lorsque la distribution de charge nucléaire n'est pas de symétrie sphérique, ce qui est le cas des spins nucléaires $I > 1/2$. Elle correspond à l'interaction du moment quadrupolaire T_q du noyau avec le gradient de champs électrique V_{zz} créé par les charges voisines. Cette interaction a pour effet la levée partielle de la dégénérescence des états nucléaires de spins nucléaires.

L'énergie d'interaction entre le moment quadrupolaire électrique (qui est différent de zéro lorsque $I \geq 1$) et le gradient de champ électrique créé par les électrons au site du noyau V_q est donnée par la relation :

$$W_2 = \frac{4\pi}{5} \sum_{q=-2}^{q=2} T_q^2 V_q^2 \quad (17)$$

où V_q^2 est un tenseur antisymétrique de rang 3 et de trace nulle.

Les termes non diagonaux s'annulent dans les axes principaux (Oxyz) et les composantes de V_q^2 s'écrivent :

$$V_0^2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{zz} \quad V_{\pm 1}^2 = 0 \quad V_{\pm 2}^2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{xx} - V_{yy})$$

Si le trièdre Oxyz est choisi de telles façon que $|V_{xx}| < |V_{yy}| < |V_{zz}|$ et en sachant que $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, on définit le paramètre s'asymétrie η :

$$\eta = -\frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad ; \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (18)$$

Un niveau de spin I se voit dégénéré $(2I+1)$ fois. L'interaction quadrupolaire électrique lève la dégénérescence de ce niveau. Les énergies des sous-niveaux sont données par l'expression :

$$W = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} \sqrt{(I \pm m + 2)(I \pm m + 1)(I \pm m)(I \pm m - 1)} \right] \quad (19)$$

A partir de cette expression, nous pouvons déterminer l'écart en énergie de deux sous-niveaux.

Dans le cas du ^{57}Fe et du ^{119}Sn (niveau excité de spin $I_e=3/2$ et niveau fondamental de spin $I_f=1/2$) on obtient deux transitions permises comme le montre la *figure 7(b)*. En effet, dans l'état de spin 1/2, le noyau conserve une symétrie sphérique et par conséquent le moment quadrupolaire Q est nul. Donc le niveau $I_e=3/2$ est scindé en deux sous-niveaux dont l'écart en énergie calculé à partir de l'expression (19) est :

$$\Delta W = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

Cette quantité ΔW est aussi appelée *séparation quadrupolaire* et notée Δ ou SQ.

L'effet quadrupolaire est influencé par tout ce qui modifie le gradient de champ électrique (GCE) au noyau. Ce paramètre permet donc la caractérisation de défauts ponctuels bidimensionnels, des effets de déformation et d'anisotropie comme les orientations préférentielles ou encore des effets de polarisation et de texture.

➤ Cas du ^{57}Fe :

Le fer a la configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$

Fe^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^6$ présente une répartition non sphérique. Le sixième électron introduit une dissymétrie et crée un GCE important.

Par contre, Fe^{3+} : $[\text{Ar}] 3d^5$ donne une répartition sphérique. Mais plongé dans un environnement de faible symétrie, il peut donner une séparation quadrupolaire.

➤ Cas du ^{119}Sn :

L'étain présente la configuration électronique suivante : $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$

Dans ce cas, ce sont les électrons 5p de valence qui contribuent majoritairement à la création des GCE au noyau d'étain.

Par ailleurs, quand les orbitales 5p sont également peuplées, les orbitales $5p_x$ et $5p_y$ produisent chacune un GCE de valeur moitié et de signe opposé à l'orbitale $5p_z$ [16]. La superposition des trois orbitales 5p reforme alors une distribution de charge à symétrie sphérique et par conséquent, le GCE total s'annule. Donc l'observation des séparations quadrupolaires n'est possible que pour les composés d'étain ayant une population inégale des trois orbitales 5p ou des quatre orbitales 5sp.

A titre d'exemple, parmi les composés minéraux de l'étain (IV), le SnO_2 présente une séparation quadrupolaire non nulle, ce qui est expliqué par la structure cristallographique.

Dans le SnO_2 , les atomes d'oxygène forment un octaèdre distordu autour de l'atome d'étain. Herber et Spijkerman [17] suggèrent que les petites séparations quadrupolaires observées proviennent du GCE qui en résulte. Parish [15] pense que les valeurs de séparations quadrupolaires dépendent de l'arrangement géométrique des ligandes.

7.2.3 Interaction dipolaire magnétique :

Cette troisième interaction hyperfine accessible à la spectroscopie Mössbauer, appelée interaction dipolaire magnétique résulte de l'interaction entre le moment magnétique nucléaire μ du noyau résonnant et un champ magnétique (interne ou externe). Dans ce cas, chaque niveau de spin I se décompose en $2I+1$ sous-niveaux (*figure 7 (c)*). Le couplage du moment magnétique $\vec{\mu}$ avec le champ magnétique \vec{H} est exprimé par le hamiltonien d'interaction magnétique :

$$H_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{H}$$

g est le rapport gyromagnétique et μ_N est le magnéton nucléaire.

Les valeurs propres correspondantes sont :

$$E_m = -g \mu_N H m_I$$

m_I étant le nombre quantique magnétique prenant $2I+1$ valeurs.

On observe alors un spectre qui contient autant de raies qu'il y a de transitions permises.

Quand il s'agit d'un champ interne, il est mesuré par la spectroscopie Mössbauer avec une assez bonne précision, comme étant proportionnel à l'écartement des raies extrêmes.

Dans le cas du ^{57}Fe , il existe beaucoup d'oxydes ou hydroxyde de fer présentant un magnétisme ordonné. Pour l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) par exemple, on aura six transitions permises qui donneront chacune une raie sur le spectres (un sextet).

Lorsqu'on à faire aux petites particules (grains) de tailles nanométriques, si elles possèdent un moment magnétique, les plus petites peuvent se manifester comme superparamagnétique et donner un spectre Mössbauer constitué d'un doublet ou d'une raie unique au lieu du sextet habituel. Ceci est dû au fait que le temps de relaxation τ_R est inférieur au temps d'observation qui est ici le temps de précision de Larmor nucléaire τ_L . Le champ interne moyen est nul et la dégénérescence n'apparaît pas.

Le temps de relaxation qui est le temps nécessaire pour le basculement d'une position de facile aimantation à une autre, pour une particule considérée comme un monodomaine magnétique, est donné par l'expression :

$$\tau_R = \tau_0 \exp\left(-\frac{KV}{kT}\right) \quad (20)$$

Où : K est la constante d'anisotropie,

V est le volume du grain,

$\tau_0 = KV_0/\hbar$ (V_0 : Volume atomique constituant un grain)

k est la constante de Boltzmann

L'observation du sextet peut être rétablie en augmentant $\exp(KV/kT)$. Ceci peut être réalisé expérimentalement par la diminution de la température T . La diminution progressive de la température du solide se traduit par un « blocage » successif des grains en fonction de leur taille, permettant même d'en obtenir la distribution. On peut aussi fixer l'orientation des spins par l'application d'un champ magnétique externe.

7.2.3 Autres paramètres mesurés

➤ La largeur de raie Γ :

Ce paramètre caractérise la distribution des énergies E de la transition nucléaire autour d'une valeur moyenne E_0 . Cette distribution est donnée par l'expression lorentzienne :

$$P(E) = \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2}\right)^2} \quad (21)$$

Où Γ est ma largeur de raie à mi-hauteur.

Ce paramètre est relié à la vie moyenne t du niveau excité par la relation d'incertitude de Heisenberg $\Gamma\tau = h$.

La largeur de raie est directement influencée par les défauts de structure et caractérise le degré de cristallinité du solide étudié.

➤ Intensités relatives A :

Les intensités des raies A dépendent des transitions dont elles proviennent et sont proportionnelles aux carrés des coefficients de Clebsch-Gordan.

Pour le ^{57}Fe et le ^{119}Sn , les intensités sont :

- Dans le cas d'un monocristal :

$$\frac{A(3/2 \rightarrow 1/2)}{A(1/2 \rightarrow -1/2)} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{5/3 - \cos^2 \theta} \quad (22)$$

Où θ est l'angle polaire entre la direction du rayonnement γ et la direction d'observation des axes du GCE.

- Quand l'échantillon est constitué de noyaux orientés au hasard (poudre), il faut effectuer une moyenne sphérique, soit :

$$\frac{A_{3/2}}{A_{1/2}} = \frac{\int_0^\pi (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \left(\frac{5}{3} - \cos^2 \theta\right) \sin \theta d\theta} = 1 \quad (23)$$

D'où les pics sont d'intensités égales

Une autre façon de procéder pour avoir un doublet symétrique bien qu'avec un monocristal, est de prendre un angle $\theta = 54^\circ$, on a alors aussi des intensités égales pour les deux pics selon la relation (22)

7.3 Conditions expérimentales :

La réalisation d'une expérience Mössbauer nécessite comme éléments une source de rayonnement γ , un dispositif de modulation de l'énergie, un dispositif de comptage et un système de stockage des données.

D'autres accessoires peuvent être utilisés, dans notre cas il s'agit du cryostat pour les analyses à basses températures.

Les échantillons à analyser sont les solides FAPOs et les solides SnAPOs issus de synthèse et calcinés. Ils sont conditionnés sous forme de pastilles de diamètres compris entre 13 et 17 mm.

Les analyses ont été effectuées au laboratoire AIME de l'université Montpellier II.

7.3.1 Les sources :

Pour l'étude du fer, la source utilisée est le ^{57}Co inséré dans du rhodium. Pour l'étain, le BaSnO_3 a été la source utilisée.

Pour les deux analyses, les vitesses ont été calibré par rapport au fer métallique Fe- α .

7.3.2 Equipement :

Les spectromètres utilisés sont des EG & G pour le fer et Ortec & Wissel pour l'étain. Les spectres sont obtenus en mode transmission.

La modulation de l'énergie des photons γ par effet Doppler se fait par mouvement de la source, fixée à un vibreur à accélération constante.

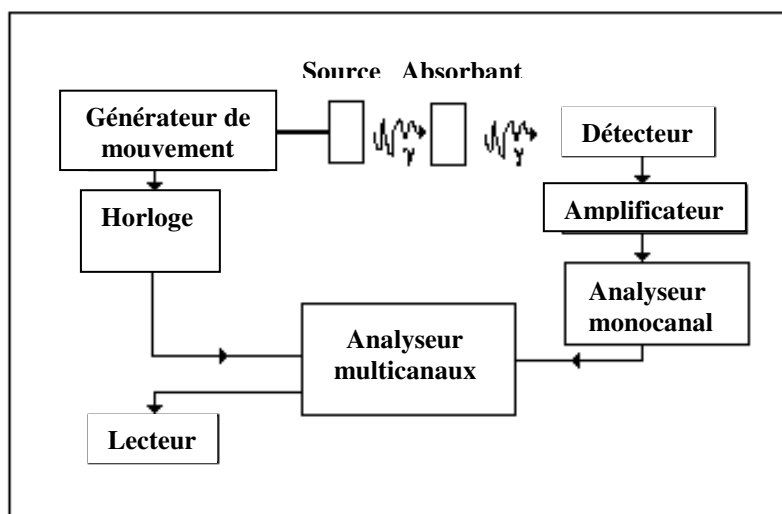


Figure 8 : Schéma de principe d'un dispositif classique de spectroscopie Mössbauer

Après détection du rayonnement γ transmis par l'absorbant (l'échantillon), les signaux sont amplifiés puis filtrés en amplitude (énergie) par un analyseur monocanal. L'acquisition des spectres se fait à l'aide d'un analyseur multicanaux. Elle se fait en mode multi-échelle commandé par l'horloge du vibreur, qui a pour rôle de réaliser l'ouverture successive des 512 canaux de la mémoire.

Les spectres obtenus sont traités en utilisant le programme ISO [18].

Les déplacements isomériques sont calculés par rapport au Fer- α pour le fer et par rapport au BaSnO₃ pour l'étain.

Les analyses à basses températures ont été effectuées en utilisant un cryostat à l'azote liquide.

8. ANALYSE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE) :

8.1 Principe :

La RPE permet de sonder pour une matrice d'hôte, la présence d'ions paramagnétiques introduits par dopage ou induits par oxydation. Les informations obtenues peuvent être qualitatives, à travers la confirmation ou non de la présence d'un ion donné, ou quantitatives en précisant la coordination, l'état de valence et la structure électronique de ces ions. Les spectres les plus simples (une seule raie spectrale) sont obtenus pour des ions à spin $S=1/2$.

Le moment magnétique d'un électron est donné par l'expression :

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta \vec{S} \quad (24)$$

Où :

\vec{S} est les moment cinétique de spin,

g_e est le facteur g de l'électron (2,0023),

β est le magnéton de Bohr.

L'énergie d'interaction entre le moment magnétique et un champ magnétique \vec{H} orienté selon l'axe z est donnée par :

$$E = -\vec{\mu}_e \vec{H} \quad (25)$$

Qui correspond, en mécanique quantique, à l'opérateur Hamiltonien suivant :

$$H = g_e S_z H_z \quad (26)$$

Où S_z est la composante du spin électronique du spin dans la direction z et possède la valeur + 1/2 ou -1/2. Il y a donc deux orientations permises de spin, parallèle et antiparallèle à H_z . β étant défini comme positif ainsi que g_e , le niveau le plus bas avec $m_s = -1/2$ correspond à la

situation où le champ magnétique \vec{H} et le moment magnétique $\vec{\mu}_e$ sont parallèles. Dans le cas du niveau supérieur, ils sont antiparallèles. Ces deux niveaux sont séparés par l'énergie :

$$\Delta E = g_e \beta H$$

A l'équilibre thermique et dans le champ appliqué H, les populations de ces deux niveaux sont données par la relation de Maxwell-Boltzmann :

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} \quad (27)$$

Où k est la constante de Boltzmann et n_1 et n_2 sont les populations des électrons caractérisés par les valeurs respectives +1/2 et -1/2 de m_s .

L'application d'un champ oscillant perpendiculairement à H induit des transitions entre les deux niveaux à condition que la fréquence ν_0 soit telle que la condition de résonance soit satisfaite :

$$H\nu_0 = g_e \beta H_0$$

L'absorption d'énergie par les électrons pour passer du niveau inférieur au niveau supérieur représente le signal de résonance. Les populations n_1 et n_2 tendent alors à devenir égales. Les électrons retournent à leur niveau initial pour satisfaire l'équilibre Boltzmann en cédant leur énergie $h\nu$ qui est dissipée dans le réseau par l'intermédiaire de mouvement (vibration-rotation-translation) du réseau appelés phonons.

Ce phénomène, appelé relaxation spin-réseau est caractérisé par la constante T_{1e} de décroissance exponentielle de l'énergie en fonction du temps. Le retour à l'état initial peut s'effectuer également par un échange d'énergie entre les spins sans qu'il y ait cession de l'énergie au réseau. Ce phénomène, appelé relaxation spin-spin, est caractérisé par la constante T_{2a} .

La largeur de la raie de résonance ΔH est fonction de T_{1e} et T_{2a} suivant la relation :

$$\Delta H \propto \frac{1}{T_{1e}} + \frac{1}{T_{2a}}$$

En général, comme $T_{1e} > T_{2a}$, la largeur de raie dépend surtout des interactions spin-spin. Le temps T_{2a} augmente avec la distance entre les spins.

Si T_{1e} est court, les niveaux d'énergie individuels du système de spin sont élargis en accord avec le principe d'incertitude $\Delta E \Delta t > \hbar$ où le temps de vie Δt dans un état donné peut être assimilé à T_{1e} .

On montre dans ce cas que : $\Delta H \propto (1/T_{1e})$

Comme T_{1e} dépend de la température selon une loi du type $T_{1e} \propto T^{-n}$ où n varie selon le processus de relaxation, la diminution de la largeur de raie implique donc une diminution de la température de l'échantillon.

On utilise souvent comme température de mesure, les températures d'ébullition de l'azote liquide (77 K) ou de l'hélium liquide (4,2 K)

8.2 Conditions expérimentales :

L'analyse RPE a été utilisée pour caractériser les échantillons CoAPO_{4-5} et CoAPO_{4-11} issus de synthèse et calcinés.

L'appareil utilisé est un Bruker série Elexsys E500 présenté sur la *figure 9*.

L'échantillon est introduit dans un tube en quartz ultrapur. Après l'avoir purger à l'hélium, le tube est introduit dans une cavité résonante. Cette dernière est excitée par une onde hyperfréquence et l'échantillon est placé au centre de la cavité dans un ventre de champ magnétique de radiofréquences. Un champ magnétique statique B provoque un éclatement des niveaux de spin et une absorption de puissance micro-onde se produit. Cette absorption se traduit par une raie de résonance d'intensité $I(B)$. Dans la pratique RPE, on enregistre $dI(B)/dB$.

Les spectres sont enregistrés à 100 K en bande X à une fréquence de 9,5 GHz. Le diphényle picryl hydrazyle (DPPH) a été utilisé comme référence (3314 G, $g=2,0036$).

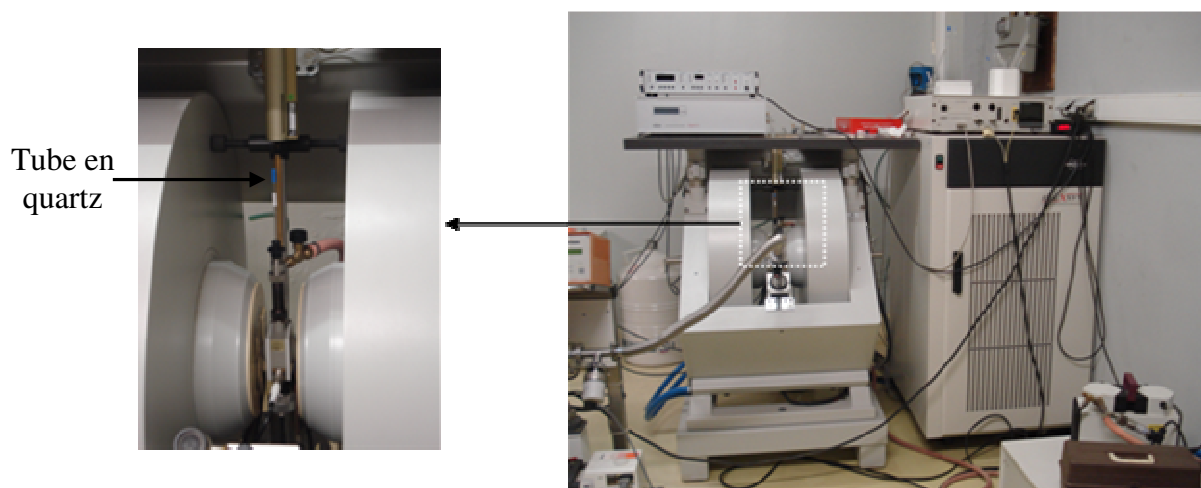


Figure 9 : Dispositif utilisé pour les analyses RPE (I C G, Université Montpellier II)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] Nuffield, *X-Ray Diffraction Methods*, Eds John Willey & Sons Inc., (1966)
- [2] J. Rodriguez-Carvajal, *Programme FULLPROF, LLB*, CEA, Saclay (2001)
- [3] P. E. Werner, L. Ericksson, J. Wesdahl, *J. Appl. Crystallog*, 18 (1985) 367.
- [4] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P Ricci, *Nucl. Instrum. Methods*, 35 (1958) 223
- [5] J. F. Bérar, G. Baldinozzi, *J. Appl. Crystallogr*, 26 (1993)128
- [6] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938)
- [7] B. P. Bering, M. M. Dubinin, V. V. Serpinsky, *J. Colloid and Interface Int. Sci.*, **21**, 378 (1966)
- [8] S. J. Gregg, K. S. Sing, , *Adsorption, Surface Area and Porosity (2nd edition)*, Eds Acad Press, (1982)
- [9] K. S. W. Sing, *J. Por. Mat.*, 2(1995) 5
- [10]R.T. Baker, R.D. Sherwood, J.A. Dumesic, *J. Catal.*, 66 (1980) 56
- [11] J.Van Doom, J.L. Bosch, T.J. Bakkum, J.A. Moulijn, *Fuel*, 65 (1985) 1383
- [12]C.A. Querini, S.C. Fung, *Catal. Today*, 37 (1997) 277
- [13] B. Benaichouba, Thèse de Doctorat de troisième cycle. Université Claude Bernard de Lyon, 1982
- [14] B. A. Goodman, D.G. Lewis, *J. Soil. Sci*, 32 (1981) 351
- [15] R. V. Parish, *Prog. Inorg. Chem.*, 15 (1972).
- [16]M. Cordey Hayes, *Chemical applications of Mössbauer spectroscopy*, V.I Goldanski, R. H. Herber (1968)
- [17] R. H. herber, J. J Spijkerman, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 4312
- [18] W. Künding, *Nucl. Instrum. Methods*, 75 (1969) 336.