

exemple : 1 à 3 GBq), ce qui implique un certain nombre de contraintes du point de vue de la sécurité (personnel et localisation).

## §2. Principe de la spectrométrie Mössbauer

### 2.1. Phénomène de résonance $\gamma$ nucléaire

Le phénomène de résonance  $\gamma$  nucléaire se produit quand un photon  $\gamma$  émis par un noyau émetteur  $S$  lors de la désexcitation de ce dernier est absorbé par un noyau absorbeur  $A$  identique, qui passe alors dans un état excité. La distribution spectrale des photons émis et absorbés,  $N(E_\gamma)$ , est une *lorentzienne* de largeur énergétique  $\Gamma$  appelée largeur naturelle du niveau nucléaire excité (Voir figure VIII.1).

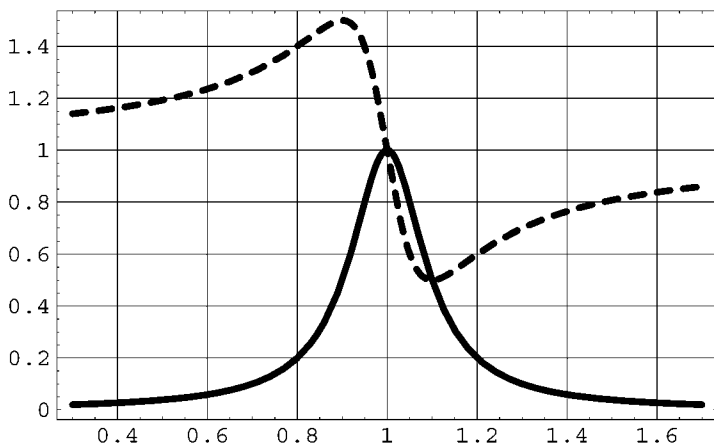


Fig. VIII.1. Partie imaginaire de la lorentzienne, normalisée à l'unité ; l'allure est typique d'une réponse résonante ; en abscisse,  $\frac{\omega}{\omega_0}$ . En pointillés, la partie réelle, qui ne nous préoccupe pas ici.

Pour une valeur typique de  $E_0 \approx 100$  keV (avec  $E_0 = E_e - E_f$ ,  $E_e$  énergie de l'état excité et  $E_f$  énergie de l'état fondamental),  $\Gamma$  est de l'ordre de  $10^{-8}$  eV. La largeur relative  $\Gamma/E_0$  est donc de l'ordre de  $10^{-13}$ , faisant de ce rayonnement un des rayonnements les mieux définis.

Cela conduit à une sélectivité énergétique extrême, qui permet de différencier les très faibles valeurs d'énergie correspondant aux interactions hyperfines (cf. 2.2, pour le sens de cette notion). Pour des atomes libres ou faiblement liés, l'effet de recul du noyau associé à l'émission ou à l'absorption d'un photon  $\gamma$ , ainsi que l'élargissement par effet Doppler associé au mouvement thermique des atomes diminuent très fortement cette résonance. La fraction  $f$  de

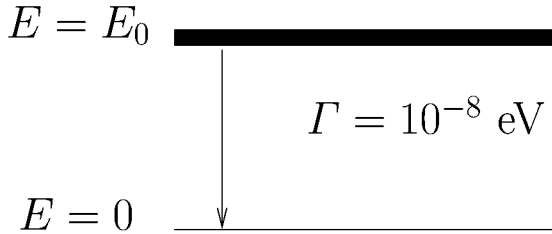


Fig. VIII.2. Transition radiative. La durée de vie du niveau excité est de l'ordre de  $\hbar/\Gamma$ , où  $\hbar \approx 10^{-34}$  J.s est la constante de Planck réduite.

noyaux pour lesquels ces perturbations sont négligeables est appelée le facteur de Lamb-Mössbauer. La transition s'effectue alors sans modification de l'état vibratoire du réseau, c'est le cristal en entier qui effectue le recul.

Dans le cas d'un solide isotrope, la fraction  $f$  de noyaux résonants s'écrit :

$$f = \exp\left[-\frac{E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{(\frac{hc}{2\pi})^2}\right], \quad (\text{VIII.1})$$

avec  $\langle x^2 \rangle$  l'amplitude quadratique moyenne de vibration de l'atome résonnant,  $c$  la vitesse de la lumière et  $h$  la constante de Planck. Cette résonance (facteur  $f$ ) diminue quand  $E_0$  ou  $\langle x^2 \rangle$  augmente. Elle n'est appréciable que pour l'état solide et augmente quand la température diminue<sup>1</sup>. Elle n'est observée que pour des noyaux présentant des transitions de l'état excité vers l'état fondamental d'énergie  $E_0 < 100$  keV. Il existe une cinquantaine d'isotopes utilisables en spectrométrie Mössbauer. Les isotopes usuels sont  $^{57}\text{Fe}$  ( $f = 0,8$  à la température ambiante),  $^{119}\text{Sn}$  et des isotopes d'éléments de terres rares; sont aussi utilisés Sb, I, Au...

Quand l'énergie de la transition excède une trentaine de keV, l'étude expérimentale n'est possible qu'à très basse température pour augmenter le facteur  $f$  (c'est le cas des terres rares à l'exception de Eu).

## 2.2. Dispositif expérimental

Dans la matière, un noyau est soumis à des champs électrique et magnétique créés par son environnement. Ces champs modifient les niveaux d'énergie nucléaire (translation des niveaux et/ou séparation en sous-niveaux). Ces modifications, appelées interactions hyperfines, sont de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-11}$  eV et peuvent donc être résolues par spectrométrie Mössbauer. L'investigation des niveaux d'énergie du noyau Mössbauer dans l'absorbant nécessite de modifier l'énergie  $E_\gamma$  des photons émis par l'émetteur (généralement une source

<sup>1</sup> Cela revient à dire que l'amplitude de vibration des atomes est une fonction croissante de la température (cette remarque ne figurait pas dans l'original du dossier).

radioactive contenant l'isotope Mössbauer dans un état excité). La variation d'énergie est obtenue en déplaçant la source à une vitesse relative  $v$  par rapport à l'absorbant. Par effet Doppler, le changement d'énergie du photon est  $\Delta E = (v/c)E_\gamma$ . Les vitesses requises pour les isotopes Mössbauer usuels sont de l'ordre du  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . En spectrométrie Mössbauer, les énergies sont exprimées en unité de vitesse.

### 2.3. Interactions hyperfines

Les interactions hyperfines, dues aux perturbations créées par l'environnement du noyau Mössbauer, observables par spectrométrie Mössbauer sont : l'interaction monopolaire électrique, l'interaction quadripolaire électrique et l'interaction dipolaire magnétique.

#### Interaction monopolaire électrique : déplacement isomérique

C'est l'interaction entre la distribution de charge nucléaire supposée sphérique et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire. Cette interaction translate les niveaux nucléaires fondamental et excité (figure VIII.3 et figure VIII.4) .

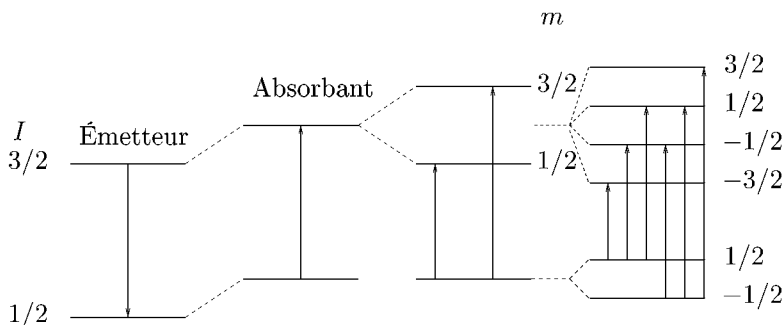


Fig. VIII.3. Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines dans le cas d'une transition entre des états de spin  $3/2$  et  $1/2$ .

Si les environnements électroniques des noyaux émetteur  $S$  et absorbant  $A$  sont différents, la raie d'absorption est alors décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité  $\delta$  appelée déplacement isomérique entre le noyau émetteur et le noyau absorbant. Pour un noyau et une source donnés,  $\delta$  est proportionnel à la densité électronique au voisinage du noyau de l'isotope Mössbauer de l'échantillon étudié. Cette densité d'électrons dépend de la structure électronique ; par conséquent, elle fournit des renseignements chimiques tels que l'état d'oxydation, la coordinence et la covalence. Pour le fer, les domaines correspondant aux différents états d'oxydation ont été tabulés (figure VIII.5).

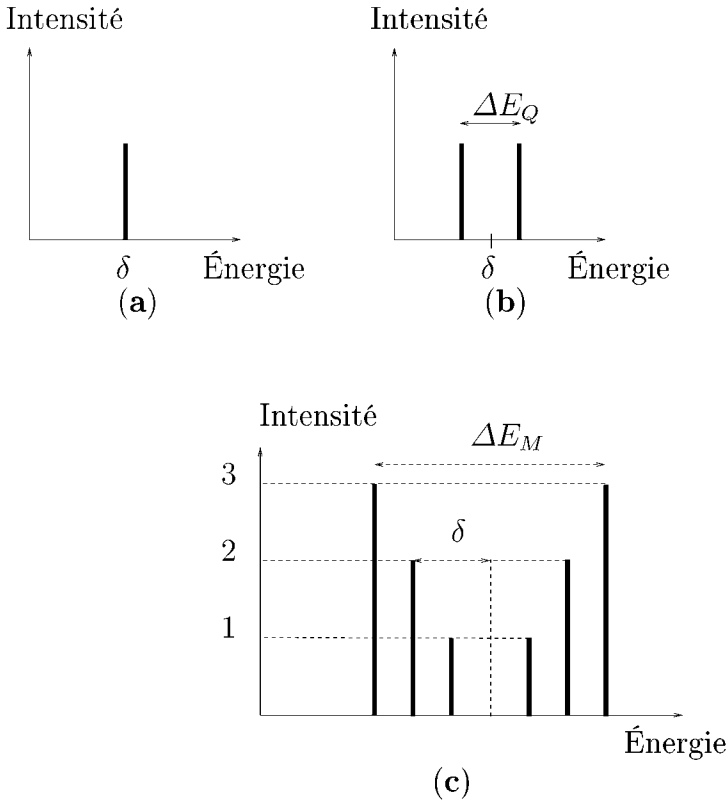


Fig. VIII.4. Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines dans le cas d'une transition entre des états de spin  $3/2$  et  $1/2$  : effets sur le spectre Mössbauer. (a) Déplacement isomérique, (b) interaction dipolaire (pour une poudre, les deux raies ont même intensité), (c) interaction magnétique (pour une poudre, les intensités des raies sont dans le rapport 3-2-1-1-2-3).

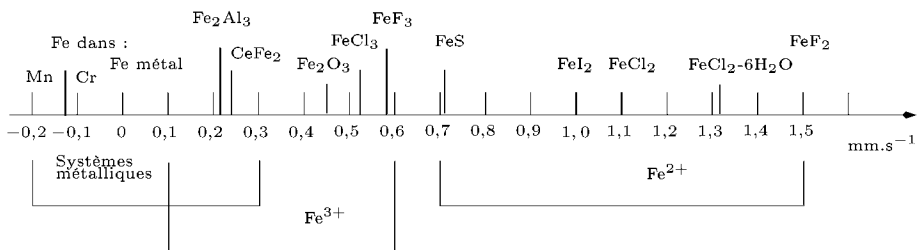


Fig. VIII.5. Déplacements isomériques de  $^{57}\text{Fe}$  pour quelques environnements chimiques du fer ; remarquer que les énergies sont repérées par des vitesses, exprimées en millimètre par seconde.

### Interaction quadripolaire électrique : séparation quadripolaire

Cette interaction est due à l'asymétrie de la distribution de charges qui entoure le noyau Mössbauer. Cette asymétrie peut provenir de l'asymétrie de la distribution de charges électroniques de la couche de valence de l'atome et de l'asymétrie de la distribution de charges extérieures à l'atome. Elle est caractérisée par le *gradient de champ* électrique au noyau, défini par  $V_{ij} = \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j$ , avec  $V$  le potentiel électrique créé au noyau par la distribution de charges et  $x_i, x_j$  les coordonnées selon les directions  $x, y$  ou  $z$ . Les noyaux dans des états de spin  $I > 1/2$  (non sphériques) possèdent un moment quadripolaire électrique  $Q$ . L'interaction de  $Q$  avec  $V_{ij}$  est appelée interaction quadripolaire électrique. On peut alors observer plusieurs raies de transition entre état excité et état fondamental (figure VIII.4). Dans le cas de  $^{57}\text{Fe}$ , l'état excité se sépare en deux niveaux séparés de  $\Delta E_Q$ ; c'est ce que l'on nomme séparation quadripolaire. Cette interaction reflète la symétrie de l'environnement et la structure locale dans le voisinage de l'atome Mössbauer. Elle donne des informations sur la nature des niveaux électroniques de l'atome, sur les populations des différentes orbitales, les phénomènes d'isomérisation, les structures des ions complexes, les intermédiaires de réaction à vie courte, les propriétés semi-conductrices et les structures de défauts des solides.

### Interaction dipolaire magnétique : champ magnétique effectif

Cette interaction est due à l'induction magnétique  $\mathbf{B}$  créée au noyau par son environnement électronique [appelée induction magnétique hyperfine ( $\mathbf{B}_{hf}$ )] à laquelle peut s'ajouter une induction magnétique extérieure ( $\mathbf{B}_{app}$ ). L'induction totale est appelée induction magnétique effective. L'interaction du moment magnétique nucléaire  $\boldsymbol{\mu}$  avec cette induction  $\mathbf{B}$  est appelée interaction dipolaire magnétique. Pour un état de spin  $I > 0$ , elle modifie l'énergie des niveaux nucléaires avec des variations d'énergie  $\Delta E_M = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ . Comme l'éclatement des raies spectrales est directement proportionnel à l'induction magnétique au niveau du noyau, la spectrométrie Mössbauer fournit une mesure de cette induction.

Les intensités des raies Mössbauer donnent une information sur l'orientation de l'induction magnétique au noyau. L'induction magnétique hyperfine au noyau provient des spins non appariés de l'atome et dépend donc de l'état d'oxydation et de l'état de spin de l'atome. Elle est observée dans les spectres Mössbauer de systèmes magnétiquement ordonnés, ou de systèmes paramagnétiques quand les temps de relaxation des spins électroniques sont suffisamment longs. Les données obtenues à partir de cette interaction peuvent être utilisées pour étudier l'ordre magnétique et la structure de systèmes magnétiquement ordonnés ainsi que la nature du moment magnétique d'atomes particuliers. La possibilité d'appliquer une induction magnétique extérieure apporte un facteur additionnel d'investigation puisqu'elle permet de modifier cette interaction de façon contrôlée. La technique de spectrométrie Mössbauer

en champ magnétique intense est un outil commode d'exploration des structures magnétiques (figure VIII.6).

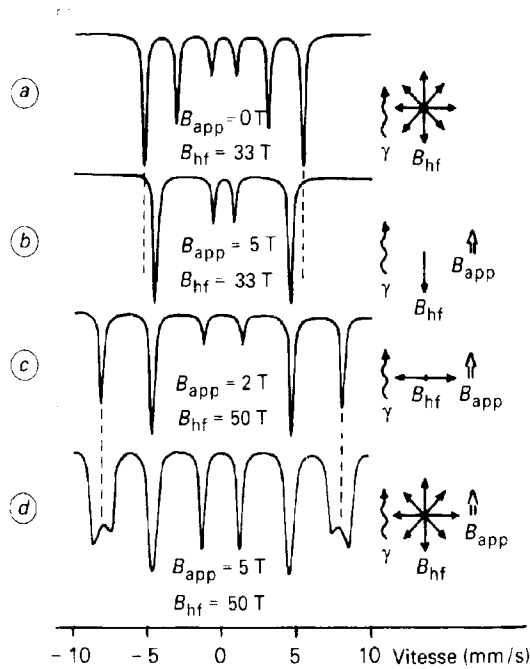


Fig. VIII.6. Spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  dans différents matériaux magnétiques. (a) Matériau polycristallin ferromagnétique ( $B_{app} = 0\text{T}$ ), (b) matériau polycristallin ferromagnétique saturé par une induction appliquée parallèlement au faisceau  $\gamma$  ( $B_{hf}$  et  $B_{app}$  de sens opposés), (c) matériau polycristallin antiferromagnétique à l'équilibre, les moments magnétiques sont perpendiculaires à  $B_{app}$ , (d) matériau dont les directions des moments magnétiques ne sont pas affectées par l'induction extérieure.

### §3. Mise en œuvre expérimentale.

L'absorption résonnante sans recul des rayons  $\gamma$  peut être utilisée en géométries de transmission ou de réflexion.

#### 3.1. Effet Mössbauer en transmission

La transmission donne une information moyenne sur tout l'échantillon. Un détecteur de photons enregistre la variation de transmission du flux de photons

en fonction de la vitesse relative  $v$  de la source et de l'absorbant. L'absorption augmente lors de la résonance ( $v = 0$  en absence d'interactions hyperfines). Il est impératif d'utiliser des absorbants minces et uniformes ( $6 \mu\text{m}$  de  $^{57}\text{Fe}$ ). Les échantillons peuvent se présenter sous forme de lames minces ou de poudres. Il y a lieu d'éviter que la technique de préparation conduise à des effets indésirables. Par exemple, il est connu que l'amincissement mécanique et le broyage peuvent conduire, dans certains cas, à des transformations structurales.

### 3.2. Spectrométrie Mössbauer par réflexion

La réflexion analyse seulement une couche superficielle et, pour cela, met à profit la désexcitation de l'isotope Mössbauer dans l'absorbant. Cette désexcitation conduit à l'émission de rayons  $\gamma$ , de rayons X et d'électrons. La figure VIII.7 donne une représentation schématique de ces phénomènes.

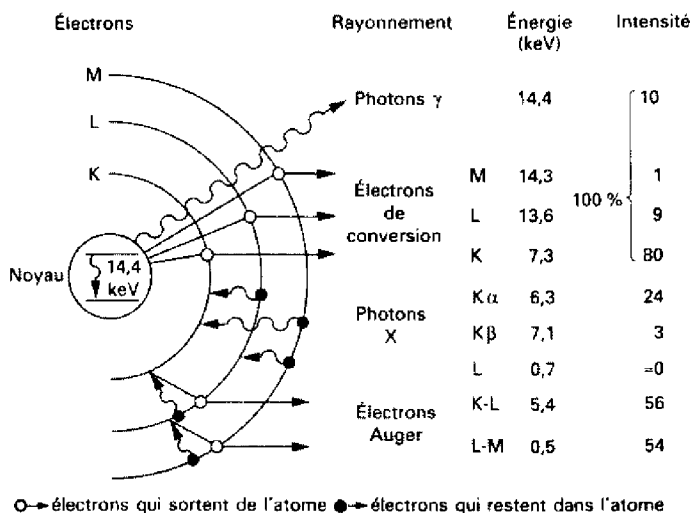


Fig. VIII.7. Natures et caractéristiques des rayonnements produits après la désexcitation du niveau à 14,4 keV du  $^{57}\text{Fe}$  : soit le photon  $\gamma$  est émis vers l'extérieur de l'atome, soit il éjecte de ce dernier un électron, dit de conversion. La place de l'électron de conversion est reprise par un électron plus périphérique, qui cède l'énergie excédentaire par émission d'un rayon X, ou par émission d'un autre électron (effet Auger). Dans le diagramme ci-dessus, les disques blancs représentent les électrons qui sortent de l'atome et les disques noirs représentent les électrons qui restent dans l'atome.

Cette technique a connu un essor considérable ces quinze dernières années car elle autorise l'emploi d'échantillons massifs et permet donc des analyses non destructives. Il n'y a plus lieu d'amincir les échantillons ou de les réduire

en poudre ; les risques inhérents à ces opérations sont donc éliminés. L'analyse par effet Mössbauer est ainsi ouverte à des échantillons qui ne pouvaient être préparés sous la forme requise, par exemple des minéraux de grande dureté ou des œuvres d'art (poteries, peintures). Enfin, un domaine encore en expansion est celui des films minces (par exemple magnétiques) et des interfaces (par exemple métal/métal, métal/semiconducteur ou métal/céramique). De plus, l'absorption résonante, mesurée par le flux de particules émises, se trouve naturellement restreinte à une couche superficielle de l'échantillon massif dont l'épaisseur est déterminée par le libre parcours moyen des particules détectées à la surface. Dans le cas de  $^{57}\text{Fe}$ , l'analyse des électrons émis est essentiellement efficace sur la première centaine de nanomètres.

Il est alors clair que les domaines d'application privilégiés concernent les surfaces et les films minces. En chimie, on peut suivre ainsi avec efficacité les premiers stades de l'oxydation et de la corrosion ; en minéralogie, on peut étudier l'altération superficielle. En métallurgie, de nombreux travaux ont concerné l'implantation ionique, en particulier dans les aciers, dans le cas d'implantations à basse énergie ( $< 500$  keV), car la profondeur de pénétration des ions est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des électrons émis.

## §4. Applications de l'effet Mössbauer.

### 4.1. Applications en chimie

#### Analyse chimique : détermination de la valence du fer

Dans un matériau, la spectrométrie Mössbauer permet de mettre en évidence un élément possédant un isotope Mössbauer. Pour le fer naturel, la limite pratique de détection est de l'ordre de quelques pour-cent en masse. Pour des composés ne contenant que l'isotope Mössbauer,  $^{57}\text{Fe}$  cette limite de détection est divisée par 50, permettant par exemple des études fines de fer en impureté ou des caractérisations de *monocouches* atomiques de fer dans des composés multicouches. Le spectre est la somme des contributions des différentes phases contenant les atomes résonnants. Ces phases sont identifiées à partir des données des paramètres hyperfins fournies par la littérature et/ou par utilisation conjointe d'autres techniques, telles que la diffraction. On peut donc déterminer de manière non destructive la nature et la concentration des différentes phases contenant les atomes résonnants. Les états d'oxydation et la structure électronique peuvent être déterminés à partir des données de déplacement isomérique et de séparation quadripolaire. Par exemple, le dosage  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  de fer dilué enrichi en  $^{57}\text{Fe}$  dans un verre industriel (environ 1000 ppm en masse de fer) par spectrométrie Mössbauer est en bon accord avec une méthode destructive de dosage chimique.



## Oxydation et corrosion

Les surfaces des solides sont un important domaine d'études en spectrométrie Mössbauer en réflexion. De nombreuses études ont été en particulier consacrées à l'oxydation et à la corrosion d'alliages de fer et d'aciers dans différentes atmosphères et aux revêtements chimiques de surface, qui sont utilisés pour produire la résistance à la corrosion. À titre d'exemple, la figure VIII.8 montre l'identification des produits de corrosion d'un aimant permanent Nd-Fe-B oxydé à 400°C. La détermination des pourcentages de phases permet d'accéder à la cinétique d'oxydation et d'optimiser les conditions de préparation ou les éléments d'addition pour diminuer cette corrosion.

## Catalyse hétérogène

La spectrométrie Mössbauer est très utilisée dans les recherches en catalyse hétérogène, où sont mis en jeu des solides dont la complexité et l'état de division gênent souvent la caractérisation par des méthodes plus conventionnelles. C'est une technique spécialement intéressante car elle permet l'étude de catalyseurs *in situ* dans les conditions typiques de température, pression et environnement gazeux des réactions catalytiques. Cela est important car les catalyseurs solides ont des surfaces et des structures très sensibles à leur environnement. Le paramètre « déplacement isomérique » permet d'accéder à la nature et à la proportion des états d'oxydation cationiques et au caractère de la liaison chimique dans le catalyseur. Le paramètre « séparation quadri-polaire » permet de caractériser les propriétés structurales du catalyseur, la distribution de charge électronique autour des espèces de surface et les effets liés au dopage par des atomes étrangers afin d'améliorer les performances catalytiques. Les paramètres hyperfins magnétiques permettent d'étudier la nature de l'ordre magnétique et les interactions entre phases dans le catalyseur. Les changements dans le catalyseur dus à l'absorption de gaz sont facilement détectés et les résultats peuvent être reliés à la formation de complexes de surface et à la modification de la structure catalytique.

## 4.2. Applications en physique

Les études physiques des matériaux par effet Mössbauer utilisent la propriété qu'a le noyau sonde d'être un observateur vigilant de son environnement.

### Propriétés magnétiques des matériaux

Pour un composé magnétiquement ordonné, la spectrométrie Mössbauer permet de déduire la valeur du champ magnétique agissant sur le noyau. Dans le cas d'un seul site magnétique, la mesure s'effectue à partir de la distance des pics extrêmes du spectre à six raies. Lorsque le matériau présente une distribution non uniforme de champ interne, celle-ci peut être calculée à

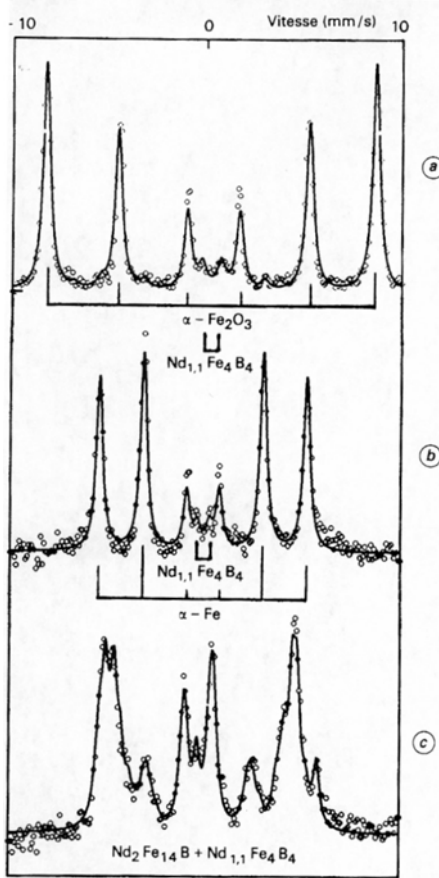


Fig. VIII.8. Spectres Mössbauer à température ambiante de la surface d'un aimant permanent Nd-Fe-B massif oxydé à 400°C pendant 29 jours : avant polissage (a), à différents stades de polissage (b, c). Le composé magnétique  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (ferromagnétique à six sites de fer) s'est décomposé en surface sous l'effet de l'oxygène en oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), fer pur (tous deux ferromagnétiques),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (non visible car ne contenant pas de fer) et borure  $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  paramagnétique. La diffraction ne permettait pas de conclure dans ce cas du fait du caractère *amorphe* ou *microcristallisé* de ces phases de surface.

l'ordinateur et ensuite être interprétée. La température de transition magnétique est déterminée en faisant varier la température de l'échantillon ; lorsque celui-ci cesse d'être magnétiquement ordonné, les structures en six pics disparaissent et le spectre ne présente plus alors qu'une raie centrale à un ou deux pics, suivant qu'il existe ou non un effet quadripolaire détectable. Dans le domaine des surfaces et des films minces, la détermination des directions d'ai-

mantation peut se faire, comme pour les études en volume, grâce à l'intensité relative des pics Mössbauer.

### **Métallurgie physique**

L'effet Mössbauer a permis d'étudier les phases et les changements de phases dans les alliages de fer, et de mieux connaître ainsi les phénomènes métallurgiques fondamentaux que sont la précipitation et les transitions ordre-désordre atomique. Dans le domaine de la métallurgie appliquée, l'effet Mössbauer trouve actuellement une voie importante dans l'étude des traitements de surface ; on citera en particulier la galvanisation des aciers où il est possible d'analyser les phases formées en surface et de déterminer leur cinétique de croissance.

### **Implantation ionique**

L'implantation ionique consiste à bombarder un matériau avec des ions accélérés par un champ électrostatique. L'intensité du champ détermine la profondeur de pénétration des ions dans le matériau. L'implantation d'azote dans les aciers améliore les propriétés mécaniques de ces derniers. Les travaux ont porté, d'une part, sur l'analyse de la zone implantée, d'autre part, sur la détermination des propriétés *tribologiques*, sans que le lien entre les deux ait été toujours bien établi. Cependant, il était clair que, dans des cas bien spécifiques, l'implantation d'azote améliore la résistance à l'usure de certains aciers. La spectrométrie Mössbauer est intervenue ici pour déterminer le pourcentage des différentes phases du fer ainsi que pour identifier les carbures, nitrures et carbonitrures formés au cours de l'implantation ionique ou de recuits ultérieurs.

## **§5. Annexe : autres applications**

### **5.1. Minéralogie**

L'effet Mössbauer a reçu de nombreuses applications pour l'étude des substances minérales naturelles, qu'elles soient d'origine terrestre, lunaire ou encore de météorites. Des informations pétrographiques de première importance découlent de ces études qui permettent en particulier de préciser l'histoire des roches ou des sédiments.

### **5.2. Oxydes de fer. Métallurgie extractive**

Pratiquement tous les minerais d'intérêt industriel contiennent du fer, le plus souvent sous forme d'oxydes ou d'oxydes hydratés. L'oxyde le plus répandu est l'hématite de formule chimique  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Mais de nombreux autres

oxydes sont présents et peuvent être distingués par spectrométrie Mössbauer. La connaissance des phases et de l'état d'oxydation du fer peut servir à choisir la méthode d'enrichissement et en particulier le traitement de réduction. Grâce à l'effet Mössbauer, le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  peut être évalué à chaque étape et, en fin de traitement, les spectres permettent de chiffrer les pertes d'oxygène. En dehors de ses propres minerais, le fer constitue un des éléments à éliminer au cours du traitement d'extraction ; c'est en particulier le cas des bauxites naturelles. Ici, les spectres Mössbauer donnent la concentration relative de chaque composé de fer, le taux de substitution des oxydes ou hydroxydes mixtes et la qualité de la cristallisation. Ces données entrent en jeu dans le calcul de la rentabilité d'une exploitation.

### 5.3. Roches spatiales

Au début des années 70, les minéraux lunaires ont pu être étudiés grâce aux différentes missions Apollo et Luna. On a pu identifier par effet Mössbauer les principaux constituants de la poussière lunaire. Le sol lunaire a également révélé la présence de fer métallique sous forme de petites particules ferromagnétiques ou *superparamagnétiques*, de taille inférieure à 4 nm. Les matériaux des météorites ont également été analysés par effet Mössbauer, ce qui a pu donner des renseignements sur la vitesse de refroidissement qui est typiquement de l'ordre de 1 K par million d'années.

### 5.4. Biologie, Archéologie, Beaux-Arts

Dans le domaine des composés biologiques, l'effet Mössbauer a été utilisé pour analyser les protéines qui contiennent du fer. On peut citer par exemple l'hémoglobine qui sert au transport de l'oxygène dans le sang de nombreuses espèces animales. Les protéines de stockage du fer sont de grosses molécules qui peuvent contenir jusqu'à 20% en masse de fer. Un exemple est la ferritine que l'on rencontre dans le foie humain. Ces molécules sont sensiblement sphériques, d'un diamètre de 12 nm environ et possèdent un cœur de 7 nm de diamètre qui contient le fer. Celui-ci est sous forme inorganique (oxyhydroxyde ferrique sous forme de fines particules divisées) et se trouve entouré d'une peau. Les spectres Mössbauer sont alors typiques d'un matériau superparamagnétique et l'on n'observe un spectre à 6 raies qu'à basse température ; le champ hyperfin est alors de l'ordre de 50 T.

En médecine, l'effet Mössbauer permet de déterminer l'état du fer (valence et spin) dans des échantillons cliniques ; dans le corps humain, 65% du fer est dans l'hémoglobine et 30 % dans la ferritine.

En Archéologie et Beaux-Arts, l'effet Mössbauer a permis d'analyser les poteries des civilisations grecques, égyptiennes, iraniennes, indiennes, *etc.* Les spectres sont en général typiques de petites particules d'oxyde ou bien de fer bivalent ou trivalent en coordination octaédrique, comme dans les silicates. Le

but de la recherche est de corrélérer le spectre avec l'histoire de la poterie ; des liens ont ainsi été établis avec leur provenance, leur couleur et leur mode de vieillissement ; des possibilités de datation ont également été avancées. Enfin, certaines peintures ont fait l'objet d'analyse pour déterminer la nature des ingrédients employés par les peintres ; ici c'est surtout la technique de réflexion qui a servi aux investigations. On a pu ainsi montrer que la couleur jaune pouvait provenir de la goëthite ; de plus, certains tons voisins (par exemple l'ocre) étaient obtenus par addition de silice ou d'alumine. De même, le noir a souvent été corrélé à la magnétite et le bleu au *bleu de Prusse*.

## §6. Glossaire

- *Photon  $\gamma$*  : photon d'énergie  $E = h\nu = \hbar\omega$  de l'ordre de la fraction de MeV ou plus, émis lors d'une désintégration nucléaire.
- *GBq* : milliards de Becquerel ( $10^9$  Bq).
- *Becquerel* : unité de l'activité d'une source qui correspond à une désintégration par seconde.
- *Gradient de champ* La notion de gradient d'un vecteur n'est sans doute pas familière au lecteur ; par définition :

$$V_{ij} = -\frac{\partial E_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial E_j}{\partial x_i}.$$

C'est donc un objet à deux indices spatiaux, donc à neuf composantes. Cet objet est symétrique par rapport à toute permutation d'indices<sup>2</sup>.

- *Lorentzienne* : forme de réponse harmonique classique des systèmes linéaires amortis, utilisée par Lorentz dans sa *Théorie des électrons*. L'expression analytique complexe en est

$$L(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega},$$

où  $\omega_0$ ,  $\omega_p$  et  $\gamma$  sont des constantes. Lorsque  $\omega_0 \neq 0$ , , on a généralement  $\gamma \ll \omega_0$  . Au voisinage de la résonance,  $\omega \approx \omega_0$  et

$$L(\omega) \approx 1 + \frac{\omega_p^2}{2\omega_0} \frac{1}{\omega_0 - \omega - i\frac{\gamma}{2}}.$$

<sup>2</sup> Autre présentation : le gradient du champ  $\mathbf{E}$  est le tableau à neuf indices dont (par exemple) la première ligne est constituée des trois composantes du vecteur  $\mathbf{grad}(E_x)$ . Dans le dossier consacré à l'IRM, nous avons déjà rencontré l'expression « gradient de champ », mais affublée d'un tout autre sens. Appliquer un gradient de champ était dans ce contexte une formulation de praticien, exprimant que, localement, l'intensité du champ magnétique dépendait de manière affine d'une certaine coordonnée cartésienne d'espace.

On constate, et on démontre aisément, que la largeur de la résonance est de l'ordre de  $\gamma$ , voir figure VIII.1.

- *Électron-volt* :  $1 \text{ eV} \approx 10^{-19} \text{ J}$ . C'est l'unité naturelle d'énergie des phénomènes atomiques.
- *Effet de recul* : changement de la vitesse de l'atome émetteur ou absorbeur lors de l'émission ou de l'absorption d'un photon, du fait de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement.
- *Effet Doppler* : modification, lors de la réception, de la fréquence d'une onde (ou de l'énergie du photon associé) lorsque la source a une vitesse relative par rapport à l'observateur.
- *Isotopes* : formes distinctes d'un même élément ayant la même configuration électronique mais dont les noyaux ont un nombre différent de neutrons, ce qui entraîne une masse atomique différente.
- *État de spin* : valeur du moment magnétique de spin. Les principes généraux de la mécanique quantique (et aussi bien ceux de la mécanique newtonienne!) stipulent qu'à tout moment magnétique est associé un moment cinétique, qui lui est parallèle. On décrit souvent ce dernier comme associé à la rotation du noyau sur lui-même. Cela n'est qu'une image vague de la propriété du lien mécano-magnétique : on imagine difficilement, en supposant le noyau ponctuel, ce que pourrait être la rotation de cet objet sur lui-même<sup>3</sup>.
- *Monocouche* : plan atomique unique.
- *Galvanisation* : couverture d'une pièce métallique d'une couche de zinc soit à chaud, par immersion dans un bain de zinc, soit à froid par dépôt électrolytique.
- *Implantation* : insertion d'atomes dans un matériau par son bombardement par un jet énergétique de ces atomes (plusieurs keV).
- *Tribologique* : relié au frottements.
- *Amorphe* : structure d'un solide non-cristallisé de structure proche de celle d'un liquide figé.
- *Microcristallisé* : dont les grains sont très petits, de taille typique inférieure au micron.
- *Bauxite* : minerai d'aluminium (hydroxyde).
- *Particules superparamagnétiques* : petites particules au sein desquelles le couplage entre moments atomiques est ferromagnétique, mais qui sont découplées entre elles. De ce fait, leur comportement est semblable à celui de particules paramagnétiques qui seraient dotées d'un moment magnétique géant correspondant à une particule.
- *Bleu de Prusse* : ferrocyanure ferrique.

---

<sup>3</sup> Il s'agit ici de l'imagination du physicien, capable d'imaginer des objets ponctuels et des dispositifs permettant de les localiser ou de mesurer leur vitesse, mais ne voyant pas de sens à la notion de rotation d'un objet ponctuel

# Présentation et questions

## §1. Remarques générales

Ce dossier, qui fait appel simultanément aux programmes de physique et de chimie (mécanique, magnétisme, catalyse ...), décrit une réaction nucléaire sensible à l'environnement atomique.

L'effet Mössbauer constitue un pont entre la physique de l'état solide et la physique nucléaire, deux domaines plutôt séparés ; en effet, les énergies impliquées dans les réactions nucléaires sont très grandes devant les énergies chimiques. Il est donc légitime de considérer que, dans une réaction nucléaire, les atomes sont libres.

Le texte sollicite en outre une lecture minutieuse et discriminante, car l'on ne saurait, dans le temps imparti, rendre compte de tout ce qui y est dit. En somme, les candidats sont ici confrontés à toutes sortes de difficultés, devant lesquelles l'initiative s'impose. Un choix de présentation est d'admettre le phénomène sans autre forme de procès et de décrire quelques-unes de ses applications spécifiques ; un autre choix est de s'efforcer de comprendre le phénomène, cette compréhension sera par la suite un fil d'Ariane dans le dédale des applications.

## §2. Pistes de questions

- 1) Que signifie absorption résonnante sans recul de photons  $\gamma$  ?
- 2) Que signifie méthode non destructive ?
- 3) Que signifie *in situ* ?
- 4) Que signifie élargissement par effet Doppler ?
- 5) Vérifier la valeur numérique du facteur  $f = \exp(-E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle / (4\pi^2 h^2 c^2))$ , sachant que  $h \approx 6,62 \times 10^{-34}$  J.s.
- 6) Que signifie éclatement des raies spectrales ?
- 7) Pourquoi la spectroscopie Mössbauer est-elle bien adaptée à la métallurgie et à la minéralogie ?
- 8) Citez un autre élément important en métallurgie.
- 9) Pour quelle raison le fer est-il l'élément le plus abondant ?
- 10) Citez des matériaux courants contenant du fer<sup>1</sup>.
- 11) Pourquoi n'observe-t-on l'effet Mössbauer que dans les solides ?
- 12) Pourquoi les vitesses de la source sont-elles aussi faibles que 1mm/s ?

---

<sup>1</sup> Question préférentiellement réservée aux candidats des filières PC.

- 13) Pourquoi la spectrométrie Mössbauer en réflexion permet-elle d'analyser la surface si on analyse les électrons émis ?
- 14) Que veut dire « ferromagnétique doux ? Qu'est-ce qu'un écran magnétique<sup>2</sup> ?
- 15) Pourquoi peut-on mieux étudier un catalyseur ? Que rayonnement doit-on analyser dans ce cas ?
- 16) Expliquer le décalage isomérique ; à quoi sert-il<sup>3</sup> ?
- 17) Quel est l'ordre de grandeur du moment magnétique d'une particule de 4 nm de diamètre de fer ?

---

<sup>2</sup> Questions particulièrement réservées aux candidats des filières PC.

<sup>3</sup> Question particulièrement réservée aux candidats des filières PC.



# Commentaires

## §1. Réponses aux questions

- 1) *Que signifie absorption résonnante sans recul de photons  $\gamma$  ?*

Les lois de conservation de la collision phonon-photon stipulent que, si un atome se désexcite en émettant un photon, ce dernier est émis avec l'énergie perdue par l'atome ; en outre, son moment lui est en principe cédé par l'atome ; on exprime cela par analogie avec le recul du canon : si le boulet part en avant, le canon part vers l'arrière. L'effet Mössbauer est un effet subtil par lequel le canon ne reculerait pas ; plus précisément, le moment de recul est récupéré par l'ensemble du cristal et l'état vibratoire de l'atome reste inchangé. Cela explique l'extraordinaire finesse de raie<sup>1</sup>.

- 2) *Que signifie méthode non destructive ?*

L'échantillon se retrouve identique à lui-même à la fin de l'analyse. Exemple de méthode destructive : les essais de rupture d'éprouvette, qui sont destructifs par nature.

- 3) *Que signifie *in situ* ?*

Sur place.

- 4) *Que signifie élargissement par effet Doppler ?*

Soit un ensemble de sources, mobiles par rapport à un détecteur fixe, et émettant chacune une onde monochromatique de pulsation  $\omega$ . Les fréquences reçues par le détecteur sont décalées par rapport à  $\omega$  de quantités  $\Delta\omega$  qui dépendent des vitesses relatives des émetteurs et du récepteur :  $\Delta\omega = f(v)$ . L'amplitude du signal reçu à la pulsation  $\omega + \Delta\omega$  est proportionnelle à la densité d'émetteurs possédant une vitesse donnée. Le signal reçu n'est donc pas un pic infiniment étroit, à la pulsation d'émission, mais un continuum pondéré. On obtient, au final, un signal dont l'allure générale est celle d'une lorentzienne.

- 5) *Vérifier la valeur numérique du facteur  $f = \exp(-E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle / (4\pi^2 h^2 c^2))$ , sachant que  $h \approx 6,62 \times 10^{-34}$  J.s.*

Si l'on assimile le noyau, de masse  $M$ , à un oscillateur harmonique, on trouve que son énergie cinétique moyenne est  $\langle T \rangle \approx (1/2)M\omega^2 \langle x^2 \rangle$  ; cette énergie est de l'ordre de l'énergie totale. Cette dernière est de l'ordre de  $(3/2)kT$  ; on a donc  $\langle x^2 \rangle \approx (3/2)(kT/M\omega^2)$ . Prendre  $M \approx 10^{-22}$  g et  $\omega \approx 10^{14}$  s<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup> Comme souvent, l'image classique, et plutôt martiale, du canon trouve rapidement ses limites. D'abord, il faudrait que le canon considéré soit convenablement couplé à une myriade d'autres canons ; ensuite, il faudrait considérer des « canons quantiques », ce qui serait en dehors du cadre de l'épreuve. Des considérations descriptives et phénoménologiques suffisent, si on les admet, pour comprendre le propos de ce dossier.

6) *Que signifie éclatement des raies spectrales ?*

Une raie spectrale atomique, provenant d'un atome dans une situation donnée peut se cliver en plusieurs raies, si l'atome émetteur est soumis à des interactions supplémentaires. L'effet Zeeman est un exemple classique de ce phénomène : la *situation donnée* est l'isolement, l'*interaction supplémentaire* est le couplage avec un champ magnétique.

7) *Pourquoi la spectroscopie Mössbauer est-elle bien adaptée à la métallurgie et à la minéralogie ?*

L'atome de fer se prête particulièrement bien à la spectroscopie Mössbauer. La métallurgie repose essentiellement sur des alliages à base de fer et le fer est l'élément le plus abondant dans les minéraux naturels.

8) *Citez un autre élément important en métallurgie.*

L'aluminium depuis longtemps, progressivement le titane et le nickel.

9) *Pour quelle raison le fer est-il l'élément le plus abondant ?*

C'est le noyau le plus stable parmi tous les noyaux. Il ne subit aucune désintégration nucléaire car son énergie par nucléon est la plus faible.

10) *Citez des matériaux courants contenant du fer<sup>2</sup>.*

L'inox (Fe,Cr), la fonte (FeC avec plus de 3% de C), l'acier (FeC avec moins de 1% de C)...

11) *Pourquoi n'observe-t-on l'effet Mössbauer que dans les solides ?*

Seul un solide peut encaisser le recul d'un bloc, ce qui rend le facteur de Lamb-Mössbauer significatif. Dans un liquide ou un gaz, le signal est trop faible pour être observé.

12) *Pourquoi les vitesses de la source sont-elles aussi faibles que 1mm/s ?*

On veut obtenir par effet Doppler une variation de fréquence correspondant à une variation d'énergie de  $10^{-7}$  à  $10^{-11}$  eV alors que  $E = 14,4$  keV. La relation  $\Delta E/E = v/c$  donne  $v = c \times 10^{-7}/14,4 \times 10^{-3} = 2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $2 \times 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . La finesse relative des raies Mössbauer est de l'ordre de grandeur du rapport de la vitesse de l'émetteur à celle de la lumière.

13) *Pourquoi la spectrométrie Mössbauer en réflexion permet-elle d'analyser la surface si on analyse les électrons émis ?*

Le libre parcours moyen des électrons est très faible (quelques nanomètres) contrairement aux rayons X ( $1 \mu\text{m}$ ) ou aux rayons  $\gamma$  (plusieurs millimètres).

14) *Que veut dire « ferromagnétique doux » ? Qu'est-ce qu'un écran magnétique<sup>3</sup> ?*

Un matériau ferromagnétique doux est un matériau ferromagnétique qui présente une très grande aimantation dans une induction extérieure et peu d'aimantation rémanente. Un écran magnétique est un dispositif qui isole magnétiquement une région donnée de l'espace. Une plaque de métal

<sup>2</sup> Question préférentiellement réservée aux candidats des filières PC.

<sup>3</sup> Questions particulièrement réservées aux candidats des filières PC.

ferromagnétique très doux convient pour ce but car le champ magnétique  $y$  est pratiquement nul à l'intérieur. Les lignes de champ magnétique se ferment à l'intérieur du matériau et l'énergie du champ dans le matériau est environ  $10^6$  fois plus faible dans le vide (plus rigoureusement, il s'agirait de la densité volumique d'énergie magnétostatique). Une grille, dans certains cas, convient aussi bien.

- 15) *Pourquoi peut-on mieux étudier un catalyseur ? Quel rayonnement doit-on analyser dans ce cas ?*

On peut étudier le catalyseur dans les conditions de son fonctionnement, car les photons  $\gamma$  traversent plusieurs centimètres de matière (milieu réactionnel).

- 16) *Expliquer le décalage isomérique ; à quoi sert-il<sup>4</sup> ?*

L'origine de ce décalage est due au volume fini (c'est-à-dire non nul<sup>5</sup>) du noyau et à la densité des électrons  $s$  environnants, à laquelle on attribue la symétrie sphérique. Cela entraîne une interaction de Coulomb (mono-pole), qui change les niveaux d'énergie nucléaire. Toute altération de la densité électronique entre la source et l'absorbeur produira un décalage dans l'énergie résonante de transition. Si ce décalage ne peut pas être mesuré directement, on le comparera à celui d'un absorbeur connu. Cette mesure est utile pour déterminer les états de valence, les états de ligand, les écrantage électroniques. Par exemple, les configurations électroniques de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  sont respectivement  $(3d)^6$  et  $(3d)^5$ . Les ions ferreux ont une densité d'électrons  $s$  moindre au niveau du noyau, en raison de l'écrantage effectué par les électrons  $d$ . Les ions ferreux ont des décalages isomériques positifs et supérieurs à ceux des ions ferriques.

- 17) *Quel est l'ordre de grandeur du moment magnétique d'une particule de 4 nm de diamètre de fer ?*

Adoptons les ordres de grandeur suivants :  $V = 64 \text{ nm}^3$  ; volume atomique =  $(0,2)^3 (\text{nm})^3 = 0,064 \text{ nm}^3$  ; nombre d'atomes : environ 1000. On trouve dans ces conditions que le moment de la particule est environ  $10^3$  fois celui d'un atome de fer.

## §2. Suggestion de plan

Les « Conseils aux candidats » ne restreignent guère les initiatives et pourraient en réalité s'appliquer à tout dossier. Le dossier est riche et dense ; il faut le mentionner avant, éventuellement, d'indiquer ses propres choix ; comme dit plus haut, deux options apparaissent immédiatement possibles : soit mettre l'accent sur les applications en les classant par effet mis en œuvre, soit mettre

<sup>4</sup> Question particulièrement réservée aux candidats des filières PC.

<sup>5</sup> En mathématiques, *fini* s'oppose à *infini* ; en physique, *fini* s'oppose à *nul* et signifie le plus souvent que l'on sort du modèle ponctuel.

en avant les principes et les méthodes de mesure de l'effet Mössbauer. Dans tous les cas, il semble aventureux de vouloir restituer l'intégralité du contenu de ce texte. L'absence de conclusion pourrait suggérer qu'entière liberté de choix est, ici autant qu'ailleurs, accordée aux candidats. Une troisième option est possible, mais elle n'est pas simple à mettre en œuvre : il s'agit de repérer quelques idées de base de l'effet Mössbauer, de repérer quelques applications où ces idées sont mises en œuvre et d'associer les premières aux secondes. La réalisation de ce programme garantit que l'intégralité du texte a été lue et comprise ; cette démonstration pallie le caractère lacunaire, par choix, de la présentation<sup>6</sup>.

### §3. À propos du texte

Revenons sur le principe : l'émission sans recul et l'absorption résonante sont deux points-clés du phénomène. Dans le modèle particulaire de la lumière, la conservation de l'impulsion implique que, lors de l'émission d'un atome libre au repos, le noyau doit reculer. La figure VIII.9 illustre l'essence des phénomènes.

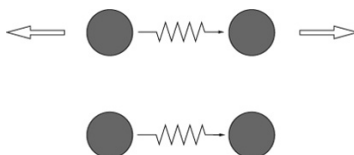


Fig. VIII.9. L'effet Mössbauer en images : le schéma du haut montre le recul d'un noyau libre (à gauche en émission et à droite en absorption de rayon gamma). Dans le schéma du bas, l'absorption ou l'émission se produisent sans recul, comme si la masse du noyau était infinie. Si les noyaux émetteur et récepteur sont dans un environnement cristallin identique, l'énergie des transitions radiatives sont exactement les mêmes ; émission et absorption sont des phénomènes résonants.

L'énergie du photon émis est donc plus petite que l'énergie de transition nucléaire, la différence est l'énergie de recul,  $E_R$ . Le photon émis de la sorte ne peut donc plus être absorbé par un atome identique car la largeur de la transition nucléaire,  $\Gamma$ , est très inférieure à  $E_R$ . Il est crucial que le domaine spectral concerné soit celui de la spectrométrie gamma ; en effet, dans le domaine du visible,  $\Gamma \gg E_R$  et la transition résonante est possible. C'est ce que montre la figure VIII.10, où les lorentziennes sont bien séparées. Dans

<sup>6</sup> Ici comme ailleurs, il est important d'affirmer et de revendiquer ses choix de présentation ; éventuellement, on pourra inviter le jury à se préoccuper, s'il le souhaite, des éléments absents de la présentation orale.

le cas complémentaire, l'énergie de recul serait à l'intérieur de la courbe de résonance.

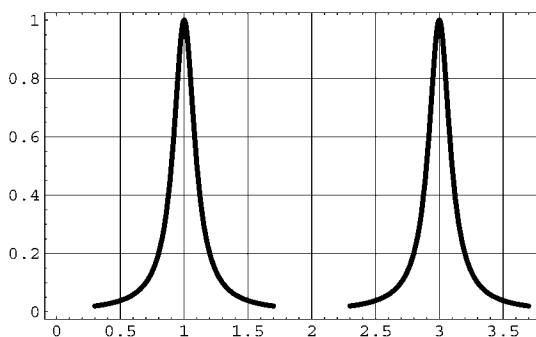


Fig. VIII.10. Lorentziennes séparées d'une distance supérieure à leur largeur ; les unités sont arbitraires et  $E_0 = 1$ ,  $E_R = 2$  et  $\Gamma = 0, 2$ . Ces valeurs, plutôt fantaisistes, ne visent qu'à la lisibilité de la figure.

Pour qu'une résonance soit possible, les deux courbes doivent se recouvrir un tant soit peu. Dans la région gamma, la surface commune est de l'ordre du millionième de l'aire d'une courbe de résonance unique, ce qui rend pratiquement impossible le phénomène d'absorption-émission résonants.

Le « miracle » de l'effet Mössbauer est que, dans un solide, il est possible d'émettre un photon  $\gamma$ , sans recul perceptible de l'atome. C'est la très forte cohésion du solide périodique qui est à l'origine de la prise en charge de l'énergie de recul par le réseau dans son entier, et l'on a

$$E_R \propto \frac{1}{\text{Nombre d'atomes}} \approx 10^{-20} !$$

L'émission sans recul permet donc la préservation de la largeur naturelle de la raie spectrale, soit environ  $10^{-8}$  eV pour une transition d'environ  $10^4$  eV. Tous les atomes ne sont pas impliqués par ce phénomène, très sensible à la température. Tout se passe donc comme si la masse effective du noyau était celle du cristal tout entier. Plus précisément, estimons la masse équivalente du noyau,  $M$ , en spectroscopie Mössbauer : l'énergie de recul est

$$E_{recul} = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{p^2}{2M} = \frac{p^2 c^2}{2M c^2}.$$

Cette énergie doit être au plus égale à la largeur de raie  $\Gamma \approx 10^{-8}$  eV. Numériquement,  $pc = 14,4$  keV. Définissons  $N$  par l'égalité  $M = N m_{Fe}$ , où  $m_{Fe}$  est la masse d'un atome de fer :  $m_{Fe} \approx 53$  GeV. On trouve  $N \approx 2 \times 10^5$ . Tout se passe comme si la masse du noyau était 200000 fois plus grande que sa masse réelle. Les énergies des états nucléaires sont très sensibles au paysage électromagnétique environnant ; il peut donc être nécessaire de créer un

effet Doppler en émission, afin de maintenir la situation résonante. Sur le plan expérimental, on imagine volontiers que le montage inclura des compteurs proportionnels, des discriminateurs, et des traitements de signal évolués (ne serait-ce que pour se prémunir des inévitables dérives dans les indications des appareils) ; la manipulation peut être longue. L'effet Doppler en émission pourra être produit par le déplacement de la source, la vitesse de cette dernière décrivant un signal, par exemple triangulaire, périodique.

## §4. Au-delà du texte

### Une application inattendue : vérification de la relativité générale

L'application la plus spectaculaire de l'effet Mössbauer est peut-être la vérification de la relativité générale que firent Pound et Rebka, en 1960, soit deux ans à peine après la prédiction de l'effet suivant : il résulte du principe d'équivalence de la relativité générale que la variation relative de fréquence d'un rayonnement électromagnétique émis à une hauteur  $L$  et observé à l'altitude 0 s'exprime, en fonction de  $gL$ , par la relation<sup>7</sup>

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\beta}{1 - \beta} - \beta = \frac{gL}{c^2}. \quad (\text{VIII.2})$$

Si  $L = 10$  m, la variation relative est  $10^{-15}$ . En recueillant des données d'un émetteur placé en haut puis en bas de la tour Jefferson à Harvard, Pound et Rebka mesurèrent  $(5,13 \pm 0,15) \times 10^{-15}$ , la valeur théorique étant  $\Delta f/f = 4,92 \times 10^{-15}$ . Depuis, la mesure a été refaite, avec une précision largement meilleure que le pour cent !

### Une autre application en recherche fondamentale : le sol martien

L'effet Mössbauer est aussi présent dans la conquête de l'espace. Le 19 Mars 2004, en effet, la NASA annonce la présence de *myrtilles* sur la planète Mars ! Ces myrtilles n'ont rien à voir avec les airelles ; il s'agit de sphérules ... Ces myrtilles (*berries*) ont été détectées avec une sonde Mössbauer, qui pourtant avait donné des inquiétudes (difficultés de calibration) en février 2003. La NASA a repéré une dalle avec une accumulation de telles sphérules. Il s'agit d'une accumulation secondaire sur un affleurement, les sphérules ayant été dégagées par l'érosion plus haut sur l'affleurement, ayant roulé vers le bas et s'étant accumulées sur un replat vaguement creux que la NASA a appelé le « bol de myrtilles ». Le spectromètre Mössbauer a pu ainsi faire le spectre

<sup>7</sup> Le produit  $gL$  est la variation du potentiel de gravitation entre le niveau 0 et l'altitude  $L$ . Cela signifie que les horloges du bas avancent moins vite que les horloges du haut : la fréquence en bas apparaît plus élevée que la fréquence en haut.

du « fond de la roche » et celui de l'accumulation de myrtilles ; voir figure VIII.11. L'accumulation de myrtilles a un spectre bien différent : on voit sur la figure VIII.12 le sextet, qui est la signature de l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). L'hématite se forme souvent dans l'eau. Les myrtilles semblent donc constituées de (ou être très riches en) hématite.

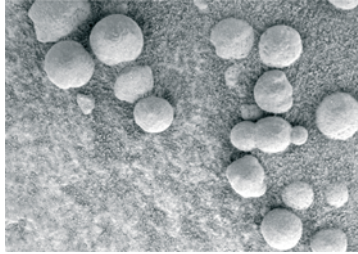


Fig. VIII.11. Image microscopique d'un « bol de myrtilles ». La répartition des sphérules indique, selon les géologues, que la croissance de ces objets s'est faite dans des sédiments humides préexistants. Les grains formés dans l'air (les lapilli volcaniques par exemple) auraient une structure différente. Crédit photographique : NASA/JPL/Cornell/USGS.

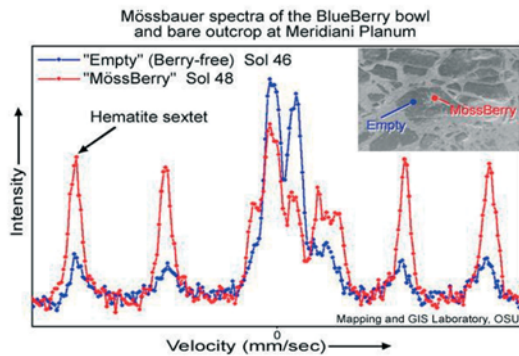


Fig. VIII.12. Spectres Mossbauer du fond de la roche et de l'accumulation de myrtilles. Les spectres ont été enregistrés, respectivement, le 46<sup>me</sup> et 48<sup>me</sup> jours martiens de la mission (*sol*), pour le bol vide et le bol plein. Source : NASA/JPL/Cornell/University of Mainz.

*Remarque 7.* Un survol, très sommaire, de l'utilisation des rayonnements électromagnétiques pour scruter la matière.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	<b>Fe(4)</b>	Co	<b>Ni(5)</b>	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	<b>Ru(7)</b>	Rh	Pd	Ag	Cd	In	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I(1)</b>	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	<b>W</b>	Re	Os	Ir	Pt	<b>Au(1)</b>	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	<b>Eu(2)</b>	<b>Gd(6)</b>	Tb	<b>Dy</b>	Ho	<b>Er</b>	Tm	<b>Yb(7)</b>	Lu				
Th	Pa	U	<b>Np(0)</b>	Pu	Am	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	Es	<b>Fm</b>	Md	<b>No</b>	Lr				

Tableau 3. Éléments du tableau périodique connus pour posséder des isotopes Mössbauer. Les plus usités d'entre eux sont en gras et, pour quelques-uns d'entre eux, le nombre d'isotopes stables est indiqué entre parenthèses. Les autres éléments, peu ou pas actifs en spectroscopie Mössbauer sont en plus petits caractères et sur fond grisé.

L'infra-rouge est le domaine de prédilection de l'analyste. C'est le domaine des vibrations moléculaires, des structures chimiques. Le visible est utilisé en absorption, émission et diffusion pour l'étude des niveaux électroniques et quelquefois vibratoires. Les UV sont utilisés pour la photo-ionisation des composés étudiés. Les électrons photo-émis renseignent, par leurs énergies et leurs directions, sur leur état initial dans le milieu. Les molécules photo-dissociées sont analysées au spectromètre de masse, ce qui renseigne sur les niveaux d'énergie des états excités. La structure des cristaux est étudiée aux rayons X.

## Bibliographie

1. C. Janot, M. Levy, J. Friedel, A. Blanc-Lapierre et P. Aigrain : *L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique*. Masson, Paris (1972).
2. G. Schatz, A. Weidinger, J.A. Gardner : *Nuclear Condensed Matter Physics (Nuclear Methods and Applications)*. Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore (1996).
3. G.J. Long, F. Grandjean : *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*. In : Long, G.J. and Grandjean, F. (eds) *Modern Inorganic Chemistry, Vol 1, 2 et 3*. Plenum Press, New York (1996)

On pourra consulter, entre autres, les sites de l'université du Mans, celui de l'université de Liverpool, ou celui de la NASA.

<http://lpec.univ-lemans.fr/mossbauefr.htm>

[http://www.cmp.liv.ac.uk/techniques\\_mossbauer.php](http://www.cmp.liv.ac.uk/techniques_mossbauer.php)

<http://marsrovers.jpl.nasa.gov>