

REEVALUATION DE LA CALIBRATION DU DEPLACEMENT ISOMERIQUE DE ^{57}Fe

J. Chappert, J. R. Regnard
Centre d'Etudes Nucléaires, Cédex 85
Grenoble, France

J. Danon
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Rio de Janeiro, Brésil

(Reçu le 15 Juin, 1971)

L'étude par effet Mössbauer du système $\text{KMgF}_3: \text{Fe}_3$ permet de déduire une valeur expérimentale, $\alpha \sim 0,28 \text{ a}_0^3 \text{ mm. sec}^{-1}$ de la constante de proportionnalité entre le déplacement isomérique et la densité d'électrons s au noyau de fer. Cette valeur est bien inférieure à la valeur $-0,5 \text{ a}_0^3 \text{ mm. sec}^{-1}$ proposés par Walker, Wertheim et Jaccarino et utilisés habituellement pour la calibration du déplacement isomérique des composés de fer.

* * *

Le déplacement isomérique δ mesure par effet Mossbauer est relié à la densité d'électrons s au noyau de la source et de l'absorbant par l'expression:

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 S'(Z) \frac{\Delta R}{R} \{\psi_A^2(0) - \psi_S^2(0)\} \quad (1)$$

où $\Delta R/R = (R_{\text{exc}} - R_{\text{fond}})/R_{\text{fond}}$ représente la variation relative du rayon R du noyau entre les états excité et fondamental et $S'(Z)$ est un facteur de correction relativiste dépendant du nombre d'électrons $Z(1)$. L'expression (1) peut s'écrire simplement:

$$\delta = \alpha \Delta \psi^2(0) \quad (2)$$

où $\Delta \psi^2(0)$ représente la différence de densité électronique aux noyaux de deux composés différents pour lesquels on mesure le déplacement isomérique δ et α est une constante de proportionnalité. Une calibration de δ , c'est-à-dire la connaissance de α , a été proposée par Walker, Wertheim et Jaccarino (2). Ces auteurs utilisent les valeurs de δ mesurées pour des composés ioniques de fer bivalent et trivalent et les fonctions d'onde de l'ion libre calculées par Watson (3). Ces données sont rassemblées dans le tableau I. Toutes les valeurs de δ citées ici prennent pour référence la position de la raie du ferrocyanure de sodium. Négligeant le facteur relativiste $S'(Z)$ (égal à 1,3 pour Fe(1)) et admettant l'absence de covalence, c'est-à-dire une configuration électronique $3d^6$ et $3d^5$ respectivement pour les ions bivalent et trivalent, Walker et al (2) déduisent $\Delta R/R = -1,8 \cdot 10^{-3}$ correspondant à $\alpha \sim -0,5 \text{ a}_0^3 \text{ mm. sec}^{-1}$. En introduisant $S'(Z) = 1,3$, la valeur de $\Delta R/R$ se ramène à $-1,4 \cdot 10^{-3}$ pour la même valeur de α . Par la suite Ingalls et al (4) ont expliqué la variation en fonction de la pression de δ dans le fer métallique avec α de l'ordre de $-0,4 \text{ a}_0^3 \text{ mm. sec}^{-1}$ mais leurs mesures ne permettent pas de déterminer α avec précision.

L'hypothèse d'un caractère totalement ionique pour les composés pris comme référence de la calibration (tableau I) a été critiquée (5, 6) car il est bien connu que les ligandes modifient fortement la configuration électronique de l'ion central, particulièrement dans le cas du fer trivalent (7). En introduisant des corrections dues à la covalence (5), un déplacement δ égal à $\sim 0,95 \text{ mm. sec}^{-1}$ a été extrapolé pour la configuration $3d^5$ de l'ion fer. Associé à $\delta = 1,35 \text{ mm. sec}^{-1}$ pour un composé ionique bivalent et aux valeurs de densités électroniques du tableau I, ceci conduit à $\alpha \sim -0,23 a_0^3 \text{ mm. sec}^{-1}$ (5). L'abaissement de α par rapport à la valeur de Walker et al (2) est également suggéré par des calculs de densité d'électrons s au noyau de fer dans KFeF_3 en fonction de la distance fer-fluor et leur comparaison avec des mesures de δ sous pression (8). Récemment des calculs de bande sur le fer métallique ont indiqué $\alpha = -0,19 a_0^3 \text{ mm. sec}^{-1}$ (9).

L'étude par effet Mössbauer du composé KMgF_3 dopé avec ^{57}Fe révèle la présence de deux raies d'absorption ayant des déplacements isomériques de $1,40 \pm 0,02$ et $0,80 \pm 0,03 \text{ mm. sec}^{-1}$ (10) (figure 1). Ces raies sont attribuées aux contributions des ions fer à l'état bivalent et trivalent respectivement. On remarque que la valeur $0,80 \text{ mm. sec}^{-1}$ est très supérieure à la valeur limite $0,50 \text{ mm. sec}^{-1}$ utilisée par Walker et al (2). Ceci indique donc l'existence d'un effet de covalence important dans les composés trivalents du tableau I. Le caractère fortement ionique des liaisons du fer trivalent dans KMgF_3 est ainsi démontré. Utilisant les valeurs de densités électroniques du tableau I et les valeurs de δ mesurées pour le système $\text{KMgF}_3: \text{Fe}$, on déduit une valeur supérieure de $\alpha \leq -0,34 a_0^3 \text{ mm. sec}^{-1}$. Une correction de covalence de l'ordre de 15 à 20%, suggérée par la réduction de la constante d'interaction hyperfine mesurée par R. P. E. (11) ramène cette valeur expérimentale à $\sim -0,28 a_0^3 \text{ mm. sec}^{-1}$, en accord satisfaisant avec celle calculée antérieurement. Ceci

correspond à $\Delta R/R \sim -0,8 \cdot 10^{-3}$. En conclusion il nous semble que l'on peut considérer α voisin de $-0,25 \cdot a_0^3 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ comme étant une valeur raisonnable pour la calibration du déplacement isomérique.

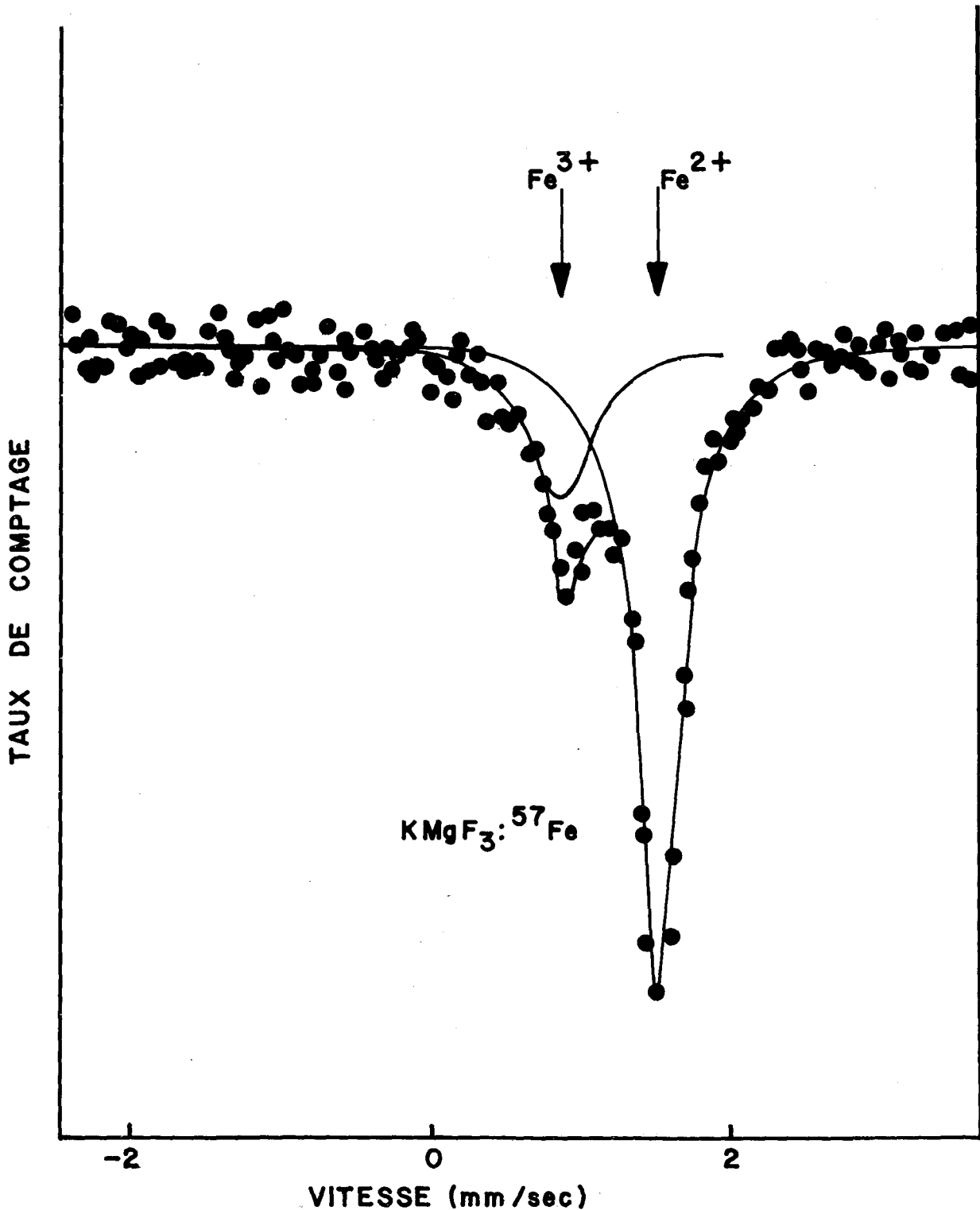
A la rédaction de ce mémoire, nous avons appris que l'étude des spectres d'électrons de conversion dans le fer métallique dopé avec ^{57}Co conduisent à des valeurs proches de $\alpha = -0,2 \cdot a_0^3 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ (12).

* * *

TABLEAU I

Valeurs du déplacement isomérique δ en $\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ (par rapport au ferrocyanure de sodium) (2) et densités électroniques (3) en unités atomiques.

Composés	$\delta (\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1})$	$\psi_S^2(0)$
$\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_2$ $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	1,35	11879,566 ($3d^6$)
γIG $\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3, 6\text{H}_2\text{O}$	0,50	11881,330 ($3d^5$)



Spectre Mössbauer à température ambiante d'un monocristal de KMgF_3 dopé avec $\sim 0,05$ atomes % de ^{57}Fe . La source de rayonnement γ est constituée de ^{57}Co diffusé dans une matrice de chrome.

REFERENCES

1. D. A. Shirley, Rev. Mod. Physics, 36, n° 1, 1964, p. 399.
2. L. R. Walker, G. K. Wertheim et V. Jaccarino, Phys. Rev. Letters, 6, 1961, 98.
3. R. E. Watson, Solid State and Molecular Theory Group, Tech. Rept. n° 12, M. I. T., Cambridge, Massachusetts, 1959.
4. R. Ingalls, H. G. Drickamer et G. de Pasquali, Phys. Rev. 155, 1967, p. 165; R. Ingalls, Phys. Rev., 155, 1967, 157.
5. J. Danon dans "Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics", Tech. Rept. Ser. Intern. At. Energy Agency, 50, Vienne 1966, p. 89.
6. V. I. Goldanskii dans "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", par V. I. Goldanskii et R. H. Herber, Acad. Press, N. Y., 1968.
7. C. K. Jorgensen, The Nephelauxetic Series in Inorganic Chemistry, 4, 1962, p. 73, Interscience Publishers.
8. E. Simanek et A. Y. C. Wong, Phys. Rev., 166, 1968, p. 348.
9. S. Wakoh et Y. Yamashita, J. Phys. Soc. Japan, 25, 1968, p. 1272.
10. J. Chappert, J. R. Regnard, R. B. Frankel, A. Misetich et N. A. Blum, Conf. Intern. de Magnétisme, Grenoble, 1970, J. de Physique, à paraître,
11. E. Simanek et K. A. Müller, J. Phys. Chem. Solids, 31, 1970, p. 1027.
12. F. Pleiter et B. Kolk, Communication privée.