



**HAL**  
open science

# Fe<sup>2+</sup> dans les silicates lamellaires. Etude magnétique et Mössbauer

Olivier Ballet

► **To cite this version:**

Olivier Ballet. Fe<sup>2+</sup> dans les silicates lamellaires. Etude magnétique et Mössbauer. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université scientifique et médicale et institut polytechnique de Grenoble, 1979. Français. NNT: . tel-03372720

**HAL Id: tel-03372720**

**<https://theses.hal.science/tel-03372720v1>**

Submitted on 11 Oct 2021

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

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

T0261  
1979/3eC

1979.2  
(043) 3eC

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE  
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3<sup>eme</sup> CYCLE

par

**Olivier BALLET**

**SUJET**

**Fe<sup>2+</sup> dans les silicates lamellaires**

**Etude magnétique et Mössbauer**

---

Soutenu le 25 juin 1979

devant la commission d'Examen

Président

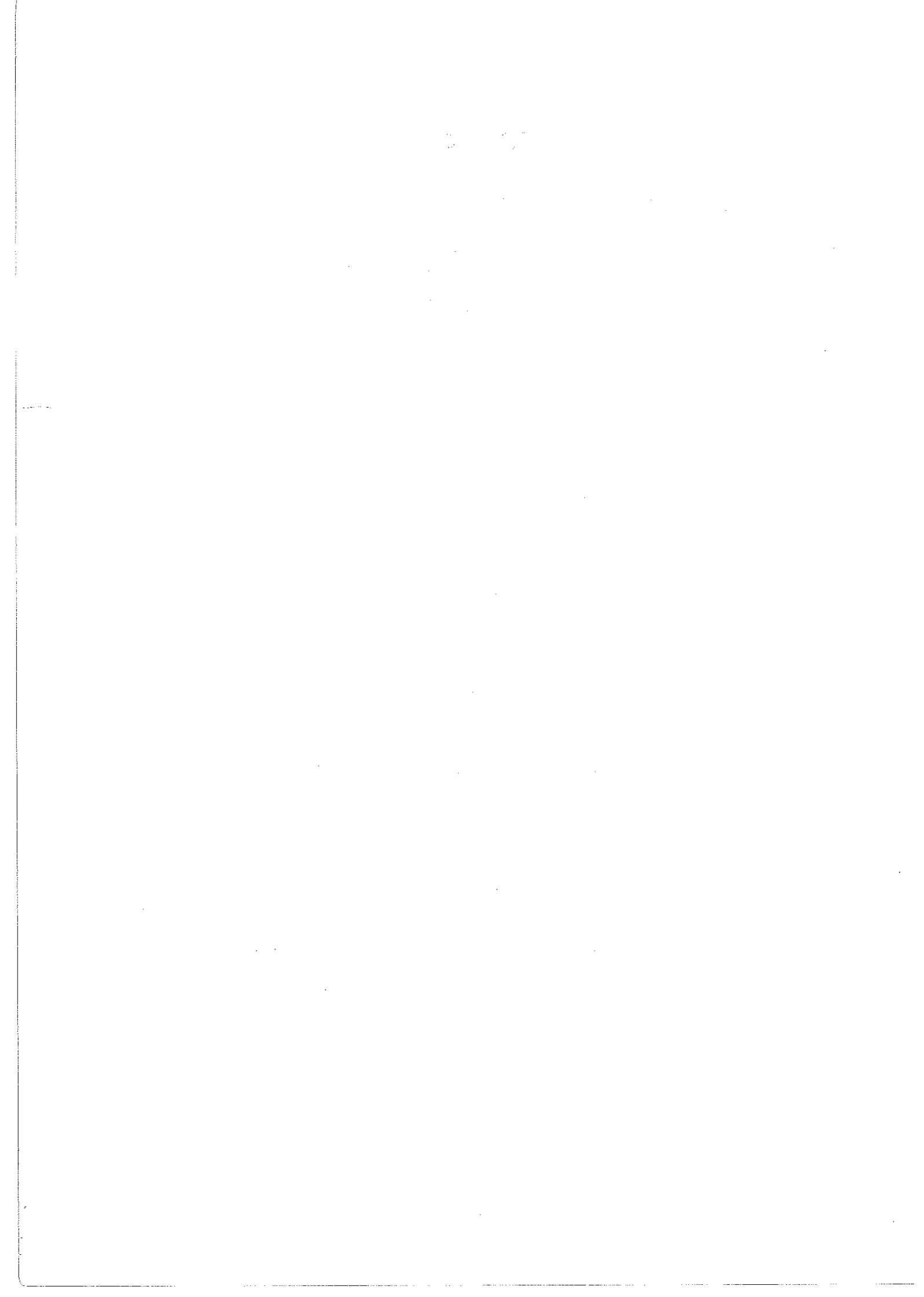
D. BLOCH

Examineurs

J.M.D. COEY

C. SCHLENKER

F. VARRET



## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire des Transitions de Phases du C.N.R.S. Je remercie ses membres et son directeur, Monsieur B.K. CHAKRAVERTY, de m'y avoir accueilli pendant deux ans pour y faire une recherche qui ne se situe pas exactement dans l'axe des thèmes qui y sont développés. J'ai beaucoup de reconnaissance pour toute l'aide théorique, technique et morale que j'y ai trouvée.

Monsieur J.M.D. COEY m'a proposé cette étude. Je le remercie pour la constance avec laquelle il l'a suivie et la liberté que m'a accordée sa confiance. Son dynamisme et ses conseils m'ont été indispensables.

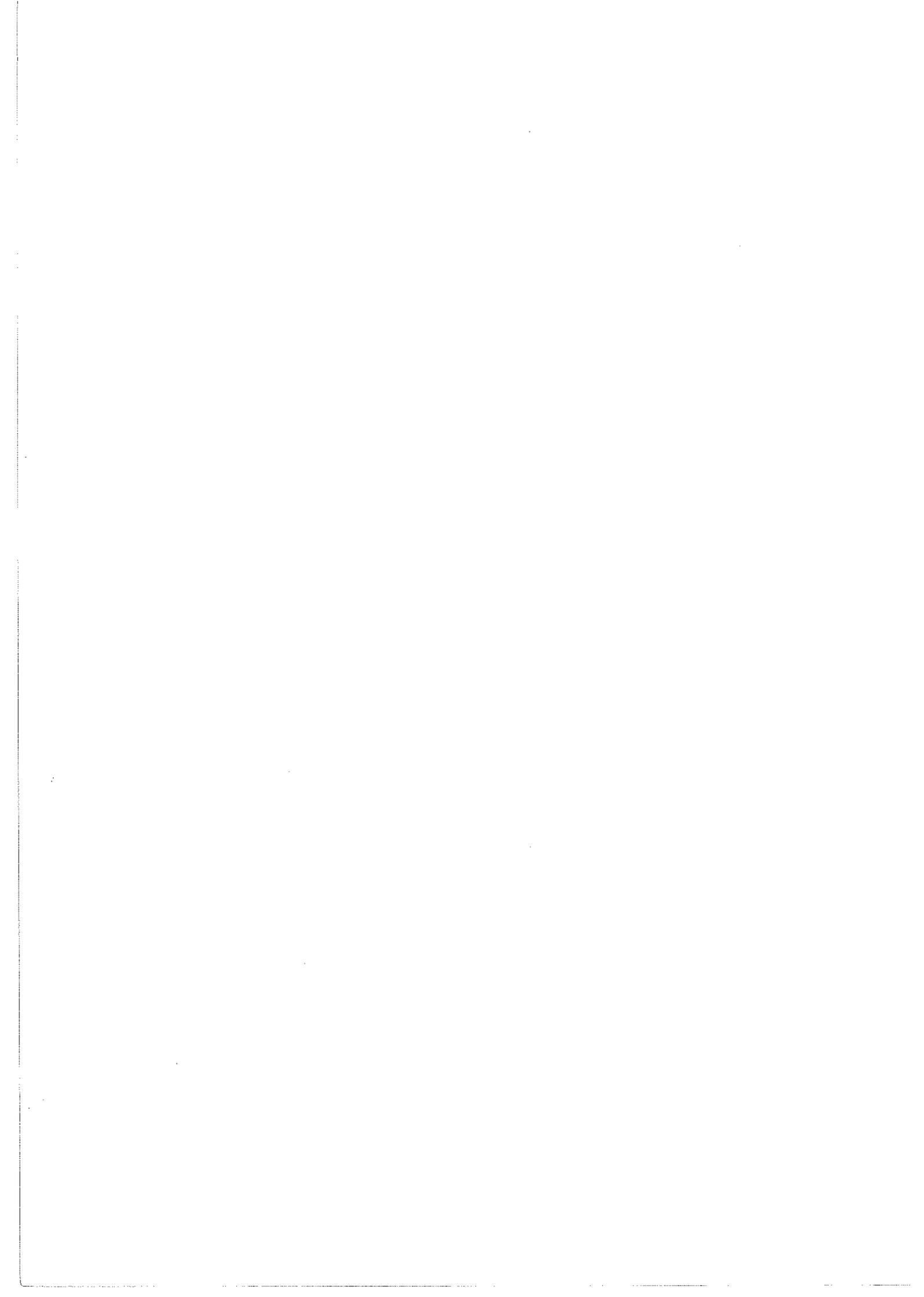
Que Monsieur le Professeur D. BLOCH sache combien je suis sensible à l'honneur qu'il me fait de bien avoir voulu présider le jury de cette thèse.

Madame C. SCHLENKER a bien voulu être membre de mon jury. Je lui témoigne ici ma très sincère gratitude.

Monsieur le Professeur F. VARRET s'est déplacé de l'Université du Mans pour faire parti de mon jury. Je lui en suis très reconnaissant.

Le travail de frappe a été réalisé par Lucienne LOTITO et les nombreuses corrections que j'ai fait effectuer, par Elyette LANTERME. Elles ont été toutes deux d'une gentillesse et d'un dévouement merveilleux. Je les remercie encore très vivement.

Je remercie très sincèrement Madame J. TREVISSON et Madame CAMAND qui ont réalisé le tirage et la reliure de ces exemplaires.



## TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : GENERALITES</u>	3
I.1 Structure des Phyllosilicates	5
I.2 Champ cristallin et magnétisme	11
<u>a.</u> Champ cristallin	11
<u>b.</u> Susceptibilité paramagnétique	13
<u>c.</u> Ordre magnétique dans les systèmes bidimensionnels	14
<u>d.</u> Métamagnétisme	21
I.3 Spectroscopie Mössbauer	25
<u>CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	39
II.1 Minéraux 1:1	41
<u>A.</u> Greenalite et Berthiérine	41
<u>B.</u> Cronstedtite	54
II.2 Minéraux 2:1	59
<u>A.</u> Groupe des Micas	59
<u>B.</u> Groupe des Vermiculites	71
II.3 Minéraux 2:1:1 ou Chlorites	79
<u>CHAPITRE III : SYNTHESE ET INTERPRETATION</u>	91
Adéquation du "modèle trigonal"	93
Structure magnétique et caractère bidimensionnel	99
Mesures magnétiques et dosage du fer	103
Gradient de champ électrique	104

Valeurs des champs magnétiques au noyau	105
Modèle CIS/TRANS	107
Variation de $\Delta$ avec T	112

<u>CONCLUSION</u>	115
-------------------	-----

Les silicates lamellaires -ou phyllosilicates- constituent 10 % en poids de l'écorce terrestre. On les trouve en roches feuilletées ou bien en particules très fines dans les sédiments, les sols et les gisements métallifères. Dans le second cas, ce sont des produits de décomposition des roches et on les appelle minéraux argileux car ils donnent à la terre qui les contient la qualité d'argile (plasticité, capacité d'absorption de l'eau et des ions, ...). On les isole assez bien en ne prenant que les grains de taille inférieure à  $2 \mu\text{m}$  <sup>(1)</sup>.

Si l'argile est un facteur prépondérant dans l'écologie humaine (artisanat, construction, agriculture, industries, ...), elle peut intéresser aussi le physicien notamment par le caractère bidimensionnel des minéraux argileux. Cette thèse est une contribution à l'étude fondamentale de ce matériau omniprésent, et plus précisément de ses propriétés magnétiques.

Le magnétisme des minéraux argileux -et plus largement des silicates lamellaires- leur vient des atomes de fer qu'ils contiennent souvent (car le fer est une part importante de l'écorce terrestre : figure 1). Le choix existant, parmi les différents types de phyllosilicates, de diverses distances entre les plans occupés par les atomes de fer (donc de diverses valeurs de l'interaction d'échange selon la troisième dimension), ou bien encore la possibilité de faire varier cette distance par l'intercalation de toute une gamme de molécules organiques, semble faire de ces minéraux un lieu d'étude intéressant de magnétisme à caractère bidimensionnel.

Nous présentons ici un premier pas dans ce domaine. Il s'agit d'une étude faite sur des minéraux argileux, ainsi que sur des phyllosilicates en cristaux macroscopiques par spectroscopie Mössbauer et mesures magnétiques. La spectros-

copie Mössbauer est un moyen d'investigation puissant dans les domaines du magnétisme et de la minéralogie <sup>(5,6)</sup>; outre l'état d'oxydation du fer elle permet de connaître les champs électriques et magnétiques qui règnent au noyau des atomes de fer. La connaissance des premiers renseigne sur la distortion cristallographique locale tandis que la comparaison des seconds avec les mesures magnétiques permet d'obtenir une bonne image du magnétisme.

Dans le premier chapitre, nous introduirons les notions essentielles à la discussion des résultats expérimentaux : la structure des minéraux argileux, la symétrie des sites où se situent les ions fer, l'hamiltonien électronique de ces ions seront exposés, ainsi que quelques points concernant le magnétisme et la spectroscopie Mössbauer. C'est au cours du deuxième chapitre que seront présentés les résultats expérimentaux, successivement sur les minéraux 1:1, les 2:1 (Micas puis Vermiculites) et les 2:1:1. Enfin le troisième chapitre reprendra les résultats principaux du chapitre II pour tenter de les intégrer dans un modèle théorique.

CHAPITRE I  
GENERALITES



## I.1. STRUCTURE DES PHYLLOSILICATES

Les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de feuillets dont l'éventuel déficit en charges est compensé par l'intercalation de cations, souvent échangeables. L'eau et des molécules organiques peuvent également trouver place entre les feuillets. Dans ce cas, la distance entre ceux-ci est augmentée.

On trouve trois types de feuillets.

a) Le feuillet de type Brucite (Fig. 2, feuillet du milieu)

Il s'agit d'une double couche compacte de groupements OH ménageant des sites octaédriques occupés par des cations ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , ...). Selon que ceux-ci portent une charge +2 ou +3, un nombre plus ou moins grand de sites sont occupés afin d'obtenir une quasi neutralité électrique. Tous les sites sont occupés s'il s'agit d'ions 2+ (ions  $\text{Mg}^{2+}$  dans les structures idéales), tandis que les 2/3 seulement le sont s'il s'agit d'ions 3+ (ions  $\text{Al}^{3+}$  dans les structures idéales). On appelle les feuillets, trioctaédriques, dans le premier cas et dioctaédriques dans le second. Ce type est le plus simple, mais de tels feuillets ne peuvent à eux seuls constituer un phyllosilicate ! En effet dans la composition de tout silicate, le tétraèdre de silice entre de façon fondamentale.

b) Le feuillet de type Kaolin (Fig. 3)

Un ensemble de tétraèdres de silice ont leurs bases dans un même plan -ils partagent alors leurs oxygène-, les sommets portant le quatrième oxygène pointent hors du plan et du même côté (Fig. 5 ). Des groupements OH situés dans le plan de ces sommets complètent les oxygène pour former une couche compacte d'anions portant chacun une charge effective -1 (chaque  $\text{Si}^{4+}$  neutralise une unité de charge sur chacun des quatre oxygène qui l'entourent). A cette cou-

che compacte se superpose une couche compacte d'OH, créant un plan de sites octaédriques (Fig. 6).

c) Le feuillet de type Mica (Fig. 2, feuillet du haut)

Les tétraèdres de silice sont disposés comme en b), entre les oxygène des sommets se placent aussi des groupements OH afin de former une couche compacte. Mais pour les sites octaédriques, le sandwich n'est plus fermé par une couche d'OH comme en b) mais par une couche identique à la première. Ce feuillet renferme donc deux plans de sites tétraédriques et un plan de sites octaédriques.

A partir de ces feuillets se constituent trois grandes classes de minéraux argileux :

i) LES MINÉRAUX 1 : 1 (Fig. 3)

Ce sont des empilements de feuillets de type Kaolin, réunis par des liaisons hydrogène. Des échantillons que nous avons étudiés, la Greenalite, la Berthiérine et la Cronstedtite appartiennent à cette catégorie.

ii) LES MINÉRAUX 2 : 1

Ici, les feuillets sont de type Mica. 2 : 1 correspond au rapport entre le nombre de plans de sites tétraédriques et celui des plans de sites octaédriques. Dans les Micas (pour nous la Muscovite, la Biotite), les feuillets ne sont pas neutres électriquement : dans la structure idéale, 1  $\text{Si}^{4+}$  sur 4 est remplacé par 1  $\text{Al}^{3+}$ . La compensation se fait par la présence d'ions  $\text{K}^-$  entre les feuillets. Dans les Smectites et les Vermiculites, un léger déficit en charges électriques est compensé par des cations hydratés par l'eau située entre les feuillets.

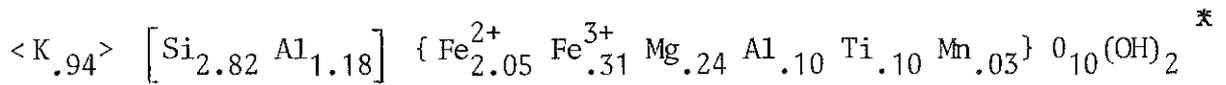
iii) LES MINÉRAUX 2 : 1 : 1 (Fig. 2)

Ce sont les Chlorites. Dans ces minéraux, un feuillet de type Brucite s'intercale entre deux feuillets de type Mica apportant un plan de sites octaédriques supplémentaire. La composition chimique d'une Chlorite est la même que celle d'un 1 : 1 et il a été montré que le passage de l'un à l'autre est possible sous certaines conditions.

Les sites octaédriques sont différents selon le type du feuillet : en a) les six ligands sont OH, en b) deux O occupent des positions voisines, tandis que les quatre autres sont prises par des OH, en c) quatre positions sont occupées par des O et deux par des OH mais ceux-ci appartenant à deux couches différentes, il en résulte deux dispositions possibles (Fig. 6 et 4) : CIS si les OH sont voisins (sites  $M2^+$  et sites  $M2^-$  symétriques dans un plan perpendiculaire au feuillet) TRANS dans le cas contraire (sites M1).

Dans ce dernier type de feuillets (minéraux 2 : 1 et 2 : 1 : 1) il y a autant de chacun des trois sites M1,  $M2^+$  et  $M2^-$ . D'autre part, un site est entouré par six autres sites d'espèces différentes de lui, trois de l'une et trois de l'autre. Par exemple, un site M1 est entouré de trois sites  $M2^+$  et trois sites  $M2^-$  (un TRANS est entouré de six CIS).

Insistons enfin sur la grande diversité des compositions chimiques correspondant à une même structure. A partir de formules idéales ne contenant que  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  et dans le cas des trioctaédriques  $Mg^{2+}$ , les substitutions sont infinies. En particulier le fer sous les deux formes  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  peut se trouver en site octaédrique et sous la forme ferrique en site tétraédrique. L'ion  $Fe^{2+}$  est refusé par ce dernier site à cause de sa grosseur. Voici par exemple la formule d'un échantillon de Biotite (Mica riche en fer) :



---

\* < > symbolise la position d'ion intercalaire,

[ ] représente les cations en sites tétraédriques,

{ } les cations en sites octaédriques.

---

Les axes cristallographiques que nous utiliserons dans ce qui suit sont a, b et c'. a et b sont définis par les figures, ils appartiennent au plan des feuillets. Les longueur-unités de ces axes sont  $a \sim 5.2 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 9 \text{ \AA}$ . L'axe c' est perpendiculaire à a et b, sa longueur-unité est la distance séparant deux éléments similaires de deux feuillets superposés. C'est  $7 \text{ \AA}$  pour les 1:1,  $10 \text{ \AA}$  pour les Micas,  $14 \text{ \AA}$  pour les Vermiculites et les Chlorites <sup>(2,3,4)</sup>.

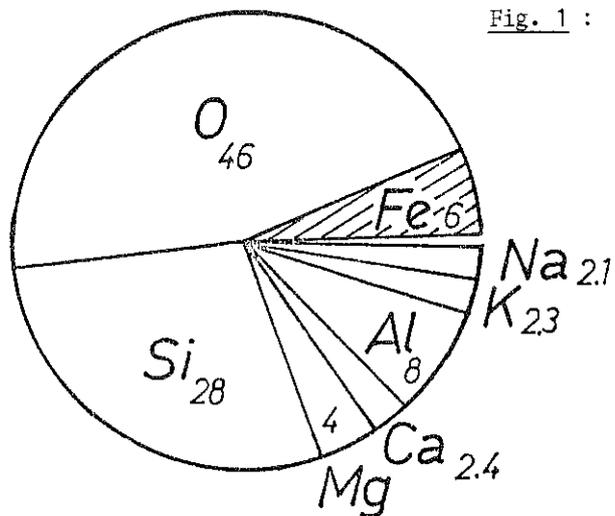


Fig. 1 : Abondance relative des éléments (en poids) dans l'écorce terrestre. Tous les autres éléments représentent le 1 % supplémentaire. D'après la référence (6).

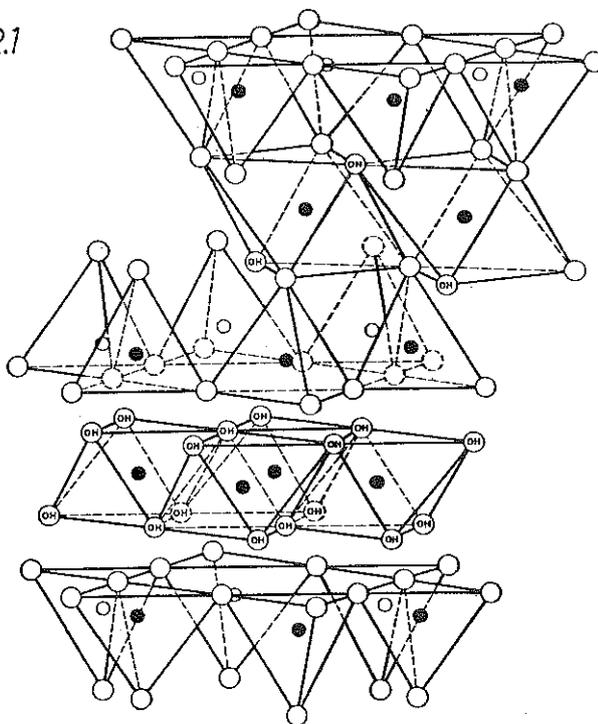
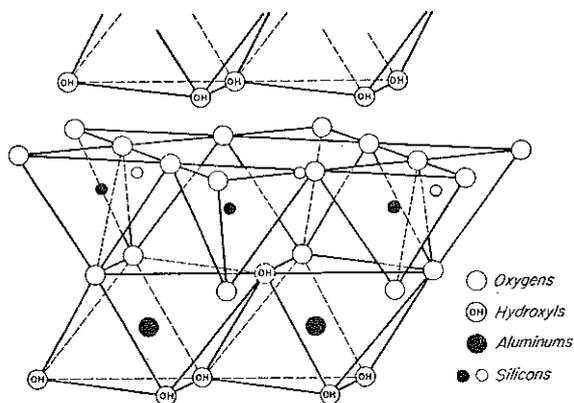


Fig. 2 : Schéma de la structure idéale d'une Chlorite (d'après la ref. (3)).



- Oxygens
- ⊕ Hydroxyls
- Aluminums
- Silicons

Fig. 3 : Schéma de la structure idéale d'une Kaolinite (d'après la ref. (3)).

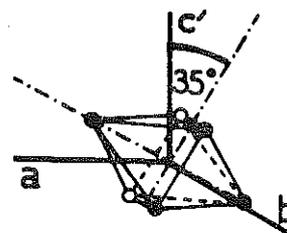
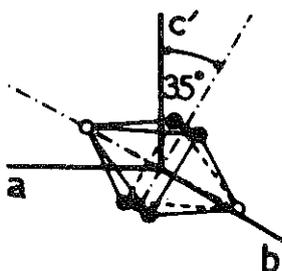


Fig. 4 :

Site M 1

Site M 2

● oxygène

○ hydroxyl

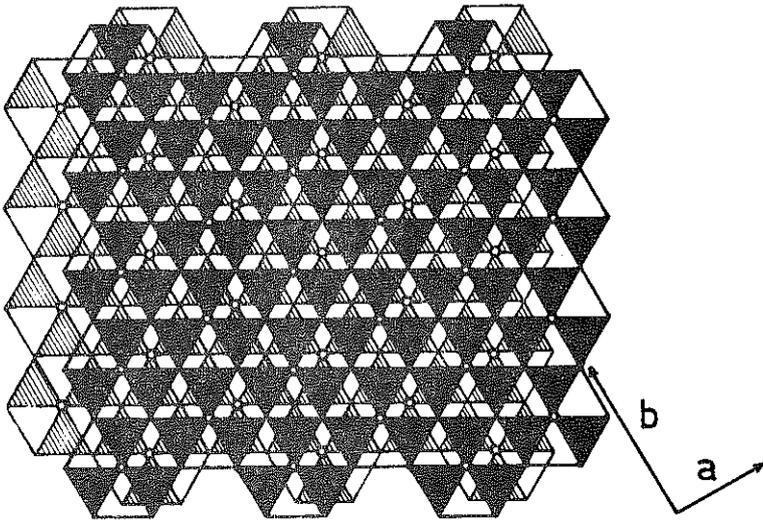


Fig. 6 : Couches d'octaèdres dans les feuillets de type Mica : deux réseaux hexagonaux d'oxygène sont complétés par des hydroxyl (o), leur superposition forme des sites octaédriques. Les cations ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , ...) sont situés au centre des étoiles de David. On reconnaît les sites M 1 et M 2.

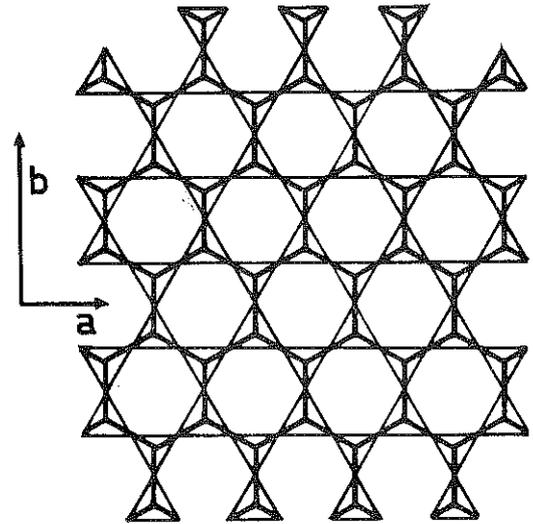


Fig. 5 : Couches de tétraèdres de silice. Les oxygène du plan de base forment le réseau en trait fin. Les autres se situent à une côte  $\lambda$  au-dessus et forment le réseau hexagonal en trait épais. Au-dessous d'eux, à une côte  $\frac{\lambda}{3}$ , se situent les cations  $Si^{4+}$  (ou  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , ...).

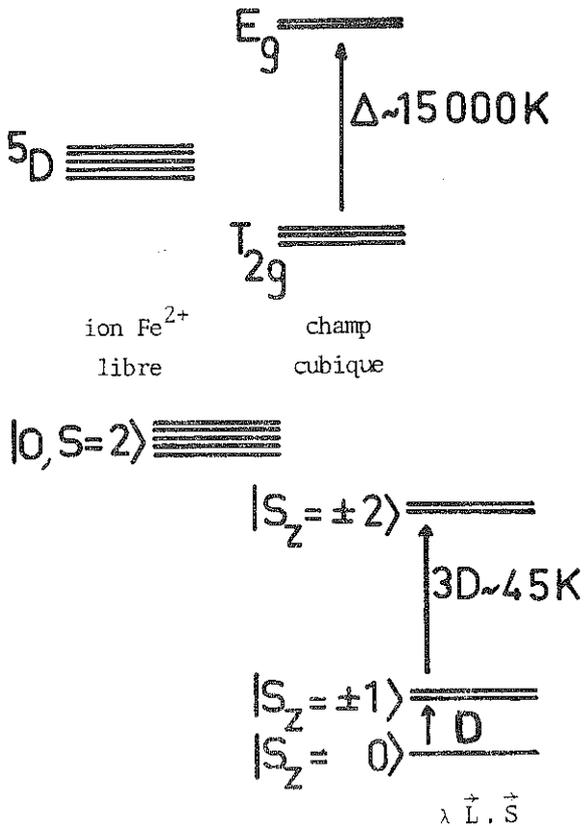
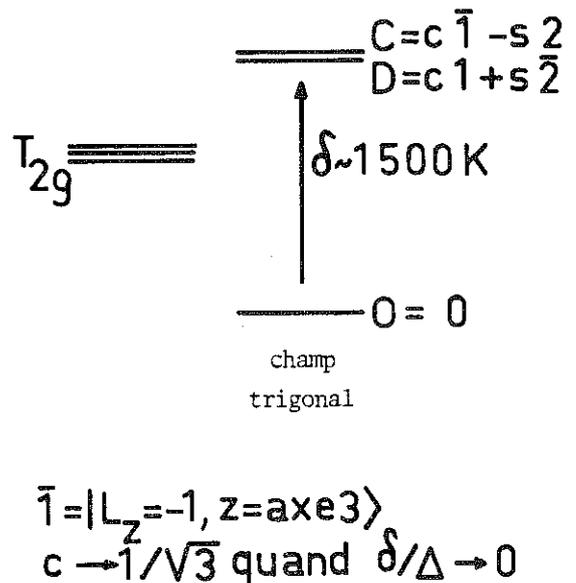


Fig. 7



## I.2. CHAMP CRISTALLIN ET MAGNETISME

### a) CHAMP CRISTALLIN

On peut considérer le potentiel électrostatique aux sites octaédriques comme venant de deux contributions. L'une serait la contribution des six ligands, tandis que l'autre serait celle du reste du cristal. La symétrie de la première est approximativement cubique, et celle de la seconde, trigonale. Ce qui empêche cette dernière d'être parfaitement trigonale est que les sites voisins ne sont pas toujours tous occupés ou que, s'ils le sont, c'est rarement par des cations identiques. La différence entre les oxygène et les hydroxyl est elle aussi contraire à la symétrie trigonale. Cette différence est surtout gênante vis à vis de la symétrie cubique des ligands. Mis à part la qualité des ligands, la symétrie de l'octaèdre est réduite à une symétrie trigonale par suite de l'écrasement de l'octaèdre selon l'axe  $c'$ .

L'état du fer  $Fe^{3+}$  n'est pas affecté par le champ cristallin car c'est un singulet orbital  $6s$  (configuration électronique  $3d^5$ ). Au contraire, l'état du fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ) dépend fortement du champ cristallin. C'est un quintuplet orbital  $5d$  (configuration électronique  $3d^6$ ) dont la levée de dégénérescence sous l'influence de potentiels de symétrie cubique (octaèdre parfait) puis trigonale (écrasement de l'octaèdre selon un axe 3) est représentée figure 7<sup>(7)</sup>. L'expérience montre que l'état fondamental de  $Fe^{2+}$  est approximativement  $|L_c, = 0 \rangle$ , donc que la symétrie effective est approximativement trigonale. La séparation en énergie entre le triplet  $T_{2g}$  et le doublet  $E_g$  est typiquement  $\Delta = 15\ 000\ K$ . C'est le résultat de mesures d'absorption optique sur le fer  $Fe^{2+}$  en sites octaédriques similaires. Nos expériences montrent que l'écart entre le singulet  $O$  et le doublet  $C, D$  est de l'ordre de  $\delta = 1\ 500\ K$ . Les fonctions d'onde du doublet  $C, D$  sont d'autant plus proches de celles du cube que  $\delta/\Delta$  est petit. Comme ce doublet n'intervient dans les calculs que comme une correction, nous lui avons attribué les fonctions d'onde du cube qui s'avèrent plus commodes.

On peut écrire l'hamiltonien agissant sur les fonctions d'onde de la couche électronique incomplète 3d de  $Fe^{2+}$  :

$$H_{CC} + H_{SO} + H_Z + H_{SS}$$

Dans cette expression, le premier terme représente l'hamiltonien de champ cristallin,  $H_{SO}$  correspond au couplage spin-orbite,  $H_Z$  au terme Zeeman (interaction avec un champ magnétique extérieur). Quant à  $H_{SS}$ , c'est l'hamiltonien de Heisenberg dont il est question dans le paragraphe suivant. Pour l'ion  $Fe^{2+}$ , la constante  $\lambda$  apparaissant dans  $H_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$  est égale à - 150 K. Ceci correspond à une énergie déjà inférieure à celles qui sont mises en jeu par le champ cristallin, mais de surcroît  $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$  a une valeur nulle dans le niveau fondamental car  $\langle \vec{L} \rangle = 0$ . La dégénérescence 5 de spin de ce singulet orbital n'est levée qu'au deuxième ordre par cet hamiltonien. Son intensité n'est plus que de l'ordre de  $\frac{\lambda^2}{\delta} \sim 15$  K. L'ordre de grandeur du terme Zeeman  $H_Z = -\mu_B \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S})$  est 1 K lorsque le champ appliqué est 15 kG. Malgré la dégénérescence du niveau fondamental et la hiérarchie des intensités des termes perturbatifs de différents ordres  $H_Z$ ,  $H_{SO} \wedge H_{SO}$ ,  $H_{SO} \wedge H_Z$  où  $A = \sum_{*} \frac{|\langle * \rangle \langle * |}{\epsilon_{*}}$ , la sommation portant sur les états excités, on montre que l'on peut écrire la correction au champ cristallin dû à  $H_{SO} + H_Z$  comme un hamiltonien  $H_Z - (H_{SO} + H_Z) \wedge (H_{SO} + H_Z)$  pris dans le quintuplet fondamental  $|L_C, = 0, S_C, \rangle$ . La partie orbitale étant commune, on la fait agir pour ne conserver sous forme d'opérateur que la partie agissant sur le spin. C'est l'hamiltonien de spin. Il s'écrit :

$$- \mu_B \vec{H} \cdot \tilde{g} \vec{S} + \vec{S} \cdot \tilde{D} \vec{S}$$

où  $\tilde{g} = 2(1 - \lambda \tilde{\Lambda})$  et  $\tilde{D} = -\lambda^2 \tilde{\Lambda}$  sont des tenseurs ainsi que  $\tilde{\Lambda} = \langle 0 | \vec{L} \wedge \vec{L} | 0 \rangle$ .

Puisque  $\mu_{\alpha} = \mu_B (\lambda_{\alpha} + 2S_{\alpha}) = \mu_B g_{\alpha} S_{\alpha}$ , ( $g_{\alpha} - 2$ ) prend en compte le moment orbital induit par le couplage spin-orbite. Dans la symétrie trigonale, les axes principaux sont  $z = c'$ ,  $x = a$ ,  $y = b$ . De plus  $\Lambda_{c'} \approx 0$  et  $\Lambda_a = \Lambda_b = \Lambda_{\perp} \approx -\frac{1}{\delta}$

donc il reste :

$$- 2 \mu_B H_z S_z - g_L \mu_B (H_x S_x + H_y S_y) - D (6 - S_z^2)$$

Au dernier terme correspond la levée de dégénérescence en l'absence de champ représentée figure 7. Il crée une anisotropie magnétique telle qu'il faut donner une énergie égale à 4 D pour redresser un spin le long de l'axe c'. Le premier terme donne aussi au système une certaine anisotropie, mais celle-ci ne se manifeste qu'en présence d'un champ appliqué. Ce n'est plus une anisotropie sur la direction du spin à basse température, mais sur la grandeur du moment magnétique associé  $\tilde{g} \vec{S}$  à toutes températures.

#### b) SUSCEPTIBILITE PARAMAGNETIQUE

L'aimantation que prend un ensemble de N ions paramagnétiques d'hamiltonien  $H$  à la température T lorsqu'il est soumis à un champ magnétique  $\vec{H}$  est donnée par :

$$M_\alpha = N \text{Tr} \left( - \frac{\partial H}{\partial H_\alpha} \exp - \frac{H_\alpha}{k_B T} \right) / \text{Tr} \left( \exp - \frac{H_\alpha}{k_B T} \right)$$

où  $\alpha$  sont les trois axes principaux du tenseur  $\tilde{g}$  entrant dans l'écriture du terme Zeeman de  $H$ . Si pour une gamme de températures, les n niveaux les plus bas sont presque totalement peuplés alors que les autres ne le sont pratiquement pas, l'expression ci-dessus se développe en puissance de  $\frac{E}{kT}$  (en négligeant les niveaux supérieurs). La susceptibilité prend alors la forme :

$$\chi_\alpha = \frac{M_\alpha}{H_\alpha} = \frac{N}{N_0} \frac{C_\alpha}{T - \theta_\alpha} + \chi_\alpha^{VV}$$

Le premier terme est la susceptibilité de Curie.  $C_\alpha$  est la constante de Curie pour une mole,  $N_0$  est le nombre d'Avogadro. Les températures  $\theta_\alpha$  sont liées à l'écart existant entre les niveaux considérés en l'absence de champ.

$\sum_\alpha \theta_\alpha = 0$ . Le second terme est la susceptibilité de Van Vleck, indépendante

de la température en première approximation, elle représente la somme des moments induits par le champ sur les niveaux peuplés. Il faudrait que la somme porte sur tous les niveaux pour qu'elle soit nulle. Dans le schéma de niveaux que nous prenons, les températures expérimentales sont juste suffisantes pour autoriser l'approximation ci-dessus vis-à-vis du quintuplet fondamental, puisqu'alors  $E_{\max} \approx 4D \approx 4 \frac{\lambda^2}{\delta} \approx 60$  K. Dans ce cas  $C_\alpha = N_O N_B^2 g_\alpha^2 S(S+1)/3k_B$  ( $S = 2$ ) et  $\theta_c \approx -1.4 D$ . Les calculs exacts fait à l'ordinateur sur l'hamiltonien  $H_{CC} + H_{SO} + H_Z$  dans le triplet orbital  $T_{2g}$  montrent que  $\chi^{-1}(T)$  est approximativement linéaire entre 100 et 250 K, donc qu'on peut l'écrire sous la forme  $\frac{C_\alpha}{T-\theta_\alpha}$ . Comme on le voit sur la figure 8, la contribution essentielle est due au terme de Curie. C'est lui qui donne l'allure linéaire et qui fixe les axes principaux de  $\chi_\alpha^{-1}$ . Cependant, le régime haute température n'est pas encore atteint puisque la courbe qui lui correspond sur la figure 8 (+) ne s'extrapole pas aux températures attendues mais à des températures inférieures. Le terme de Van Vleck augmente considérablement cet écart si bien que finalement  $\sum_\alpha \theta_\alpha$  est assez fortement négatif. La susceptibilité selon une direction  $\vec{u}$ , de cosinus directeur  $\beta_\alpha$ , est  $\chi_u(T) = \sum_\alpha \beta_\alpha^2 \cdot \chi_\alpha(T)$ , donc pour une poudre  $\chi_p(T) = 1/3 \sum_\alpha \chi_\alpha(T)$ . L'extrapolation de  $\chi_p^{-1}(T)$  se fait vers  $\theta_p \sim -(1 \pm 2)K$  pour une grande gamme de valeurs de  $\delta$  et  $\lambda$  : on n'a plus, comme lorsque le terme de Curie existe seul,  $\theta_p = \frac{\sum_\alpha C_\alpha \theta_\alpha}{\sum_\alpha C_\alpha}$ .

### c) ORDRE MAGNETIQUE DANS LES SYSTEMES BIDIMENSIONNELS

L'hamiltonien  $H_{SS}$  décrivant l'interaction magnétique entre deux atomes i et j de spin S s'écrit :

$$- 2 J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

où  $J_{ij}$  dépend du vecteur reliant un atome à l'autre.

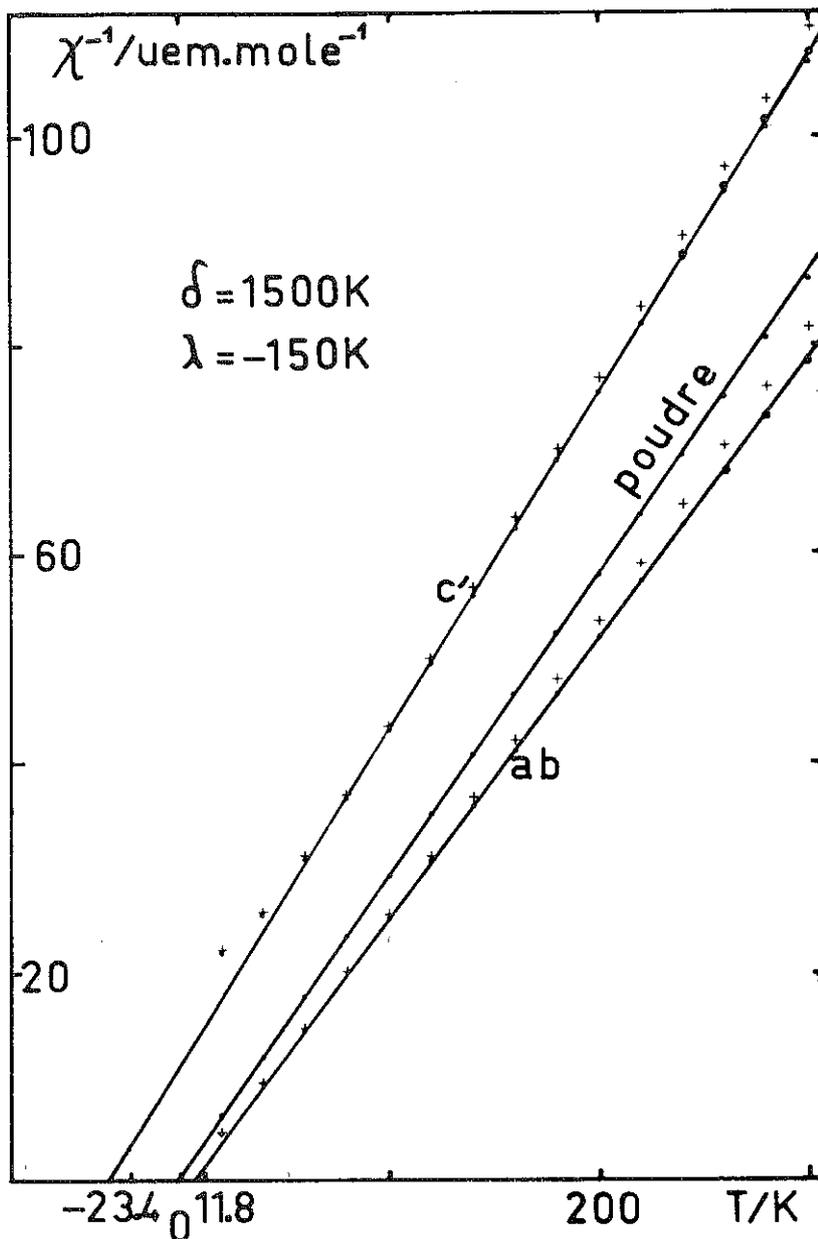


Fig. 8 : Courbes d'évolution avec la température  $T$  de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique  $\chi^{-1}$  selon ses axes principaux a, b et c' et pour une poudre pour le schéma de niveaux de la figure 7, avec  $\delta = 1500\text{ K}$  et  $\lambda = -150\text{ K}$ .

- calculs exacts
- en ne tenant compte que des 5 niveaux fondamentaux
- + sans la composante de Van-Vleck, sur 5 niveaux.

Tableau 1 : Existence d'un ordre à longue distance dans les réseaux de dimension  $d$  pour des spins de dimension géométrique  $n$ .

$n \backslash d$	1	2	3
1	non	oui	oui
2	non	non $\uparrow K_1$	oui $\rightarrow J_{ij}$
3	non	non	oui

Pour les oxydes -comme pour les silicates que nous étudions- l'interaction entre les spins des ions magnétiques (le fer dans notre cas) est due au mécanisme de super échange. La liaison chimique entre l'atome d'oxygène et les atomes de fer avoisinant se réalise par hybridation entre l'état fondamental où l'oxygène a la configuration  $2p^6$  ( $O^{2-}$ ) et les états excités où un électron est transféré de l'ion  $O^{2-}$  à la couche  $3d$  de  $Fe^{2+}$ . L'énergie d'hybridation des orbitales des atomes d'oxygène dépend fortement de la direction relative des spins de l'oxygène et des fer, donc de la direction relative des spins de fer entre eux. Ce mécanisme limite l'interaction magnétique aux proches voisins.

Quand il s'agit d'un réseau d'atomes interagissant entre eux, l'hamiltonien devient :

$$- \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

ce qui ne peut se traiter exactement que pour des systèmes extrêmement simples. L'approximation de "champ moléculaire" est assez grosse, elle donne cependant l'essentiel du diagramme de phases magnétiques. Elle consiste à remplacer l'action des spins des atomes  $A_i$  agissant sur un atome considéré  $A_0$  par sa moyenne :

$$- \langle 2 \sum_i J_{i0} \vec{S}_i \rangle_T \cdot \vec{S}_0$$

Si  $J_{ij} \approx J > 0$  pour  $i$  et  $j$  premiers voisins  
 $\approx 0$  sinon,

et que chaque atome a  $z$  premiers voisins, cela devient  $- 2 J z \langle \vec{S} \rangle_T \cdot \vec{S}_0$ . Le problème ne demande plus qu'une solution autocohérente facile à obtenir (il faut que  $\langle \vec{S}_0 \rangle_T = \langle \vec{S} \rangle_T$ ). Le moment magnétique d'un atome,  $\vec{\mu}$ , étant proportionnel à son spin :  $\mu_\alpha = \mu_B g_\alpha S_\alpha$  ( $\alpha$  sont les axes principaux de  $\hat{g}$ ), on peut écrire

l'hamiltonien sous la forme :

$$- \vec{H}_m \cdot \vec{\mu}_0 \quad \text{où} \quad H_m^\alpha = \frac{2 J z}{g_\alpha \mu_B} \langle \mu_\alpha \rangle_T$$

(Lorsque Pierre Weiss formula la théorie du champ moléculaire, sa justification microscopique n'existait pas, et le "champ moléculaire" était par définition proportionnel à l'aimantation globale :

$$\vec{H}_m = W \vec{M} \quad \text{où} \quad \vec{M} = N \langle \vec{\mu} \rangle_T,$$

ce qui correspond à  $W = \frac{2 J z}{N g^2 \mu_B^2}$  avec  $g$  scalaire.)

L'hamiltonien ne dépend donc plus que du nombre de voisins et non de leur disposition. En particulier, le résultat sera le même dans cette approximation pour un réseau à deux ou trois dimensions.

Ainsi lorsque  $J_{ij}$  prend des valeurs négatives, les prédictions seront les mêmes pour un système cubique par exemple, que pour un ensemble de feuillets ferromagnétiques couplés antiferromagnétiquement, pourvu que l'expression négative  $(J_1 z_1 - J_2 z_2)$  ait la même valeur dans les deux cas. Dans cette expression,  $J_1$  est la constante d'échange du spin avec ses  $z_1$  proches voisins dans le cas du système cubique, avec ses  $z_1$  voisins des plans adjacents pour le système feuilleté, tandis que  $J_2$  couple le spin avec, respectivement, les  $z_2$  seconds voisins ou les  $z_2$  voisins du même feuillet. Dans les deux cas, on définit deux sous-réseaux ferromagnétiques couplés antiferromagnétiquement entre eux. Le champ moléculaire agissant sur un spin est la somme de deux champs moléculaires provenant de chacun des sous-réseaux.

La solution de  $(- 2 J_1 z_1 \langle \vec{S}_1 \rangle_T - 2 J_2 z_2 \langle \vec{S}_2 \rangle_T) \cdot \vec{S}_0$  donne  $\langle \vec{S}_0 \rangle$  qui doit être égal à  $\langle \vec{S}_2 \rangle_T$ . On montre que l'énergie est minimale quand  $\langle \vec{S}_1 \rangle_T = -\langle \vec{S}_2 \rangle_T$ . Pour chaque sous-réseau, l'hamiltonien a donc la forme :

$$+ 2 (J_1 z_1 - J_2 z_2) \langle \vec{S} \rangle_T \cdot \vec{S}_0$$

et la solution doit être telle que  $\langle \vec{S}_0 \rangle_T = \langle \vec{S} \rangle_T$ .

Ainsi les prédictions de la théorie du champ moléculaire ne dépendent pas de la géométrie du réseau de moments magnétiques. C'est qu'elles ne sont valables que dans la mesure où l'approximation de champ moyen est justifiée : le voisinage d'un spin doit se comporter vis à vis de lui comme un bain thermodynamique (être assez insensible à l'état de spin). Ceci est réalisé lorsque l'état d'un de ses voisins a une faible importance relative, donc que ses voisins sont nombreux et disposés de façon qu'il y ait peu de corrélations entre eux (que si un spin perturbe un voisin que cette perturbation ait toute chance de se perdre sans lui revenir). Cette dernière condition surtout est beaucoup moins bien remplie dans un réseau à deux dimensions que dans un réseau à trois dimensions. A la transition, le rôle des fluctuations est prépondérant et l'on ne pourrait espérer d'accord avec la théorie de champ moléculaire que pour un réseau de dimensionalité  $\infty$ . Comme les fluctuations dépendent fortement de la dimensionalité, l'approche de la transition et même son existence en dépendent aussi beaucoup. On doit alors avoir recours à des calculs exacts ou approchés qui sont réalisables pour  $d = 1$  et  $2$ . Mais le résultat de ces calculs -et leur complexité- est tributaire d'une autre dimensionalité, celle de l'espace géométrique du spin (8).

Les calculs exacts prennent comme point de départ l'hamiltonien de Heisenberg :

$$- 2 J \sum_{(i,j)} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

où la sommation porte sur les couples  $(i,j)$  de proches voisins.  $J_{ij}$  est supposé isotrope et limité aux premiers voisins. Si l'on veut obtenir des résultats pour des températures où le nombre des états considérés est inférieur à  $2S+1$ , on écrit l'hamiltonien à l'aide d'un spin effectif  $S'$  en utilisant la relation :

$$2 S_\alpha = g_\alpha^S S'_\alpha$$

( $\alpha$  sont les axes principaux du tenseur  $\overset{S}{g}$ ) :

$$H = - 2 \sum_{(i,j)} J'_{\alpha} S_i^{\alpha} S_j^{\alpha} \quad \text{avec} \quad J'_{\alpha} = J \left( \frac{g_{\alpha}^S}{2} \right)^2$$

Prenons quelques exemples. Soit un système dont l'état fondamental est un doublet  $S_z = \pm 2$ , et le premier état excité est situé beaucoup plus haut en énergie que  $k_B T_C$  où  $T_C$  est la température de transition. Le spin effectif est donc  $S' = \frac{1}{2}$ . En comparant les éléments des matrices  $2 \times 2$  de  $S_{\alpha}$  et  $S'_{\alpha}$ , on obtient :

$$\frac{g_z^S}{2} = 4 \quad \text{et} \quad \frac{g_x^S}{2} = \frac{g_y^S}{2} = 0.$$

L'hamiltonien s'écrit donc :

$$- 2 J'_z S_i^z S_j^z.$$

On l'appelle l'hamiltonien d'Ising et c'est le seul avec lequel on ait pu réaliser des calculs exacts.

Nous considérons maintenant les cinq états les plus bas de notre système trigonal. Le spin effectif et le spin réel sont identiques. L'hamiltonien est donc simplement :

$$\sum_{(i,j)} - 2 J \left[ S_i^z \cdot S_j^z + S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \right] + D S_z^2$$

Mais si pour des températures telles que seuls les deux niveaux  $S_z = 0$  et  $S_z = \pm 1$  sont peuplés (comme la température de transition), on prend le spin effectif  $S' = 1$ , et l'on constate qu'alors :

$$\frac{g_z^S}{2} = 1, \quad \frac{g_y^S}{2} = \frac{g_x^S}{2} = \sqrt{3},$$

et l'hamiltonien s'écrit :

$$\sum_{(i,j)} - 2 J'_z S_i^z \cdot S_j^z - 2 J'_z (S_i^x S_j^y + S_i^y S_j^x) + D S_z^2$$

où  $J'_x = 3 J'_x$ . Dans les deux cas, il s'agit d'hamiltoniens de Heisenberg planaire (les spins sont contraints d'être dans le plan xy). Enfin, s'il n'y a pas de terme d'anisotropie comme  $D S_z^2$  mais que soit  $J_z = J_x$  soit  $|J_z| \ll |J_x|$ , l'hamiltonien est respectivement de Heisenberg isotrope et XY. La dimensionalité  $n$  du spin est 1 pour l'hamiltonien d'Ising, 3 pour l'hamiltonien de Heisenberg isotrope et 2 pour le XY et le Heisenberg planaire. Des calculs exacts (Ising (1925) pour  $n = d = 1$ , Onsager (1944) pour  $n = 1, d = 2$ ) ou approchés (ondes de spins à basse température, développement en séries à haute température) ont été effectués. Leurs conclusions quant à l'existence d'une transition vers un ordre à longue portée sont schématisées dans le tableau 1.

On constate que dans le cas d'un plan d'atomes en interaction magnétique, les prédictions sont très différentes selon les modèles. Avec un hamiltonien isotrope, un système à deux dimensions ne peut pas s'ordonner, tandis qu'avec un hamiltonien d'Ising, cela est possible. Lorsque l'hamiltonien est de type planaire, la situation est intermédiaire, dans le sens que si la susceptibilité diverge à une température non nulle  $T_C^0$ , il n'y a pas pour autant d'aimantation spontanée. Cependant la moindre déviation à l'idéalité comme l'anisotropie ou l'échange interplan déclenche l'ordre à trois dimensions. Notons que si la transition est alors de caractère tridimensionnel, la température à laquelle elle a lieu est déterminée par les facteurs du système bidimensionnel avant tout ( $T_C^0$ ), l'écart à l'idéalité se manifestant par une augmentation de la température de transition à partir de  $T_C^0$  (8,9,10,24).

L'approximation de champ moléculaire est cependant valable quelle que soit la dimensionalité du système à condition de l'appliquer au comportement paramagnétique à des températures suffisamment élevées (l'importance des corrélations décroissant lorsque  $T$  augmente). Les interactions d'échange se manifestent alors comme un champ supplémentaire dont il faut tenir compte dans la

loi de Curie :  $M_{\alpha} = \frac{C_{\alpha}}{T-\theta_{\alpha}} (H_{\alpha} + W_{\alpha} M_{\alpha})$  ce qui a pour effet de modifier la température de Curie. C'est la loi de Curie-Weiss :

$$M = \frac{C_{\alpha}}{T-\theta_{\alpha}-\theta} H_{\alpha} \quad \text{où} \quad \theta = C_{\alpha} W_{\alpha} = \frac{2}{3} \frac{Jz}{k_B} S(S+1)$$

$Jz$  est en fait la somme des interactions d'échange, positives et négatives.

#### d) METAMAGNETISME

Lorsqu'un corps antiferromagnétique est placé dans un champ magnétique suffisamment élevé, il devient ferromagnétique. Dans les structures en feuillets ferromagnétiques où les interactions antiferromagnétiques entre les feuillets sont faibles, le champ nécessaire est tout à fait réalisable. Lorsque l'anisotropie est inexistante devant l'interaction d'échange, les moments sont découplés de la structure cristallographique ; les moments s'orientent perpendiculairement au moindre champ et la susceptibilité est constante jusqu'à la saturation. Mais quand il existe un axe de facile aimantation dont l'anisotropie est assez forte, l'aimantation selon cet axe fait un saut brusque pour un champ seuil,  $H_S$ , saut d'autant plus élevé que le seuil est haut. En effet, cela correspond à l'arrachement des spins à l'axe facile (où ils sont alignés antiferromagnétiquement) pour rejoindre la position oblique qu'ils auraient déjà si l'anisotropie était plus faible. C'est la transition de "spin-flop". Pour une anisotropie très grande, la transition se fait directement vers la saturation (ferromagnétique), c'est la transition métamagnétique (11).

La situation est représentée par la figure 9. On voit que le cas (a) n'existe que lorsque le champ d'anisotropie de l'axe de facile aimantation  $H_A$  est au-moins égal au champ d'échange antiferromagnétique  $H_E$ . Dans ce cas, le champ seuil est toujours égal à  $H_E$ .  $H_E$  est par définition  $\frac{|W| M_S}{2}$  où  $W$  est la constante de Weiss du champ moléculaire et  $M_S/2$  l'aimantation à sa-

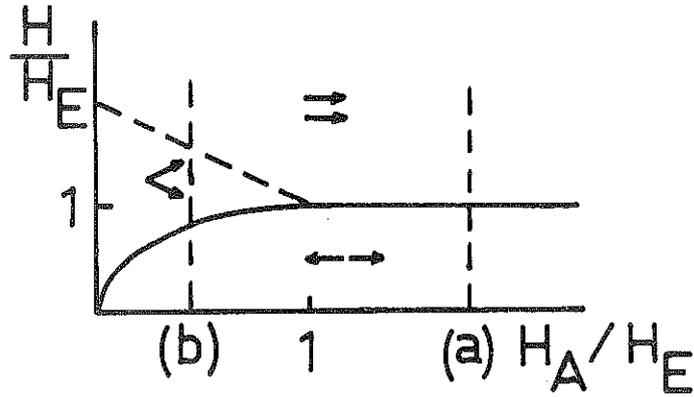


Fig. 9 : Configuration des moments dans un métamagnétique placé dans un champ colinéaire à son axe de facile aimantation.

La courbe en trait plein montre la variation de  $H_S$  avec l'anisotropie de l'axe de facile aimantation  $H_S^2 = H_A (2H_E - H_A)$ .

La courbe en tirets correspond au champ de saturation à  $T = 0$ .  $H_{sat} = 2H_E - H_A$ .

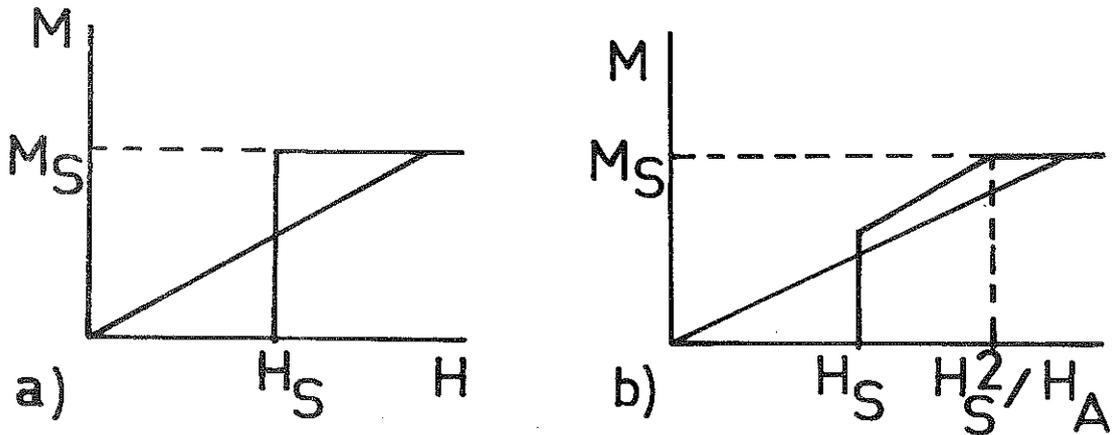


Fig. 10 : Courbes d'aimantation des corps métamagnétiques, à  $T = 0$ , selon l'axe de facile aimantation et perpendiculairement à lui.

- a) lorsque  $H_A > H_E$        $H_S = H_E$
- b) lorsque  $H_A < H_E$        $H_S^2 = (2H_E - H_A)H_A$

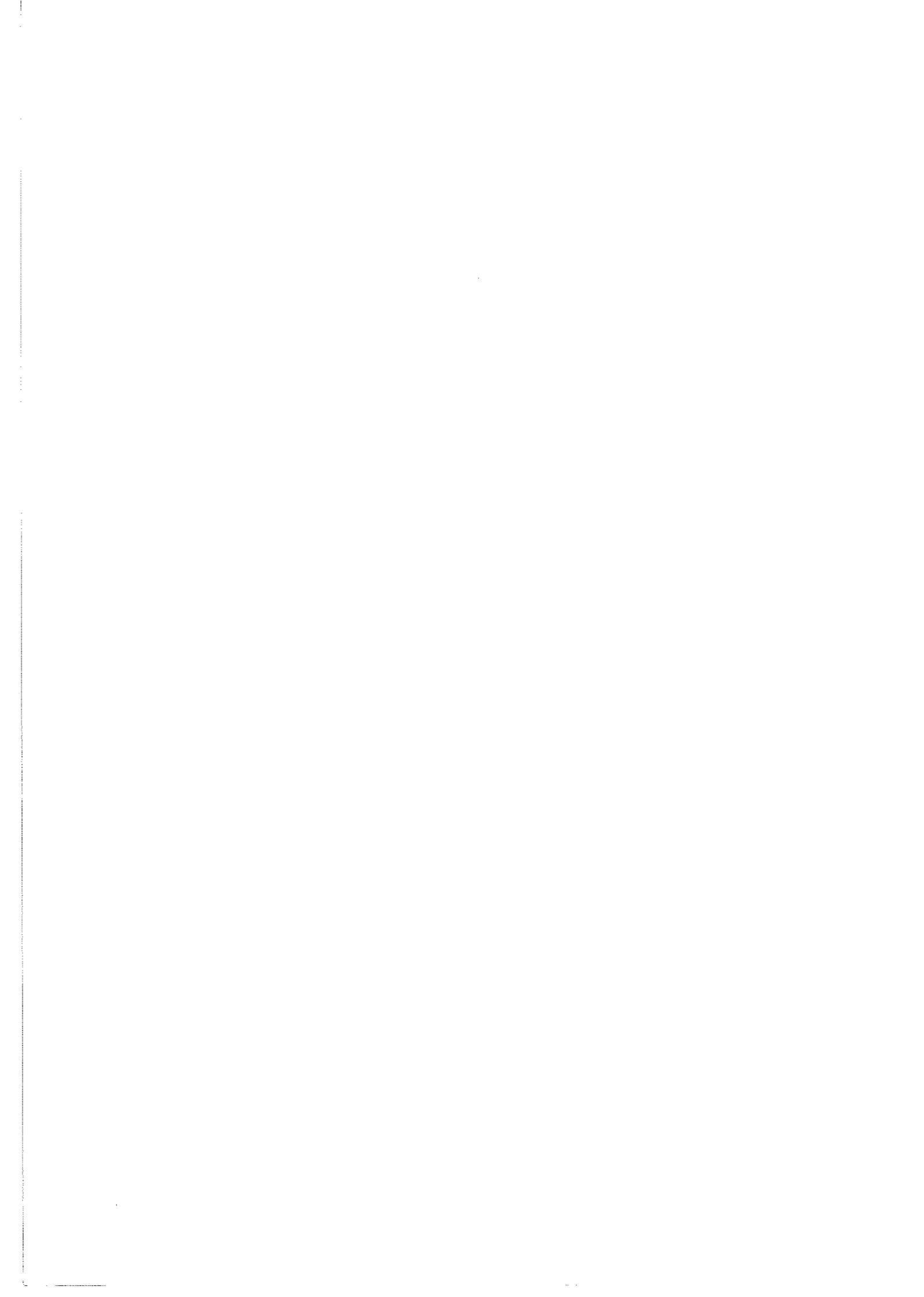
turation d'un sous-réseau<sup>\*</sup>, tandis que  $H_A$  est  $\frac{K}{M_S/2}$  où  $K$  est l'énergie nécessaire pour écarter de  $90^\circ$  un sous-réseau de l'axe facile<sup>\*\*</sup>. Le cas (b) correspond à l'existence de la transition de spin-flop. Dans ce cas,  $H_S = (2 H_E H_A - H_A^2)^{1/2}$  et la saturation a lieu pour un champ égal à  $(2 H_E - H_A)$ . Certains auteurs réservent le terme de métamagnétique aux matériaux présentant des transitions de type (a) tandis que d'autres l'emploient pour ceux qui montrent un saut marqué dans la courbe d'aimantation pour un champ expérimentalement accessible même s'il s'agit d'une transition de spin-flop.

---

\* Lorsque  $\vec{\mu} \approx 2 \vec{S}$ , on peut écrire  $H_E = \frac{|W|M_S}{2} = \frac{2|J|z}{4 N \mu_B} \frac{N 4 \mu_B}{2} = \frac{|J|z}{k} \frac{k}{\mu_B} \approx 15 \times \frac{|J|z}{k} \times 10^3 \text{ Oe.}$

---

\*\* L'hamiltonien correspondant à l'anisotropie selon un axe  $\alpha$  est  $D_\alpha S_\alpha^2$ .  
Donc,  $g \mu_B S H_A^\alpha = D_\alpha S^2 = \frac{K^\alpha}{N/2}$  qui sont trois expressions du travail à fournir pour tourner un spin  $S$  à  $90^\circ$  de l'axe  $\alpha$ .



### I.3. SPECTROSCOPIE MOSSBAUER

La spectroscopie Mössbauer est basée sur la possibilité d'observer la résonance  $\gamma$  des noyaux situés dans les solides -ceux-ci ayant une probabilité non nulle de ne pas reculer lors de l'absorption-. Cette résonance est particulièrement commode à observer sur l'isotope 57 du fer toujours présent dans le fer naturel. La source radioactive est dans ce cas  $^{57}\text{Co}$  qui se désintègre en  $^{57}\text{Fe}$  selon une période de 270 jours. Une des voies de désintégration est le passage par un état excité de  $^{57}\text{Fe}$  et c'est le photon de 14.4 keV de désexcitation qui peut induire une excitation des noyaux  $^{57}\text{Fe}$  du matériau cible. Du fait des interactions entre le noyau et son environnement (interactions hyperfines) l'énergie correspondant à la transition de 14.4 keV change de quelques  $10^{-8}$  eV selon l'environnement cristallographique (ou électrique) et magnétique. Cette différence est accessible à l'expérience car la largeur de raie de la transition est sa largeur naturelle grâce à l'effet Mössbauer, et que sa largeur naturelle est très faible ( $5 \times 10^{-9}$  eV) grâce à la bonne durée de vie du niveau excité de  $^{57}\text{Fe}$  (vie moyenne de 145 nsec ; relation d'incertitude de Heisenberg).

#### L'effet Mössbauer

L'observation de résonances nucléaires aigues dans les solides est rendue possible par l'effet Mössbauer (1958). C'est cet effet que nous discutons dans ce paragraphe <sup>(12)</sup>.

L'hamiltonien décrivant l'interaction entre le rayonnement  $\gamma$  et un noyau est de la forme  $H_1 \cdot e^{-i\vec{k} \cdot \vec{X}}$  où  $H_1$  est l'hamiltonien concernant les degrés de liberté internes du noyau tandis que  $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{X}}$  dépend du mouvement du centre de gravité du noyau (de position  $\vec{X}$ ). La section efficace des réactions laissant inchangé l'état de mouvement  $|n\rangle$  du noyau est proportionnelle au

carré de :

$$\begin{aligned} \langle n | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{X}} | n \rangle &= \langle 1 - i\vec{k}\cdot\vec{X} - \frac{k^2}{2} X^2 + \dots \rangle \\ &= \langle 1 - \frac{k^2}{2} X^2 + \dots \rangle = e^{-\frac{k^2}{2} \langle n | X^2 | n \rangle} \end{aligned}$$

car  $\langle n | \vec{X} | n \rangle = 0$ ,  $|n\rangle$  décrivant un état lié de période  $1/\omega$  beaucoup plus faible que le temps de réaction  $1/\Gamma$  ( $\Gamma$  est la largeur de la raie de transition). A la température  $T$ , le noyau a un mouvement résultant d'une distribution de Bose des quanta phoniques et la section efficace de réaction sans perturbation de ce mouvement (donc sans transfert d'énergie entre le rayonnement et le réseau auquel est lié le noyau) est proportionnelle à  $e^{-k^2 \langle X^2 \rangle_T}$ . C'est ce qu'on appelle le facteur  $f$  de Mössbauer.

Afin de mettre en évidence les conditions autorisant une valeur de  $f$  assez importante, nous simplifions la description du mouvement du noyau en le considérant comme un oscillateur harmonique de fréquence propre  $\omega$ . Alors nous pouvons écrire :

$$\langle n + 1/2 \rangle_T \hbar\omega = m\omega^2 \langle x^2 \rangle_T,$$

soit  $k^2 \langle x^2 \rangle_T = \langle 2n + 1 \rangle_T \frac{E_R}{\hbar\omega}$  où  $E_R = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  est l'énergie qui serait transmise au noyau par le rayonnement  $\vec{k}$  si le noyau était libre. On constate que lorsque  $T$  diminue,  $\langle n \rangle \rightarrow 0$  et  $f \rightarrow e^{-E_R/\hbar\omega}$ . Ainsi  $f$  croît lorsque  $T$  diminue et atteint une valeur non négligeable si l'énergie de recul  $E_R$  est faible devant l'énergie nécessaire à exciter un phonon.

Plus généralement, la probabilité de réaction sans transfert est d'autant plus grande que sont moins probables les excitations à grande énergie de transfert. En effet, la règle de somme de Lipkin indique que l'énergie moyenne transférée est  $E_R$ , soit :

$$\begin{cases} \sum_n P(\epsilon_n) \cdot \epsilon_n = E_R \\ \sum_n P(\epsilon_n) = 1 \end{cases}$$

donc  $P(0) = f$  est d'autant plus grand que  $T$  est faible et  $\hbar\omega$  grand.

Si le noyau est libre, il y a de toute façon un transfert d'énergie  $E_R$  entre le rayonnement et le mouvement du noyau. Cependant, l'effet Doppler créé par l'agitation thermique peut arriver à compenser l'énergie dissipée dans le recul. Mais comme il s'agit d'un continuum, on ne peut pas cerner les phénomènes de résonance entre le rayonnement et les états internes du noyau. Au contraire, quand le noyau est lié, le transfert est quantifié, l'agitation thermique n'influe que sur la distribution des probabilités d'excitation des phonons sans élargir aucune des raies. En particulier, les résonances nucléaires peuvent être observées avec leur largeur de raie naturelle.

Dans le modèle de Debye du solide, le facteur  $f$  s'écrit :

$$f = \exp \left\{ - \frac{E_R}{k\theta_D} \left( \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right) \right\} \text{ pour } \frac{T}{\theta_D} \ll 1$$
$$= \exp \left\{ - \frac{E_R}{k\theta_D} \frac{6T}{\theta_D} \right\} \text{ pour } \frac{T}{\theta_D} \gtrsim 1.$$

Lorsque la source et l'absorbeur sont des solides différents, la résonance ne peut avoir lieu que si l'on compense au niveau du photon la différence d'énergie existant entre la transition de désexcitation dans la source et la transition d'excitation dans l'absorbeur. Ceci est réalisé de façon simple en imposant à la source un mouvement de la vitesse voulue  $v = c \frac{\Delta E}{E}$  (1 mm/sec correspond à  $4.8 \times 10^{-8}$  eV). Pratiquement le mouvement est périodique et un spectre d'absorption est relevé en fonction de la vitesse  $v$ . On prend généralement une source dans laquelle il n'existe pas de levée de dégénérescence

hyperfine et les raies d'absorption donnent alors la situation des niveaux hyperfins dans la cible par rapport à celui de la source.

Les interactions hyperfines sont de trois sortes :

1) Le couplage monopolaire électrique

C'est l'interaction coulombienne entre la charge du noyau et les charges environnantes, dans le modèle d'une répartition de charges nucléaires sphériques. On peut écrire son énergie :

$$\varepsilon(R) = \frac{8\pi}{5} Ze^2 R^2 |\psi(0)|^2$$

où  $\varepsilon(R)$  est l'énergie d'interaction coulombienne du noyau de rayon  $R$  avec les charges qui lui sont extérieures tandis que  $-\frac{8\pi}{5} Ze^2 R^2 |\psi(0)|^2$  mesure son interaction avec la charge qui lui est intérieure. Cette charge n'est apportée que par les électrons  $s$  pour lesquels  $\psi(0)$  n'est pas nul.

Le rayon  $R$  est différent selon l'état nucléaire. Soit  $R_*$  et  $R_0$  les rayons correspondant aux états excité et fondamental de  $^{57}\text{Fe}$ . Il en résulte une perturbation à l'énergie de transition égale à :

$$\varepsilon(R_*) - \varepsilon(R_0) = \frac{8\pi}{5} Ze^2 (R_*^2 - R_0^2) |\psi(0)|^2.$$

$$\text{Comme } \varepsilon(R_*) - \varepsilon(R_0) = + 2\pi Ze^2 (R_*^2 - R_0^2) |\psi(0)|^2,$$

$$E_{me} = \frac{2\pi}{5} Ze^2 (R_*^2 - R_0^2) |\psi(0)|^2 ; (R_*^2 - R_0^2) < 0.$$

$E_{me}$  mesure donc la présence plus ou moins grande d'électron  $s$  dans le noyau.

Pour  $\text{Fe}$ , de configuration électronique  $3d^6 4s^2$  celle-ci est toujours plus forte que pour les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6 4s^0$ ) et  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5 4s^0$ ). D'autre part,  $|\psi_{3+}(0)|^2 > |\psi_{2+}(0)|^2$  car les électrons  $3d$  jouent un rôle d'écran vis à vis

des électrons s. Finalement :

$$E_{me}(\text{Fe}) < E_{me}(\text{Fe}^{3+}) < E_{me}(\text{Fe}^{2+}).$$

Pour une source de fer dispersé dans une matrice métallique, et un absorbeur dont le fer est à l'état ionique comme dans les phyllosilicates, on constate que la vitesse  $\delta'$  correspondant à l'absorption est toujours positive et que  $\delta'_{2+} > \delta'_{3+} > 0$ . C'est le déplacement isomérique. En réalité, il s'ajoute un terme  $\delta''$  dû à la compensation de l'effet relativiste de déplacement de la fréquence d'émission et d'absorption au mouvement thermique des noyaux (effet Doppler du second ordre). Ce terme est négatif et dépend de la température comme  $\frac{1}{v^2}$ ,  $v$  étant la vitesse du noyau.

On a l'habitude d'appeler déplacement isomérique la somme  $\delta = \delta' + \delta''$  à la température ambiante.

## 2) Le couplage quadrupolaire électrique

C'est la correction à l'interaction coulombienne du noyau avec son environnement due à la non sphéricité de la répartition des charges nucléaires. Son énergie s'écrit comme un produit de deux tenseurs d'ordre 2 :

$$\frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (\hat{O}_2^0 + \eta \hat{O}_2^2).$$

$eq$  et  $\eta$  représentent le tenseur symétrique d'ordre 2 relatif au gradient de champ électrique à la position du noyau. Dans sa représentation selon ses axes principaux (X, Y, Z), ce tenseur gce est diagonal, et puisque  $\nabla^2 V = 0$ , il ne reste que deux paramètres significatifs :

$$eq = \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \text{ et } \eta = \frac{\partial^2 V / \partial X^2 - \partial^2 V / \partial Y^2}{\partial^2 V / \partial Z^2} *$$

\* On écrit généralement  $V_{ZZ} = \partial^2 V / \partial Z^2$ , etc... et l'on prend X, Y et Z tels que  $|V_{ZZ}| > |V_{YY}| > |V_{XX}|$ .

Quant à  $\frac{eQ \hat{O}_2^0}{4I(2I-1)}$  et  $\frac{eQ \hat{O}_2^2}{4I(2I-1)}$ , ce sont les paramètres correspondants pour le tenseur de moment quadrupolaire du noyau. Ces paramètres sont exprimés en fonction des opérateurs de moment cinétique du noyau selon l'axe Z.  
 Pour l'état fondamental,  $I = 1/2$  et :

$$\hat{O}_2^0 = 3 \hat{I}_Z^2 - \hat{I}^2 = 0$$

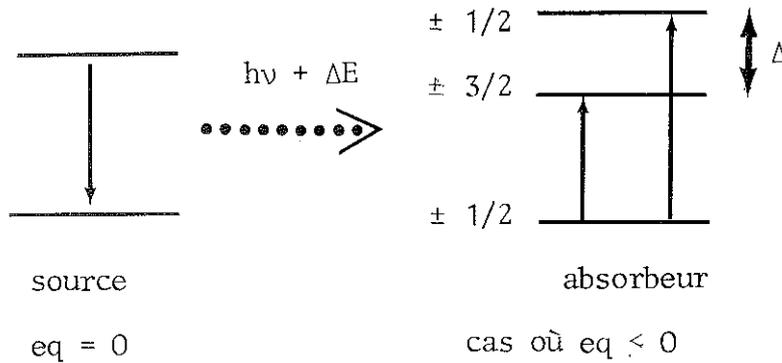
$$\hat{O}_2^2 = \frac{\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2}{2} = 0$$

Pour l'état excité,  $I = 3/2$  et  $\hat{O}_2^0$  et  $\hat{O}_2^2$  ne sont pas nuls.

Utilisant une source pour laquelle le champ cristallin est cubique, donc le tenseur qce nul, l'énergie à fournir au photon,  $E_{qe}$  est donnée simplement par :

$$H |3/2, I_Z\rangle = E_{qe} |3/2, I_Z\rangle$$

où  $H = \frac{e^2 q Q}{4} \left[ \hat{I}_Z^2 - \frac{5}{4} + \eta \left( \frac{\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2}{6} \right) \right]$



dans le cas où seule cette interaction est en jeu dans l'absorbeur.

On obtient alors :

$$E_{qe} (I_Z = \pm 1/2) = - E_{qe} (I_Z = \pm 3/2) = - \frac{e^2 q Q}{4} \sqrt{1 + \frac{1}{3} \eta^2}$$

(eQ > 0 pour  $^{57}\text{Fe}$ ).

L'écart entre les deux raies est  $\Delta$ , le dédoublement quadrupolaire. En réalité, le déplacement isomérique n'étant jamais nul, ce doublet est centré sur la valeur  $\delta$ .

### 3) Le couplage dipolaire magnétique

C'est le couplage du spin nucléaire avec le champ magnétique au noyau. La source est choisie de façon à ce que son champ interne soit nul. L'énergie à fournir au photon est donc  $(E_{dm}^* - E_{dm}^0)$  avec pour le fer :

$$E_{dm}^* = -\hbar \gamma_{3/2} \vec{H} \cdot \vec{I}_{3/2} \quad \text{et} \quad E_{dm}^0 = -\hbar \gamma_{1/2} \vec{H} \cdot \vec{I}_{1/2},$$

$$\text{où } \gamma_{3/2}/2\pi = -77 \quad \text{et} \quad \gamma_{1/2}/2\pi = 138 \text{ sec}^{-1}/\text{gauss}$$

Un spectre Mössbauer fournit donc une mesure : (13)

- de la densité d'électrons  $s$  au noyau, donc de l'écrantage plus ou moins grand réalisé par les électrons 3d. Celui-ci augmente (et  $\delta$  aussi) lorsque l'on passe de  $\text{Fe}^{3+}$  à  $\text{Fe}^{2+}$  ou de  $\text{Fe}^{3+}$  en site tétraédrique (assez covalent) à  $\text{Fe}^{3+}$  en site octaédrique (très ionique).

- du gce au noyau. Le gce est la somme de deux contributions :

. gce dû aux couches électroniques complètes de l'atome de Fe déformées sous l'action des ligands et aux ligands eux-mêmes. C'est  $(1-\gamma_\infty)$  fois le gce dû aux ligands seuls, soit :

$$V_{\alpha\beta} = (1-\gamma_\infty) \sum_i \frac{q_i}{r_i^5} (3\alpha_i\beta_i - r_i^2 \delta_{\alpha_i\beta_i}) \quad (\alpha \text{ et } \beta = x, y \text{ ou } z)$$

où l'on somme sur les ligands. Le coefficient  $(1-\gamma_\infty)$  est de l'ordre de 10.

. gce dû à la couche incomplète dont la répartition  $\rho(\vec{r})$  est déformée sous l'action des ligands. En réalité, là aussi interviennent les couches pleines qui font écran et le gce est :

$$V_{\alpha\beta} = (1-R) \int d\tau \frac{\rho(\vec{r})}{r^3} (3\alpha\beta - r^2\delta_{\alpha\beta})$$

où  $(1-R) \sim 0.75$ . Pour  $\text{Fe}^{2+}$ , ( $3d^6$ ) se comporte comme un seul électron  $l = 2$ . Pour  $\text{Fe}^{3+}$ , ( $3d^5$ ) ayant la symétrie sphérique, sa contribution est nulle.

- du champ magnétique au noyau. Ce champ est considéré comme la résultante de trois contributions : <sup>(14)</sup>

- . le terme de contact  $H_C$  des électrons s dans le noyau. Non nul dans la mesure où il y a déséquilibre entre la densité de spins  $\uparrow$  et celle de spins  $\downarrow$ . Pour  $\text{Fe}^{2+}$ , Watson et Freeman (1961) ont calculé que l'interaction d'échange des électrons s avec les électrons 3d donne - 550 kG, le long de la direction du spin  $\uparrow$ .
- . le champ  $H_L$  produit par le courant orbital des électrons de l'atome.  $H_L^\alpha = 2 \mu_B L_\alpha / r^3$ . Pour  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $H_L^\alpha = 2 \mu_B (g_\alpha - 2) S / r^3$  dans le cas qui nous concerne où le moment orbital est bloqué au premier ordre par le champ cristallin. Pour  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $H_L = 0$ , car  $L = 0$ .
- . le champ dipolaire  $H_d$  produit par les spins de l'atome est non nul dans la mesure où la distribution de spins n'est pas sphérique :

$$\vec{H}_d = 2 \mu_B \left[ 3 \vec{r} (\vec{S} \cdot \vec{r}) / r^2 - \vec{S} \right] / r^3$$

$H_n = H_C + H_L + H_d$  est anisotrope. En phase paramagnétique en l'absence de champ appliqué la direction des spins fluctue trop rapide-

ment pour que l'on mesure un champ non nul. L'application d'un champ  $H^\alpha$  induit un champ :

$$H_n^\alpha \frac{\langle S \rangle}{S}, \quad \text{donc} : \quad H_{hf}^\alpha = H \left[ 1 + H_n^\alpha B_S (H, T) \right]. \quad \alpha = x, y \text{ ou } z.$$

L'orientation du tenseur gce et la direction du champ  $H_{hf}$  peuvent être déduits des intensités relatives des raies d'absorption (8 au maximum). Pour cela, on doit considérer le mécanisme de la transition. La transition nucléaire est de façon prépondérante magnétique dipolaire, le photon porte donc un moment cinétique  $J = 1$ . De  $I = 1/2$  à  $I = 3/2$ , l'excitation peut se faire soit par  $J = 1$  soit par  $J = 2$  donc ici l'amplitude d'une telle transition n'est que :

$$\langle 3/2 \bar{m}_x \ 1/2 \ m_0 \mid 1 \ m \rangle \delta_m, \quad (\bar{m} \equiv -m)$$

La répartition spatiale de l'amplitude est donnée par le champ de vecteur  $\vec{X}_1^m(\theta, \phi)$ . Par exemple, l'intensité de la raie correspondant à la transition  $\mid 1/2, 1/2 \rangle \rightarrow \mid 3/2, \sum \alpha_i \ m_i \rangle$  est proportionnelle à :

$$\begin{aligned} & \left| \sum_i \alpha_i \langle 3/2 \bar{m}_i \ 1/2 \ 1/2 \mid 1 \ m \rangle (\vec{X}_1^m(\theta, \phi) \cdot \hat{\phi}) \delta_{m, 1/2-m_i} \right|^2 \\ + & \left| \sum_i \alpha_i \langle 3/2 \bar{m}_i \ 1/2 \ 1/2 \mid 1 \ m \rangle (\vec{X}_1^m(\theta, \phi) \cdot \hat{\theta}) \delta_{m, 1/2-m_i} \right|^2 \end{aligned}$$

Cas où  $H = 0$ .

Zory (1965) a calculé : (15)

$$\left. \begin{aligned} p_3(\theta, \phi) &= A + B'(\theta, \phi) \\ p_1(\theta, \phi) &= A - B'(\theta, \phi) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} A &\equiv 4 (1 + 1/3 \eta^2)^{1/2} \\ B'(\theta, \phi) &\equiv 3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi \end{aligned}$$

où  $p_3$  et  $p_1$  sont les intensités des raies qui correspondraient si  $\eta$  était nul aux niveaux  $\mid 3/2, \pm 3/2 \rangle$  et  $\mid 3/2, \pm 1/2 \rangle$  et où  $(\theta, \phi)$  est la direction du photon repéré selon les axes principaux XYZ du gce. Si le repérage se fait plutôt selon les axes abc' du cristal, on obtient une relation similaire où  $B'(\theta, \phi)$

est remplacée par  $B''(\psi, \phi)$ . Il intervient alors l'orientation des axes XYZ du gce par rapport au cristal.

$$B''(\psi, \phi) = 3 K - 1 + \eta K'$$

avec  $K = \sin^2 \psi (\cos^2 \phi Z_a^2 + \sin^2 \phi Z_b^2)$

$$+ \cos^2 \psi Z_c^2 + \sin^2 \psi \sin 2\phi Z_a Z_b$$

$$K' = \sin^2 \psi (\cos^2 \phi (X_a^2 - Y_a^2) + \sin^2 \phi (X_b^2 - Y_b^2))$$

$$+ \cos^2 \psi (X_c^2 - Y_c^2) + \sin^2 \psi \sin 2\phi (X_a X_b - Y_a Y_b)$$

où par exemple  $Z_a, Z_b, Z_c$  sont les cosinus directeurs de l'axe Z par rapport à  $abc'$ . Dans les mosaïques de cristaux que sont nos échantillons, seul l'angle  $\psi$  est conservé d'un cristal à l'autre. Nous avons donc intégré sur  $\phi$  :

$p_3(\psi) = A + B \left( \frac{3}{2} \cos^2 \psi - \frac{1}{2} \right)$ $p_1(\psi) = A - B \left( \frac{3}{2} \cos^2 \psi - \frac{1}{2} \right)$
---

avec  $B = 3\gamma^2 - 1 + \eta (\alpha^2 - \beta^2)$

et  $\gamma = Z_c, \alpha = X_c, \beta = Y_c$ , les cosinus directeurs de  $c'$  selon XYZ.

On constate que  $p_3(54.7^\circ) = p_1(54.7^\circ) = A$ , donc que les doublets quadrupolaires sont symétriques lorsque l'angle  $\psi$  que fait le rayonnement avec l'axe  $c'$  des cristaux est égal à 54.7 degré.

Angles polaires du rayonnement avec les axes  $abc'$  :  $(\psi, \phi)$

du rayonnement avec les axes XYZ :  $(\theta, \phi)$

de l'axe  $c'$  avec les axes XYZ :  $(\theta_0, \phi_0)$

Donc  $\gamma = \cos \theta_0, \alpha = \sin \theta_0 \cos \phi_0, \beta = \sin \theta_0 \sin \phi_0$ .

Lorsque à  $\psi = 0$ , la raie de plus grande énergie est plus intense que l'autre, c'est soit que  $p_3(0) > p_1(0)$  et  $E_3 > E_1$  donc que  $B > 0$  et  $V_{ZZ} > 0$ , soit que  $p_3(0) < p_1(0)$  et  $E_3 < E_1$  donc que  $B < 0$  et  $V_{ZZ} < 0$ . Le sens de la dissymétrie d'un spectre non magnétique informe donc sur le signe de  $B V_{ZZ}$ . L'évolution de cette dissymétrie donne la valeur  $|\frac{A}{B}|$ .

### Calcul du gce produit par une distribution électronique

L'opérateur classique permettant de calculer  $V_{\alpha\beta}$  ( $\alpha$  et  $\beta$  étant  $x$ ,  $y$  ou  $z$ ) selon un repère cartésien quelconque est  $\frac{3\alpha\beta - r^2\delta_{\alpha\beta}}{r^5}$ , ( $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ ). Son équivalent quantique est obtenu en remplaçant  $\alpha\beta$  par  $\frac{\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha}}{2}$ . Comme de plus  $V_{\alpha\beta} = V_{\beta\alpha}$  et  $\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0$  (Loi de Poisson), le tenseur est symétrique et sans trace. Un tel tenseur formant une représentation irréductible d'ordre 5 du groupe de symétrie sphérique, ses éléments de matrice dans l'état  $L = 2$  sont proportionnels à ceux de tout autre tenseur symétrique et sans trace de même ordre, en particulier du tenseur formé d'opérateurs de moments orbitaux <sup>(16)</sup>. Le facteur de proportionnalité se détermine en calculant un cas particulier. Ainsi :

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\alpha\beta} &= \frac{2}{21} (1-R) \frac{e}{r^3} \left( 3 \frac{L_{\alpha}L_{\beta} + L_{\beta}L_{\alpha}}{2} - 6 \delta_{\alpha\beta} \right) \\ &= \frac{1}{7} (1-R) \frac{e}{r^3} (L_{\alpha}L_{\beta} + L_{\beta}L_{\alpha} - 4 \delta_{\alpha\beta}) \end{aligned}$$

Par exemple dans l'état orbital  $|L_{c'} = 0\rangle$  correspondant au niveau fondamental de  $Fe^{2+}$  en symétrie trigonale,  $V_{c'c'} = -\frac{4}{7} e \langle r^{-3} \rangle_{3d} (1-R)$

$$V_{aa} = V_{bb} = \frac{2}{7} e \langle r^{-3} \rangle_{3d} (1-R)$$

$a$ ,  $b$ ,  $c'$  sont donc des axes principaux et  $\eta = 0$ .

Dans cette étude, nous exprimerons les valeurs théoriques de  $V_{\alpha\beta}$  par le facteur multiplicatif de  $\frac{1}{7} e \langle r^{-3} \rangle_{3d} (1-R)$ . Par exemple dans le cas précédent,  $V_{c'c'} = -4$  et  $\eta = 0$ . Nous avons calculé que  $V_{ZZ} = 1$  et  $\eta = 0$  correspond

à un dédoublement quadropolaire de  $0.42 \langle r^{-3} \rangle_{3d} (1-R)$  mm/sec où  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$  est exprimé en unité atomique. Ingalls <sup>(17)</sup> propose la valeur  $(1-R) \langle r^{-3} \rangle_{3d} = 3.3$  u.a. soit  $\Delta = V_{ZZ} \sqrt{1 + \frac{1}{3} \eta^2} \cdot 1,385$  mm/sec.

Bibliographie

1. G. Millot, Géologie des argiles, Paris, Masson (1964).
2. S. Caillère et S. Hénin, Minéralogie des argiles, Paris, Masson (1963).
3. R.E. Grim, Clay mineralogy, Mc Graw-Hill (1953).
4. G. Brown (Editeur), The X-ray identification of crystal structures of clay minerals, Mineral. Soc., London (1961).
5. J.M.D. Coey, Proc. Int. Conf. Mössbauer spectroscopy, Cracow 1975, p. 333-54.
6. J.M.D. Coey, Atomic Energy Review, (à paraître).
7. F. Varret et coll., J. de Physique 33 (1972) 549-64.
8. L.J. de Jongh et A.R. Miedema, Experiments on simple magnetic model systems, Taylor and Francis, London (1974).
9. L.J. de Jongh et coll., Physica 58 (1972) 305-14.
10. L.J. de Jongh et coll., Physica 58 (1972) 277-304.
11. E. Stryjewski et N. Giordano, Advances in Physics (1977) 26, 487-650.
12. A. Abragam, L'effet Mössbauer, Dunod, Paris (1964).
13. U. Gonser (Editeur), Mössbauer spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin (1975).
14. C.E. Johnson, Proc. Phys. Soc. 92 (1967) 748-57.
15. P. Zory, Phys. Rev. 140, 4A (1965) p. 1401-7.
16. K.W.H. Stevens, Proc. Phys. Soc. A65 (1952) 209-15.
17. R. Ingalls, Phys. Rev. 133, 3A (1964) 787-95.
24. J. Villain, J. de Physique, 36 (1975) 581-90.



CHAPITRE II  
RESULTATS EXPERIMENTAUX



II.1. MINÉRAUX 1:1

Des trois minéraux 1:1 que nous étudions ici, deux sont issus de fractions argileuses. Ce sont la Greenalite et la Berthiérine<sup>\*</sup>. Il s'agit donc de poudres (grains < 2 µm). Quant à la Cronstedtite<sup>\*\*</sup>, bien que nous en ayons quelques tout petits cristaux épais et friables, nous l'avons étudiée sous forme de poudre. Nous considérons d'abord la Greenalite et la Berthiérine qui contiennent le fer ferreux en grande proportion dans les sites octaédriques. Puis, nous comparons ces résultats avec ceux obtenus sur la Cronstedtite, contenant surtout du fer ferrique qui, de plus, est distribué sur les deux types de sites.

A - GREENALITE ET BERTHIERINE

La formule idéale de la Greenalite est  $\left[ \text{Si}_2 \right] \{ \text{Fe}_3^{2+} \} \text{O}_5 (\text{OH})_4$ . Les échantillons étudiés ici contiennent aussi du quartz ( $\text{Si O}_2$ ) et de la sidérite ( $\text{Fe CO}_3$ ) comme on le constate sur les spectres de diffraction de rayons X, et les analyses chimiques montrent seulement qu'il n'y a pas d'aluminium. La sidérite, très visible sur le spectre Mössbauer à 300 K

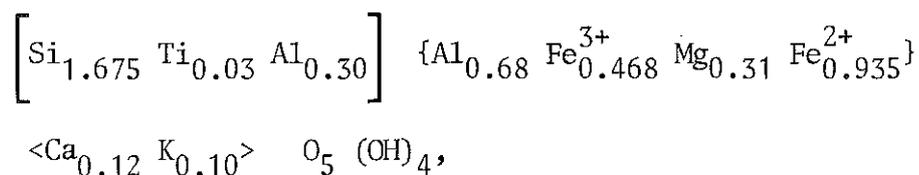
---

<sup>\*</sup> La Greenalite et la Berthiérine nous ont été fournies par le Centre de Sédimentologie et Géochimie de la Surface à Strasbourg.

<sup>\*\*</sup> La Cronstedtite nous a été fournie par la Smithsonian Institution. Il s'agit d'une partie de l'échantillon R 7807 de sa collection.

(figure 11), a été éliminée par réaction avec une solution (0.2 M acide oxalique + 0.2 M oxalate d'ammonium) durant deux heures à l'obscurité.

L'échantion de Berthiérine provient des mines de Lorraine. Sa formule qu'on déduit des analyses chimiques est :



qui correspond à 24.3 % de fer.

On a utilisé dans la formule le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  déduit du spectre Mössbauer à température ambiante.

### 1. Spectres Mössbauer à température ambiante

La figure 11 montre le spectre de la Greenalite avant et après le traitement chimique, ainsi que le spectre de la Berthiérine. Ce sont des spectres sans composante magnétique (paramagnétisme). Les valeurs de  $\delta$  et  $\Delta$  pour chaque doublet sont rapportées dans le tableau 2, on a également noté la demi-largeur des raies. Ces spectres fournissent une mesure du rapport des concentrations entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , en supposant leurs facteurs  $f$  très voisins.

### 2. Résultats des mesures au magnétomètre

#### Greenalite

A haute température, la susceptibilité suit une loi de Curie. La température de Curie,  $\theta$ , est de 24 K. La constante de Curie est  $1.92 \times 10^{-2}$  uem par g d'échantillon, avant traitement, et  $0.65 \times 10^{-2}$ , après. La figure 12 montre l'évolution de l'aimantation avec la température sous différents champs. Lorsque le champ n'est pas trop élevé, il apparaît un pic d'antifer-

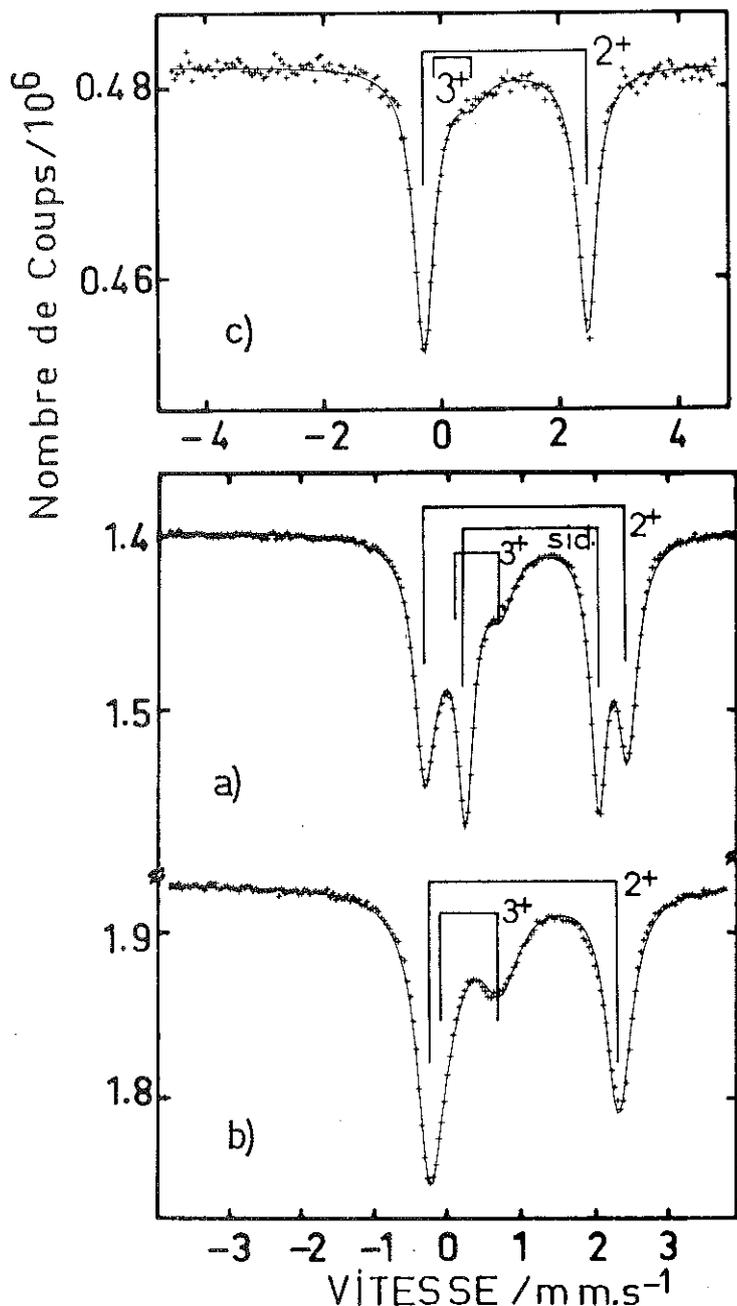


Fig. 11 : Spectres Mössbauer pris à température ambiante sur des poudres de :

- a) Greenalite associée à de la Sidérite
- b) Berthiérine
- c) Greenalite purifiée.

Les croix représentent le spectre expérimental et la ligne continue, le spectre théorique dont les raies sont figurées par des barres verticales de longueur proportionnelle à l'intensité.

Tableau 2 : Paramètres des spectres théoriques ajustés aux spectres expérimentaux de la figure 11.

$\delta$ ,  $\Delta$  et  $\Gamma$  sont en mm/sec

$\delta$  est le déplacement isomérique relatif à une source de fer métallique

$$\Delta = \left| \frac{1}{2} e^2 q Q \left( 1 + \frac{1}{3} n^2 \right)^{1/2} \right|$$

$\Gamma$  est la demi-largeur des raies à mi-hauteur

$I$  est l'intensité relative de la composante.

	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	$I$	
Fe <sup>2+</sup> sidér.	1.12	1.81	0.13	0.415	
Fe <sup>2+</sup>	1.04	2.75	0.16	0.411	a)
Fe <sup>3+</sup>	0.29	0.82	0.23	0.174	
Fe <sup>2+</sup>	1.02	2.56	0.20	0.63	
Fe <sup>3+</sup>	0.30	0.77	0.31	0.37	b)
Fe <sup>2+</sup>	1.04	2.75	0.19	0.88	
Fe <sup>3+</sup>	0.18	0.65	0.29	0.12	c)

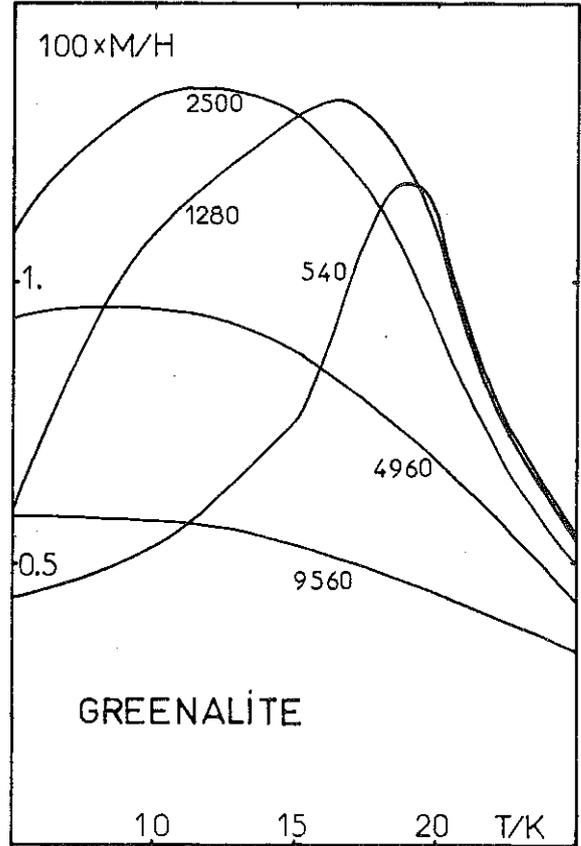
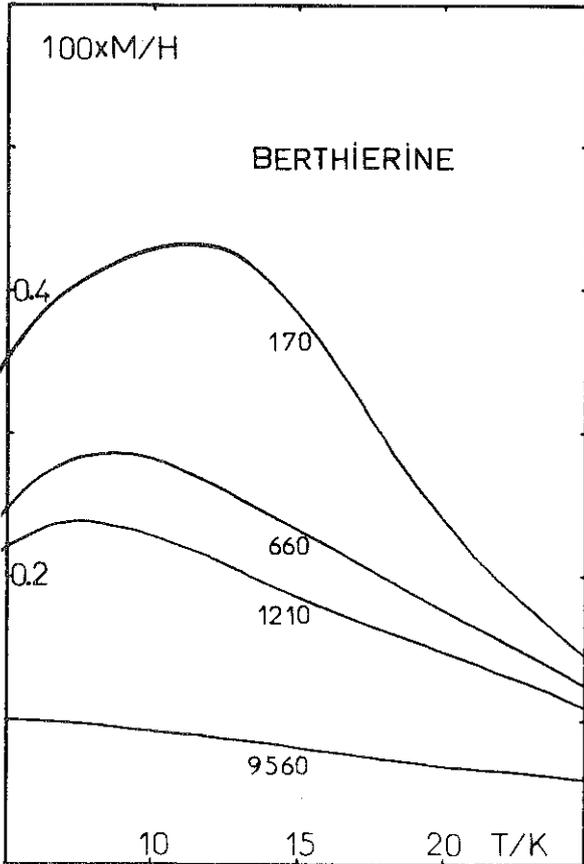


Fig. 12 : Evolution de l'aimantation avec la température. Les champs magnétiques appliqués sont écrits en Gauss sur chaque courbe.

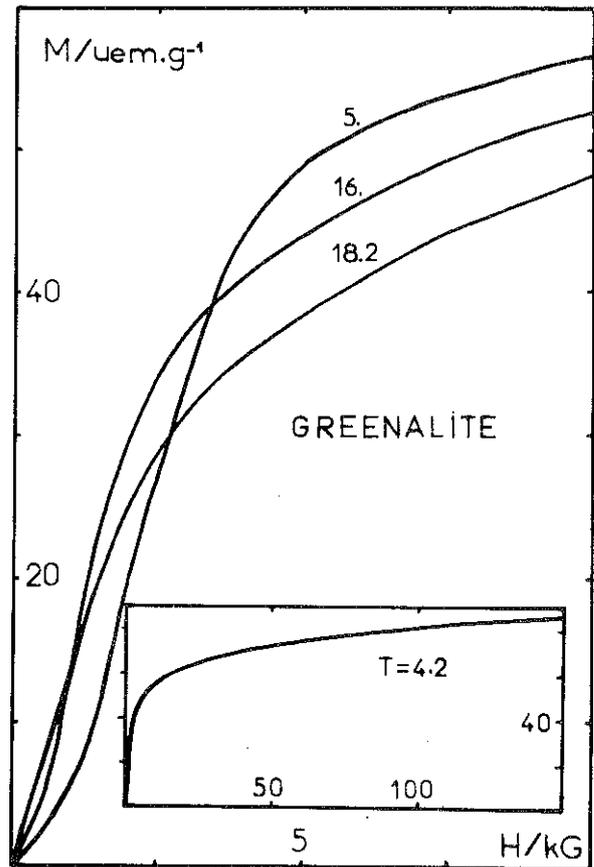
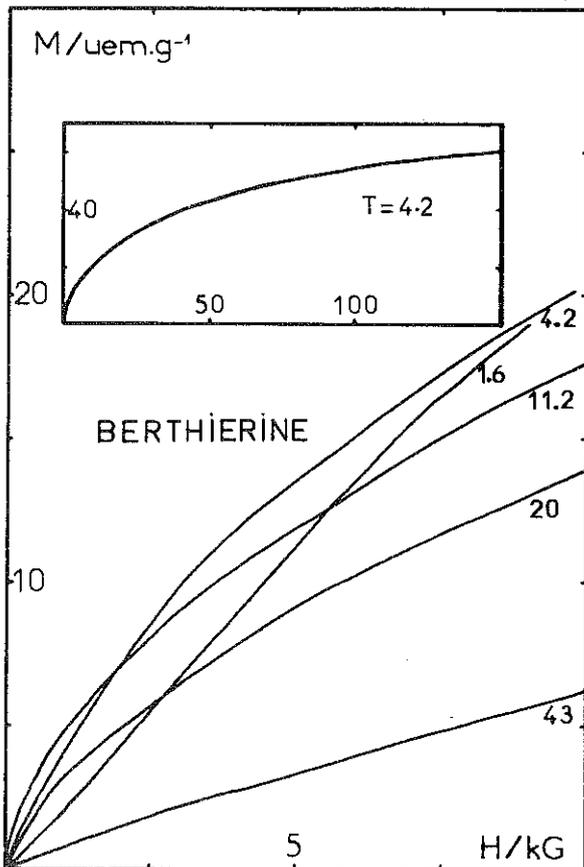


Fig. 13 : Courbes d'aimantation à basse température. La température est écrite sur chaque isotherme.

romagnétisme, d'autant plus marqué que le champ est faible, et tendant à se situer vers  $T = 19$  K lorsque  $H \rightarrow 0$ . Mais la température pour laquelle la pente est maximum est de 17 K. C'est elle qui marque la transition. Aux interactions positives déclarées par la valeur positive de  $\theta$ , s'ajoutent donc des interactions négatives, faibles puisque des champs de l'ordre du Kilogauss suffisent à en neutraliser l'effet. Ceci est particulièrement évident sur la figure 13 montrant les courbes d'aimantation à différentes températures. Pour des températures inférieures à 17 K, il existe un champ seuil au-dessous duquel la susceptibilité est faible.

### Berthiérine

La partie haute température de la courbe d'évolution de l'inverse de la susceptibilité  $\chi^{-1}$  avec la température est linéaire. La droite correspond à  $\theta = 22$  et  $C = 1.29 \times 10^{-2}$  uem/g d'échantillon. Les figures 12 et 13 font apparaître un maximum de susceptibilité vers 11 K mais peu d'évidence d'un champ seuil dans les courbes d'aimantation à basse température. Cependant la courbe à 1.6 K présente une inflexion.

### - Teneur en fer et valeur de C

Nous utilisons les résultats ultérieurs dès maintenant afin de préciser la teneur en fer des échantillons à l'aide de la constante de Curie. Selon le chapitre d'introduction sur la susceptibilité paramagnétique (I.2.2.), la valeur de la constante de Curie d'une mole de fer est :

$$\frac{N_0 \mu_B^2}{3 k_B} g_u^2 S(S + 1)$$

selon la direction  $\vec{u}$  ( $N_0$  étant le nombre d'Avogadro). Pour  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $g_u = 2$  et  $S = \frac{5}{2}$  si bien que  $C_3 = 0.1249 \times 4 \times \frac{5}{2} \times \frac{7}{2} = 4.37$  (isotrope). Pour  $\text{Fe}^{2+}$ , expé-

rimentalement nous n'avons accès qu'à une susceptibilité selon l'axe  $c'$ ,  $\chi_{//}$ , une susceptibilité moyenne dans le plan des feuillets,  $\chi_{\perp}$ , et une susceptibilité moyenne selon toutes les directions, ou susceptibilité d'une poudre,  $\chi_p$ . Les facteurs de Landé respectifs seront notés  $g_{//}$ ,  $g_{\perp}$  et  $g_p$ .  $S$  étant égal à 2,  $C_i = 0.1249 \times g_i^2 \times 6$  ( $i = //, \perp$  ou  $p$ ). Si le fer représente une fraction  $p$  du poids d'un échantillon, et qu'une fraction  $p_3$  de ce fer est sous forme ferrique, la constante de Curie par gramme d'échantillon, pour une direction  $i$ , est donnée par :

$$0.1249 \frac{p}{55.85} \left[ 6 g_i^2 (1 - p_3) + 35 p_3 \right] = \left[ 0.01342 g_i^2 + (0.07827 - 0.01342 g_i^2) p_3 \right] p.$$

Nous vérifierons que  $g_{//} = 2$  et  $g_p = 2.1$  sont des approximations acceptables.

Ainsi :

$$C_{//} \approx (0.0537 + 0.0246 p_3) p \text{ uem/g}$$

$$C_p \approx (0.0592 + 0.0191 p_3) p \text{ uem/g}$$

En utilisant la valeur de  $p_3$  déduite des spectres Mössbauer, la constante de Curie permet donc de mesurer la teneur en fer d'un échantillon.

Greenalite : Avec 12 % de  $Fe^{3+}$ , on calcule qu'après le traitement  $p = 0.106$  (10.6 % en poids, de fer) et si l'on néglige la différence entre les valeurs des constantes de Curie de la Sidérite et de la Greenalite, on calcule qu'avant le traitement l'échantillon contenait 31.2 % de fer. L'aimantation à basse température est due principalement à la Greenalite. En comparant les rapports entre aimantation haute température et basse température avant et après le traitement, on déduit l'excès d'aimantation à haute température dans l'échantillon non traité, excès dû à la Sidérite et qui permet donc de mesurer celle-ci. On trouve que 16 % du fer est dans la Sidérite (il ne s'agit pas de l'échantillon dont le spectre Mössbauer est représenté plus haut). Le réseau de la Greenalite étant saturé en fer, la composition de l'échantillon considéré doit être 55 %

de Greenalite, 35 % de quartz et 10 % de Sidérite. Par contre, après traitement, on trouve 25 % de Greenalite et 75 % de quartz.

Berthiérine : L'analyse du spectre Mössbauer à 300 K donne 33 % de fer ferrique. On calcule alors  $p = 0.197$ . A comparer à la valeur  $p = 0.243$  fournie par l'analyse chimique.

L'aimantation à saturation est plus difficile à évaluer que la constante de Curie. Sa mesure requiert une température très basse et des champs très élevés, et encore la position de l'asymptote de saturation dépend-elle de la loi d'aimantation supposée pour l'approche à la saturation. Cependant, elle est reliée à la teneur en fer par une relation simple. Pour une mole de fer, dans une direction  $i$ ,  $M_S^i = N_0 \mu_B g_i S$  soit,  $M_S^i = 5583 \times g_i S$ . Donc, pour un gramme d'échantillon :

$$M_S^i = \frac{5583}{55.85} p \left[ 2 g_i (1 - p_3) + 5 p_3 \right]$$

$$= \left[ 200 g_i + (500 - 200 g_i) p_3 \right] p$$

Pour la Greenalite après traitement,  $p_3 = 0.12$  et  $p = 0.106$  conduit à  $M_S = 45.5$  uem/g, ce qui correspond à 100 uem par gramme d'échantillon non traité (cf. figure 13). Pour la Berthiérine, on trouve 88 uem/g alors qu'à partir de la valeur donnée par analyse chimique, on obtient  $M_S \sim 110$ . La figure 13 montre que cette dernière valeur est beaucoup moins probable. Cette différence pourrait venir de ce que l'échantillon utilisé pour l'analyse chimique et celui-ci sont différents. Au lieu qu'un atome de fer ait 2.8 voisins fer selon la formule déduite de l'analyse chimique, il semble donc plutôt ici qu'il n'en ait que 2.2.

### 3. Spectres Mössbauer à basse température

La figure 14 montre les spectres de ces deux échantillons à 4.2 K et 1.5 K. On constate que le spectre de la Greenalite est très bien défini alors que celui de la Berthiérine l'est moins, signalant une large distribution des valeurs du champ interne comme on peut s'y attendre pour une répartition aléatoire des atomes de fer, des vides et des autres atomes sur les sites octaédriques. Les paramètres Mössbauer qui s'ajustent le mieux à ces spectres sont exposés dans le tableau 3. On voit que le champ magnétique au noyau et l'axe principal Z du gce ( $|V_{ZZ}| > |V_{YY}| > |V_{XX}|$ ) sont orthogonaux ( $\theta = 90^\circ$ ). Reste à connaître leur orientation dans le cristal. Deux arguments plaident en faveur d'un axe Z très proche de l'axe c' et donc d'un champ  $H_{\text{noyau}}$  dans le plan des feuillets :

- nous montrons au chapitre suivant que pour les cristaux de 2:1 c'est le cas

- pour  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  qui a la structure de la Brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  décrite dans le chapitre I.1, Miyamoto et coll. (18) trouvent un spectre tout à fait semblable à notre spectre de Greenalite. Dans le cas de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , on interprète l'orthogonalité de  $H_{\text{noyau}}$  avec Z, le signe négatif de  $V_{ZZ}$  et la valeur nulle de  $\eta$  par l'état  $|L_z = 0, S_z = 0\rangle$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , en symétrie purement trigonale. Alors, l'axe Z est l'axe cristallographique c et les moments sont contenus dans le plan des feuillets.

Si les sites octaédriques de la Brucite ont une symétrie trigonale, ce n'est pas le cas pour les sites de la Greenalite (feuillelet type Kaolin). Cependant la similitude des spectres suggère que la symétrie effective y est encore passablement trigonale.

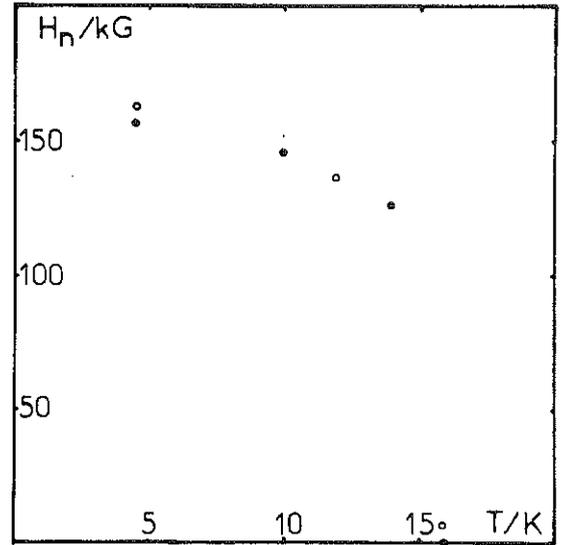
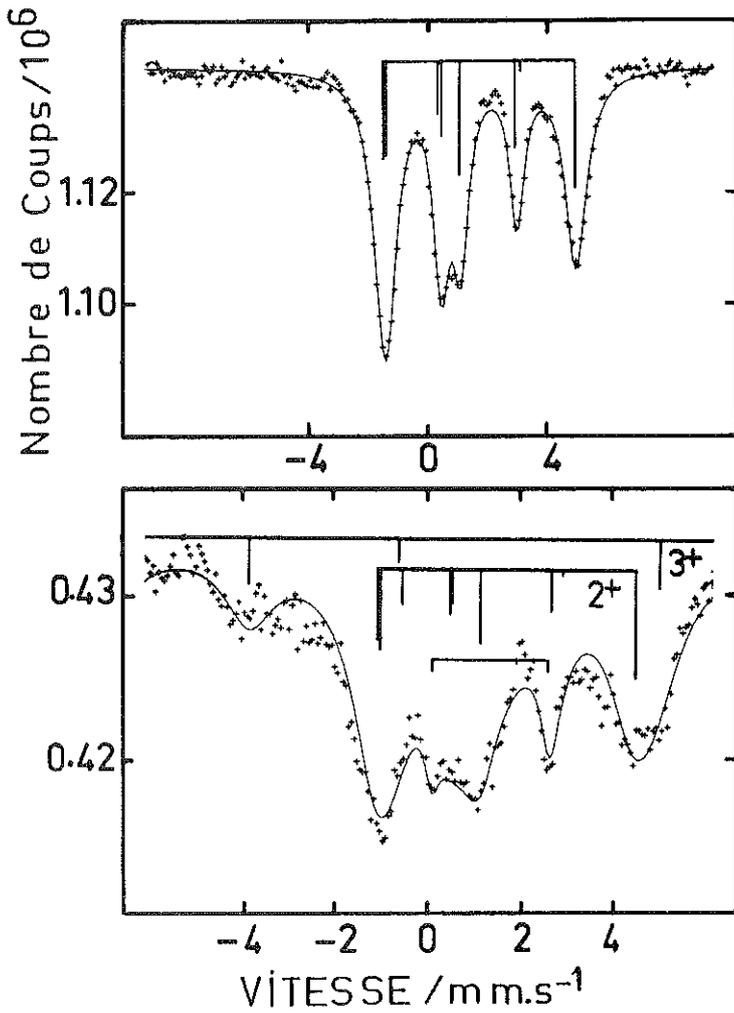


Fig. 15 : Evolution du champ magnétique aux noyaux de Fe<sup>2+</sup> dans la Greenalite.

Fig. 14 : Spectres Mössbauer sur des poudres

- a) de Greenalite purifiée à T = 4.2 K
- b) de Berthiérine à T = 1.5 K.

a	$\delta$	$\Delta$	$H_n$	$\alpha$	$\beta$	$\eta$	$\theta_0$	$\phi_0$	demi-largeur à mi-hauteur des raies de gauche à droite						I		
									0.30	0.31	0.39	0.46	0.44	0.28		0.31	0.29
Fe <sup>2+</sup>	1.19	-2.96	158.2	90	90	0.05	-	-	0.30	0.31	0.39	0.46	0.44	0.28	0.31	0.29	1.00
b																	
Fe <sup>3+</sup>	0.57	0	494	0	0	0	-	-	0.67							0.366	
Fe <sup>2+</sup>	1.30	-2.76	135	90	90	0.20	-	-	0.70	0.54	0.70	0.70	0.70	0.70	0.50	0.70	0.604
Fe <sup>2+</sup>	1.41	2.63							0.20							0.003	

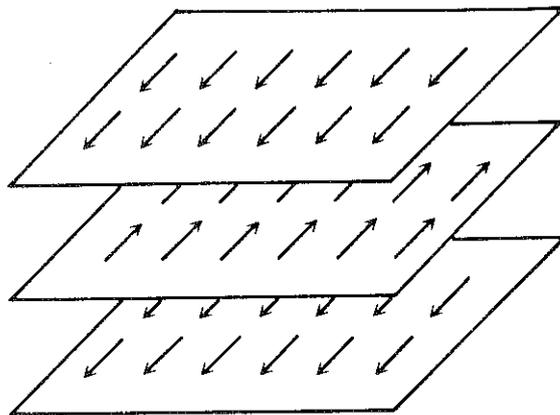
Tableau 3 : Paramètres des spectres ajustés de la Fig. 14

$H_n$  est le champ magnétique au noyau, en kG  
 $(\alpha, \beta)$  sont les angles polaires de  $H_n$  dans XYZ  
 $(\theta_0, \phi_0)$  sont les angles polaires de  $c'$  dans XYZ  
 $\Delta$  est affecté du signe de  $V_{zz}$ .

La température à laquelle apparaît une composante magnétique dans le spectre est pour la Greenalite  $T_C = 16$  K. L'évolution de  $H_n$  avec T est rapportée figure 15.

#### 4. Discussion

Les comportements de la Greenalite et de la Berthiérine sont assez semblables. La valeur positive de la température de Curie montre que le bilan des interactions d'échange est ferromagnétique. L'exemple de la Greenalite qui ne présente pas de sites vides, pour laquelle la distance fer-fer est constante et où, pourtant, la valeur de l'interaction antiferromagnétique déduite des courbes d'aimantation est faible, favorise un modèle où les interactions antiferromagnétiques sont essentiellement de plan à plan (interaction interplan), l'interaction intraplan étant ferromagnétique. Les spectres Mössbauer ayant montré qu'à basse température les moments sont contenus dans le plan des feuillets, on arrive à l'image de plans de sites octaédriques contenant des moments alignés parallèlement entre eux, le sens des moments alternant d'un feuillet à l'autre.



La courbe d'aimantation à  $T = 5$  K de la Greenalite (fig. 13) doit présenter à peu près les caractéristiques de la courbe à 0 K. Nous avons donc tenté de l'analyser selon un modèle classique faisant intervenir les champs d'anisotropie hors du plan de facile aimantation  $H_A^{\parallel}$  et dans ce plan  $H_A^{\perp}$ , et le champ d'échange antiferromagnétique  $H_E^{\parallel}$ . Mais comme il s'agit d'une poudre les effets de géométrie sont prépondérants et l'analyse assez hasardeuse. Selon que l'on part de l'hypothèse que la transition est métamagnétique proprement dite (a) ou de spin-flop (b), les approches sont différentes. Cependant les pentes des parties linéaires à très forts et à très faibles champs sont  $1.5 \times 10^{-4}$  uem et  $4.6 \times 10^{-2}$  uem, et elles s'interprètent de toute façon comme représentant le tiers\* des susceptibilités respectivement selon c' et selon d (où d est l'axe perpendiculaire à c' et à f, l'axe facile). Donc :

$$\frac{1}{3} \frac{M_S}{2 H_A^{\parallel}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ et } \frac{1}{3} \frac{M_S}{2 H_E^{\parallel} + 2 H_A^{\perp}} = 4.6 \times 10^{-2}.$$

Avec  $M_S = 100$  uem, cela fait :

$$H_A^{\parallel} \sim 120 \text{ kG et } H_E^{\parallel} + H_A^{\perp} = 3.6 \text{ kG.}$$

Si l'on suppose que  $\frac{H_A^{\perp}}{H_E^{\parallel}} > 1$  (transition de type a), le champ seuil  $H_S$  est égal à  $H_E^{\parallel}$ . Donc  $H_E^{\parallel} = 1.2$  kG.

On en déduit que  $H_A^{\perp} = 2.4$  kG et donc :  $\frac{H_A^{\perp}}{H_E^{\parallel}} = 2$ . Lorsque le champ dépasse  $H_S = 1.2$  kG, il doit apparaître une contribution due à l'axe f :

$$\frac{1}{2} M_S \left[ 1 - \left( \frac{H_S}{H} \right)^2 \right] = M_S \left[ \int_0^{\alpha_c} \cos \alpha \sin \alpha \, d\alpha / \int_0^{\pi/2} \sin \alpha \, d\alpha \right], \cos \alpha_c = \frac{H_S}{H}.$$

\* un champ H faisant un angle  $\theta$  avec un axe qui donne la seule contribution à la susceptibilité, crée une aimantation  $\chi H \cos \theta$  dont la composante selon H est  $\chi H \cos^2 \theta$ . Pour une poudre  $\overline{\cos^2 \theta} = 1/3$ .

\*\*  $\frac{M_S}{2 H_E^{\parallel}} = \frac{1}{W}$

La susceptibilité selon l'axe d devient 1.5 fois plus grande pour les grains qui ont subi ce retournement :  $\frac{M_S}{2 H_A^\perp}$  au lieu de  $\frac{M_S}{2 H_E^\parallel + 2 H_A^\perp}$ .

Cependant, même en négligeant ceci, on prévoit  $\frac{3}{8} M_S \sim 37$  uem, alors que l'on mesure :

$$\left[ M (2 H_S) - \chi_d (2 H_S) \right] - \left[ M (H_S) - \chi_d (H_S) \right] = 15 \text{ uem},$$

Reste donc à considérer l'autre hypothèse  $H_A^\perp / H_E^\parallel < 1$  (transition de spin-flop). Cela suppose que  $H_E^\parallel > H_S$ , plus exactement :  $H_S^2 = 2 H_E^\parallel H_A^\perp - H_A^{\perp 2}$ . Avec  $H_E^\parallel + H_A^\perp = 3.6$  kG, cela donne  $H_E^\parallel = 3.4$  kG et  $H_A^\perp = 0.2$  kG. Le champ de saturation selon f est alors  $H_{\text{sat}} = 2 H_E^\parallel - H_A^\perp = 6.6$  kG. Pour des champs intermédiaires entre  $H_S$  et  $H_{\text{sat}}$ , la contribution de l'axe f doit être :

$$\int_0^{\alpha_c} \chi_f H \cos^2 \alpha \sin \alpha \, d\alpha \quad / \quad \int_0^{\pi/2} \sin \alpha \, d\alpha, \quad \left( \cos \alpha_c = \frac{H_S}{H} \right) = \frac{1}{3} \chi_f \left[ 1 - \left( \frac{H_S}{H} \right)^3 \right]$$

$$\text{où } \chi_f = \frac{M_S}{2 H_E^\parallel - 2 H_A^\perp}$$

comme  $H_A^\perp \ll H_E^\parallel$ ,  $\chi_f \approx \chi_d$  et l'on s'attend à ce que, lorsque  $1 - \left( \frac{H_S}{H} \right)^3 \rightarrow 1$  (c'est déjà  $\frac{7}{8}$  pour  $H = 2 H_S = 2.4$  kG), la courbe rejoigne une droite passant par l'origine et de pente double à celle qui existe pour  $H < H_S$ . Ce n'est pas ce qu'on observe non plus.

Pour la Berthiérine dont les courbes d'aimantation ne présentent pas de caractères aussi marqués que celle de la Greenalite, nous ne tiendrons compte que de la pente de la partie à forts champs de la courbe d'aimantation à 4.2 K. Elle est égale à  $1.05 \times 10^{-4}$  uem. Si  $M_S = 85$  uem, nous tirons de son expression  $\frac{1}{3} \frac{M_S}{2 H_A^\perp}$  la valeur  $H_A^\perp \sim 135$  kG. C'est une valeur semblable à celle de la Greenalite. Dans un schéma de niveau trigonal, justifié dans le paragraphe précédent, le champ  $H_A^\perp$  s'écrit  $\frac{D S^2}{g \mu_B S} = \frac{D}{\mu_B}$  où  $D S_z^2$  est le terme d'anisotropie dû au couplage spin-orbite levant la dégénérescence du quintuplet de spin fondamental. On obtient donc pour la Berthiérine et la Greenalite  $D/k \approx 9.1$  K et 8.1 K.

La température de Curie paramagnétique  $\theta$  de la Greenalite est de 24 K, elle représente les interactions ferromagnétiques intraplanaires. On en déduit le champ d'échange :

$$\theta = 24 = 4 \left(\frac{Jz}{k}\right)_{\perp} \Rightarrow \left(\frac{Jz}{k}\right)_{\perp} = 6 \text{ et } H_E^{\perp} = 90 \text{ kG}$$

or :  $z_{\perp} = 5.7$  (car 15 % du fer étant ferrique, la neutralité électrique exige que tous les sites ne soient pas occupés), donc  $(J/k)_{\perp} = 1.05 \text{ K}$ .

La Berthiérine a une température de Curie  $\theta = 22 \text{ K}$ . Si le nombre de proches voisins fer d'un site occupé par un ion fer est 2.2, cela donne  $J/k = \frac{\theta}{4z} = 2.5 \text{ K}$ . Pour la Greenalite, nous trouvons 1 K. Comme les deux argiles ont la même structure, nous attendrions la même valeur. Il est possible donc que le fer se trouve réuni en îlots, tels que chaque ion ait un nombre moyen de proches voisins presque égal à 6.

Nous pouvons estimer, enfin, le caractère bidimensionnel de ces deux argiles. La relation  $H_A^{\perp} + H_E^{\parallel} = 3.6 \text{ kG}$  donne 3.6 kG comme limite supérieure à  $H_E^{\parallel}$ . Donc,  $H_E^{\perp}/H_E^{\parallel} > 25$ . Même en ne prenant pour  $z_{\parallel}$  que 2 (en réalité, il y a deux voisins à 7.5 Å puis 12 à 8.6 Å), on trouve encore  $|J^{\perp}/J^{\parallel}| > 25 \times \frac{2}{6} \approx 8$ .

## B - CRONSTEDTITE

La formule idéale de la Cronstedtite est  $[\text{Si Fe}^{3+}] \{\text{Fe}_2^{2+} \text{Fe}^{3+}\} \text{O}_5(\text{OH})_4$ . On a fait subir à l'échantillon un traitement identique à celui qui a été pratiqué sur la Berthiérine, mais durant une heure au lieu de deux, afin de supprimer les oxydes éventuels associés au minéral lui-même.

### 1. Spectre Mössbauer à 300 K

Le spectre Mössbauer à la température ambiante de la Cronstedtite traitée (figure 16) montre que le fer ferreux représente 18 % de l'échantillon (tableau 4). Cependant, la valeur du dédoublement quadrupolaire ( $\sim 2.0 \text{ mm. sec}^{-1}$ ) semble exclure que ce fer se trouve dans un site (forcément octaédrique) du phyllosilicate. Le fer ferrique se répartit dans les sites tétraédriques et octaédriques. En effet, les valeurs  $\delta \sim 0.5$  et  $\Delta \sim 0.5 \text{ mm. sec}^{-1}$  sont typiques de  $\text{Fe}^{3+}$  en site tétraédrique dans un phyllosilicate. Le rapport  $\frac{\text{Fe}^{3+} \text{ octa}}{\text{Fe}^{3+} \text{ tétra}}$  est égal à 2.16, ce qui est proche de la valeur 2.33 que l'on obtient en saturant le minéral en fer ferrique :  $[\text{Si Fe}^{3+}] \{\text{Fe}_{2.33}^{3+}\} \text{O}_5(\text{OH})_4$ .

### 2. Mesures magnétiques

La susceptibilité paramagnétique suit une loi de Curie où  $\theta = -16 \text{ K}$ . Les interactions dominantes sont donc antiferromagnétiques. La constante de Curie est 0.009 uem avant le traitement et 0.006 uem après, donc le traitement supprime du fer. Comme le spectre Mössbauer avant le traitement ne montre que quelques % de la composante  $\text{Fe}^{2+}$ , on conclut que la Cronstedtite est détruite par le traitement, et que cela donne de l'importance à l'impureté contenant le fer ferreux. La faible valeur de la constante de Curie pourrait s'expliquer par la présence avec la Cronstedtite d'autres minéraux ne comportant pas de fer.

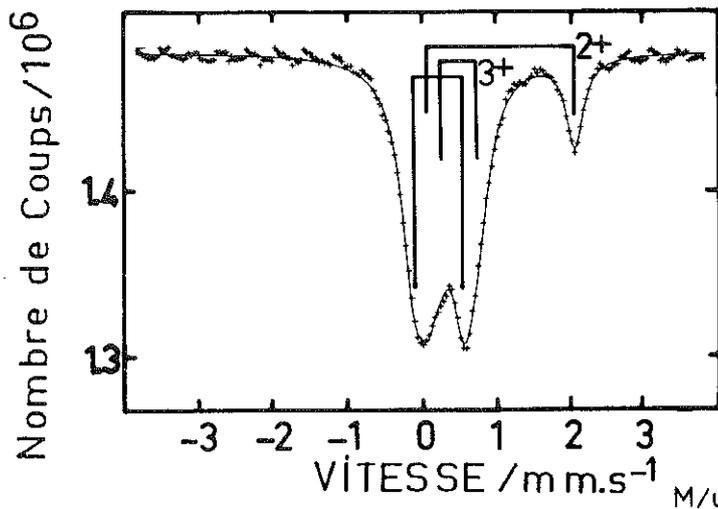


Fig. 16 : Spectre Mössbauer à la température ambiante d'une poudre de Cronstedtite traitée à l'oxalate.

	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	I
Fe <sup>2+</sup>	1.04	1.99	0.14	0.178
Fe <sup>3+</sup>	0.46	0.50	0.20	0.260
Fe <sup>3+</sup>	0.19	0.66	0.20	0.562

Tableau 4 : Paramètres du spectre ajusté de la Fig. 16.

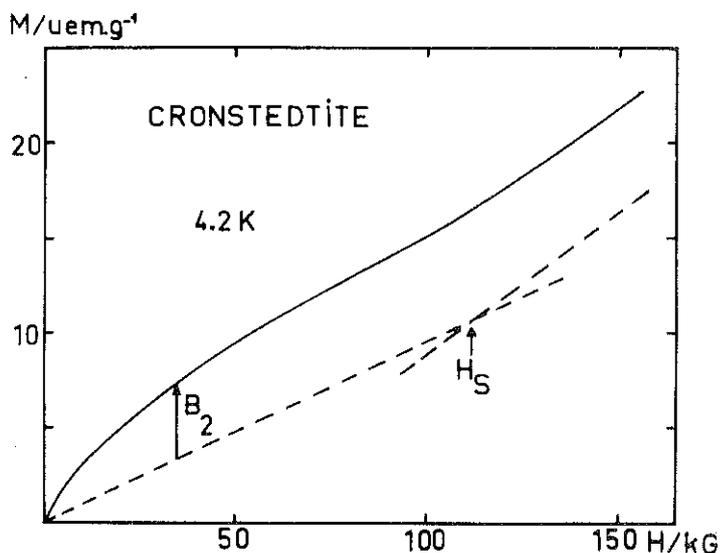


Fig. 17

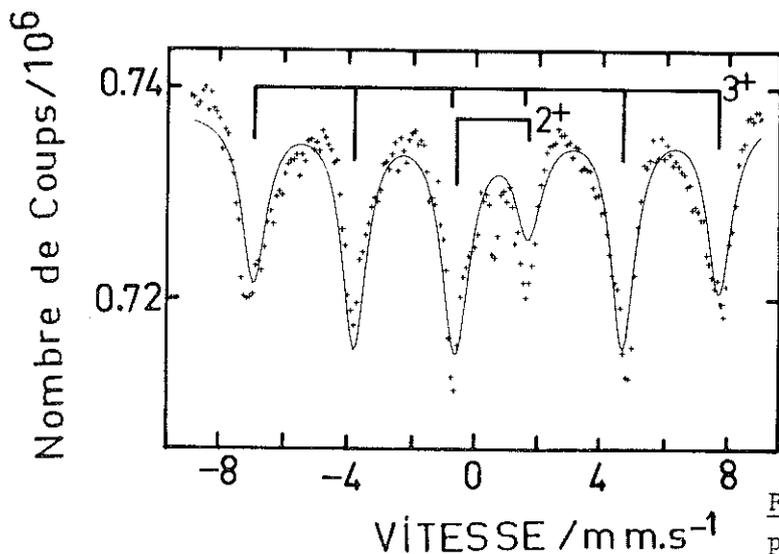


Fig. 18 : Spectre Mössbauer à T = 1.5 K d'une poudre de Cronstedtite traitée.

$\delta$	$\Delta$	$H_n$	$\alpha$	$\beta$	$\eta$	$\theta_0$	$\phi_0$	$\Gamma$	I
0.55	- 2.30							0.55	0.232
0.37	0.42	452.6	60	180	0	30	0	0.46	0.768

Tableau 5 : Paramètres du spectre ajusté de la Fig. 18.

On a considéré une orientation parfaite de la poudre.

La valeur  $C = 0.006$  uem/g correspond à  $p = 0.008$ , alors que pour la Cronstedtite idéale  $p = 0.51$ . La courbe d'aimantation à 4.2 K présentée en figure 17 montre une inflexion pour  $H_G = 110$  kG. La forme de la courbe pour les champs inférieurs à  $H_G$  s'explique comme la somme des contributions du fer ferreux s'aimantant selon la loi de Brillouin pour  $S = 2$  et se saturant vers  $5.3$  uem.g<sup>-1</sup> et du fer ferrique de la Cronstedtite pour lequel la susceptibilité est constante. Pour ce dernier, on calcule  $9.5 \times 10^{-2}$  uem/g =  $\frac{1}{3} \frac{M_S}{2(H_A + H_E)}$  soit  $H_A + H_E = 70$  kG puisque  $M_S = 39$  uem.g<sup>-1</sup> avec  $p = 0.008$ .  $H_A$  est le champ d'anisotropie dans le plan de facile aimantation. On constate que cette valeur est incompatible avec  $H_E > 110$  kG. Si  $H_A^\perp \sim H_A^\parallel$ ,  $H_A + H_E = 140$  kG, mais là encore, il est impossible d'avoir une valeur de  $H_G$  aussi élevée.

### 3. Spectre à basse température

La figure 18 montre le spectre pris sur la Cronstedtite traitée à 1.5 K. L'ajustement est grossier, mais interprète les caractères essentiels du spectre : au spectre magnétique de Fe<sup>3+</sup> s'ajoute un doublet paramagnétique dû à Fe<sup>2+</sup>. Les minuscules lamelles constituant la poudre apparaissent très orientées dans le plan perpendiculaire au rayonnement : loin d'être dans le rapport 3/2/1 comme pour une poudre, les raies magnétiques s'ajustent plutôt à un spectre correspondant à un champ magnétique perpendiculaire au rayonnement (l'orientation proposée pour le gce dans le cristal est celle qui a donné le meilleur ajustement de la composante magnétique due à Fe<sup>3+</sup> dans la Biotite). Ainsi les moments magnétiques seraient alignés dans le plan des feuilletts. Notons qu'un spectre pris à 4.2 K sur la Cronstedtite non traitée ne présente pas de doublet paramagnétique mais un spectre magnétique de Fe<sup>3+</sup> (pas complètement ordonné) où  $H_n = 285$  kG.

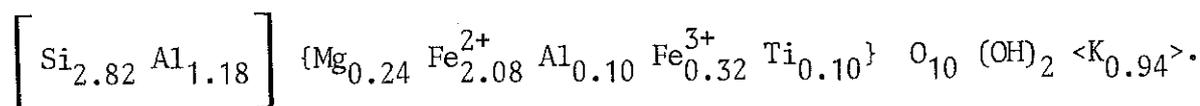
#### 4. Discussion

Il apparaît donc une incompatibilité dans le modèle proposé pour expliquer l'inflexion de la courbe d'aimantation par une transition métamagnétique. La valeur de  $\theta$  donne un champ d'échange global de 41 kG. Pour que cela soit cohérent avec  $H_E \geq (H_S = 110 \text{ kG})$ , nous devons invoquer des interactions ferromagnétiques dont le champ serait  $(H_E - 41 \text{ kG})$ . Si le couplage était antiferromagnétique entre les plans et ferromagnétique à l'intérieur, le comportement serait ferrimagnétique puisque les plans se succédant sont alternativement des plans de sites tétraédriques et des plans de sites octaédriques ne contenant pas le même nombre de fer. Puisque tel n'est pas le cas, c'est l'inverse que nous considérerons. La proximité des atomes de fer est aussi grande entre plans que dans le plan ( $\sim 3 \text{ \AA}$ ) grâce aux sites tétraédriques, cela pourrait expliquer la grande valeur de  $H_E^{\parallel} / H_E^{\perp} \geq \frac{69}{110} = 0.63$ . Le spectre Mössbauer à basse température montre (grâce à l'orientation préférentielle de la poudre) que les moments sont dans les plans des feuillets. La transition métamagnétique aurait donc lieu dans le plan, mais nous avons calculé plus haut que la susceptibilité avant la transition est incompatible avec une valeur aussi élevée de  $H_S$  (à moins que la valeur de  $M_S$  ait été sous-estimée).

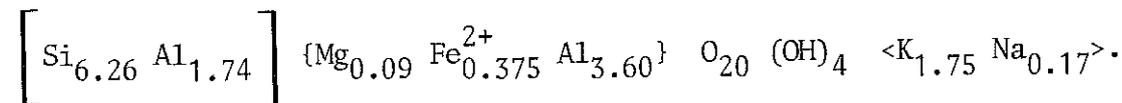


II.2A. MINERAUX 2:1  
GROUPE DES MICAS

Nous étudions ici une Biotite et une Muscovite. La Biotite se présente sous forme de flocons lamellaires, elle provient d'Amérique du Nord. Sa formule est :



Elle contient 27.6 % de fer et  $z = 4.8$ . Le pourcentage de fer oxydé est  $p_3 = 0.139$ . La Muscovite est un minéral dioctaédrique. Celle-ci ne contient que du fer ferreux, comme le montre la formule :



Sa teneur en fer est de 2.6 % et  $z = 0.37$ .

---

L'échantillon de Biotite nous a été prêté par l'Ecole Polytechnique de Montréal ; celui de Muscovite nous a été fourni par le Ward's Natural Science Establishment (Rochester, N.Y., U.S.A.).

## 1. Spectres Mössbauer à température ambiante

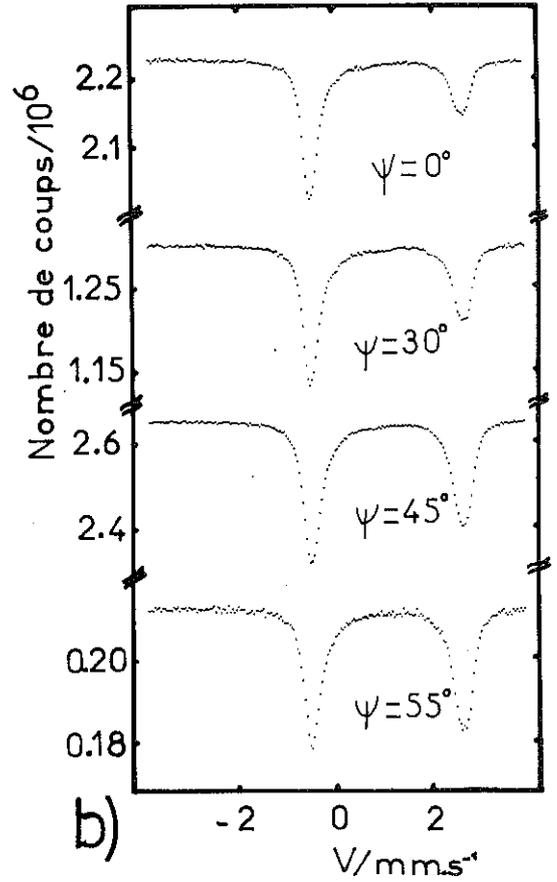
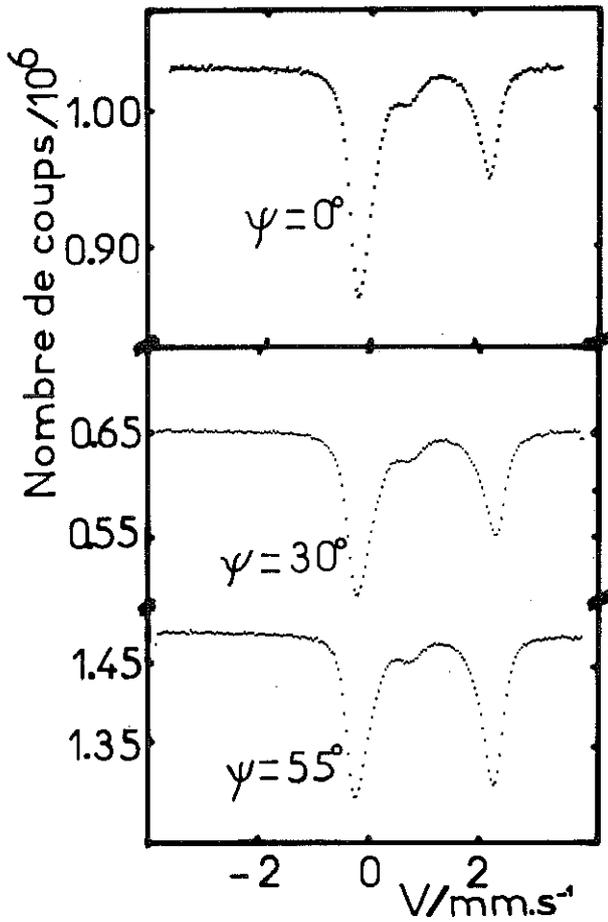
Les cristaux ont été orientés sous différents angles. Nous appelons  $\psi$  l'angle que fait l'axe  $c'$  (perpendiculaire aux feuillets) avec le rayonnement. La figure 19 montre certains spectres pris sur des échantillons inclinés selon des angles allant de  $0^\circ$  à  $55^\circ$ . Aux spectres à  $55^\circ$ , on ajuste grâce à un programme d'ordinateur préexistant\* un ensemble de doubles raies lorentziennes correspondant à différentes interactions quadrupolaires électriques (différents sites et différents états de charges du fer). Pour le spectre  $Fe^{2+}$ , l'ajustement avec deux doublets est bien meilleur que si l'on ne prend qu'un doublet. Cependant, un troisième doublet n'apporte pas une aussi grande amélioration. On pense en général que ces deux composantes correspondent aux sites CIS et TRANS. Les résultats sont présentés dans le tableau 6. Les spectres pour les autres orientations sont alors traités par l'ordinateur pour trouver la dissymétrie de chaque doublet. Cependant pour simplifier, on a imposé au spectre correspondant à  $Fe^{3+}$  de se comporter comme celui d'une vermiculite ne contenant que du fer ferrique (voir plus loin). Il apparaît alors que à  $\psi$  donné le rapport  $\rho$  de l'intensité de la raie gauche à celle de la raie droite varie beaucoup pour chaque doublet selon que dans le processus d'ajustement, on fixe la largeur de raie ou qu'on la laisse libre. La variation de ces rapports  $\rho$  avec  $\psi$  ne suit pas la relation prévue (chapitre I.3). Pour la Muscovite, on obtient des valeurs de  $\rho$  inacceptables. On constate que l'ajustement est bien meilleur avec des doublets pour lesquels les deux raies n'ont pas la même largeur et que les largeurs ainsi obtenues restent constantes quand  $\psi$  varie. Cela tend à montrer :

que les doublets théoriques ne correspondent pas à un site CIS et à un site TRANS,

que la forme des raies n'évolue pas avec  $\psi$ .

---

\* Programme MOSSFIT de F. Varret (Le Mans).



	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	$I$
Fe <sup>3+</sup>	0.32	0.80	0.28	0.308
Biotite Fe <sup>2+</sup>	1.01	2.67	0.17	0.365
Fe <sup>2+</sup>	0.98	2.28	0.21	0.327
Muscovite Fe <sup>2+</sup>	1.09	3.30	0.11	0.201
Fe <sup>2+</sup>	1.06	3.03	0.23	0.799

Tableau 6 : Paramètres Mössbauer des spectres théoriques s'ajustant aux spectres  $\psi = 55^\circ$  de la figure 19. L'échantillon de Biotite n'est pas le même en haut et en bas.

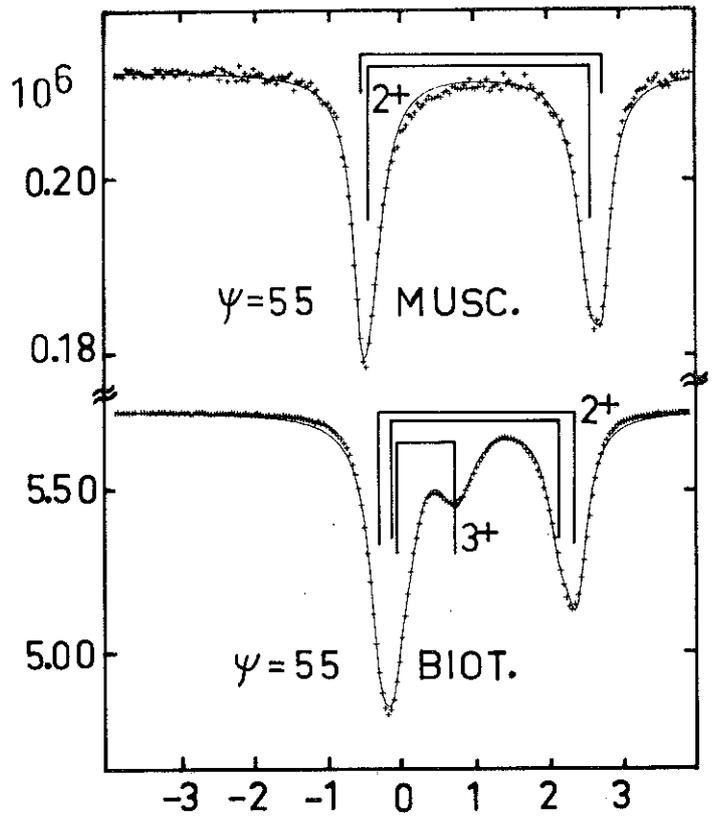


Fig. 19 : Spectres Mössbauer à la température ambiante d'une mosaïque de cristaux lamellaires orientée selon différents angles  $\psi$  par rapport au rayonnement.  $\psi$  est l'angle entre le rayonnement et l'axe  $c'$  perpendiculaire au plan des cristaux. a) Biotite, b) Muscovite.

	$I'_2$	$I'_3$	$I_3$	$I_2$
	.545	.110	.0725	.273
$\psi = 0^\circ$	.602	.053		
	.587			
	.447	.144	.073	.337
$\psi = 30^\circ$	.523	.068		
	.537			

Intensités des raies pour les spectres de Biotite de la figure 19.  $I_2$  et  $I'_2$  correspondent aux raies dues à  $Fe^{2+}$ ,  $I_3$  et  $I'_3$ , à  $Fe^{3+}$ . Les raies correspondant à  $I'_2$  et  $I'_3$  ne sont pas résolues. La première ligne montre les valeurs obtenues par ordinateur, les positions ayant été fixées à la position donnée par l'ajustement du spectre  $\psi = 55^\circ$ . Sur la deuxième ligne, les intensités  $I'_2$  et  $I'_3$  sont redistribuées de façon que  $I_3/I'_3$  soit en accord avec  $|A/B| = 6.64$ , tandis que la troisième valeur de  $I'_2$  est telle que  $I_2/I'_2$  aille avec  $|A/B| = 2.73$ .

	$I'_2$	$I_2$
$\psi = 0^\circ$	70.3	29.8
	70.2	
$\psi = 30^\circ$	62.6	37.3
	62.7	
$\psi = 45^\circ$	53.8	43.9
	56.1	

Intensités des raies pour les spectres de Muscovite de la figure 19. La valeur de  $I'_2$  écrite, pour chaque valeur de  $\psi$ , au-dessous de la valeur obtenue par l'ajustement correspond à ce que l'on attend si  $|A/B| = 2.47$ .

Tableau 7

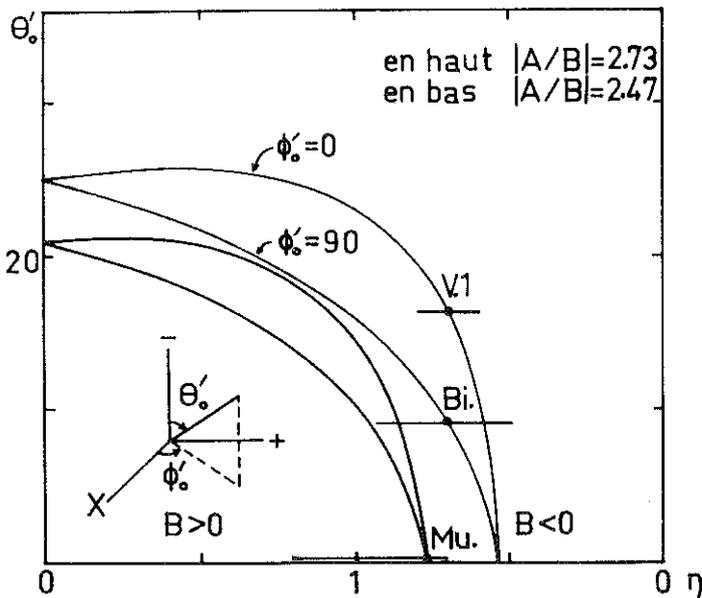


Fig. 20 : La région limitée par les lignes  $\phi'_0 = 0$  et  $\phi'_0 = 90$  correspond aux valeurs de  $\theta'_0$  et de  $\eta$  qui, pour une certaine valeur de  $\phi'_0$ , donnent à  $|A/B|$  la valeur indiquée (voir page 34). Les angles  $\theta'_0$  et  $\phi'_0$  repèrent l'axe  $c'$  dans les axes  $XYZ$  lorsque  $B > 0$ , dans les axes  $XZY$  lorsque  $B < 0$ . Pour une dissymétrie telle que  $B V_{zz} < 0$ , l'axe qui est  $Z$  lorsque  $B > 0$  est appelé (-). Les points correspondent aux ajustements proposés des spectres sous champ. Les barres horizontales donnent les valeurs de  $\eta$  acceptables pour ces spectres.

La première conclusion semble confirmer le point de vue émis par Goodman (19) : la variabilité de chacun des sites CIS et TRANS due aux différents environnements possibles est comparable à l'écart moyen qu'il y a entre eux. La deuxième signifie que la variation  $\rho(\psi)$  est la même pour tous les sites. Cette dernière conséquence est confirmée par le fait que la variation avec  $\psi$  du rapport  $\rho$  global des raies  $\text{Fe}^{2+}$  suit la loi prévue pour une valeur de  $|A/B|$  (tableau 7).

La figure 21 montre les spectres pris sur les échantillons orientés selon  $\psi = 0$  et placés dans un champ de 100 kG dirigé selon l'axe  $c'$ . Pour l'interprétation de ces spectres, on considère que  $\text{Fe}^{3+}$  se comporte comme celui de la Vermiculite ferrique. On ajuste alors les spectres avec la proportion connue de ce spectre de  $\text{Fe}^{3+}$ , et pour simplifier, un ou deux spectres de  $\text{Fe}^{2+}$  ajustés comme suit. On propose une direction de l'axe  $c'$  (et du champ magnétique au noyau supposé colinéaire à  $c'$ ) par rapport aux axes principaux XYZ du gce. Le programme d'ordinateur fournit alors le spectre théorique, compatible avec cette direction, le plus proche du spectre expérimental. On recommence jusqu'à ce que l'accord avec le spectre expérimental soit bon. En réalité, du rapport  $|A/B|$  déduit de la variation de  $\rho$  avec  $\psi$  en l'absence de champ, on tire une représentation graphique du lien existant entre la direction de  $c'$  par rapport à XYZ et la valeur de  $n$ . Ce graphe est représenté figure 20 pour  $|A/B| = 2.73$  et  $2.47$ . C'est à l'aide de ce graphe qu'on choisit les valeurs proposées pour l'orientation. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 8. Pour l'ajustement du spectre de la Muscovite nous avons dû faire intervenir les deux composantes bien séparées dues à  $\text{Fe}^{2+}$ . L'ajustement représenté sur la figure correspond à l'axe (-) colinéaire de l'axe  $c'$ .

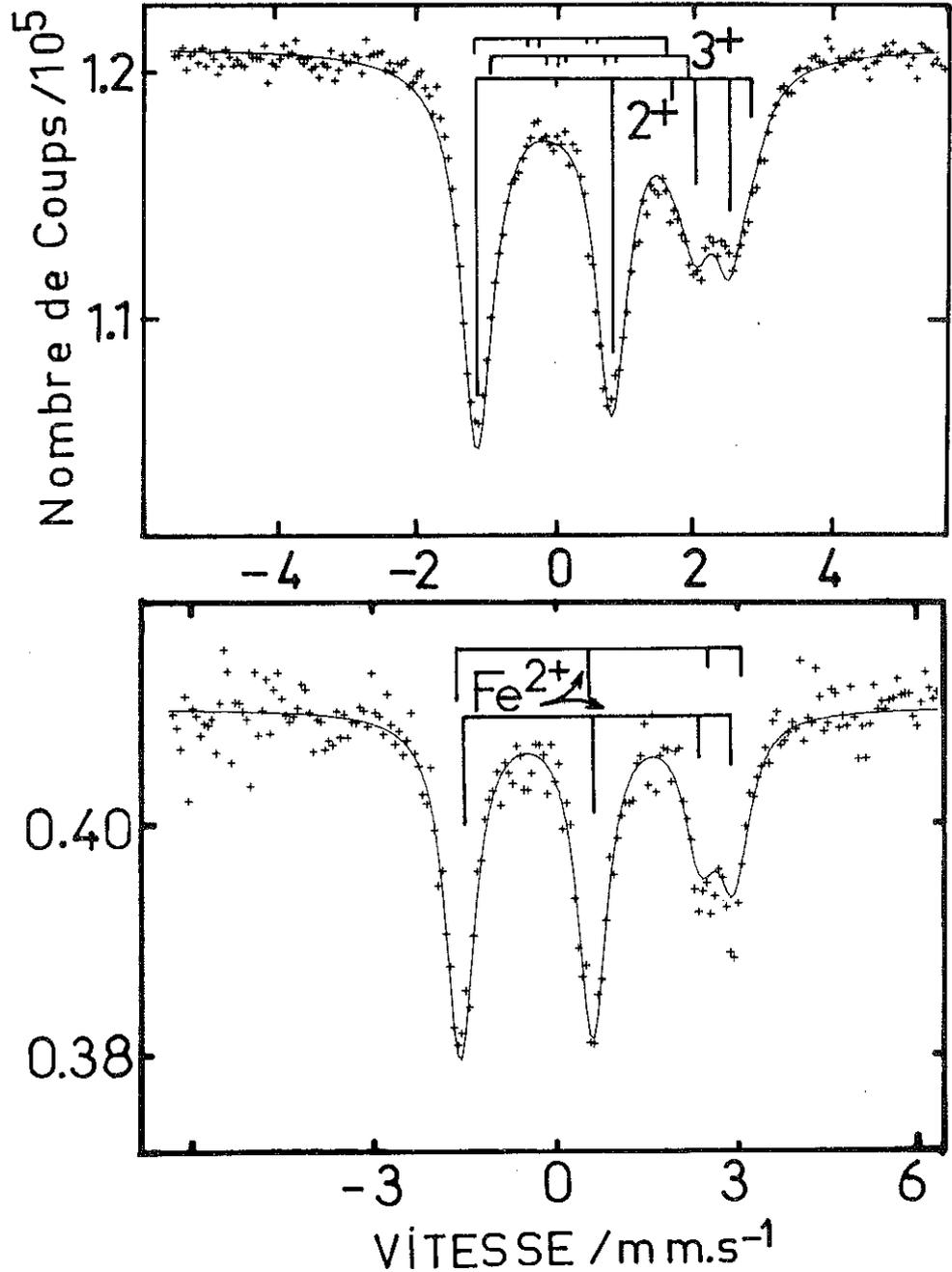


Fig. 21 : Spectres Mössbauer à température ambiante et sous un champ de 100 kG perpendiculaire aux feuillets comme le rayonnement. En haut, la Biotite, en-bas, la Muscovite.

	$\delta$	$\Delta$	$H_n$	$\alpha$	$\beta$	$\eta$	$\theta_0$	$\phi_0$	$\Gamma$	I	
<u>Biotite</u>	Fe <sup>3+</sup>	0.11	- 0.85	72	55	90	0.91	55	90	0.88	0.059
	Fe <sup>3+</sup>	0.38	- 0.95	72	55	90	0.91	55	90	0.59	0.072
	Fe <sup>2+</sup>	1.01	2.37	67.9	80.5	90	0.70	80.5	90	0.28	0.868
<u>Muscovite</u>	Fe <sup>2+</sup>	1.09	3.30	73.6	90	90	0.77	90	90	0.29	0.293
	Fe <sup>2+</sup>	1.06	3.03	73.6	90	90	0.77	90	90	0.28	0.707

Tableau 8 : Paramètres des spectres ajustés de la Fig. 21.

## 2. Mesures de susceptibilité et d'aimantation

Les courbes présentées sont le résultat de deux types de mesures : mesure de l'évolution de l'aimantation à champ constant avec la température et mesure de la courbe d'aimantation à différentes températures. La figure 22 montre  $\chi^{-1}(T)$ , l'inverse de la susceptibilité initiale en fonction de la température, pour les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe c' (les axes a et b du plan étant répartis aléatoirement). A haute température,  $\chi^{-1}(T)$  est linéaire. On en sort les deux températures de Curie anisotropes  $\theta_{//}^e$  et  $\theta_{\perp}^e$  (sommes des températures d'anisotropie,  $\theta_{\alpha}$ , et de la température de Curie paramagnétique proprement dit,  $\theta$ , correspondant à l'échange) et les deux constantes de Curie  $C_{//}^e$  et  $C_{\perp}^e$ . On constate que l'anisotropie favorise les axes du plan comme pour les 1:1. De  $\frac{C_{\perp}^e}{C_{//}^e}$ , nous déduisons immédiatement pour la Muscovite le rapport des facteurs  $g_{//}$  du fer ferreux :

$$\frac{g_{\perp}}{g_{//}} = \left(\frac{C_{\perp}^e}{C_{//}^e}\right)^{1/2} = \left(\frac{0.002046}{0.001849}\right)^{1/2} = 1.052.$$

Mais pour la Biotite, il faut tenir compte de la présence de fer ferrique. Nous avons ajouté la lettre e en indice aux symboles des constantes de Curie de l'échantillon, afin de ne pas les confondre avec les constantes  $C_i$  relatives à  $Fe^{2+}$  seul :

$$\frac{C_{\perp}^e}{C_{//}^e} = \frac{0.01981}{0.01735} = \frac{p_2 C_{\perp} + p_3 C_3}{p_2 C_{//} + p_3 C_3}$$

où  $p_2$  et  $p_3$  sont les proportions de fer ferreux et ferrique ( $p_2 + p_3 = 1$ ),  $C_{//}$  et  $C_{\perp}$  sont les constantes de Curie de  $Fe^{2+}$  et  $C_3$ , celle de  $Fe^{3+}$ . Prenant  $C_3 = 0.1249 \times 35$ ,  $C_{//} = 0.1249 \times 24$  ( $g_{//} \sim 2$ ) et  $C_{\perp} = 0.1249 \times 6 g_{\perp}^2$  (cf. page ), on obtient la formule :

$$\left(\frac{g_{\perp}}{g_{//}}\right)^2 = \frac{C_{\perp}^e}{C_{//}^e} + \frac{35}{24} \frac{p_3}{1 - p_3} \left(\frac{C_{\perp}^e}{C_{//}^e} - 1\right).$$

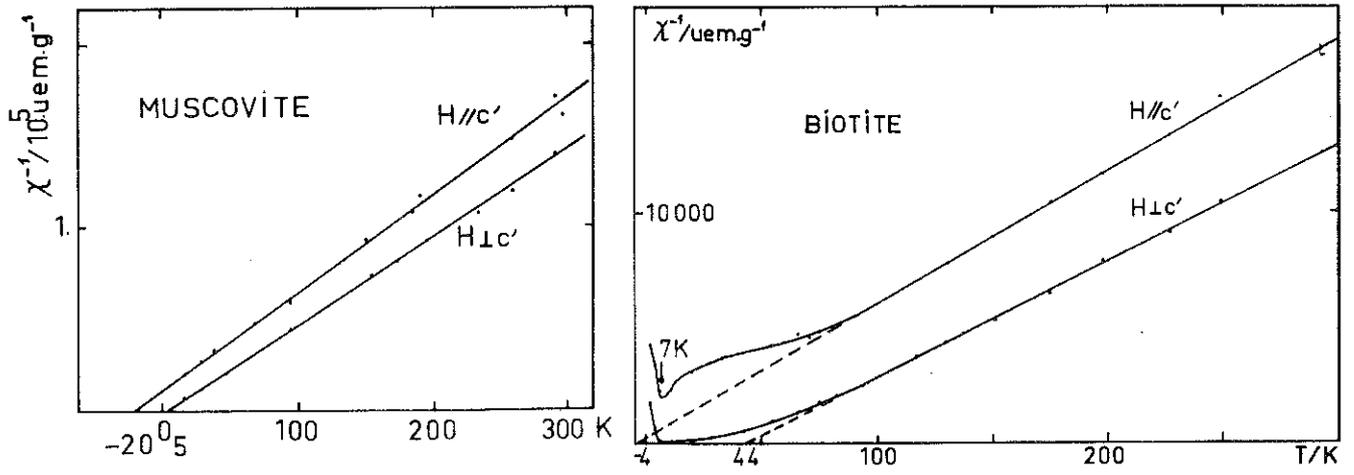


Fig. 22

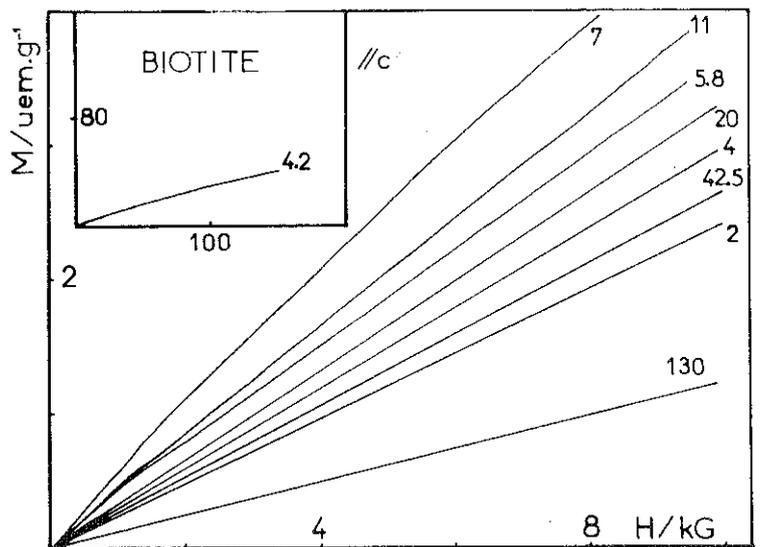
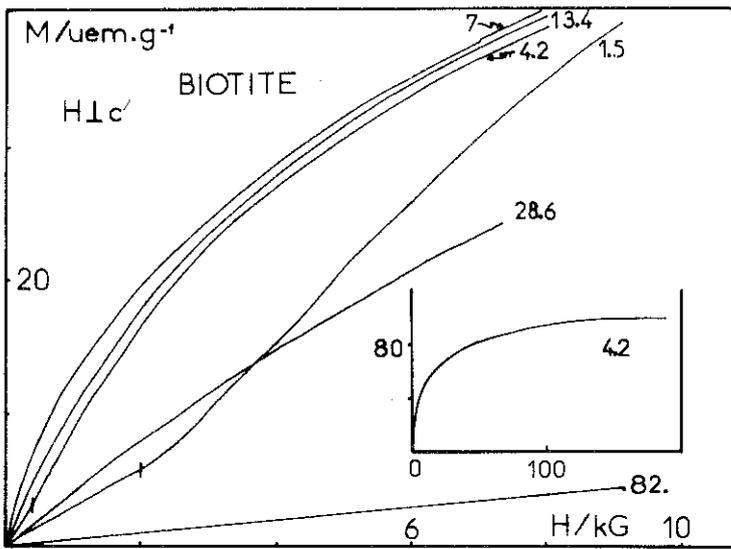


Fig. 23 : Courbes d'aimantation de la Biotite. La valeur de la température est écrite sur chaque isotherme.

$p_3 = 0.139$  d'après l'analyse par fluorescence X et

$p_3 = 0.135$  d'après le spectre Mössbauer. Avec

$p_3 = 0.137$ , on trouve  $g_{\perp}/g_{\parallel} = 1.084$ .

En supposant toujours  $g_{\parallel} = 2$ ,  $C_{\parallel}^e = (0.0537 + 0.0246 p_3) p$ . Ainsi :

$p = 0.304$  pour la Biotite (0.276 en fluo X) et

$p = 0.0304$  pour la Muscovite (0.026 à la microsonde).

Pour la Biotite, la partie basse température des deux courbes montre l'existence d'une transition vers l'antiferromagnétisme pour une température  $T_N = 7$  K. La figure 23 montre l'évolution de ses courbes d'aimantation avec la température. A haute température,  $M(H)$  est linéaire dans toute la gamme des champs magnétiques utilisés. A mesure que  $T$  diminue, la courbe  $M_{\perp}(H)$  devient moins linéaire. Enfin pour une température  $T \approx 5$  K, la concavité du départ de la courbe s'inverse et il apparaît un point d'inflexion pour un champ  $H_S$  qui atteint 2 kG quand  $T = 1.6$  K, ce qui signifie que  $H_{\perp}^{\parallel} > 2$  kG ou  $(\frac{Jz}{k_B})_{\parallel} > 0.13$  K. L'aimantation à 4.2 K est représentée pour des champs allant jusqu'à 150 kG. L'aimantation à saturation s'avère être 113 uem pour un champ perpendiculaire à  $c'$ . Nous avons obtenu cette valeur en prenant une loi  $(M_S - M) \propto \frac{1}{H}$  pour l'approche à la saturation de l'aimantation. Le champ de saturation parallèle à  $c'$  serait donc de l'ordre de 350 kG à 4.2 K. Donc  $H_A^{\parallel} = \frac{350}{2} = 175$  kG, qui correspond à  $D = 11.75$  K dans le schéma de niveau en symétrie trigonale. De la valeur de  $M_S$ , on peut aussi déduire une mesure de la teneur en fer,  $p$ , de l'échantillon : avec  $g_{\perp} = 2 \times 1.084$  la formule de la page 47 donne pour  $p$  gramme de fer dans un gramme d'échantillon,  $M_S^{\perp} = (434 + 66 p_3) p = 113$  uem/g. On trouve  $p = 0.255$ .

### 3. Spectres Mössbauer à basse température

La figure 24 présente deux ajustements possibles pour une mosaïque de Biotite orientée à  $\psi = 0^\circ$  par rapport au rayonnement et à la température  $T = 4.2$  K. L'ajustement a) nous paraît être le plus correct. La position des raies semble bonne. L'ajustement b) est le meilleur ajustement trouvé pour une valeur de  $\eta$  se rapprochant de 1 (ici  $\eta = 0.6$ ). Nous constatons que la raie de gauche ( $\text{Fe}^{2+}$  ordonné) se dédouble, ce qui interdit de prendre de plus grandes valeurs de  $\eta$  (et, en tous cas, d'attribuer un signe positif à  $V_{ZZ}$ ).

### 4. Discussion

Le spectre Mössbauer à basse température de la mosaïque de Biotite montre que  $V_{ZZ}$  est négatif, que le champ au noyau est perpendiculaire à Z et que  $\eta$  est assez faible. Ce sont les informations que nous avons obtenues sur les poudres de Greenalite et de Berthiérine. Mais ici, nous savons de plus que l'axe Z est proche de l'axe c', ce qui est confirmé par les courbes d'aimantation à basse température : les spins sont perpendiculaires à c'. Cela justifie de considérer la symétrie effective des sites octaédriques comme proche de la symétrie trigonale. La valeur non nulle de  $\eta$  et l'écart angulaire possible entre Z et c' indiquent dans le cas de la Biotite une déviation par rapport à cette trigonalité. L'anisotropie de la susceptibilité de la Biotite ou de la Muscovite va aussi dans le sens attendu pour une symétrie trigonale (figure 8). Les spectres pris à la température ambiante montrent que tous les sites octaédriques produisent des gce pour lesquels  $|A/B|$  a la même valeur. Cette valeur (2.5 - 2.8) est supérieure à celle que l'on attend pour le schéma de niveaux en site trigonal ( $A/B = 2$ ). D'autre part, sous champ, le

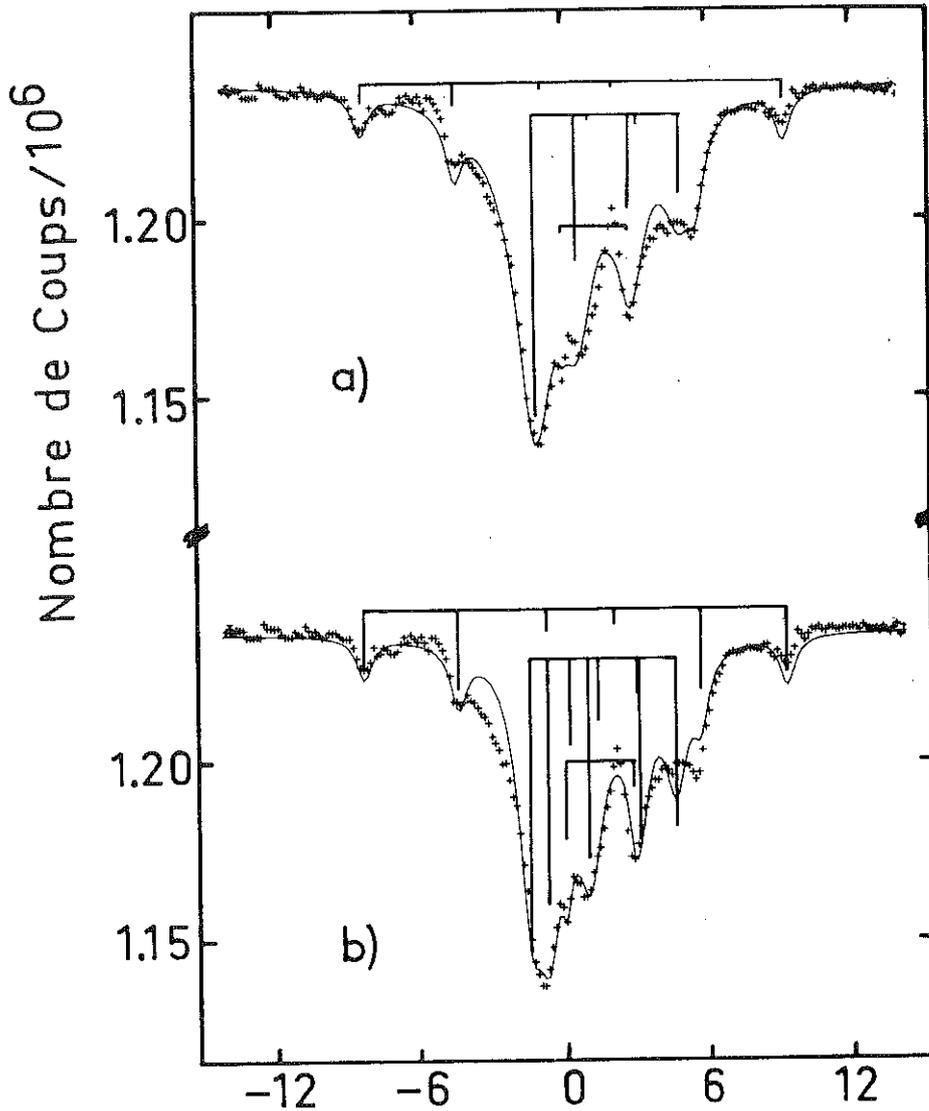


Fig. 24 : Spectre d'une mosaïque de Biotite.  $\psi = 0$ .  $T = 4.2$  K. Deux ajustements différents qui sont explicités en tableau 9.

	$\delta$	$\Delta$	$H_n$	$\alpha$	$\beta$	$\eta$	$\theta_0$	$\phi_0$	demi-largeur à mi-hauteur des raies (de gauche à droite)					I	
<u>a</u>															
Fe <sup>2+</sup>	1.30	-2.75							0.2						.871
Fe <sup>2+</sup>	1.30	-2.75	150	90	90	0.2	0	0	1.2	0.9	0.8	0.7	0.8	0.8	.871
Fe <sup>3+</sup>	0.50	1.22	540	60	180	0	30	0	0.4						.123
<u>b</u>															
Fe <sup>2+</sup>	1.35	-2.86							0.2						0.022
Fe <sup>2+</sup>	1.30	-2.75	138	102	36	0.6	26	-29	0.6						0.837
Fe <sup>3+</sup>	0.50	1.22	540	60	180	0	30	0	0.4						0.141

Tableau 9 : Paramètres des spectres théoriques s'ajustant au spectre expérimental de Biotite de la fig. 24.

spectre Mössbauer, compatible avec la valeur de  $|A/B|$  déjà obtenue, indique que  $\eta$  est voisin de 1 ( $V_{ZZ}$  est même plutôt positif). Ces résultats semblent difficiles à concilier avec les données obtenues à basse température et qui supportent le modèle trigonal. Nos efforts pour trouver des ajustements donnant une même valeur à  $\eta$  dans le spectre à basse température et dans le spectre sous champ n'ont pas pu obtenir cette réconciliation.

L'analyse de la courbe d'aimantation à basse température se heurte aux mêmes difficultés que pour la Greenalite. Nous avons affaire ici à un cristal, la susceptibilité selon  $c'$  est donc bien isolée, elle nous a donné une valeur pour  $H_A^{\parallel}$  de 175 kG. Dans le schéma de niveaux du modèle trigonal, le paramètre  $D$  correspondant est  $D = \frac{\lambda^2}{\delta} = 11.75$  K soit par exemple  $\delta = 1500$  K pour  $\lambda = -133$  K. La susceptibilité dans le plan à  $T = 1.5$  K, avant la transition métamagnétique, donne :  $H_A^{\perp} + H_E^{\parallel} = 9.5$  kG. Les deux hypothèses sur la nature de la transition doivent être examinées. Si la transition est métamagnétique pure (a),  $H_A \geq H_E$  et  $H_E = H_S = 2$  kG, donc  $H_A = 7.5$  kG. Dans ce cas en passant de  $H_S$  à  $2H_S$ , l'augmentation d'aimantation en plus de celle due à la susceptibilité selon l'axe  $d$  (qui est responsable de toute la susceptibilité pour  $H < H_S$ ) doit être de  $\frac{2}{\pi} M_S \left[ 1 - \left( \frac{H_S}{2H_S} \right)^2 \right] \approx 0.48 M_S \approx 54$  uem. C'est loin d'être le cas. Si la transition est de type (b),  $H_S^2 = 2H_E^{\parallel} H_A^{\perp} - H_A^{\perp 2}$ , donc  $H_A^{\perp} \approx 0.2$  kG et la saturation doit être atteinte vers 20 kG. Ceci est acceptable, mais comme pour la Greenalite, nous nous heurtons au fait que d'après ce modèle la courbe d'aimantation devrait rejoindre, entre  $H_S$  et la saturation, une droite qui passe par l'origine et dont la pente est le double de la susceptibilité initiale.

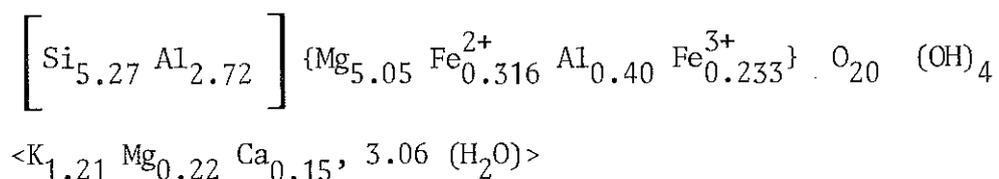
---

Nous prenons connaissance de l'article de R. Chandra et al.<sup>(21)</sup> qui arrivent au résultat que l'axe (-) du gce en M2 fait un angle de  $20^\circ$  environ avec  $c'$  mais ne déduisent pas la valeur de  $\eta$ .

II.2B. MINERAUX 2:1 GROUPE DES VERMICULITES
--

Nous présentons ici deux Vermiculites provenant des Etats-Unis<sup>\*</sup>. Ce sont des roches vertes, cartonneuses et très feuilletées. La deuxième, que nous appelons Vermiculite 2, contient le fer presque exclusivement sous forme ferrique, et nous l'avons étudiée pour faire la part de ce qui est dû au fer ferrique dans un phyllosilicate ferreux contenant un peu de Fe<sup>3+</sup>.

La Vermiculite 1 a pour formule :



selon une analyse complète en spectrométrie d'émission. Cela correspond à 3.44 % de fer (z = 0.55), 42.5 % du fer sous forme ferrique (p<sub>3</sub> = 0.425, par dosage chimique).

---

\* Ces deux Vermiculites nous ont été fournies par le Ward's Natural Science Establishment (Rochester, N.Y., U.S.A.).

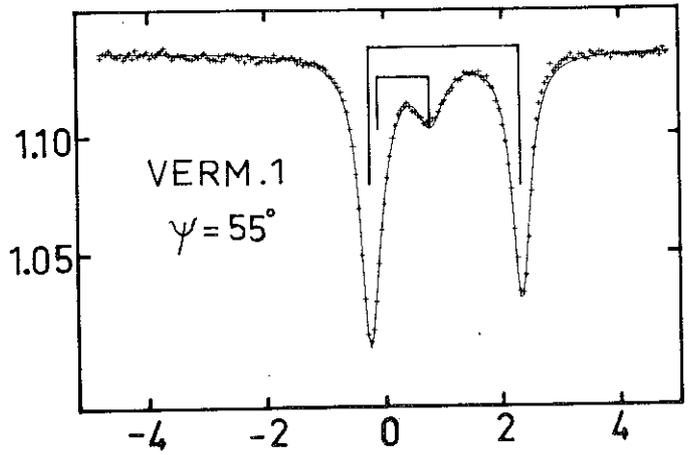
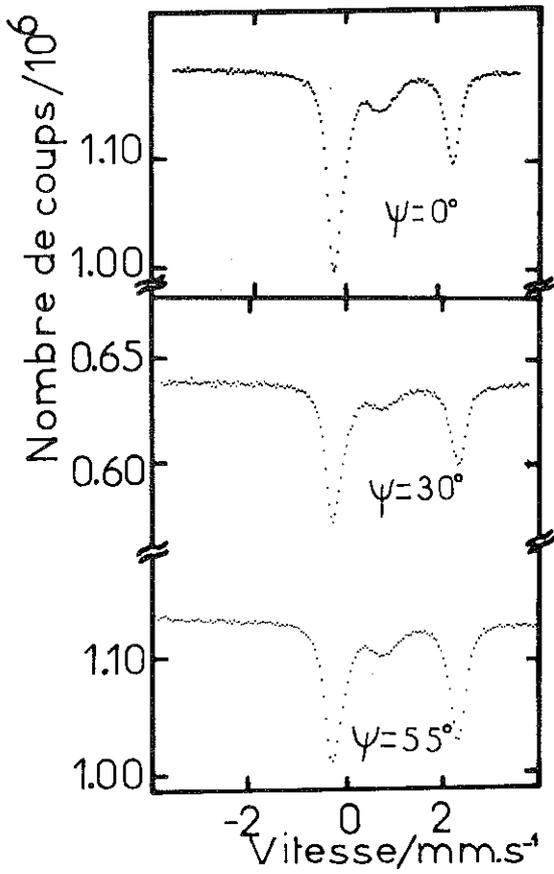


Fig. 26 : Spectres Mössbauer d'une mosaïque de Vermiculite 1 à température ambiante pour différentes orientations.

	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	I
Fe <sup>2+</sup>	1.00	2.58	0.18	0.731
Fe <sup>3+</sup>	0.32	0.87	0.27	0.269

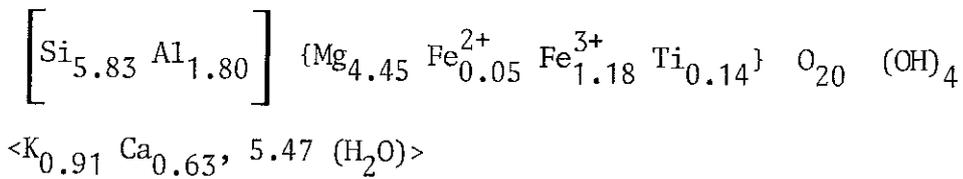
Tableau 11 : Paramètres du spectre théorique s'ajustant au spectre  $\psi = 55^\circ$  de la Fig. 26.

	I' <sub>2</sub>	I' <sub>3</sub>	I <sub>3</sub>	I <sub>2</sub>
	42.6	16.1	21.2	20.1
$\psi = 0^\circ$	43.1	15.6		
	43.1			
$\psi = 30^\circ$	48.1	9.9	11.9	30.1
	48.1	9.9		
	47.8			

Tableau 12 : Intensité des raies pour les spectres de Vermiculite 1 (se reporter aux explications accompagnant le tableau 7).

$|A/B| = 2.75$  (voir figure 20)

La Vermiculite 2 a pour formule :



selon une analyse complète effectuée par fluorescence X. Cela correspond à 7.27 % de fer (z = 1.23) et 96 % du fer sous forme ferrique (spectroscopie Mössbauer, voir plus loin).

a) Vermiculite 1

1. Spectres Mössbauer à 300 K

Les spectres d'une mosaïque de Vermiculite 1 pour différentes orientations sont montrés figure 26. Le spectre à  $\psi = 55^\circ$  s'ajuste bien à un spectre théorique à deux composantes. Les paramètres de ce spectre sont rapportés dans le tableau 11. En gardant des positions de raies identiques et en imposant à la composante correspondant au fer ferrique d'avoir une dissymétrie similaire à celle relevée sur la Vermiculite 2, on constate que la dissymétrie de la composante  $\text{Fe}^{2+}$  suit une loi correspondant à  $|\frac{A}{B}| = 2.75$  (tableau 12). Pour les trois valeurs de  $\psi$ , les mosaïques n'étaient pas composées tout à fait des mêmes cristaux ; les trois valeurs de  $p_3$  : 0.27, 0.22 et 0.37 montrent que l'état d'oxydation varie fortement d'un point à l'autre de la roche (sur une autre Vermiculite, nous avons relevé des spectres où  $p_3 = 0.25$  et d'autres où  $p_3 = 0.75$  !).

La figure 27 est le spectre d'une mosaïque soumise à un champ de 100 kG parallèle à l'axe c' et au rayonnement, à température ambiante. Les paramètres du spectre ajusté sont portés dans le tableau 13.

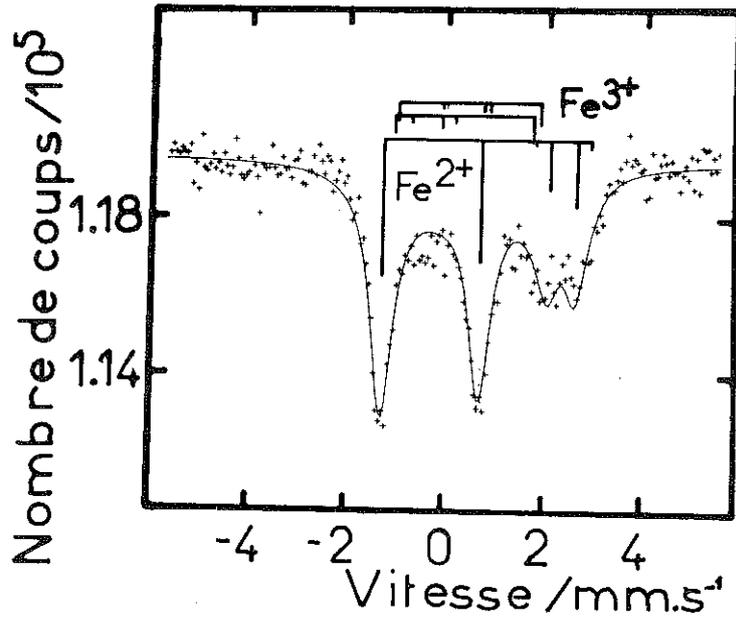


Fig. 27 : Spectre de Vermiculite 1 sous champ à la température ambiante.  $\psi = 0$ ,  $H = 100$  kG,  $H // c'$ .

	$\delta$	$\Delta$	$H_n$	$\alpha$	$\beta$	$\eta$	$\theta_0$	$\phi_0$	$\Gamma$	I
Fe <sup>3+</sup>	0.11	- 0.85	72	55	90	0.91	55	90	0.88	0.122
Fe <sup>3+</sup>	0.38	- 0.95	72	55	90	0.91	55	90	0.59	0.150
Fe <sup>2+</sup>	1.01	2.55	70	90	73.5	0.70	90	73.5	0.27	0.728

Tableau 13 : Paramètres du spectre ajusté de la Fig. 27.

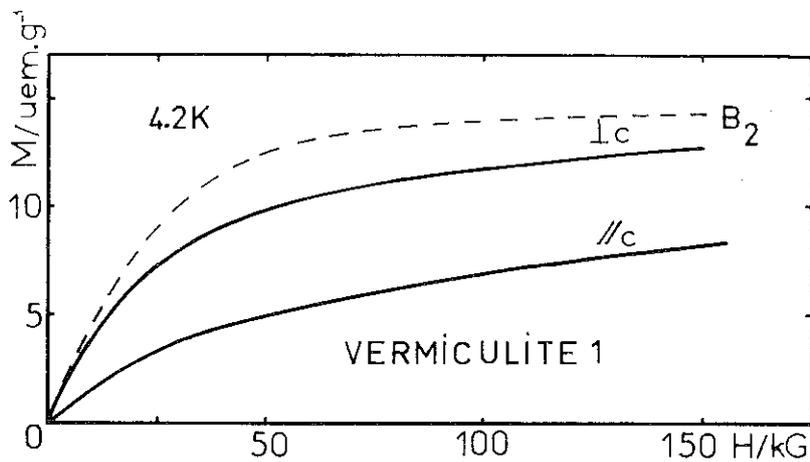


Fig. 28 : Courbe d'aimantation de la Vermiculite 1 à  $T = 4.2$  K. La courbe en tirets est la fonction de Brillouin pour  $S = 2$ .

## 2. Mesures magnétiques

$\chi_{//}^{-1}(T)$  et  $\chi_{\perp}^{-1}(T)$  sont deux droites jusqu'à des températures de l'ordre de 10 K. Aucune remontée n'indique de transition, ni même d'approche de transition. Ceci est normal pour une si faible concentration de fer ( $z = 0.55$ ). Ce facteur rend les mesures peu précises (c'était déjà le cas pour la Muscovite), et les écarts à la loi de Curie caractéristiques d'un aimant bidimensionnel n'ont pas pu être mis en évidence. Les températures d'anisotropie sont  $\theta_{//}^e = -14$  K et  $\theta_{\perp}^e = 5$  K et les constantes de Curie,  $C_{//}^e = 0.00216$  uem/g et  $C_{\perp}^e = 0.00237$  uem/g. Le rapport des constantes de Curie donne  $g_{\perp}/g_{//} = 1.074$  et la valeur de  $C_{//}^e$  correspond à  $p = 0.035$ , si l'on prend pour  $p_3$  la valeur moyenne 0.2867. Les courbes d'aimantation à  $T = 4.2$  K sont représentées figure 28. La valeur supposée de l'aimantation à saturation,  $M_S^{\perp} = 14.2$  uem/g, fournit une valeur de  $p$  égale à 0.032.

### b) Vermiculite 2

On rend très bien compte du spectre Mössbauer à la température ambiante d'une mosaïque de Vermiculite 2 orientée à  $\psi = 55^\circ$  (figure 29) par deux doublets symétriques dont les paramètres sont représentés dans le tableau 14. Le tableau 15 montre que si l'on ne peut pas interpréter l'évolution de la dissymétrie de chaque doublet par une loi  $\rho(\psi, A/B)$ , il n'en est pas de même pour la dissymétrie globale qui s'explique bien avec un rapport  $|\frac{A}{B}| = 6.64$ . Ce paramètre semble donc être le même pour tous les  $Fe^{3+}$  en sites octaédriques, comme il semble l'être pour  $Fe^{2+}$ . Les contraintes imposées à l'orientation et à la forme du gce par cette valeur  $|\frac{A}{B}|$  sont schématisées figure 30. Le sens de la dissymétrie est tel que  $B V_{ZZ} > 0$ , contrairement à  $Fe^{2+}$ .

$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	$I$
0.38	0.95	0.26	0.45
0.11	0.85	0.29	0.55

Tableau 14 : Paramètres Mössbauer du spectre théorique s'ajustant au spectre de la Fig. 20.

	$\rho$	$ A/B $	$\rho$	$ A/B $
$\psi = 0$	0.660	4.88	.738	6.63
	0.807	9.40		
$\psi = 30$	0.687	3.37	.828	6.64
	0.978	56.2		
$\psi = 55$	1		1	
	1			

Tableau 15 : Rapport  $\rho$  des intensités des raies de chaque doublet et valeur de  $|A/B|$  correspondante. Rapport global des intensités et valeur de  $|A/B|$  correspondante.  $BV_{ZZ}$  est positif.

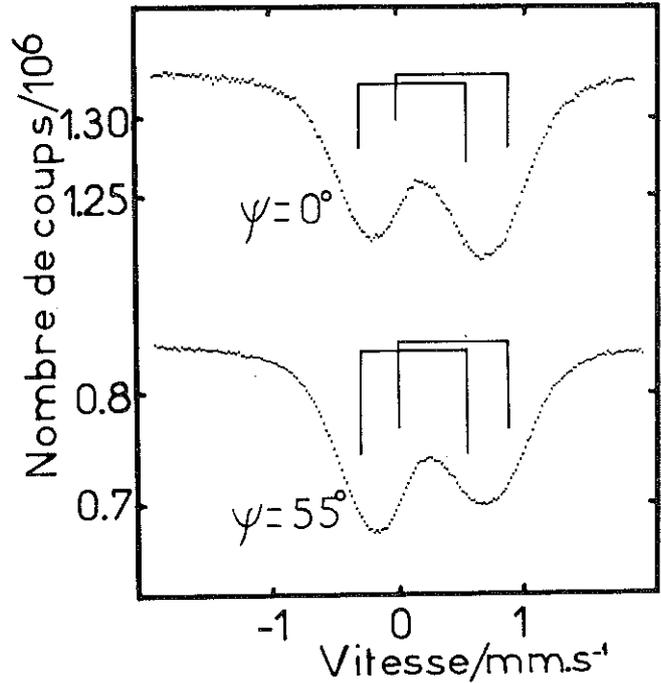


Fig. 29 : Spectres Mössbauer d'une mosaïque de Vermiculite 2 à la température ambiante.

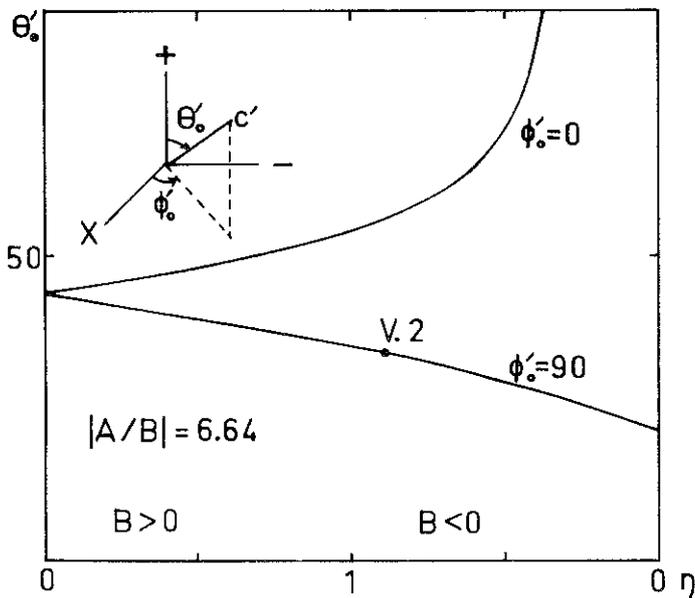


Fig. 30 :  $|A/B| = 6.64$ . Voir explications accompagnant la Fig. 20.

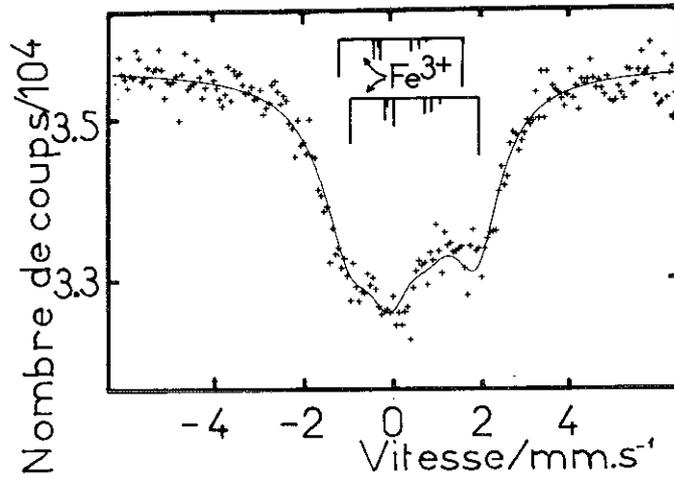


Fig. 31 : Spectre de Vermiculite 2 sous champ à la température ambiante.  $\psi = 0$ ,  $H = 100$  kG,  $H \parallel c'$ .

$\delta$	$\Delta$	$H_n$	$\alpha$	$\beta$	$\eta$	$\theta_0$	$\phi_0$	$\Gamma$	$I$
0.11	-0.85	72	55	90	0.91	55	90	0.88	0.45
0.38	-0.95	72	55	90	0.91	55	90	0.59	0.55

Tableau 16 : Paramètres Mössbauer du spectre théorique s'ajustant au spectre de la figure 31.

Le spectre Mössbauer à la température ambiante et sous champ (figure 31) est alors interprété selon les paramètres portés dans le tableau 16 .

La courbe  $\chi^{-1}(T)$  est linéaire, après une correction due à la présence d'un peu de magnétite. Elle passe par l'origine et l'anisotropie est négligeable. La valeur de C est 0.00783, ce qui correspond à 7.6 % de fer.

### Discussion

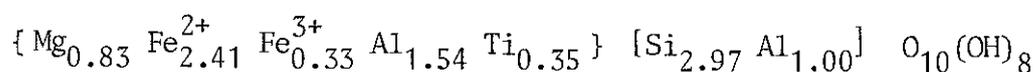
On constate qu'aux noyaux de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la Vermiculite 2 comme à ceux de  $\text{Fe}^{2+}$  dans la Vermiculite 1, la valeur de  $|A/B|$  est la même aux sites M1 et aux sites M2. L'angle séparant l'axe  $Z_*$  de l'axe  $c'$  est de  $55^\circ$  environ pour  $\text{Fe}^{3+}$ , alors qu'il n'est que de  $20^\circ$  environ pour  $\text{Fe}^{2+}$ .  $BV_{ZZ}$  et  $V_{ZZ}$  changent de signe tous les deux entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , B est toujours plutôt négatif. Nous n'avons pas de spectres ordonnés de Vermiculites car les échantillons contiennent peu de fer. Ces renseignements concernent donc les spectres à la température ambiante. La courbe d'aimantation à basse température de la Vermiculite 1 montre nettement l'anisotropie. Si l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  était libre, l'aimantation suivrait la courbe en tirés (figure 28) correspondant à une loi de Brillouin.

II.3. MINÉRAUX 2:1:1

ou CHLORITES

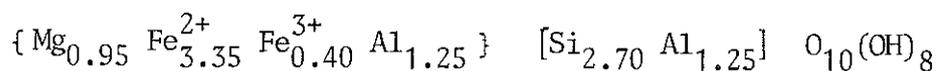
Nous présentons ici trois Chlorites numérotées 1, 2 et 3.

L'échantillon de Chlorite 1 est une fraction argileuse (< 2 µm) provenant des séries gréseuses du Niger<sup>\*</sup>. Il comprend, outre la Chlorite, 50 % d'analcime (Na (Al Si<sub>2</sub> O<sub>6</sub>) H<sub>2</sub>O). L'analyse chimique permet d'attribuer à la Chlorite la formule approximative :



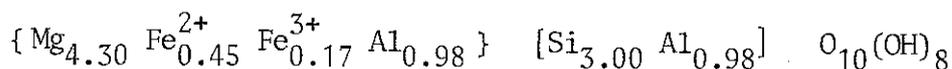
où l'état de charge du fer a été déduit du spectre Mössbauer. La teneur en fer de la Chlorite est donc de 24 %.

La Chlorite 2 est une roche non feuilletée et ne permettant donc pas d'obtenir des monocristaux<sup>\*\*</sup>. Elle provient du Michigan. Sa formule est :



Sa teneur en fer est de 30 %.

La Chlorite 3 est une roche verte feuilletée provenant de Californie<sup>\*\*</sup>. On déduit de l'analyse chimique la formule :



Cette Chlorite contient donc 5.9 % de fer.

---

<sup>\*</sup> fourni par le Centre de Sédimentologie et Géochimie de la Surface (Strasbourg).

<sup>\*\*</sup> fournies par Ward's Natural Science Establishment (Rochester, N.Y., U.S.A.).

## 1. Spectres Mössbauer à 300 K

Les raies des spectres Mössbauer de Chlorites dues à  $\text{Fe}^{2+}$  sont toujours très fines. Ceci contraste avec l'existence de trois sites octaédriques différents : les sites M1 et M2 du feuillet de type Mica, et le site du feuillet intercalaire, de type Brucite. La proportion de ces sites étant respectivement  $\frac{1}{6}$ ,  $\frac{2}{6}$  et  $\frac{3}{6}$ , on doit admettre que dans la Chlorite 2 il y a du fer en couche Brucite puisque sa formule montre que le fer occupe plus de la moitié des sites octaédriques\*. Afin de préciser la contribution au spectre, du fer en ces sites, nous avons synthétisé de la Brucite contenant du fer ferreux,  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_2$ , et relevé la valeur du dédoublement quadrupolaire  $\Delta$  en fonction de  $x$ . La préparation s'est faite par action à chaud de potasse sur une solution de sulfate de fer et d'ammonium et de chlorure de magnésium. La courbe  $\Delta(x)$  présentée figure 32 montre que  $\Delta$  est presque indépendant de  $x$  et proche de 2.9 mm/sec. Comme nous n'observons point de telles raies dans les spectres de Chlorites (figure 33 et tableau 17), nous en déduisons que les distortions cristallographiques sont importantes, et plus déterminantes pour le gce que la nature des ligands.

La figure 34 montre les spectres pris sur une mosaïque de Chlorite 3 orientée selon différents angles par rapport aux rayons  $\gamma$ . On déduit de l'évolution de l'assymétrie avec l'angle  $\psi$ , une valeur de  $|A/B|$  égale à 2.85. La figure 35 représente les contraintes imposées au gce pour que  $|A/B| = 2.85$ . Cette même mosaïque de Chlorite 3 a été placée perpendiculairement à un champ de 100 kG et a donné le spectre présenté en figure 36. L'ajustement représenté correspond aux paramètres du tableau 19. Cependant il y a toujours une assez grande imprécision sur la valeur de  $\eta$  (fig. 35).

---

Dans sa thèse, C. Rainaldo, a montré que le spectre infrarouge indique la présence de fer en couche Brucite dans la Chlorite 2 (20).

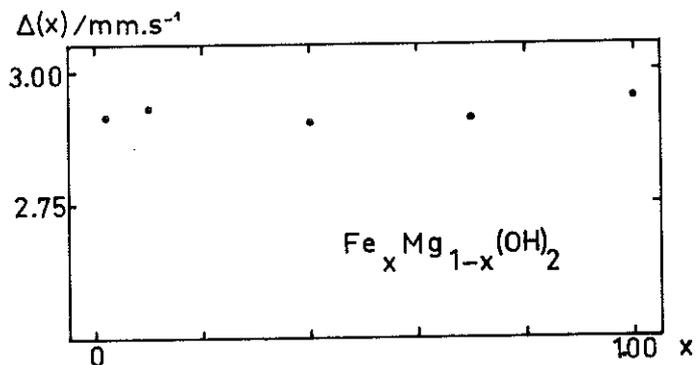


Fig. 32 : Variation du dédoublement quadrupolaire des spectres Mössbauer de  $Mg_{1-x}Fe_x(OH)_2$  avec x.

	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	I
$Fe^{2+}$	1.02	2.70	0.16	0.597
$Fe^{2+}$	1.02	2.39	0.16	0.308
$Fe^{3+}$	0.24	1.17	0.17	0.045
$Fe^{3+}$	0.24	0.55	0.17	0.050
$Fe^{2+}$	1.02	2.65	0.15	0.421
$Fe^{2+}$	1.01	2.36	0.20	0.206
$Fe^{3+}$	0.73	1.12	0.80	0.151
$Fe^{3+}$	0.28	0.81	0.23	0.222
$Fe^{2+}$	1.02	2.73	0.12	0.247
$Fe^{2+}$	1.02	2.52	0.17	0.408
$Fe^{3+}$	0.28	0.89	0.29	0.262
$Fe^{3+}$	0.23	0.48	0.16	0.083

Tableau 17 : Paramètres des spectres théoriques (lignes continues et barres verticales) représentés sur la fig. 33.

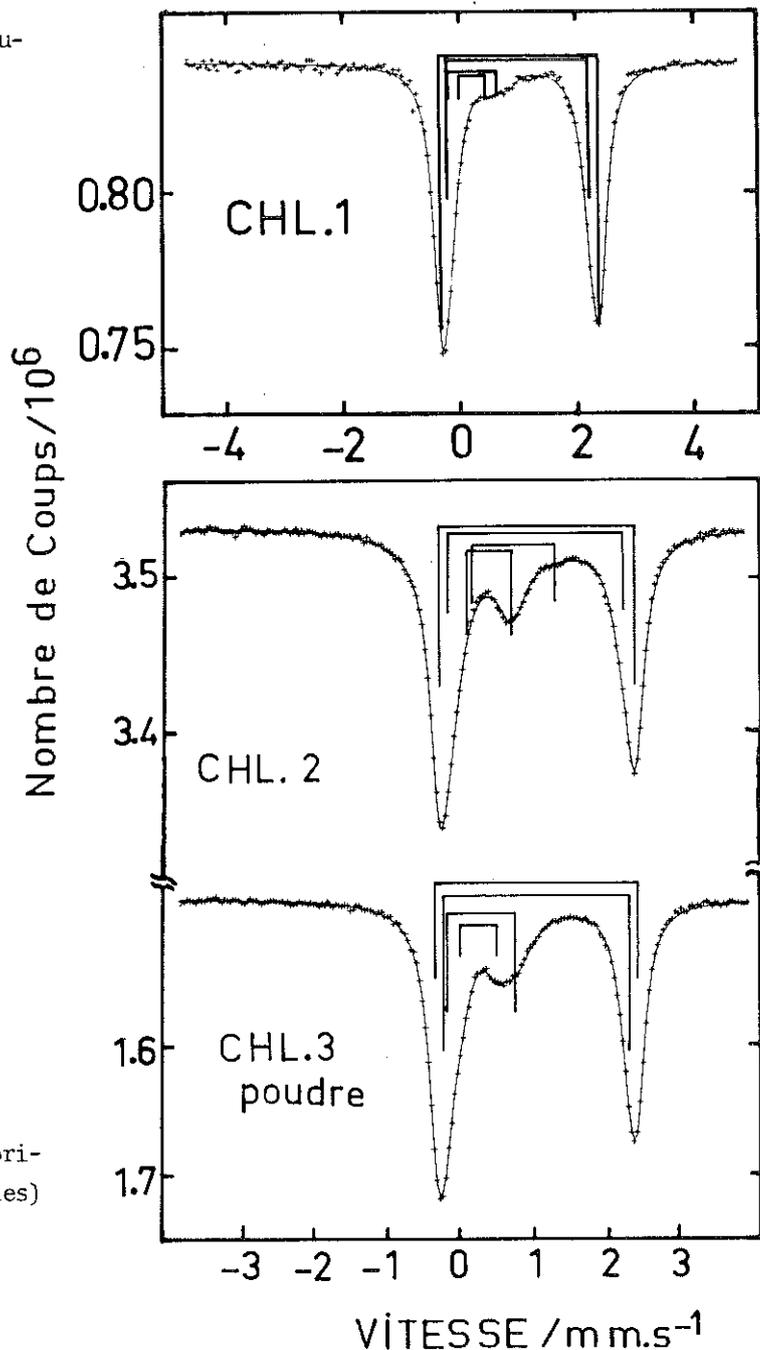


Fig. 33 : Spectres Mössbauer de Chlorites à la température ambiante.

	53.2	8.4	13.9	24.5
$\psi = 0^\circ$	51.3	10.3		
	51.1			
	49.4	8.5	11.6	30.5
$\psi = 30^\circ$	48.3	9.6		
	47.6			
	41.9	10.2	11.6	36.2
$\psi = 45^\circ$	41.3	10.8		
	43.2			

Tableau 18 : Intensités des raies pour les spectres de Chlorite 3 (se reporter aux explications accompagnant le tableau 7).

$$|A/B| = 2.85.$$

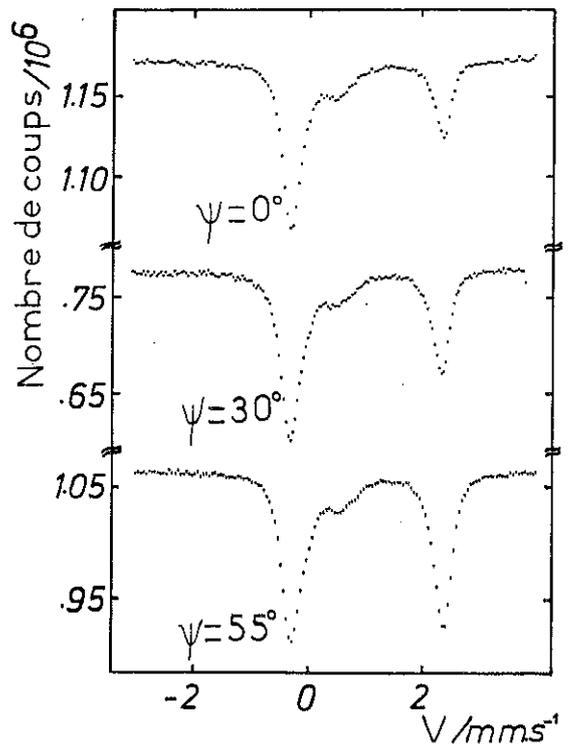


Fig. 34 : Spectres d'une mosaïque de Chlorite 3 orientée selon l'angle  $\psi$ .

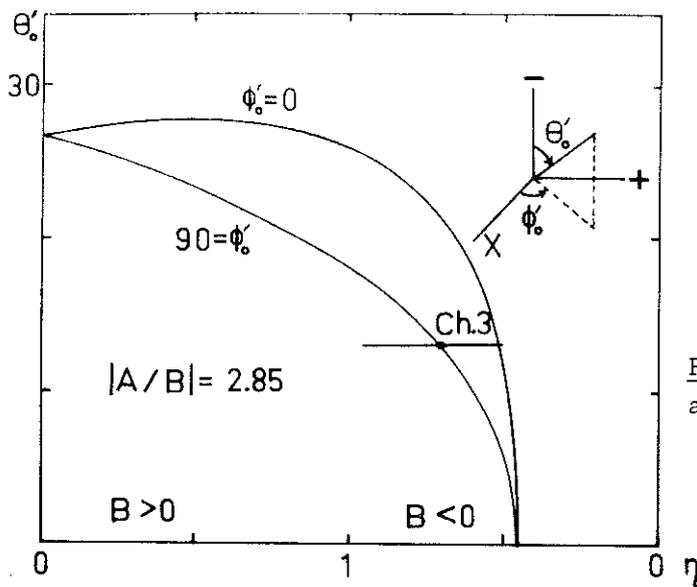


Fig. 35 :  $|A/B| = 2.85$ . Voir explications accompagnant la fig. 20.

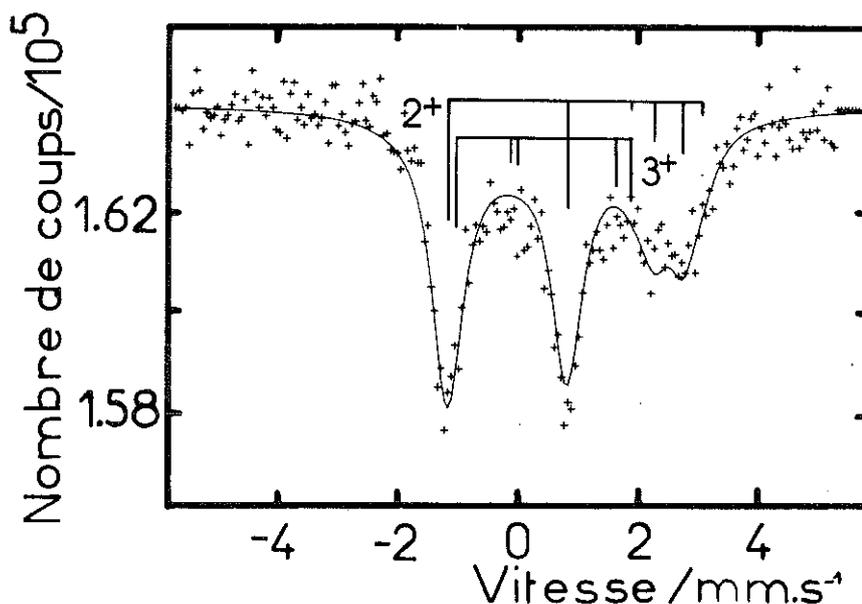


Fig. 36 : Spectre de Chlorite 3 sous champ et à température ambiante.

	$\delta$	$\Delta$	$H_n$	$\alpha$	$\beta$	$\eta$	$\theta_0$	$\phi_0$	$\Gamma$	I
Fe <sup>3+</sup>	0.11	- 0.85	72	55	90	0.91	55	90	0.88	0.103
Fe <sup>3+</sup>	0.38	- 0.95	72	55	90	0.91	55	90	0.59	0.127
Fe <sup>2+</sup>	1.14	2.60	69.3	77	90	0.7	77	90	0.29	0.770

Tableau 19 : Paramètres du spectre ajusté de la Fig. 36.

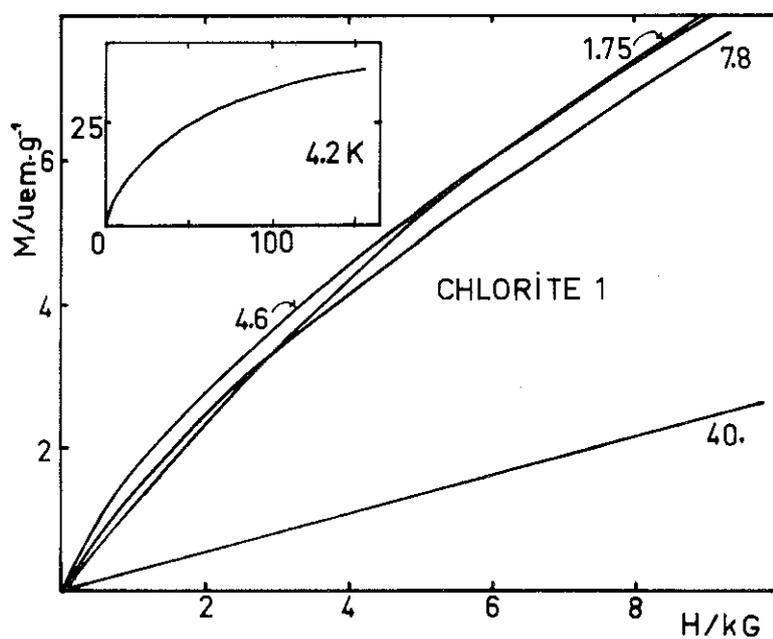


Fig. 37

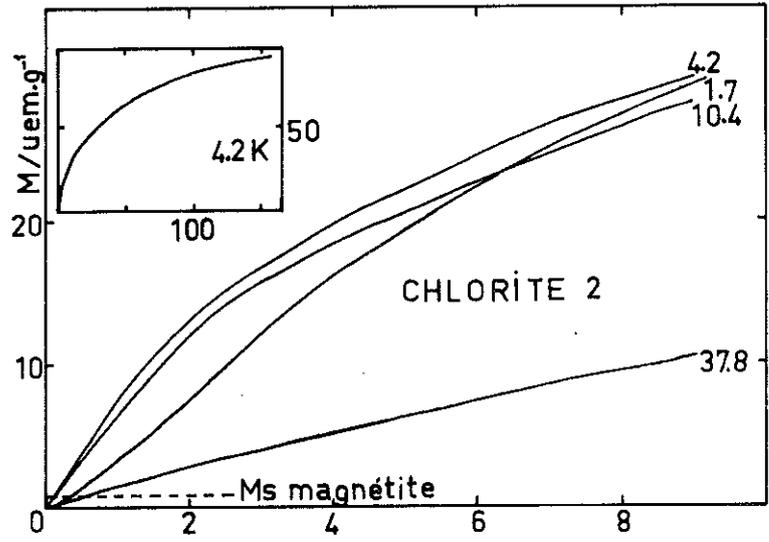


Fig. 37'

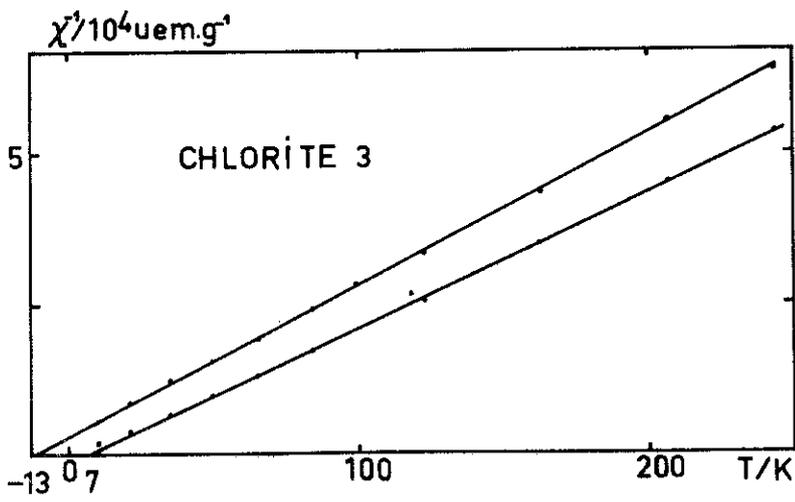


Fig. 38

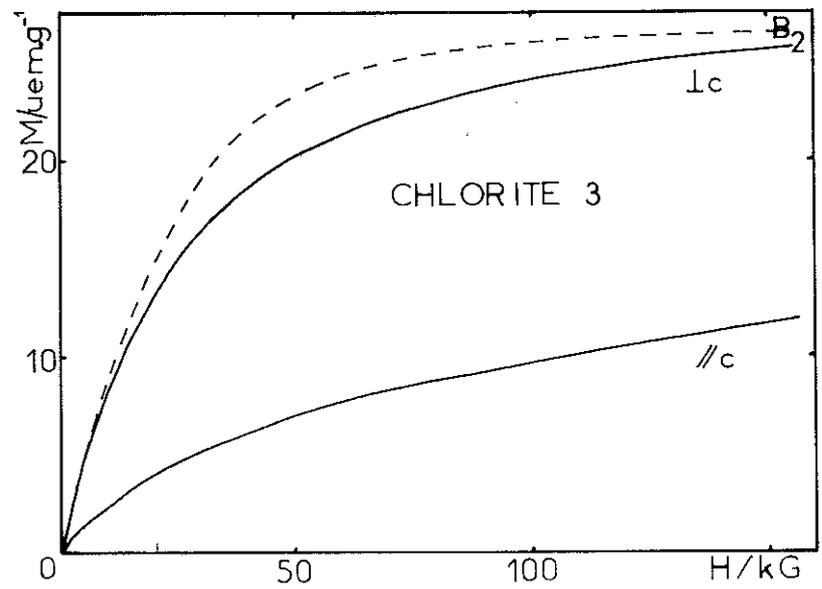


Fig. 39

## 2. Mesures magnétiques

La susceptibilité paramagnétique de la Chlorite 1 suit une loi de Curie-Weiss avec  $\theta = 12$  K et  $C = 0.0075$  uem/g. D'après la formule  $C_p = (0.0592 + 0.0191 p_3)$ , où l'on prend  $p_3=0.095$  en accord avec le spectre Mössbauer, cela donne  $p=0.123$  pour l'échantillon, c'est à dire 24.6% Fe dans la Chlorite. L'évolution avec la température de l'aimantation à champ fixe présente un maximum pour une température encore inférieure à 5 K dans 300 Gauss mais tendant vers 8 K lorsque  $H \rightarrow 0$ . Les courbes d'aimantation à basse température et faible champ (figure 37) ne présente pas d'inflexion, bien que la courbe de départ soit devenue inexistante pour l'isotherme 1.75 K. Elles montrent cependant que l'aimantation à 1.75 K est plus faible que celle à 4.6 K pour des champs inférieurs à 6 kG. Cela signifie que pour des champs aussi élevés que 6 kG, on trouve encore de l'antiferromagnétisme à 1.75 K. La courbe d'aimantation à 4.2 K et jusqu'à 150 kG s'extrapole à une valeur de saturation  $M_S = 46$  uem/g. La formule  $M_S = (420 + 80 p_3) p$  (page 47) donne  $p = 0.108$ , soit 21,6% de fer dans la Chlorite.

La température de Curie de la Chlorite 2 est 20 K et sa constante de Curie 0.0195 uem/g. Selon que l'on prenne  $p_3 = 0.33$  en accord avec la spectroscopie Mössbauer ou  $p_3 = 0.11$  en accord avec l'analyse chimique. Cette valeur de C correspond à  $p = 0.298$  ou  $p = 0.318$ . La température à laquelle l'aimantation sous faible champ est maximale,  $T(x_{\max}^{-1})$ , est 5 K. La figure 37' montre l'évolution de l'allure des isothermes d'aimantation avec la température. L'inflexion de la courbe  $T = 1.75$  K est assez bien marquée. Pourtant l'échantillon contient 1 % de magnétite,  $Fe_3O_4$ , qui est responsable d'une aimantation d'environ 0.9 uem/g. La magnétite se manifeste clairement sur les isothermes à haute température où l'aimantation due à la Chlorite est faible

et linéaire. De plus vers 120 K, la valeur de son aimantation subit un saut caractéristique correspondant à la transition de Vervey. Plusieurs des minéraux argileux que nous avons étudiés contenaient un peu de magnétite ( $\sim 1 / \text{oo}$ ). Dans ces cas, il a fallu ôter sa contribution pour atteindre  $\chi^{-1}$ . La valeur de  $M_S$  semble être 110 uem/g (figure 37) ce qui, selon le degré d'oxydation du fer choisi, correspond à 24.6 % ou 25.7 % de fer.

La Chlorite 3 a été étudiée selon les deux directions : parallèlement et perpendiculairement à l'axe c'. La figure 38 montre les courbes  $\chi^{-1}(T)$ . Les températures de Curie anisotropes sont  $\theta_{//}^e = -13$  K et  $\theta_{\perp}^e = 7$  K. Les valeurs des constantes de Curie sont  $C_{//}^e = 0.00399$  uem/g et  $C_{\perp}^e = 0.00444$  uem/g. Selon que l'on prenne  $p_3 = 0.26$  (analyse chimique) ou  $p_3 = 0.23$  (spectroscopie Mössbauer). Les calculs donnent  $g_{\perp}/g_{//} = 1.080$  dans les deux cas et  $p = 0.0664$  ou  $0.0672$ . Ces valeurs de  $p$  peuvent être comparées aux résultats de trois analyses effectuées par trois laboratoires différents : 0.0587, 0.0648 et 0.0644. A basse température, aucun maximum de susceptibilité initiale n'apparaît.

La Chlorite 3 contient trop peu de fer pour s'ordonner. L'intérêt qu'elle présente pour nous ne vient pas de sa teneur en fer mais de la possibilité d'en obtenir des lamelles perpendiculaires à l'axe c'. La courbe d'aimantation à 4.2 K et sous champs forts indique une saturation vers 29 uem/g, ce qui correspond à la présence de 6.6 % de fer dans l'échantillon (fig. 39).

### 3. Spectres Mössbauer à basse température

Le spectre à 1.5 K de Chlorite 1 (figure 40) a été décomposé en trois : deux composantes proviennent de phases paramagnétiques ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) et une troisième, représentant 85 % du total, correspond au  $\text{Fe}^{2+}$  ordonné magnétiquement. Les paramètres sont portés dans le tableau 20. Une quatrième composante due à du fer ferrique ordonné ( $H_n \sim 515$  kG) pourrait expliquer, entre

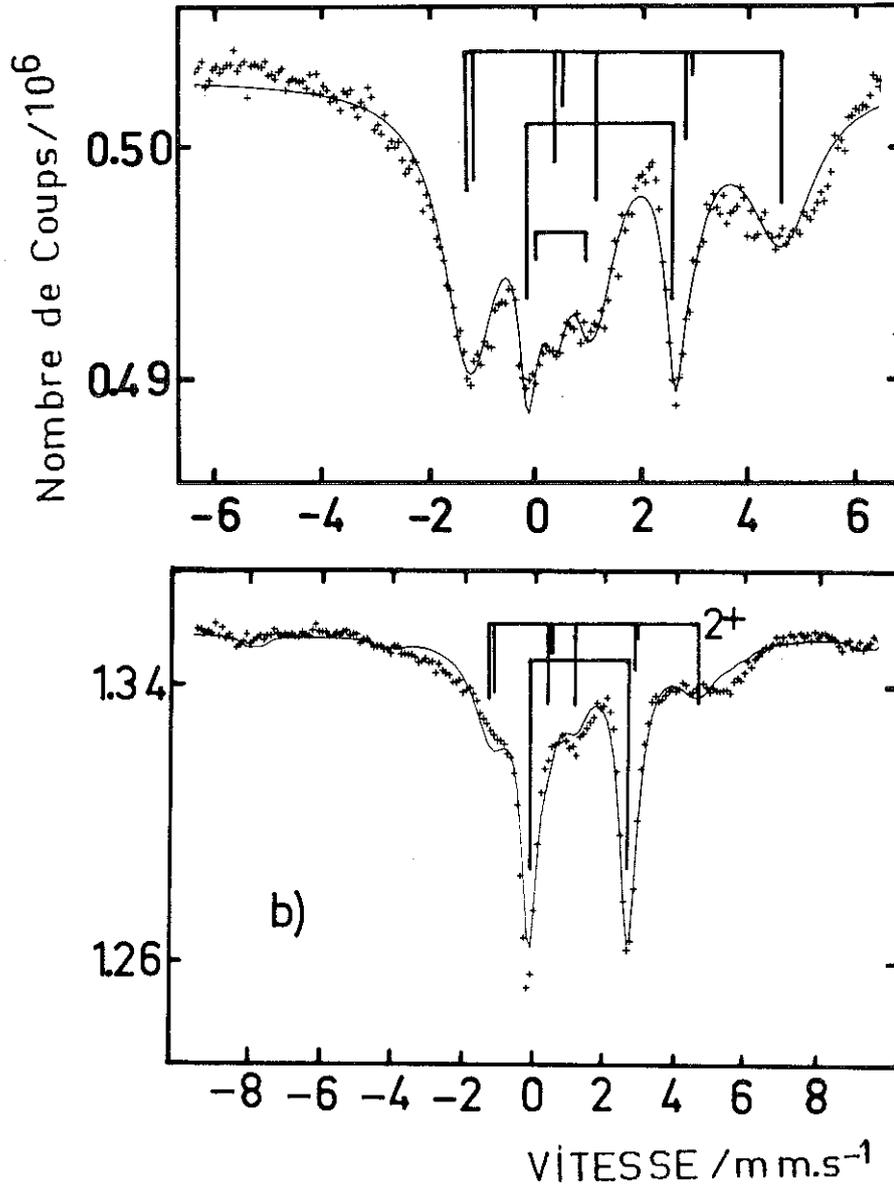


Fig. 40 : Spectres Mössbauer de la Chlorite 1 à 1.5 K, de la Chlorite 2 à 4.2 K.

<u>a</u>	$\delta$	$\Delta$	$H_n$	$\alpha$	$\beta$	$n$	$\theta_o$	$\phi_o$	demi-largeur à mi-hauteur des raies de gauche à droite						I		
Fe <sup>3+</sup>	0.45	0.91							0.2							0.021	
Fe <sup>2+</sup>	1.20	2.78							0.2							0.127	
Fe <sup>2+</sup>	1.20	-2.78	141.8	90	90	0	--	--	0.62	0.55	0.28	0.84	0.46	0.55	0.31	0.73	0.852
<u>b</u>																	
Fe <sup>3+</sup>	0.48	0.81	532	60	180	0	--	--	0.26								0.051
Fe <sup>3+</sup>	0.93	1.12	532	60	180	0	--	--	0.25								0.027
Fe <sup>2+</sup>	1.20	-2.78	142	90	90	0	--	--	0.31	0.46	0.55	0.62	0.73	0.55	0.84	0.28	0.488
Fe <sup>2+</sup>	1.21	2.78							0.28								0.454

Tableau 20 : Paramètres des spectres ajustés de la Fig. 40.

autres, le ventre vers + 5.2 mm/sec. Le facteur d'assymétrie  $\eta$  du gce au  $\text{Fe}^{2+}$  est très nettement inférieur à 0.2.

Le spectre Mössbauer à 4.2 K de la Chlorite 2 est représenté sur la même figure. Entre 4.2 K et 1.5 K, les spectres des Chlorites 1 et 2 ne changent pas beaucoup. On constate donc que, bien que plus riche en fer, la Chlorite 2 s'ordonne moins bien que la 1.

#### 4. Discussion

Nous avons rapporté ici les résultats expérimentaux sur trois Chlorites très différentes. La Chlorite 1 contient 24 % de fer et s'ordonne beaucoup mieux que la Chlorite 2 qui en contient 30 % et qu'une autre, dont nous n'avons pas rapporté l'étude ici, qui en a 32 %. Cette différence paradoxale de comportement magnétique pourrait s'expliquer par une répartition différente des ions fer entre les feuillets de type Mica et de type Brucite. Pour une même teneur en fer, selon que le fer est réparti sur les deux couches ou sur une seule, le nombre de proches voisins magnétiques,  $z$ , passe du simple au double, de même que la distance  $h$  séparant deux plans d'atomes magnétiques. Selon que le facteur prépondérant pour l'ordre magnétique est un grand  $z$  ou un petit  $h$ , on attribue à la Chlorite 1 une répartition ou l'autre : schématiquement

	Chlorite 1	Chlorite 2
$z, h$	2.74, 7 Å	3.60, 7 Å
$2z, 2h$	5.48, 14 Å	7.20, 14 Å

Si l'on prend  $h = 7$  Å pour la Chlorite 1, sa température de transition de 8 K semble alors bien faible comparée à celle de la Berthiérine qui est de 11 K pour  $2.2 = z$ . On est donc amené à voir la Chlorite 1 sans fer en couche Brucite et la Chlorite 2 avec autant de fer dans les deux couches (d'ailleurs

la Chlorite 2 ne peut en aucun cas être totalement dépourvue de fer en couche Brucite comme nous l'avons signalé). Le facteur prépondérant pour l'ordre magnétique serait donc  $z$  qui serait alors plus grand pour la Chlorite 1 que pour la Chlorite 2.

Le spectre Mössbauer de la Chlorite 2 montre une composante en  $Fe^{3+}$  dont les paramètres sont inhabituels,  $\delta = 0.73$  et  $\Delta = 1.12$  mm/sec. Comme l'intensité de cette composante est diminuée par un tri par décantation de la poudre de Chlorite 2, nous pouvons penser qu'il s'agit d'une impureté minéralogique. Cependant une autre hypothèse qui reste à étudier est que les 15 % de fer ferrique que représentent cette composante soient du fer ferrique en couche Brucite, les 85 autres % étant juste la quantité nécessaire à saturer la couche Mica. Quoiqu'il en soit, les sites M1 et M2 ont dans les Chlorites comme dans les 2:1 le même rapport  $|A/B|$  puisque l'analyse de l'évolution de l'asymétrie des spectres avec  $\psi$  ne se fait bien qu'avec une seule valeur de  $|A/B|$  et non pas avec une valeur pour chaque doublet  $Fe^{2+}$ .

Bibliographie

18. H. Miyamoto et coll., Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto University, 45, 4-5/  
333-41 (1967).
19. B.A. Goodman, J. de Physique 37 (1976) C6-819-23.
20. C. Rainaud, Thèse de 3e Cycle, Université de Grenoble (1979).
21. R. Chandra and S. Lokanathan, Phys. Stat. Sol. (b) 83 (1977) 273-80.

CHAPITRE III  
SYNTHESE ET INTERPRETATION



### Adéquation du 'modèle trigonal'

Tous les spectres Mössbauer pris au-dessous de la température d'ordre magnétique, lorsqu'il existe, présentent des caractéristiques similaires :

- le champ magnétique au noyau est perpendiculaire à l'axe Z
- $V_{ZZ}$  est négatif et  $\eta$  est faible
- $\Delta$  est de l'ordre de 2.8 mm/sec.

D'autre part, les courbes d'aimantation à basse température sont toujours très anisotropes et montrent que l'axe  $c'$  est un axe de difficile aimantation. Tout cela correspond assez bien aux propriétés de l'état orbital  $|L_{c'} = 0\rangle$  qui est le fondamental du schéma de niveaux issu du champ cristallin de symétrie trigonale proposé fig. 7. En effet, nous avons calculé pour cet état  $V_{ZZ} = -4$ ,  $Z \equiv c'$  et  $\eta = 0$  (page 35). De plus, le couplage spin-orbite contraint les spins à s'aligner de préférence dans le plan perpendiculaire à l'axe  $c'$ . Voyons maintenant si  $\Delta \sim 2.8$  mm/sec supporte bien la valeur supposée de  $V_{ZZ}$ . Le gce mesuré est la somme de deux contributions (page 31). Nous avons constaté sur des exemples de basse symétrie que les deux tenseurs sont proportionnels, le coefficient de proportionnalité étant négatif. S'il en est ainsi dans ce cas, au-moins approximativement, le  $\Delta$  observé est la différence des  $\Delta$  correspondant à chaque contribution. Or, c'est l'un d'eux que l'on mesure en  $Fe^{3+}$  puisque  $Fe^{3+}$  n'a que des couches pleines et demi-pleines. Sa valeur est de l'ordre de 1 mm/sec. L'autre, qui correspond à la contribution de la couche 3d de  $Fe^{2+}$  est donc de l'ordre de 3.8 mm/sec. C'est cette dernière valeur que nous devons comparer à la valeur théorique déduite de la formule de la page 36  $\Delta = 4 \times 1.385$  mm/sec = 5.54 mm/sec. La comparaison est satisfaisante. En effet, les calculs ne tenant pas compte des effets de covalence surestiment toujours  $\langle r^{-3} \rangle$ , le coefficient multiplicatif à affecter est appelé le facteur de covalence : c'est ici 0.7.

Les spectres Mössbauer pris à température ambiante sur des mosaïques de cristaux manifestent un certain désaccord avec ce modèle, requérant l'introduction d'un paramètre supplémentaire. La dissymétrie des spectres de  $\text{Fe}^{2+}$  montre que  $B V_{ZZ} < 0$  (voir page 35). Ceci est en accord avec le schéma trigonal pour lequel  $B = 2$  et  $V_{ZZ} < 0$ . Cependant, la valeur de  $|A/B|$  déduite de l'évolution avec  $\psi$  de cette dissymétrie est dans la gamme 2.5 - 2.8 alors qu'avec le modèle  $A/B = 2$ . Qui plus est, la valeur de  $\eta$  mesurée à partir des spectres sous champ est voisine de 1, et  $V_{ZZ}$  serait plutôt positif.

Afin de juger plus précisément l'adaptation de ce schéma trigonal, nous devons tenir compte de la contamination de l'état orbital fondamental par les états d'énergies supérieures lors de la levée de dégénérescence de spin due au couplage spin-orbite. De plus, nous avons à considérer le désordre thermique, si bien que :

$$\langle V_{\alpha\alpha} \rangle_T = \text{Tr}(V_{\alpha\alpha} \exp - \frac{H}{k_B T}) / \text{Tr}(\exp - \frac{H}{k_B T}).$$

On constate alors que les axes principaux restent les mêmes, que  $\eta = 0$  et  $B = 2$  (donc  $A/B = 2$ ) quelle que soit la température. Seul  $V_{ZZ}$  est affecté, sa valeur étant  $\sim -3.75$  et variant entre 0 K et 300 K d'environ 5 %. D'autre part, l'application d'un champ de 100 kG le long de  $c'$  n'altère ni la valeur de  $\eta$  ni celle de  $A/B$ .

Afin de comprendre une si grande variation de  $\eta$  avec la température, on peut penser qu'il se trouve un niveau orbital peu au-dessus du fondamental et que le gce résultant du peuplement de ces deux niveaux aurait les caractéristiques requises. Plusieurs objections s'opposent à un tel schéma : les 10 niveaux fondamentaux résultant du couplage spin-orbite s'échelonnent sur une gamme d'énergie de plusieurs centaines de degrés et la susceptibilité paramagnétique entre 100 et 300 K ne suivrait plus du tout une loi de Curie, la valeur de  $V_{ZZ}$  serait fortement réduite et le couplage spin-orbite ayant un effet de moyenne sur les propriétés des niveaux, on obtiendrait une valeur de  $\eta$  non nulle mais peu dépendante de la température. Avant d'avoir à notre dispo-

sition un échantillon en cristaux et contenant assez de fer pour s'ordonner magnétiquement, cette dernière remarque nous avait incités à considérer la différence entre la valeur de  $\eta$  obtenue à température ambiante sur des cristaux de minéraux 2:1 et 2:1:1 et celle obtenue sur des poudres de 1:1 au-dessous de la température d'ordre, comme n'étant pas due à la différence des températures mais liée aux structures cristallographiques. L'ambiguïté sur la nature 2:1:1 ou 1:1 de la structure des Chlorites nous interdisait de considérer le spectre ordonné de Chlorite 1 comme une preuve du contraire. Nous avons alors élaboré un modèle pour les sites M1 et M2 des minéraux 2:1 et 2:1:1 qui, en tenant compte de la nature des ligands (OH en positions TRANS et CIS situés dans des couches différentes), corrige les valeurs de A/B et de  $\eta$  tout en conservant les acquis du schéma trigonal. Ce modèle est présenté page 107. Les mesures Mössbauer faites à la fois à température ambiante et au-dessous de la température d'ordre sur les cristaux de Biotite (qui est un minéral 2:1 et qui contient beaucoup de fer) nous forcent à abandonner ce point de vue même si la valeur de  $\eta$  à basse température pourrait être ici un peu plus forte que pour les 1:1.

Les résultats des calculs faits à l'ordinateur pour la susceptibilité paramagnétique en symétrie trigonale ont déjà été introduits dans le chapitre I.2 (fig. 8). Le tableau 21 regroupe ici les paramètres définissant les droites s'ajustant à la partie de  $\chi_{\alpha}^{-1}(T)$  théorique comprise entre 100 K et 250 K (comme cela est réalisé sur les courbes expérimentales). Les valeurs sont données en fonction de  $\delta$ . Le coefficient de couplage spin-orbite n'a pas la même valeur selon que l'ion est libre ou qu'il est inséré dans un cristal ; dans ce dernier cas,  $\lambda$  est affaibli par les effets de covalence, le facteur d'affaiblissement est le facteur de covalence défini plus haut à propos de  $\langle r^{-3} \rangle$  ( $\lambda$  est proportionnel à  $\langle r^{-3} \rangle$ ). On attend donc que  $\lambda \approx -110$  K. Les résultats sont donnés pour  $\lambda = -150$  K et pour  $\lambda = -110$  K. Nous considérons que les paramètres expérimentaux (tableau 22) sont de trois types :

$\lambda$	$\delta$	$\Delta\theta$	$\theta_p$	$\theta_{//}$	$\theta_{\perp}$	$g_p$	$g_{//}$	$g_{\perp}/g_{//}$
- 150	1200	55	-2	-47	8	2.201	2.071	1.092
-	1500	41	-2	-34	7	2.155	2.038	1.093
-	1800	31	-2	-26	5	2.134	2.018	1.088
-	2100	24	-2	-20	4	2.113	2.004	1.088
- 110	900	44	-3	-40	4	2.194	2.108	1.074
-	1200	25	-3	-23	2	2.148	2.033	1.096
-	1500	20	-3	-18	2	2.127	2.019	1.084

Tableau 21 : Paramètres des droites s'ajustant aux courbes  $\chi_{\alpha}^{-1}(T)$  théoriques calculées en schéma trigonal (fig. 8).

	I		II		III
	$C_p^e$ ou $C_{//}^e$	$M_S$	$C_{\perp}^e/C_{//}^e$	$\Delta\theta^e$	$\theta_{\perp}^e$
Greenalite traitée	0.0065				
Berthiérine	0.0129	72			
Muscovite	0.0018		1.107	25	5
Biotite	0.0173	113	1.142	48	44
Biotite 2	0.0099	71	1.065	40	30
Vermicul. 1	0.0022	14.2	1.097	19	5
Vermicul. 2	0.0078		$\approx 1$	$\approx 0$	$\approx 0$
Chlorite 1	0.0075	46			
Chlorite 2	0.00195	110.			
Chlorite 3	0.0040	29.	1.113	20	7

Tableau 22 : Paramètres expérimentaux des droites  $\chi^{-1}(T)$  et aimantation à saturation.

	$p_3$ utilisé	$g_{\perp}/g_{//}$	$\Delta\theta$	$\delta$ si $\lambda=-110K$	$\theta$
Muscovite	0.	1.052	25	1200	3
Biotite	0.14	1.084	54	320	43
Biotite 2	0.08	1.036	45	900	26
	0.17	1.042	52	850	
Vermicul. 1	0.45	1.100	42	940	1
	0.25	1.070	28	1150	3
Chlorite 3	0.25	1.080	30	1120	5

Tableau 23 : Paramètres correspondant à  $Fe^{2+}$  déduits des paramètres du tableau 22 après correction de la présence du  $Fe^{3+}$ . La première colonne indique la valeur de  $p_3$  qui a été prise pour les calculs. Comparaison avec les prédictions du modèle (tableau 21) et déduction de la température  $\theta$  (échange).

I. ceux qui dépendent de p, ce sont les constantes de Curie, ils nous ont permis de déduire une valeur de p et nous insisterons sur ce point plus loin,

II. ceux qui ne dépendent ni de p ni de l'échange : ce sont principalement  $C_{\perp}^e/C_{\parallel}^e$  et  $\Delta \theta^e = \theta_{\perp}^e - \theta_{\parallel}^e$ , ils nous permettent d'adapter les valeurs expérimentales au modèle, et enfin,

III. ceux qui ne dépendent pas de p, mais dépendent de l'échange et permettent donc de le mesurer : ce sont les températures  $\theta_{\alpha}^e$ .

La proportion  $p_3$  de  $Fe^{3+}$  dont le comportement est isotrope étant connue, tous les paramètres sont corrigés de façon à ne représenter que  $Fe^{2+}$  qui, seul, intéresse le modèle théorique. La déduction de  $g_{\perp}/g_{\parallel} = (C_{\perp}/C_{\parallel})^{1/2}$  à partir de  $C_{\perp}^e/C_{\parallel}^e$  a été faite au cours du chapitre II.2. On constate que les valeurs obtenues (tableau 23) sont assez bien dans la gamme de celles correspondant au modèle trigonal (voir aussi plus loin les résultats du modèle CIS/TRANS). Analysons maintenant les valeurs  $\theta_{\alpha}^e$ . Pour une mole de fer, dont une proportion  $p_3$  est ferrique, la susceptibilité paramagnétique, dans la gamme de température où son inverse varie linéairement avec T, s'écrit :

$$\chi_{\alpha} \approx \frac{p_3 C_3}{T - \theta} + \frac{(1-p_3) C_{\alpha}}{T - \theta_{\alpha} - \theta}$$

ce qui se traduit par la loi observée expérimentalement :

$$\chi_{\alpha} \approx \frac{p_3 C_3 + (1-p_3) C_{\alpha}}{T - \theta_{\alpha}^e}$$

$$\text{où } \theta_{\alpha}^e = \theta + \frac{(1-p_3) C_{\alpha} \theta_{\alpha}}{p_3 C_3 + (1-p_3) C_{\alpha}}$$

$$\text{pour } C_3 = 4.37 \text{ et } C_{\alpha} \approx 3, \theta_{\alpha}^e = \theta + \frac{3 - 3 p_3}{3 + 1.37 p_3} \theta_{\alpha}$$

Ainsi  $\Delta \theta^e = \frac{3 - p_3}{3 + 1.37 p_3} \Delta \theta$ . La valeur de  $\Delta \theta$  obtenue à partir de  $\Delta \theta^e$  et  $p_3$  (tableau 23) est alors comparée aux valeurs proposées par le modèle. Cela donne une valeur de  $\delta$  (pour  $\lambda = -110$  K) et donc une valeur de  $\theta_{\perp}$ .

La formule  $\theta_{\perp}^e - \frac{3 - 3 p_3}{3 + 1.37 p_3} \theta_{\perp} = \theta$  fournit une valeur de la température d'échan-

ge  $\theta$ . Ces résultats sont en tableau 23. Le modèle est là encore satisfaisant puisque les températures  $\theta$  que l'on trouve ont le même signe et sont très faibles lorsque la concentration en fer de l'échantillon est faible.

Un autre succès est l'interprétation des trois valeurs obtenues pour le champ d'anisotropie selon l'axe  $c'$  :  $H_A^{\parallel}$ . Nous avons vu au cours du chapitre II comment en déduire des valeurs pour le paramètre  $D$  du schéma trigonal (chapitre I). Les valeurs que nous avons obtenues sont regroupées dans le tableau 24. Dans le modèle,  $D = \frac{\lambda^2}{\delta}$ , donc, avec  $\lambda = -110$  K, la valeur  $D = 10$  K est obtenue pour  $\delta = 1200$  K. C'est une valeur très acceptable.

## Structure magnétique et caractère bidimensionnel

La structure magnétique proposée pour les 1:1 au cours du chapitre II s'étend à tous les minéraux argileux ferreux puisque  $\theta$  est toujours positif et que l'avènement de l'ordre magnétique se traduit toujours par une chute de la susceptibilité lorsque la température descend au-dessous de la température critique  $T_c$ . Les figures 41 et 42 présentent les valeurs de  $\theta$  et de  $T_c$  en fonction de  $z$ , le nombre de voisins. Deux des minéraux considérés n'ont pas été traités au chapitre II. Il s'agit d'une Biotite, de même provenance que l'autre, mais moins riche en fer, appelée Biotite 2, et d'une Glauconite qui est une argile 2:1. Les valeurs de  $\theta$  suivent théoriquement la loi  $k_B\theta = 4 Jz$ . Les points  $(\theta, z)$  sont très dispersés.  $J$  a donc des valeurs différentes selon les minéraux, allant de 0.5 à 2.5 K (figure 41). Au contraire, les points  $(T_c, z)$  qui concernent les minéraux 2:1 et 2:1:1 sont alignés. Le segment joignant la Greenalite à la Berthiérine est parallèle à cette droite. En figure 42, nous avons tracé ces droites en les interrompant pour  $z = 2$ . En effet, au-dessous de ce seuil, il ne peut plus y avoir d'ordre à longue portée car un atome de fer ne peut plus être considéré comme faisant partie d'une chaîne d'atomes pour laquelle les excitations magnétiques peuvent "percoler" à travers une grande distance.

Le caractère bidimensionnel du magnétisme se manifeste surtout par le fait que  $\theta > T_c$ . En effet, dans un cristal tridimensionnel, l'approximation de champ moléculaire n'est pas trop mauvaise. Donc :

$$\theta = \frac{2}{3} S(S+1) \left[ \left(\frac{Jz}{k}\right)^{\perp} - \left|\left(\frac{Jz}{k}\right)^{\parallel}\right| \right] \quad \text{et} \quad T_c = \frac{2}{3} S(S+1) \left[ \left(\frac{Jz}{k}\right)^{\perp} + \left|\left(\frac{Jz}{k}\right)^{\parallel}\right| \right]$$

$T_c$  est donc toujours supérieur à  $\theta$  et si  $(Jz)^{\parallel}$  tend vers zéro,  $T_c$  se rapproche de  $\theta$  mais ne devient pas plus petit. L'inégalité  $\theta > T_c > 0$  est typique des plans ferromagnétiques couplés antiferromagnétiquement, mais aucune prédiction exacte n'existe sur la valeur de  $T_c$ .

Une estimation de  $(Jz)^{\parallel}$  nous est fournie par les courbes d'aimantation à basse température. Il semble que ces courbes ne puissent s'interpréter que par une

	Greenalite	Berthiérine	Biotite
$H_A // / kG$	120	135	175
$D / K$	8.06	9.06	11.75

Tableau 24 : Valeurs expérimentales du champ d'anisotropie selon c' et valeurs du paramètre D déduites du premier par la formule  $D/k_B = \frac{\mu_B}{k_B} H_A //$ .

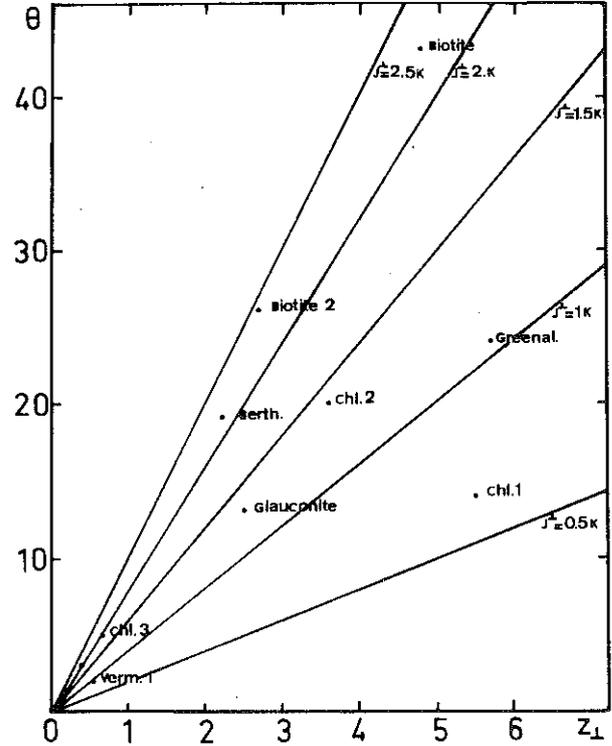


Fig. 41 : Température de Curie paramagnétique proprement dite en fonction du nombre de voisins des fer. Le faisceau de droites correspond à la formule  $\theta \approx 4 \left( \frac{J_z^\perp}{K} \right)$  pour quelques valeurs de  $J_z^\perp$ .

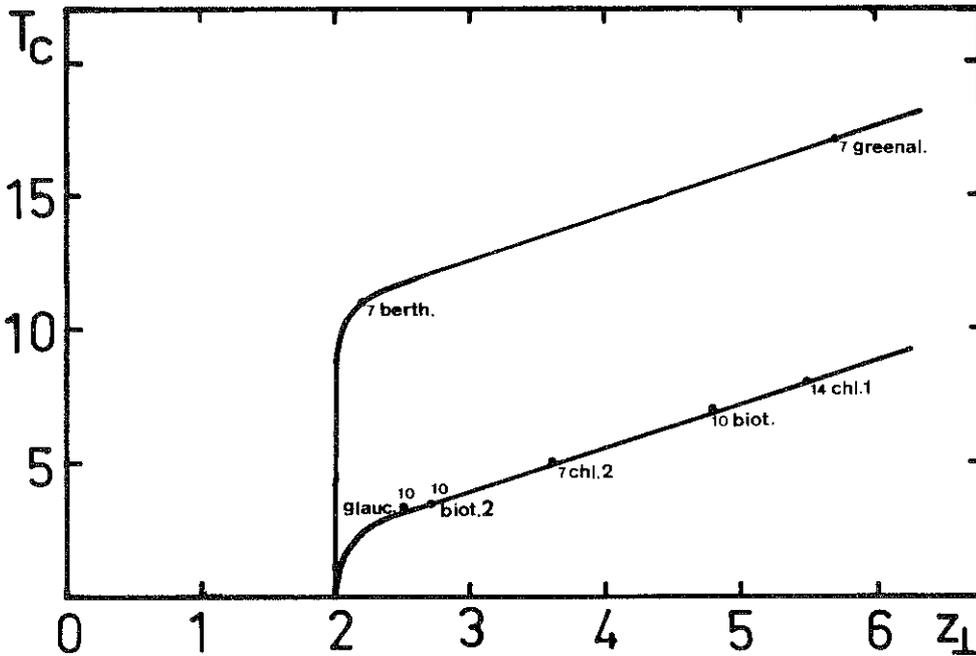


Fig. 42 : Température de transition vers l'ordre magnétique et nombre de voisins des fer. Les  $\bullet$  sont les valeurs expérimentales, le nombre qui est à côté indique en Å la valeur de la distance entre deux atomes de fer appartenant à des plans voisins.

transition métamagnétique distribuée sur une gamme de champs seuils, ce qui expliquerait la valeur moins élevée que prévue de la pente maximum. La valeur de  $(J_z)''$  est déduite alors du champ seuil, 2 kG (0.13 K) pour la Greenalite et 3 kG (0.19 K) pour la Biotite. Le rapport  $J^\perp/J''$  est donc supérieur à 10.

Le schéma de niveaux proposé pour  $Fe^{2+}$  montre que les températures de transition sont de l'ordre de grandeur ou inférieures à la séparation entre le singulet fondamental  $S_z = 0$  et le doublet  $S_z = \pm 1$ . Ces deux niveaux sont donc les seuls concernés dans la transition. Afin d'utiliser les prédictions obtenues par J. Villain (24) sur le rotateur plan classique d'hamiltonien

$$-\sum J | \langle S^\perp \rangle |^2 \cos(\phi_i - \phi_j)$$
 nous calculons (J. Villain, communication privée)  $\langle S_x \rangle$  dans l'état fondamental de  $H = -2 J z \langle S^\perp \rangle S_x + D S_z^2$  et nous obtenons alors en posant  $\langle S_x \rangle = \langle S^\perp \rangle$ ,  $\langle S^\perp \rangle^2 = \frac{3\theta^2 - D^2}{\theta^2}$  où  $\theta = 4 J z$ . Ce modèle donne une température critique  $T_c^0 = 1.7 J | \langle S^\perp \rangle |^2$  pour un réseau carré ( $z = 4$ ). En supposant une dépendance en  $z$  identique à celle trouvée par Stanley et Kaplan, on arrive finalement à  $T_c^0/J \approx 0.57 \left( \frac{\theta^2 - 30}{\theta^2} \right) (z_\perp - 1)$ . Les valeurs de  $(T_c/J^\perp)/(z_\perp - 1)$  expérimentales sont comparées à  $0.57 \left( \frac{\theta^2 - 30}{\theta^2} \right)$  dans le tableau 24'. Il est normal que les températures expérimentales soient plus élevées que les températures calculées puisque l'on sait que les écarts à l'idéalité se manifestent par une augmentation de la température critique. Que l'on trouve des valeurs semblables pour la Greenalite et la Berthiérine d'une part et les deux Biotites d'autre part indique que  $T_c$  varie bien à peu près comme  $(z_\perp - 1)$  et que l'écart à l'idéalité dépend bien de la structure, sans que cette dépendance  $(J''/J_\perp, H_A)$  nous soit pour autant bien claire.

	Greenal.	Berth.	Biotite	Biot. 2	Chl. 1	Chl. 2
$\frac{T_c/J^\perp}{z_\perp - 1}$	3.23	4.25	0.82	0.77	3.22	1.38

$\frac{T_c^0/J^\perp}{z_\perp - 1}$	0.54	0.52	0.56	0.55	0.45	0.53	Tableau 24' : Comparaison de $T_c$ avec $T_c^0$ .
-------------------------------------	------	------	------	------	------	------	---

	$p_3$ Mössb.	$p_3$ analyses	$p_3$ utilisé	$p$ (C)	$p$ ( $M_G$ )	$p$ analyses
Berthiérine	0.33		0.33	0.197	0.161	S 0.243
Muscovite	0.	0.	0.	0.030		O 0.026
Biotite	0.135	M 0.139	0.137	0.304	0.255	M 0.276
Biotite 2	0.08	M 0.175	0.08	0.178	0.167	M 0.168
Vermicul.1	0.21-0.34	N 0.425	0.25	0.036	0.032	N 0.034
		M 0.581	0.45	0.033	0.030	M 0.031
Vermicul.2	0.96	M 0.586	0.96	0.076		B 0.073
						M 0.078
Chlorite 1	0.095		0.095	0.123	0.108	S 0.125
Chlorite 2	0.33	N 0.11	0.33	0.298	0.246	N 0.305
			0.11	0.318	0.257	G 0.295
Chlorite 3	0.23	N 0.26	0.25	0.067	0.066	B 0.065
						G 0.064

Tableau 25 : Dosage du fer (poids de Fe/poids de l'échantillon) déduit de la constante de Curie ou de l'aimantation à saturation. Comparaison avec les résultats d'analyses. Les lettres qui précèdent les résultats d'analyses désignent les laboratoires qui les ont effectués, selon le code indiqué tableau 27.

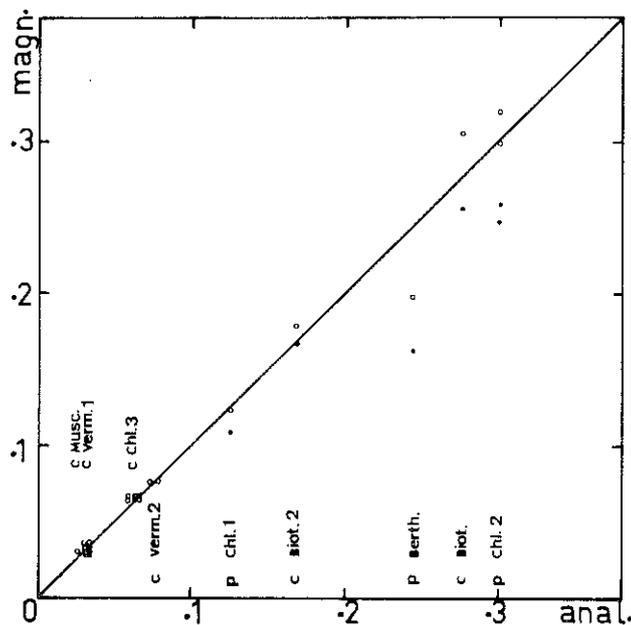


Fig. 43 : Teneur en fer comparaison des résultats obtenus par analyse magnétique : •  $M_G$ , ○ C et par analyse élémentaire. c = cristal, p = poudre.

Mesures magnétiques et dosage du fer

Le tableau 25 récapitule les valeurs de p déduites de celles de  $C_p^e$  poudre ou de  $C_{//}^e$  (c'est p(C)) et de celles de  $M_S^{poudre}$  ou de  $M_S^\perp$  (c'est p( $M_S$ )) selon les formules introduites dans les chapitres précédents :

$$C_p^e = (0.0592 + 0.0191 p_3)p \quad (g_p = 2.1)$$

$$C_{//}^e = (0.0537 + 0.0246 p_3)p \quad (g_{//} = 2.)$$

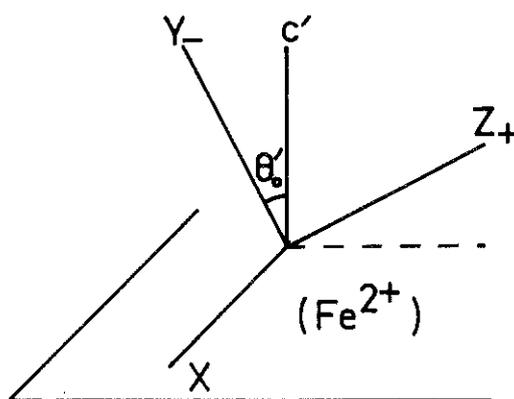
$$M_S^P = (420 + 80 p_3)p \quad (g_p = 2.1)$$

$$M_S^\perp = \left[ 200 g + (500 - 200 g) p_3 \right] p \quad (g = (2.) \frac{g_\perp}{g_{//}})$$

et les confronte aux valeurs données par les autres analyses. Pour les cristaux nous utilisons  $M_S^\perp$ , car  $M_S^{//}$  n'est jamais accessible à des champs inférieurs à 150 kG. La valeur de  $g_\perp$  entrant dans la formule est déduite du rapport  $g_\perp/g_{//}$  mesuré. Dans tous les cas, nous posons  $g_{//} = 2.$  et  $g_p = 2.1$ . La figure 43 rend la comparaison plus évidente. A part le cas de la Berthiérine, discuté dans le chapitre I.1, la concordance est bonne entre les valeurs tirées des mesures magnétiques et des analyses élémentaires, surtout pour les valeurs déduites de la constante de Curie. Les valeurs de p tirées de  $M_S$  semblent un peu trop faibles, ce qui signifie que  $M_S$  a été en général sous-estimée par la méthode que nous avons utilisée pour l'extrapolation : graphe en  $1/H$  ou  $1/H^2$  afin d'obtenir une droite dont l'ordonnée en 0 donne  $M_S^\perp$ .

### Gradient de champ électrique

A la température ambiante, à partir des spectres Mössbauer sous champ, nous avons observé que le tenseur-gce aux noyaux des  $\text{Fe}^{2+}$  occupant les sites octaédriques M1 et M2 sont à peu près semblables. L'axe principal (-) fait avec l'axe  $c'$  du cristal un angle  $\theta'_0$  compris entre  $0$  et  $25^\circ$ .  $V_{ZZ}$  est positif mais  $\eta$  est proche de 1 et  $V_{ZZ}$  est peu supérieur à  $-V_{YY}$ . Il semble que l'axe X soit plutôt dans le plan ab du cristal ( $\phi'_0$  plutôt égal à  $90^\circ$ ).



Dans la Vermiculite 2, le gce aux noyaux des  $\text{Fe}^{3+}$  en M1 ou en M2 semble avoir son axe principal ( $-$ ) à  $55^\circ$  de  $c'$ .  $V_{ZZ}$  est négatif mais  $\eta$  est proche de 1. L'axe X est dans le plan ab.

A basse température,  $V_{ZZ}$  est négatif,  $\eta$  est compris entre 0 et 0.4 et Z est dans un cône de  $25^\circ$  autour de l'axe  $c'$ .

Nous rappelons que l'axe  $-/+$  désigne entre l'axe Z ou l'axe Y celui pour lequel la composante du tenseur est négative/positive.

Valeur des champs magnétiques au noyau

Sous un champ appliqué le long de l'axe  $c'$ , à la température ambiante, le champ au noyau,  $H_n$ , est égal à 72 kG pour  $Fe^{3+}$  et 69 kG pour  $Fe^{2+}$ . Cela correspond, selon le chapitre I.3 (page 32) à  $H_n^0 = - 537$  kG en  $Fe^{3+}$  et  $- 693$  kG en  $Fe^{2+}$ . En effet  $H_n = H_{\text{appliqué}} + H_n^0 \frac{\langle S \rangle}{S}$ , or :

$$H_{\text{appliqué}} = 100 \text{ kG et } \langle S \rangle = S \cdot B_S \left( \frac{g S \mu_B H_{\text{appliqué}}}{k_B T} \right)$$

où  $B_S$  est la fonction de Brillouin pour le spin  $S$ .

A basse température,  $H_n \approx 540$  kG en  $Fe^{3+}$  et 170 kG en  $Fe^{2+}$ .

On sait que sur les trois contributions à  $H_n^0$  seule la première existe pour  $Fe^{3+}$ , elle est isotrope et identique en  $Fe^{2+}$  puisqu'elle est créée par les électrons  $s$ . Ce sont les 540 kG que l'on obtient aussi bien à 300 K qu'à 1.5 K. Nous avons donc le moyen d'apprécier l'anisotropie des deux autres contributions agissant en  $Fe^{2+}$  :

selon  $c'$   $H_n^0 = - 693 = - 540 + H_L^{\parallel} + H_d^{\parallel}$

dans le plan  $H_n^0 = - 170 = - 540 + H_L^{\perp} + H_d^{\perp}$

Puisque  $H_L^{\alpha}$  est proportionnel à  $(g_{\alpha} - 2)$ , si  $g_{\parallel} = 2$ ,  $H_L^{\parallel} = 0$  et  $H_d^{\parallel} = - 155$  kG. Or on sait que dans les axes principaux du gce  $V_{\alpha\alpha}$ ,  $H_d^{\alpha}$  est proportionnel à  $V_{\alpha\alpha}$  (22). Donc  $H_d^{\parallel} + 2 H_d^{\perp} = 0$ . Alors  $H_d^{\perp} = + 78$  kG et  $H_L^{\perp}$  est égal à 290 kG.

Toutes ces valeurs sont plus fortes que ce que l'on attend.  $H_C$  est égal à la valeur pour l'ion libre ( $- 550$  kG) multiplié par le facteur de covalence puisqu'il est proportionnel à  $\langle r^{-3} \rangle$ . On attendait donc  $\sim 400$  kG. D'autre part dans notre cas  $H_d^{\parallel} = - \frac{4}{7} \mu_B (1-R) \langle r^{-3} \rangle$ . Avec  $(1-R) \langle r^{-3} \rangle = 3.3$  ua, cela fait  $H_d^{\parallel} = - 120$  kG seulement. Quant à  $H_L^{\perp}$ , c'est  $4(g_{\perp} - 2) \mu_B (1-R) \langle r^{-3} \rangle$ . La valeur de 290 kG correspondrait à  $g_{\perp} = 2.35$ .

$S = O_h$		
$E_g$ $\begin{matrix} c_0 a + s_0 b \\ f \end{matrix}$ $T_{2g}$ $\begin{matrix} s_0 a - c_0 b \\ c \\ d \end{matrix}$ $c_0 = \frac{\sqrt{3}}{2}$ selon axe 2	$\begin{matrix} c_0 2 + s_0 \bar{1} \\ c_0 2 - s_0 1 \end{matrix}$ $\begin{matrix} c_0 \bar{1} - s_0 2 = C \\ c_0 1 + s_0 \bar{2} = D \\ o = O \end{matrix}$ $c_0 = \frac{1}{\sqrt{3}}$ selon axe 3	$\begin{matrix} \frac{2+\bar{2}}{\sqrt{2}} = a \\ o = b \end{matrix}$ $\begin{matrix} \frac{2-\bar{2}}{\sqrt{2}} = c \\ \frac{1+\bar{1}}{\sqrt{2}} = d \\ \frac{1-\bar{1}}{\sqrt{2}} = f \end{matrix}$ selon axe 4
$S = C_{2v}$	$S = C_3$	$S = D_{4h}$
$\begin{matrix} ca + sb \\ f \end{matrix}$ $c$ $d$ $sa - cb$ selon axe 2	$\begin{matrix} c 2 + s \bar{1} \\ c \bar{2} - s 1 \end{matrix}$ $\begin{matrix} c \bar{1} - s 2 \\ c 1 + s \bar{2} \\ o \end{matrix}$ selon axe 3	$\begin{matrix} a \\ b \\ c \\ d, f \end{matrix}$ selon axe 4

Fig. 44 : Dégénérescence du quintuplet  $L = 2$  dans un potentiel de symétrie  $S$ , selon la théorie des groupes. La position des niveaux est arbitraire. En exemple,  $\bar{2} = |m = -2\rangle$  quand l'axe de quantification est l'axe de symétrie indiqué.

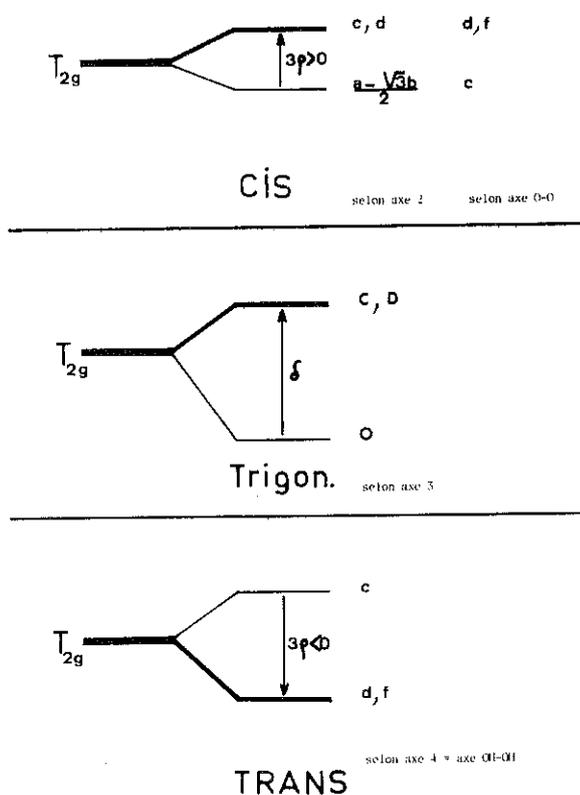


Fig. 45 : Levée de la dégénérescence du triplet  $T_{2g}$  (symétrie cubique) par un potentiel trigonal ( $\delta$ ) ou CIS/TRANS( $\rho$ ), obtenue par les calculs en modèle de charges ponctuelles.

Modèle CIS/TRANS

Jusqu'ici, nous avons considéré comme champ cristallin dans les sites octaédriques un champ dont la symétrie diffère de celle d'un octaèdre par une déformation trigonale. Pour les sites M 1 et M 2, pour les raisons énoncées page 95, nous voulons tenir compte aussi de la distorsion introduite par l'existence des deux ligands de nature différente des quatre autres. Ces radicaux hydroxyl étant selon la nature du site en position TRANS ou en position CIS, il faut considérer deux types de potentiel. Le potentiel cubique est créé par six charges égales disposées selon un octaèdre parfait. Supposons que ces six charges soient égales à -2 et que nous ajoutions à deux d'entre elles une charge unité, schématisant ainsi la différence entre oxygène (-2) et hydroxyl (-1). Le potentiel ainsi créé a une symétrie qui est un sous-groupe du précédent :  $D_{4h}$  pour une disposition TRANS de ces charges et  $C_{2v}$  pour CIS. Il perturbe le quintuplet de la façon schématisée figure 44. Le calcul exact de l'action de ces charges ponctuelles sur la couche 3d de  $Fe^{2+}$  a été fait selon la méthode classique que nous rappelons brièvement. Le potentiel coulombien créé en  $(r, \theta, \phi)$  par des charges  $q_i$  placées en  $(R_i, \theta_i, \phi_i)$  peut s'écrire :

$$V(\vec{r}) = \sum_{1,m} \left[ \frac{4\pi}{2l+1} \sum_i \frac{q_i}{R_i^{l+1}} Y_l^m *(\theta_i, \phi_i) \right] r^l Y_l^m(\theta, \phi)$$

Le terme entre crochets regroupe toute l'information sur les charges responsables du potentiel, tandis que  $r^l Y_l^m(\theta, \phi)$  concerne la position de l'électron. L'hamiltonien agissant sur les fonctions  $|L = 2, m\rangle$  est :

$$- eV(\vec{r}) = \sum_{1,m} A_1^m r^l Y_l^m(\theta, \phi)$$

et sa représentation matricielle est :

$$\sum_{1,m} A_1^m \langle r^1 \rangle_{3d} \langle 2, m_1 | Y_1^m(\theta, \phi) | 2, m_2 \rangle$$

Afin que l'intégrale ne soit pas nulle, l doit être au plus égal à 4 et l'existence de cette limite permet de réaliser des calculs exacts. Le théorème de Wigner-Eckart permet de remplacer les opérateurs  $Y_1^m(\theta, \phi)$  par le produit d'un scalaire  $\alpha(l)$  par les opérateurs de moment cinétique  $O_1^m$  se transformant de la même façon. <sup>(16)</sup> Finalement, l'hamiltonien s'écrit :

$$\sum_{1,m} B_1^m O_1^m \text{ où } B_1^m = A_1^m \alpha(l) \langle r^1 \rangle_{3d}.$$

On trouve la levée de dégénérescence du triplet  $T_{2g}$  qui est indiquée figure 45. Pour CIS, il reste encore un doublet comme pour TRANS, bien que ce ne soit pas une nécessité de la symétrie. En prenant  $\langle r^2 \rangle_{3d} = 1.5 \text{ u.a.}$ ,  $\langle r^4 \rangle_{3d} = 5.4 \text{ u.a.}$  (22) et  $4.3 \text{ \AA}$  pour la distance qui sépare deux charges opposées, on constate que le niveau fondamental est le doublet pour TRANS et le singulet pour CIS. Les fonctions d'onde deviennent identiques dans les deux cas si pour le potentiel CIS, on les écrit selon l'axe ne portant pas d'hydroxyl, c'est à dire l'axe qui est dirigé de la même façon par rapport à abc' que l'axe TRANS. Seul le signe de  $3\rho$ , la différence d'énergie existant entre le doublet et le singulet, change lorsqu'on passe d'un potentiel à l'autre. La distorsion introduite par l'existence de deux hydroxyl parmi quatre oxygène provient peut-être autant ou plus d'une distorsion géométrique que d'une différence de charges (l'approximation des charges ponctuelles est une assez mauvaise approximation, et il est probable que les charges effectives de O et OH ne soient pas très différentes). Nous ne pouvons donc pas faire très confiance au signe de  $\rho$  obtenu par ces calculs. De toute façon quel que soit son signe pour chacun des sites, le potentiel s'écrit dans la base C D O (adaptée au potentiel trigonal) :

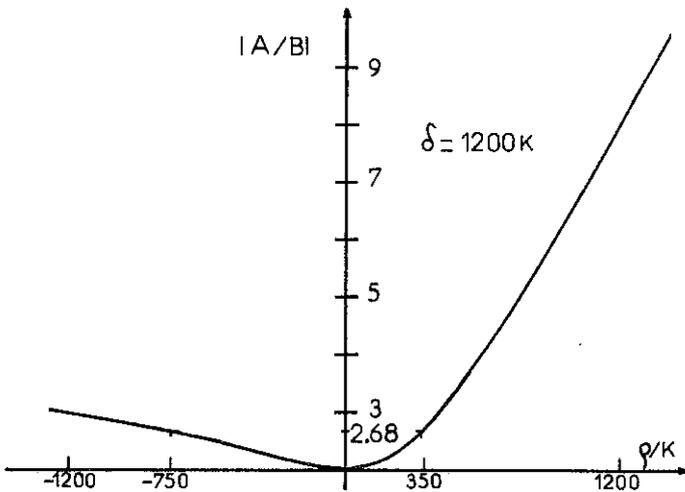


Fig. 46

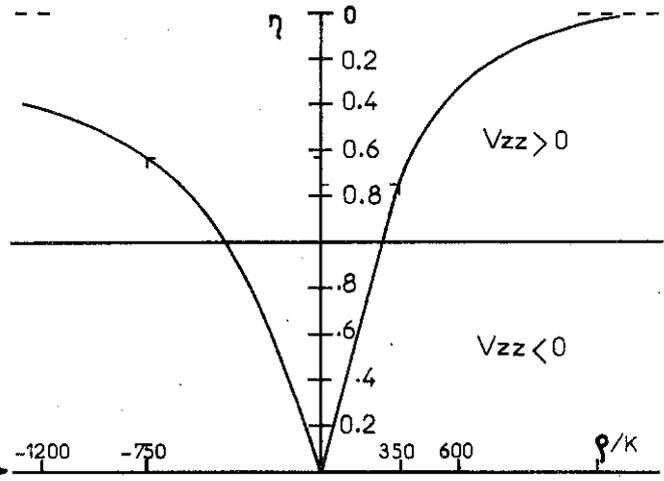


Fig. 47

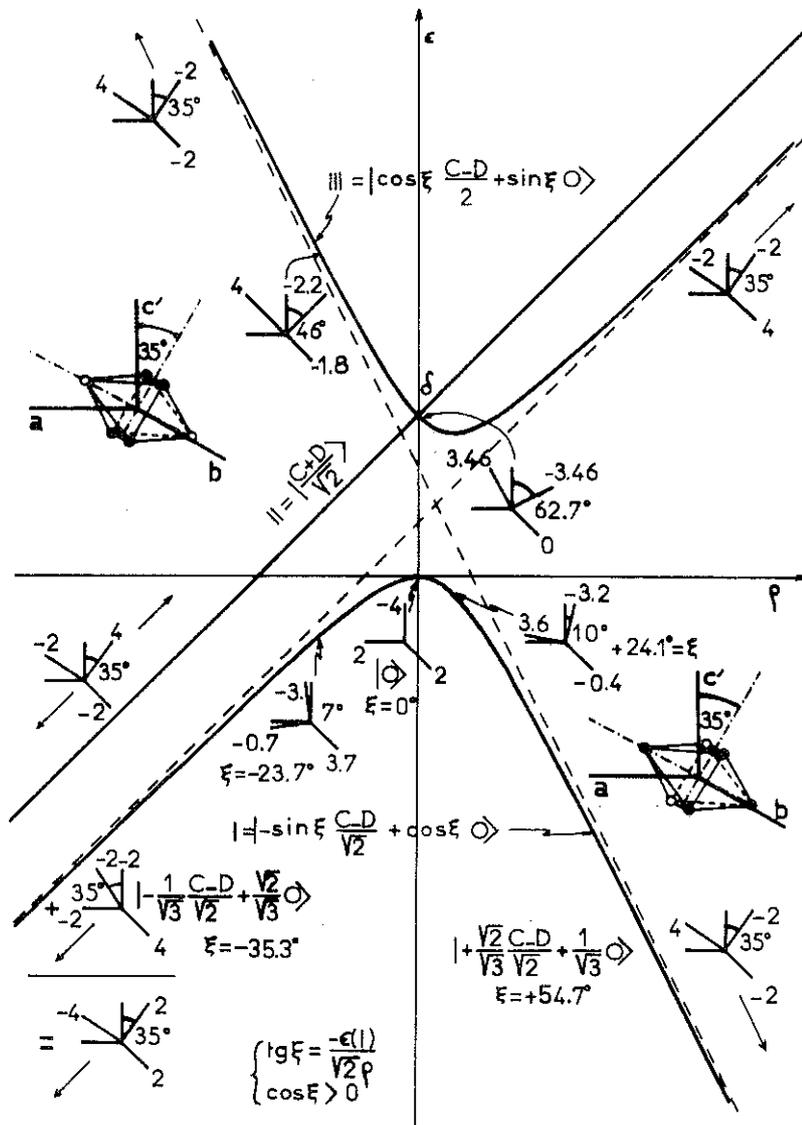


Fig. 48 : Energies et gce des niveaux orbitaux I, II et III issus de  $T_{2g}$ , en fonction de  $\rho$ . Les directions principales du gce sont dessinées dans le trièdre abc'.

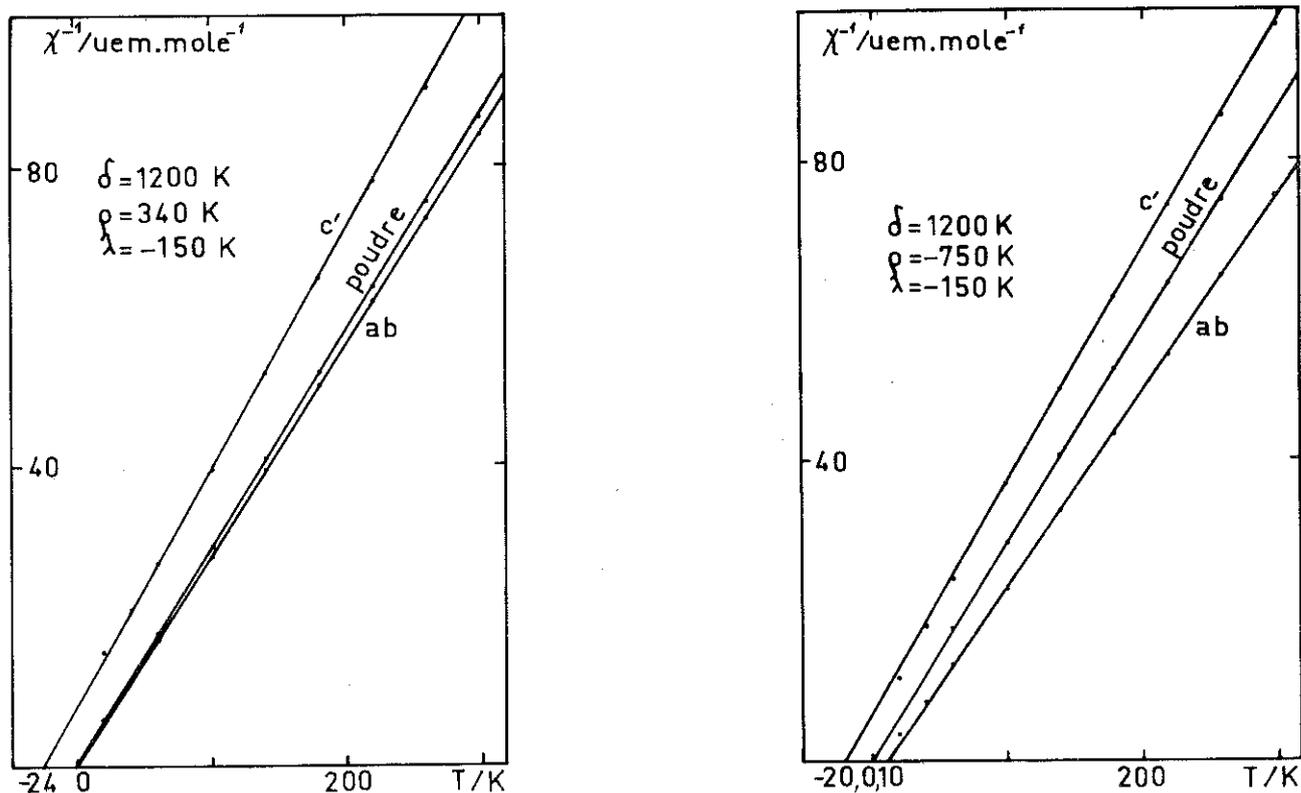


Fig. 49 : Résultats du modèle CIS/TRANS pour les paramètres indiqués.

$\rho = \delta \frac{340}{1200}$	$\delta$	$\Delta\theta$	$\theta_p$	$\theta_{//}$	$\theta_{\perp}$	$g_p$	$g_{//}$	$g_{\perp}/g_{//}$
	2100	17	0	- 10	7	2.093	2.034	1.066
	1800	20	- 2	- 12	8	2.117	2.046	1.074
	1500	22	0	- 14	8	2.127	2.053	1.089
	1200	30	0	- 20	10	2.147	2.081	1.088
	900	43	- 1	- 28	17	2.191	2.115	1.086
$\rho = - \delta \frac{750}{1200}$	$\delta$	$\Delta\theta$	$\theta_p$	$\theta_{//}$	$\theta$	$g_p$	$g_{//}$	$g_{\perp}/g_{//}$
	2100	12	0	- 12	0	2.081	2.002	1.027
	1800	16	- 1	- 16	0	2.101	2.018	1.054
	1500	18	- 2	- 18	0	2.125	2.025	1.062
	1200	24	- 1	- 24	0	2.146	2.043	1.065
	900	37	- 2	- 37	0	2.195	2.103	1.057

Tableau 26 : Paramètres des droites s'ajustant aux courbes  $\chi_{\alpha}^{-1}(T)$  théoriques calculées.  
 $\lambda = - 150 \text{ K}$ .

	C	D	O
C	$\delta$	$\rho$	$\rho$
D	$\rho$	$\delta$	$-\rho$
O	$\rho$	$-\rho$	.

L'hamiltonien agissant sur la couche 3d de  $Fe^{2+}$  dépend donc de trois paramètres :  $\delta$ ,  $\rho$  et  $\lambda$ . Nous avons réalisé des programmes d'ordinateur nous permettant d'obtenir en fonction de ces paramètres : le schéma de niveaux, le tenseur-gce (et sa diagonalisation) pour chaque niveau et sa moyenne thermique en fonction de T, le tenseur-susceptibilité initiale (et sa diagonalisation) en fonction de T. Dans le gce, la valeur de A/B varie très peu avec T et faiblement avec  $\lambda$ , elle dépend donc essentiellement de  $\rho/\delta$ . La variation de  $|\frac{A}{B}|$  en fonction de  $\rho$  lorsque  $\delta = 1200$  K est indiquée figure 46. La valeur  $\frac{A}{B} = -2.68$ , qui correspond à une valeur expérimentale moyenne est obtenue pour  $\rho = 350$  K et  $\rho = -750$  K. Comme l'on voit sur la figure 47, la valeur de  $\eta$  est alors 0.78 et 0.65 respectivement, pour une valeur de  $V_{ZZ}$  positive dans les deux cas. L'évolution de l'énergie des états propres en fonction de  $\rho$  pour  $\delta = 1200$  K et le gce qui leur est associé sont schématisés figure 48. On trouve que les axes principaux de la susceptibilité paramagnétique sont x, y et z, x et z se déduisant des axes a et c' par une rotation d'angle  $\xi$  autour de b ( $\xi$  est défini figure 48 ) et l'axe y étant confondu avec l'axe b. Nous avons présenté figure 49 et tableau 26 pour certaines valeurs de  $\delta$  et pour  $\rho = 350 \frac{\delta}{1200}$  et  $\rho = -750 \frac{\delta}{1200}$ , les prédictions pour  $\chi_{//}^{-1}(T)$ ,  $\chi_{\perp}^{-1}(T)$  et  $\chi_{poudre}^{-1}(T)$ . Nous constatons que la valeur de  $\eta$  obtenue, pour la valeur de A/B observée expérimentalement à la température ambiante, est en accord avec l'expérience à température ambiante mais est inconciliable avec les résultats à basse température.  $\eta$  ne varie que de quelques % lorsque T passe de 0 à 300 K ou qu'on applique un champ de 150 kG

selon c' à la température ambiante. L'origine de la grande différence entre les valeurs de  $\eta$  obtenues à  $T = 4$  K et  $T = 300$  K doit être recherchée ailleurs. Peut-être existe-t-il une transition structurale entre ces deux températures. Il serait cependant curieux qu'elle ne perturbe pas la linéarité de  $\chi^{-1}(T)$ . Ce modèle donne cependant des résultats aussi acceptables que le précédent en ce qui concerne  $\chi^{-1}(T)$ . L'anisotropie en phase ordonnée défavorise toujours l'axe c' bien que pour  $\rho > 0$  les moments ne soient plus vraiment dans le plan, ce qui pourrait expliquer la non linéarité de la courbe  $M_{//}(H)$  à 4.2 K de la Biotite. De plus, il a l'avantage de produire une anisotropie dans le plan et un décalage angulaire entre l'axe (-) du gce et l'axe c', conformément à l'expérience.

#### Variation de $\Delta$ avec T

La figure 50 montre la variation du dédoublement quadrupolaire  $\Delta$  en fonction de la température, tel qu'il a été calculé pour quelques valeurs de  $\delta$  et de  $\rho$ .  $\lambda$  est égal à - 110 K. Il ne s'agit que du gce dû aux électrons 3d,  $\Delta_{3d} = V_{ZZ} (1+1/3 \eta^2)^{1/2}$  où  $V_{ZZ}$  est exprimé selon la convention donnée au bas de la page 35. Afin de comparer ces valeurs à l'expérience, il faut les multiplier par 1.385 mm/sec puis par le facteur de covalence et soustraire la valeur de  $\Delta$  due aux ligands qui est donnée par  $\Delta(\text{Fe}^{3+})$  et qui dépend très peu de T. Soit :

$$\Delta \approx 1.385 \times 0.73 \times \Delta_{3d} - 1. \approx 1.01 \Delta_{3d} - 1.$$

Ainsi pour  $\Delta_{3d} = 3.75$ ,  $\Delta \approx 2.79$  mm/sec.

Les courbes expérimentales restent à construire. Nous avons cependant quelques valeurs de  $\Delta$  à certaines températures, mais elles demandent à être recoupées et complétées. On peut les voir en figure 51. Sur cette figure, nous avons porté en ordonnée  $(\Delta + 1)$  en mm/sec puisque c'est ce qui devra être comparable aux valeurs de la figure 50.

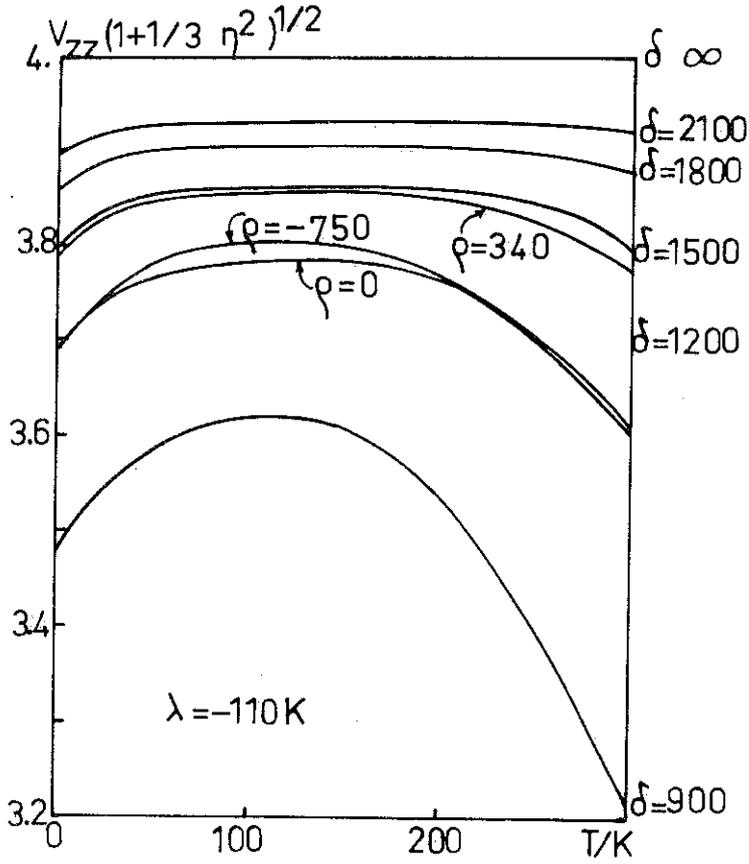


Fig. 50 : Résultats du modèle pour les paramètres indiqués.

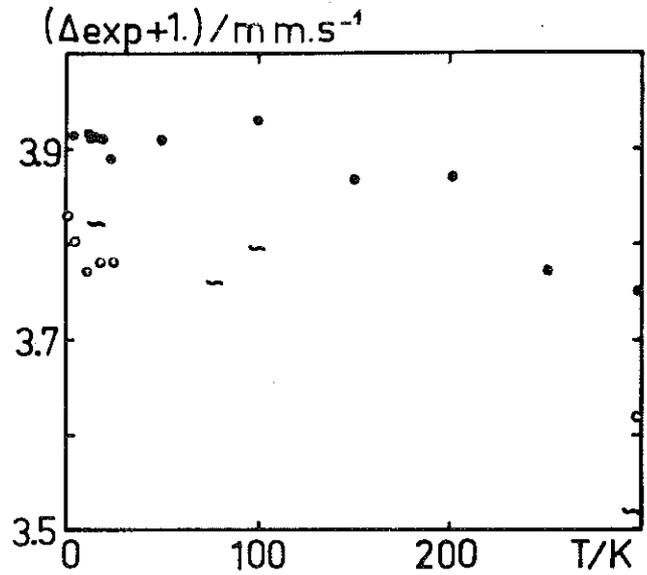


Fig. 51 : Résultats expérimentaux.

$\Delta_{\text{exp}}$  est le dédoublement quadrupolaire sur les noyaux de  $\text{Fe}^{2+}$ . ● Greenalite, ○ Chlorite 1, ~ Biotite.

Nom	autre numérotation	provenance								fournisseur		Laboratoire ayant effectué l'analyse	somme
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	pertes à 100°C		
Greenalite	S	sidérite (FeCO <sub>3</sub> ) + quartz + greenalite. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.								Strasbourg			
Berthiérine	S	31.2	15.5	34.7	5.9	0.	2.1	0.1	0.	0.7	9.1	98.8	
Muscovite	P	formule donnée en chapitre II								Ward's			
Biotite	M	18.9	39.4							0.6			
Biotite 2	M	14.8	25.8							2.3			
Vermicul. 1	N	35.5	17.8	4.9	23.8	6.4	0.9	0.1	0.4	0.1	9.5	99.6	
	M			4.5									
Vermicul. 2	B	37.1	9.7	10.4	19.0	4.5	3.7	0.	0.1	1.2	13.3	99.1	
	M			11.2									
Chlorite 1	S	Chlorite + Analcime (Na(AlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )H <sub>2</sub> O)								Strasbourg			
		40.6	21.1	17.9	2.7	0.2	<0.2	6.7	0.1	2.3	7.9	99.6	
Chlorite 2	N	24.2	18.1	43.6	5.7	0.1	0.	0.	0.1	2.2	5.9	100.1	
	G	21.7	18.7	42.2	5.2	0.8	0.			2.0			
Chlorite 3	N	31.0	16.8	8.4	30.6	0.	0.	0.	0.1	0.1	12.2	99.3	
	B	28.1	21.8	9.2	27.8	0.4	0.1		0.1	0.1	12.3	100.	
	G	31.2	17.6	9.2	29.1	0.2	0.			0.1			

Tableau 27 .

- B = Bordeaux      Laboratoire de Chimie du Solide - *Fluorescence X.*  
G = Grenoble      Centre d'Etudes Nucléaires - *Fluorescence X.*  
M = Montréal      Ecole Polytechnique - *Fluorescence X.*  
N = Nancy          Centre de Recherches Pétrographiques & Géochimiques - *Spectrométrie d'émission.*  
O = Orléans        Centre de Recherches sur la Synthèse & la Chimie des Minéraux - *Microsonde.*  
S = Strasbourg    Centre de Sédimentologie & Géochimie de la Surface - *Analyse Chimique.*

## CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons mis en évidence l'existence d'un ordre magnétique dans les phyllosilicates. Cet ordre est ferromagnétique à l'intérieur des feuillets, mais le couplage de feuillet à feuillet est antiferromagnétique, ce qui donne aux phyllosilicates un comportement métamagnétique. Le rapport entre les constantes de couplage d'échange est d'au-moins 10 et la transition a donc un caractère bidimensionnel, marqué en particulier par l'inégalité  $T_c < \theta$ .

Les moments sont dans le plan des feuillets, en accord avec une symétrie locale effective trigonale. Cette symétrie explique aussi la valeur de l'interaction quadrupolaire électrique, le gce à basse température et la susceptibilité paramagnétique. Nous avons dû introduire cependant un autre paramètre dans le champ cristallin afin d'expliquer la valeur non nulle du facteur d'assymétrie  $\eta$ . Ce paramètre produit un léger basculement du plan de facile aimantation par rapport au plan des feuillets et lui donne une certaine anisotropie.

Le champ d'échange est d'autant plus inhomogène qu'il y a moins de fer, car alors l'environnement de chaque atome devient très aléatoire. Pour la Greenalite où sur six sites, 5.7 sont occupés par du fer, le champ est le plus homogène. La Cronstedtite est seul de nos échantillons de Silicates lamellaires ferriques s'ordonnant à basse température. Elle est saturée en fer aussi bien dans les sites tétraédriques que les sites octaédriques. Deux raisons expliquent cette différence de comportement entre fer ferreux et fer ferrique : porteur de trois charges au lieu de deux,  $Fe^{3+}$  ne peut occuper au maximum que les 2/3 des sites octaédriques, et surtout, l'ion  $Fe^{3+}$  n'a aucune anisotropie au contraire de l'ion  $Fe^{2+}$  qui en a beaucoup, ce qui le défavorise vis à vis de l'ordre magnétique bidimensionnel.

Les différentes familles de silicates lamellaires n'ont pas un gce très différent au niveau des sites octaédriques. Qui plus est, dans un échantillon donné, le gce est identique dans tous les sites à des fluctuations près dues à la qualité aléatoire des proches voisins.

### Prospective

Le problème essentiel qui nous semble se poser après ce travail est la différence existant entre les mesures du gce à température ambiante et à basse température. A basse température  $\eta \sim 0$  et  $V_{ZZ} < 0$  tandis qu'à haute température  $\eta$  est monté jusqu'à 1, et même plus si l'on peut dire, puisque les axes Z et Y se sont manifestement échangés de façon que  $V_{ZZ} > 0$ . L'explication la plus raisonnable nous paraît être l'existence d'une transition de phase structurale qui devra être recherchée en obtenant des spectres sous champ à des températures juste supérieures à la température d'ordre magnétique.

Afin de se rendre compte jusqu'à quel point les modèles présentés sont adéquats et quels paramètres prendre pour chaque échantillon, il serait très utile d'avoir des courbes expérimentales précises de  $\Delta(T)$ . Il serait intéressant de constater si les  $\Delta$  des composantes en lesquelles on sépare les doublets quadrupolaires ont chacune une variation plausible ou si la variation du  $\Delta$  moyen (résultat de l'ajustement avec une seule composante, par exemple) est plus acceptable.

Enfin, l'étude du fer sous sa forme ferrique qui n'a été qu'abordée ici pourrait être entreprise sous la même forme que l'a été ici l'étude du fer ferreux. La corrélation des deux devrait être très intéressante, surtout en ce qui concerne le lien qui existe entre le gce dû aux ligands seuls et le gce dû à l'électron  $3d^6$  dont l'état est déterminé par ces mêmes ligands. En ce

qui concerne le magnétisme, il sera très instructif d'étudier un minéral dont on ferait varier la distance  $h$  entre plans par l'introduction de molécules intercalaires. La variation de  $T_C$  avec  $h$  devrait permettre de mieux comprendre le lien unissant  $T_C$  à  $J''$ . De même une étude systématique d'une classe de minéraux, par exemple des Biotites, devrait être menée pour éclaircir le lien qui, à structure donnée, unit  $T_C$ ,  $\theta$  et le nombre de fer présents.

Bibliographie

22. F. Varret, J. de Physique 37 (1976) C6-437-56.
23. M.T. Hutchings, Rado et Suhl (Ed.), 8 (1964) 227-72.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
ET MEDICALE DE GRENOBLE

---

Monsieur Gabriel CAU : Président  
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

---

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BELORIZZY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZEZ Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
	CHIBON Rierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMTIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

MM.	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT I)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Pierre	Sciences Nucléaires
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALINAS Yves	Clinique Obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Clinique Cardiologique
	MAZARE Yves	Clinique Médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique Maladies infectieuses
	MOURQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	NOZIERES Philippe	Spectrométrie Physique
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET Jean	Sémiologie Médicale (Neurologie)
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REVOL Michel	Urologie
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT I)
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale

MM.	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM.	VERAIN André	Physique
	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CRABBE Pierre	CERMO
	DEMBICKI Eugéniuz	Mécanique
	JOHNSON Thomas	Mathématiques appliquées
	PENNEY Thomas	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BJAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique (IUT I)
	BUISSON René	Physique (IUT I)
	BUTEL Jean	Orthopédie
	COHEN ADDAD Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie
	CONTE René	Physique (IUT I)
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KRARCWIAC Sacha	Mathématiques Appliquées
	KUHN Gérard	Physique (IUT I)
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
Mme	MINIER Colette	Physique (IUT I)
MM.	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle	PIERY Yvette	Physiologie animale

MM.	RAYNAUD Hervé	M. I. A. G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	ARMAND Yves	Chimie (IUT I)
	BACHELCT Yvan	Endocrinologie
	BARGE Michel	Neuro chirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B) (Personne étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHFAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADCSSE Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GIDON Maurice	Géologie
	GROS Yves	Physique (IUT I)
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JALBERT Pierre	Histologie
	JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O. R. L.
	KOLGDIE Lucien	Hématologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MALLIGN Jean-Michel	Médecine du travail

MM.	MARECHAL Jean	Mécanique (IUT I)
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MASSOT Christian	Médecine interne
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	NOUGARET Marcel	Automatique (IUT I)
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère habilitée à être directeur de thèse).
	PEFFEN René	Métallurgie (IUT I)
	PERRIER Guy	Géophysique-Glaciologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et Obstétrique
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
	RAPHAEL Bernard	Stomatologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie (Pharmacie)
	ROBERT Jean-Bernard	Chimie-Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B) (Personnalité étran- gère habilitée à être directeur de thèse.)
	SAKAROVITCH Michel	Maths appliquées
	SCHAEFERER René	Cancérologie
Mme	SEIGLE-MURANDI Françoise	Cryptogamie
	STOEBNER Pierre	Anatomie Pathologie
	STUTZ Pierre	Mécanique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

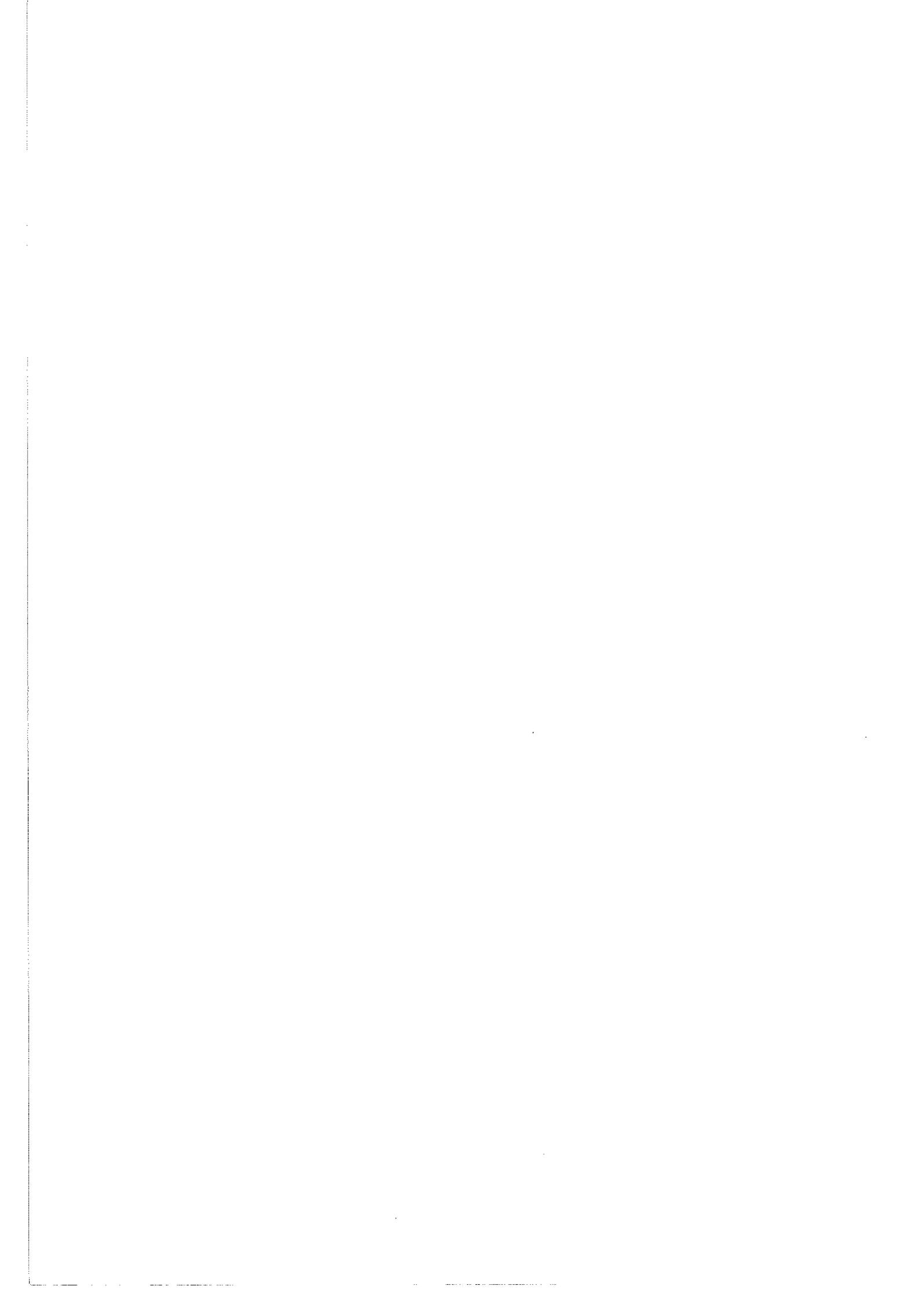
MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES.

MM.	DEVINE Roderick	Spectro Physique
	KANEKO AKIRA	Maths pures
	JOHNSON Thomas	Maths appliquées
	RAY Tuhina	Physique

MAITRE DE CONFERENCES DELEGUE

M.	ROCHAT Jacques	Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)
----	----------------	-----------------------------------

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1977



Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. René PAUTHENET  
M. Georges LESPINARD

PROFESSEURS TITULAIRES

MM BENOIT Jean	Electronique - Automatique
BESSION Jean	Chimie Minérale
BLOCH Daniel	Physique du solide - cristallographie
BONNETAIN Lucien	Génie Chimique
BONNIER Etienne	Métallurgie
*BOUDOURIS Georges	Electronique - Automatique
BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide - cristallographie
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique - Automatique
COUMES André	Electronique - Automatique
DURAND Francis	Métallurgie
FELICI Noël	Electronique - Automatique
FOULARD Claude	Electronique - Automatique
LANCIA Roland	Electronique - Automatique
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire Corpusculaire
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Electronique - Automatique
PERRET René	Electronique - Automatique
POLOUJADOFF Michel	Electronique - Automatique
TRAYNARD Philippe	Chimie - Physique
VEILLON Gérard	Informatique Fondamentale et appliquée
*en congé pour études.	

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM BLIMAN Samuël	Electronique - Automatique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electronique - Automatique
GUYOT Pierre	Métallurgie Physique
LACOUPE Jean-Louis	Electronique - Automatique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide - Cristallographie
ROBERT André	Chimie Appliquée et des Matériaux
ROBERT François	Analyse numérique
ZADWORNÝ François	Electronique - Automatique

MAITRES DE CONFERENCES

MM ANCEAU François	Informatique Fondamentale et appliquée
CHARTIER Germain	Electronique - Automatique
CHIAVERINA Jean	Biologie, biochimie, agronomie
IVANES Marcel	Electronique - Automatique
LESIEUR Marcel	Mécanique
MORET Roger	Physique Nucléaire - Corpusculaire
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrielle	Informatique Fondamentale et appliquée
SOHM Jean-Claude	Chimie Physique

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

M	FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM	ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
	BRONOEL Guy	Maître de Recherche
	CARRE René	Maître de Recherche
	DAVID René	Maître de Recherche
	DRIOLE Jean	Maître de Recherche
	KLEITZ Michel	Maître de Recherche
	LANDAU Ioan-Doré	Maître de Recherche
	MATHIEU Jean-Claude	Maître de Recherche
	MERMET Jean	Maître de Recherche
	MUNIER Jacques	Maître de Recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

MM	BISCONDI Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (dépt. Métallurgie)
	BOOS Jean-Yves	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
	DRIVER Julian	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
	KOBYLANSKI André	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
	LE COZE Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
	LESBATS Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
	LEVY Jacques	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
	RIEU Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
	SAINFORT	C.E.N. Grenoble (Métallurgie)
	SOUQUET	U.S.M.G.
	CAILLET Marcel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
	COULON Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
	GUILHOT Bernard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
	LALAUZE René	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
	LANCELOT Francis	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
	SARRAZIN Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
	SOUSTELLE Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
	THEVENOT François	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
	THOMAS Gérard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
	TOUZAIN Philippe	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
	TRAN MINH Canh	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)

E.N.S.E.R.G.

MM	BOREL	Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE
	KAMARINOS	Centre National Recherche Scientifique

E.N.S.E.G.P.

MM	BORNARD	Centre National Recherche Scientifique
Mme	CHERUY	Centre National Recherche Scientifique
MM	DAVID	Centre National Recherche Scientifique
	DESCHIZEAUX	Centre National Recherche Scientifique

\*  
\* \*  
\*