

Seuils d'absorption des rayons X

Un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination

Valérie Briois* chargée de recherche CNRS,

Christophe Cartier dit Moulin* et ****** chargé de recherche CNRS,

Michel Verdaguer** professeur, directeur du Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires

Summary : *X-ray absorption edge structures : a powerful tool in coordination chemistry*

Synchrotron radiation allows to perform spectroscopic experiments in an energy range from infrared to hard X-rays. The paper shows, through particular examples (role of the geometry, of the oxidation and spin state of the absorber...), how it is possible to extract unique informations from X-ray absorption edges to characterize the electronic structure of the absorbing elements whatever the state of the sample (crystalline, amorphous, liquid, solution, gaseous). The interpretation of the data is proposed at a double level : qualitative, thanks to symmetry theory and more quantitative, thanks to quantum calculations.

Mots clés : *Rayonnement synchrotron, spectroscopie d'absorption des rayons X, seuils d'absorption, éléments de transition.*

Key-words : *Synchrotron radiation, X-ray absorption spectroscopy, edges, transition elements.*

L'obtention de matériaux à propriétés nouvelles mais prévisibles nécessite une connaissance de plus en plus précise de leur structure et de leur structure électronique. Les instruments utilisés quotidiennement et commodément au laboratoire n'y suffisent pas toujours et de grands instruments, regroupés dans des laboratoires nationaux ou internationaux sont nécessaires pour des expériences plus lourdes : sources de rayonnement synchrotron, de neutrons, de muons...

Un article récent de *L'Actualité Chimique* a fait le point sur les apports irremplaçables du rayonnement synchrotron en science des matériaux [1]. Nous abordons dans notre article l'intérêt de cette source de lumière pour l'étude de la structure électronique des éléments de transition qui entrent dans la composition de très nombreux matériaux, à partir de notre expérience en chimie moléculaire des éléments de transition. Il est maintenant bien connu d'un public de plus en plus large que l'EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) permet la détermination de la structure locale (distances, distribution radiale, nombre de voisins) autour d'un atome absorbant, quel que soit l'état du matériau (solide cristallin ou amorphe, solution, gaz...). Il est moins bien connu que les seuils d'absorption sont riches d'informations complémentaires sur la structure électronique de l'élément absorbant. C'est ce que nous essayons de montrer dans la

contribution qui suit, à un double niveau : qualitativement, à l'aide d'arguments relativement simples reposant sur la théorie de la symétrie et des orbitales ; quantitativement, à l'aide de calculs quantiques qui confortent les démonstrations précédentes.

Le seuil d'absorption

La spectroscopie d'absorption des rayons X est connue depuis le début du siècle mais son développement a été relativement lent en raison de difficultés théoriques et expérimentales.

Elle présente cependant bien des atouts. Nous montrons que :

- elle permet de caractériser l'ordre local dans tout matériau, quel que soit son état chimique. Le matériau ne doit pas nécessairement présenter d'ordre à longue distance. C'est une des seules techniques qui permet de caractériser la structure locale (distances interatomiques, nature et nombre de voisins autour de l'atome absorbant), autour de n'importe quel atome dans un matériau, quelle que soit sa mise en forme ;

- chaque atome du matériau peut être étudié séparément (sélectivité chimique ou élémentaire). Comparée à d'autres spectroscopies telles que la RMN, la RPE ou le Mössbauer, elle se distingue par le fait que toutes les espèces atomiques sont accessibles ;

- il est possible d'étudier des processus réactionnels, en concevant des dispositifs expérimentaux permettant de suivre *in situ* le matériau en évolution ;

* Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique, UMR CNRS 130, université Paris-Sud, BP 34, 91898 Orsay Cedex. Tél. : 01.64.46.80.20. Fax : 01.64.46.41.48. E-mail : briois@lure.u-psud.fr

** Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, unité CNRS 7071, université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.55.62. Fax : 01.44.27.38.41. E-mail : miv ou cartier@ccr.jussieu.fr

– étant donné les modes de détection variés du signal d'absorption, la concentration de l'élément étudié peut n'être que de quelques ppm ;

– la résolution expérimentale est supérieure à celle à laquelle on accède en spectroscopie de perte d'énergie d'électrons transmis. Cependant, la résolution de la spectroscopie d'absorption des rayons X reste en grande partie imposée par la largeur intrinsèque du niveau de cœur liée à la durée de vie du trou créé au cours du processus d'absorption. La largeur du trou profond dépend de l'élément absorbant et de la nature du seuil. Pour donner un ordre de grandeur, la largeur des niveaux 1s et 2p de l'atome de chrome sont respectivement 1,2 eV et 0,25 eV.

La spectroscopie d'absorption X correspond à l'excitation d'électrons de niveau de cœur d'un atome donné par absorption d'un photon d'énergie $h\nu$. La règle d'or de Fermi donne une formulation générale de la probabilité de transition $\mu(E)$ d'un électron de l'état fondamental, décrit par une fonction d'onde $\Psi_{\text{fond.}}$ et d'énergie $E_{\text{fond.}}$, vers un état excité, décrit par une fonction d'onde $\Psi_{\text{exc.}}$ et d'énergie $E_{\text{exc.}}$, par absorption d'un photon X d'énergie $h\nu$. Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique :

$$\mu(E) \propto \sum_{N_f} |\langle \Psi_{\text{exc.}} | \vec{e} \cdot \vec{r} | \Psi_{\text{fond.}} \rangle|^2 \delta(h\nu - (E_{\text{exc.}} - E_{\text{fond.}})) \quad (1)$$

où \vec{e} est le vecteur champ électrique polarisation, \vec{r} la variable d'espace, $\vec{e} \cdot \vec{r}$ représente l'opérateur de transition dipolaire $|\hat{O}_{\text{dip.}}|$, l'élément de matrice $\langle \Psi_{\text{exc.}} | \hat{O}_{\text{dip.}} | \Psi_{\text{fond.}} \rangle$ est le moment de transition, \sum_{N_f} représente la somme sur tous les états vacants dans l'état excité et la fonction de Dirac δ indique que le processus d'absorption n'intervient que lorsque l'énergie du photon est égale à l'énergie de la transition.

Selon l'énergie du photon, différents processus physiques conduisent à différentes structures du spectre d'absorption X. Sur la figure 1 est présenté le spectre d'absorption enregistré au seuil K du nickel d'un complexe moléculaire $\text{CsNi}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ et les différents processus mis en jeu. Le seuil K correspond à l'excitation d'un électron 1s.

Lorsque l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron 1s de l'atome absorbant mais reste inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 , les transitions électroniques ont

lieu vers les premiers niveaux inoccupés. Dans notre exemple, ces transitions impliquent les premiers niveaux partiellement remplis, non liants ou faiblement antiliants, auxquels participent les orbitales atomiques 3d du métal. Elles interviennent avant la rampe d'absorption : cette région est appelée préseuil. Lorsque l'énergie du photon augmente, sans dépasser l'énergie E_0 , on observe une augmentation rapide du coefficient d'absorption : il s'agit du seuil. Lorsque l'énergie du photon est légèrement supérieure à E_0 surviennent les transitions vers les états du continuum. Le photoélectron est alors émis avec une énergie cinétique faible et un libre parcours moyen important. Il est alors impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes environnants (diffusion à n corps). Cette partie du spectre d'absorption s'étend de quelques eV en-dessous du seuil à environ 50 eV au-delà. Elle est appelée spectre XANES (X-ray absorption near edge structure). Ces structures près du seuil contiennent donc des informations sur l'ordre local autour de l'atome absorbant et sur sa structure électronique.

La partie EXAFS s'étend de 50 à 1 000 eV au-delà du seuil d'absorption et correspond à l'éjection de l'électron de cœur vers les états du continuum avec une énergie cinétique importante. Le libre parcours moyen est alors plus faible. Le photoélectron est essentiellement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple ($n = 2$) avec les atomes entourant l'atome absorbant. L'EXAFS permet de caractériser la nature des voisins de chaque espèce atomique, les distances absorbant-voisins et le désordre au sein d'un matériau. Le formalisme de diffusion simple appliqué au traitement des données EXAFS est largement utilisé par les chimistes depuis une vingtaine d'années [2].

Plus complexes à analyser que l'EXAFS, les seuils sont moins couramment utilisés comme outil de caractérisation. Malgré cela, la compréhension des phénomènes qui les sous-tendent est à l'heure actuelle suffisante pour qu'ils soient utilisés par les chimistes de manière fiable pour caractériser les matériaux. Le propos de cet article est de montrer comment il est possible d'obtenir qualitativement, et dans certains cas quantitativement, des informations structurales et électroniques à partir de l'étude des structures de seuil. Plus précisément, nous montrons sur des systèmes simples et parfaitement caractérisés par ailleurs, l'influence qualitative qu'ont sur les seuils K et L des métaux de transition les paramètres structuraux (tels que la symétrie locale autour de l'absorbant et les distances métal-ligand) et les paramètres électroniques (tels que l'occupation de la couche de valence, l'état d'oxydation formel du métal et l'état de spin). Nous présentons ensuite les formalismes qui permettent de simuler les seuils K des métaux de transition (dans une approche diffusion multiple) et L (dans une approche multiplet). Nous verrons comment ces simulations permettent d'extraire quantitativement les informations contenues dans les spectres.

Approche qualitative : orbitales et symétrie

Étant donnée la nature locale du phénomène, dans une approche monoélectronique, le moment de transition est gouverné par les règles de sélection atomiques.

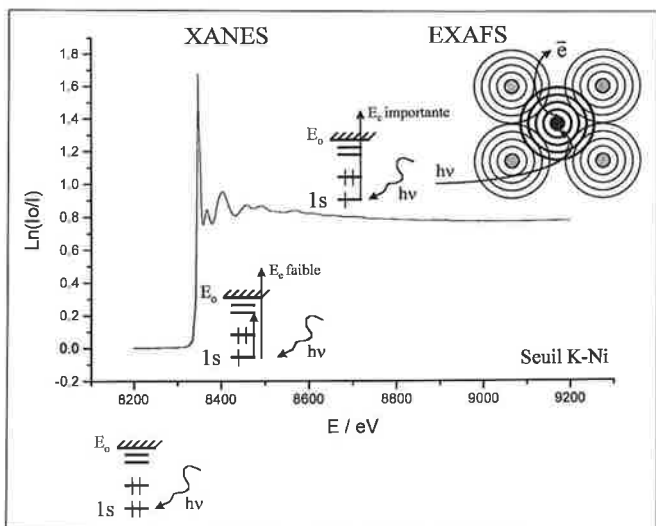


Figure 1 - Spectre d'absorption (seuil K du nickel) pour le solide moléculaire $\text{CsNi}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$.

En spectroscopie atomique, pour une transition dipolaire électrique, les transitions autorisées suivent les règles de sélection : $\Delta S = 0$, $\Delta L = \pm 1$ et $\Delta J = 0, \pm 1$ [ΔS représente la variation d'état de spin de l'atome absorbant durant la transition, ΔL représente la variation de moment orbital et ΔJ celle du moment total ($J = L + S$)]. Aux seuils K et L_1 , un électron s ($\ell = 0$) n'est donc excité que vers des orbitales atomiques de symétrie p ($\Delta\ell = +1$) (figure 2). Les transitions vers les niveaux atomiques d sont interdites car $\Delta\ell = +2$. Aux seuils $L_{2,3}$, un électron p ($\ell = 1$) est excité vers les premiers niveaux vacants de symétrie s ($\Delta\ell = -1$) (avec une faible probabilité) et de symétrie d ($\Delta\ell = +1$) avec une probabilité plus importante de plusieurs ordres de grandeur. La création d'un trou de symétrie 2p entraîne un couplage spin-orbite ($\ell = 1$ et $s = 1/2$) et conduit à des valeurs de $j = 3/2$ ou $1/2$. On a donc deux états finals : $P_{3/2}$ et $P_{1/2}$. Aux seuils $L_{2,3}$ sont associées les transitions $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ (état $P_{3/2}$ pour le seuil L_3 et à plus haute énergie, état $P_{1/2}$ pour le seuil L_2).

La spectroscopie d'absorption X est donc une technique qui sonde sélectivement le moment orbital des états vacants de l'atome absorbant. Le choix de l'énergie permet une double sélectivité : celle de l'élément sondé et celle du niveau orbitalaire sondé.

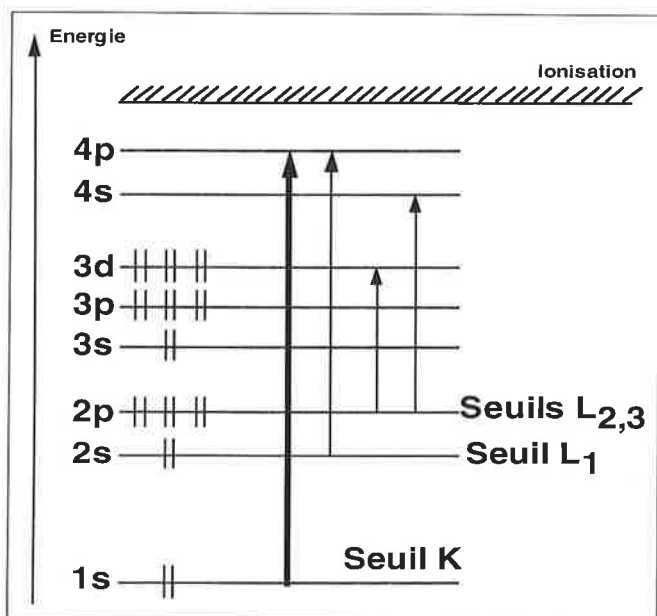


Figure 2 - Représentation schématique des transitions autorisées dans l'approximation dipolaire électrique pour différents seuils d'absorption.

Le seuil K : un outil pour prédire la symétrie des complexes moléculaires

Dans une molécule, les orbitales atomiques (OA) de l'absorbant construisent avec celles des atomes de son environnement chimique les orbitales moléculaires (OM). L'énergie des transitions et leur intensité se trouvent modifiées par le changement de symétrie lié à la présence des voisins. Nous montrons dans cette partie l'influence de la symétrie locale de l'ion de transition sur l'intensité et la polarisation des transitions observées au seuil K.

Expérimentalement, les seuils K des complexes de métaux de symétrie T_d présentent un préseuil intense, contrairement aux complexes de symétrie O_h . Un exemple est donné sur la

figure 3. Ce résultat peut s'expliquer sur la base de considérations de théorie des groupes [3] permettant de prévoir la nullité ou non du moment de transition (relation (1)).

Le préseuil correspond à des transitions vers les premiers niveaux complètement ou partiellement vides auxquels participent les orbitales atomiques 3d du métal. La symétrie ponctuelle lève la dégénérescence des niveaux 3d et donne des OM t_{2g} et e_g^* dans un octaèdre, e et t_2^* pour un tétraèdre (figure 3). Dans l'octaèdre, les seules orbitales atomiques du métal qui participent aux niveaux moléculaires (t_{2g} , e_g^*) sont les orbitales 3d. Pour le tétraèdre, l'orbitale moléculaire $t_2^*(2)$ est composée d'orbitales du ligand et d'orbitales 3d et 4p du métal. Or, au seuil K, seules les transitions vers des niveaux de symétrie p sont autorisées. C'est pourquoi, un préseuil intense est observé pour le complexe tétraédrique du manganèse ; il est d'intensité beaucoup plus faible pour le complexe octaédrique (figure 3). Le poids des orbitales atomiques 4p dans l'orbitale moléculaire impliquée dans la transition du préseuil peut être corrélé à l'intensité intégrée du pic d'absorption [4].

Le résultat peut être généralisé : lorsque l'atome absorbant est dans un environnement centrosymétrique (O_h , D_{4h} ...), le préseuil est peu intense. Pour un environnement non centrosymétrique (T_d , C_{4v} , D_{2d} ...), il est plus intense. L'intensité de cette transition est donc une bonne signature de la symétrie du site de l'atome absorbant.

Bien que d'intensité théoriquement nulle pour les systèmes centrosymétriques, le préseuil est toujours observé. Il y a relaxation des règles de sélection ; par couplage vibronique [5] bien connu en spectroscopie UV-visible ou par l'existence de transitions quadripolaires électriques négligées dans l'approximation dipolaire [6-8]. Aux seuils K des métaux de transition, la contribution de ces deux phénomènes n'excède pas 3 à 4 % du maximum du signal d'absorption [9].

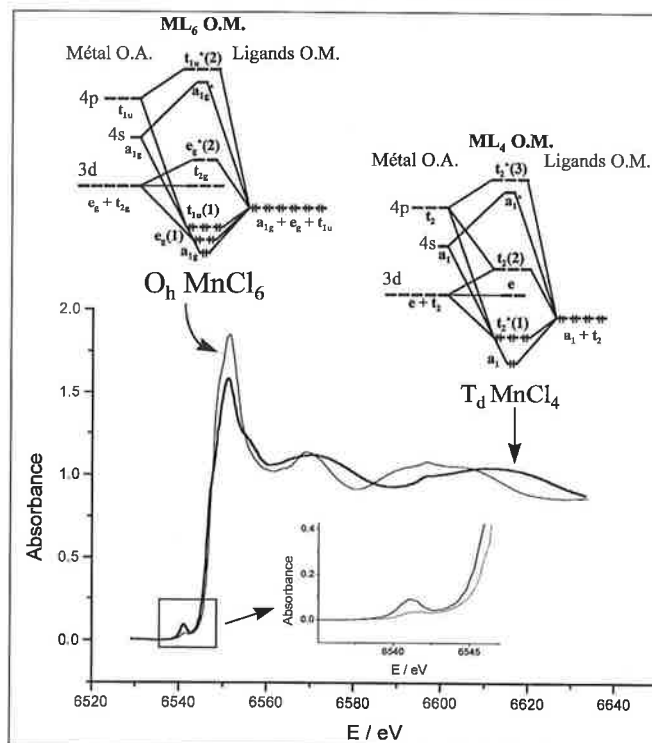


Figure 3 - Seuils K du manganèse et diagrammes d'orbitales moléculaires des complexes $MnCl_4$ (T_d) et $MnCl_6$ (O_h).

L'effet de la symétrie se manifeste également sur les transitions observées dans la montée du seuil et au maximum d'absorption [10]. Ces bandes peuvent être décrites en première approximation comme des transitions vers des états discrets de symétrie 4p.

Les spectres de complexes de symétrie octaédrique se caractérisent par une transition particulièrement intense au sommet du seuil que l'on appelle raie blanche (figure 3). Cette appellation rappelle le temps lointain où les spectres d'absorption étaient enregistrés sur plaque photographique, où le maximum d'absorption correspondait à une raie blanche sur la plaque. La faible largeur de cette raie et sa grande intensité sont dues à la dégénérescence des niveaux 4p dans cette symétrie (figure 4).

Dans le cas des complexes de symétrie tétraédrique, on observe également un maximum d'absorption mais d'intensité plus faible que dans le cas de l'octaèdre (figure 3). La différence d'intensité entre les deux symétries résulte du fait que pour un tétraèdre le nombre d'états vacants 4p est partagée entre les deux niveaux de symétrie t_2^* (figure 3). Plus le préseuil est intense, moins le maximum d'absorption le sera.

Les niveaux antiliants 4p dégénérés en symétrie O_h ou T_d se séparent en niveaux d'énergie différents lorsque la symétrie autour du métal diminue (figure 4). Le seuil d'absorption est sensible à cette levée de dégénérescence des orbitales 4p (figure 5).

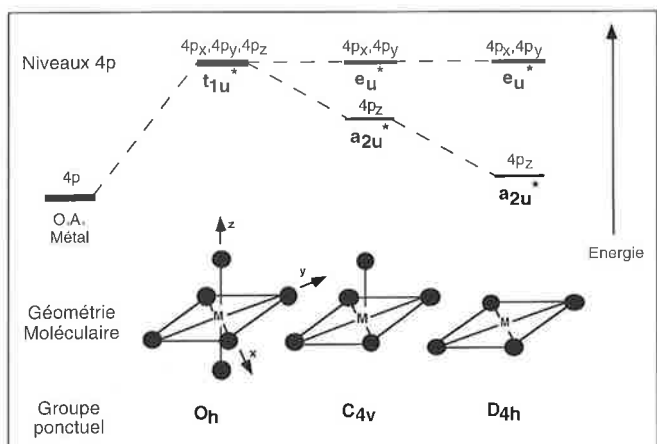


Figure 4 - Évolution qualitative des niveaux 4p du métal pour différentes géométries.

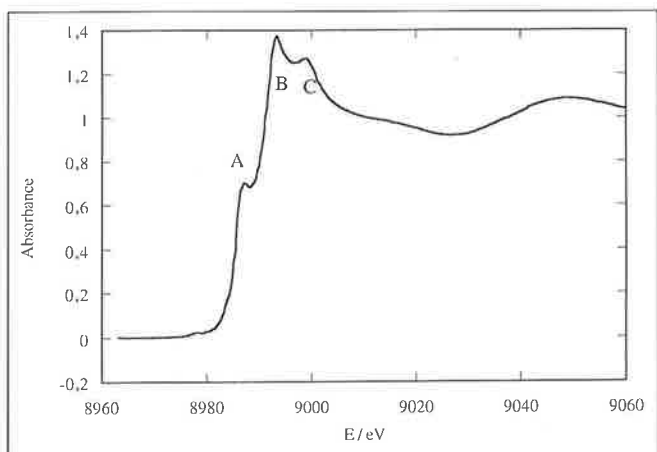


Figure 5 - Seuil K du cuivre du complexe plan carré de symétrie D_{4h} , $Cu^{II}(\text{éthylènediamine})_2$.

En symétrie D_{4h} , les spectres sont toujours caractérisés par [11, 12] :

- i) un préseuil de très faible intensité (présence d'un centre d'inversion) ;
- ii) une bande bien définie dans la montée du seuil, (A), correspondant en première approximation à la transition $1s \rightarrow (OM (4p_z(a_{2u})))$ et un seuil correspondant à la transition $1s \rightarrow (OM (4p_x, 4p_y (e_u)))$.

Notre approche fondée sur la symétrie permet de prévoir la polarisation (z) de la bande (A), confirmée expérimentalement sur des monocristaux de complexes plan carré du cuivre(II) [13] ou du nickel(II) [14]. La structure (A) est toujours observée dans les spectres de complexes plans carrés. Néanmoins, la présence de deux transitions B et C au sommet du seuil de ces complexes (figure 5) – au lieu d'une unique transition vers les orbitales moléculaires dégénérées ($4p_x, 4p_y (e_u)$) prévue par notre approche simplifiée – montre que les choses sont plus complexes. Nous sommes à la limite de l'approche qualitative que nous venons d'exposer. Des formalismes plus complexes sont nécessaires pour extraire toute l'information contenue dans les spectres. On peut retenir cependant que les seuils K sont des signatures très lisibles de la symétrie d'un complexe de métal de transition.

Il n'en va pas de même aux seuils $L_{2,3}$ où les différences entre deux spectres de complexes de symétries différentes peuvent être très petites [15]. Ceci tient essentiellement à l'existence d'une multitude de transitions possibles liées aux interactions entre les couches incomplètes de moment orbital différent (2p et 3d). Les transitions (nombre et nature) vont certes dépendre très fortement de la symétrie locale, mais l'énergie moyenne de ces transitions n'est pas suffisamment différente pour que les spectres soient facilement utilisés pour identifier la symétrie d'un site. Les seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition seront donc un outil moins puissant que les seuils K pour prédire la symétrie du site de l'atome absorbant.

Influence de la distance métal-ligand

Dans un complexe moléculaire, toutes choses étant égales par ailleurs, un raccourcissement des distances métal-ligand entraîne une déstabilisation des niveaux moléculaires antiliants. On s'attend donc à observer un déplacement de l'ensemble des bandes du spectre à plus haute énergie. Ce phénomène est illustré de manière élégante en suivant l'évolution des seuils K au cours d'une transition de spin dans un complexe moléculaire. Sur la figure 6 sont représentés les spectres, enregistrés au seuil K du fer, du complexe pseudo-octaédrique à transition de spin $Fe(o\text{-phénantroline})_2(NCS)_2$, de part et d'autre de la transition thermo-induite, soit à 300 K pour l'isomère haut spin et 77 K pour l'isomère bas spin [16].

Le dépeuplement des niveaux moléculaires antiliants à caractère 3d lorsqu'on passe de la forme haut spin ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$) à la forme bas spin ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$) s'accompagne d'une contraction de la première sphère de coordination autour du fer ($\Delta R(Fe-N) = 0,24 \text{ \AA}$). Cette contraction se traduit par le déplacement de plusieurs eV de l'ensemble des résonances impliquant les niveaux 4p antiliants.

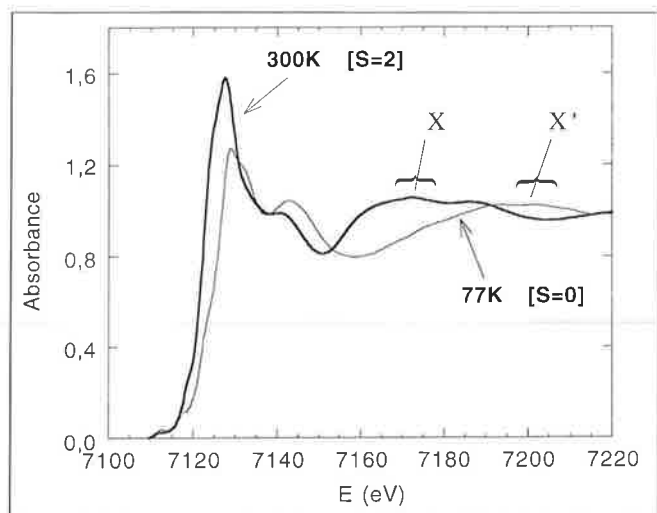


Figure 6 - Seuils K du fer du complexe à transition de spin $Fe(phen)_2(NCS)_2$ dans l'état haut spin ($S = 2$, $T = 300$ K) et bas spin ($S = 0$, $T = 77$ K).

La position en énergie des structures de seuils dépend donc des distances métal-ligand. Natoli a proposé une relation [17] entre la position en énergie des transitions vers le continuum E_x et la distance d (métal-ligand) :

$$E_x d^2 = cte \quad (2)$$

E_x est définie par rapport à un zéro en énergie qui peut être l'énergie d'une transition vers un état lié comme le préseuil. Dans notre exemple, pour les résonances X (≈ 7180 eV) et X' (≈ 7193 eV) avec origine des énergies celle de la transition vers le premier état inoccupé (≈ 7112 eV), le rapport des énergies est égal à 0,84 alors que le rapport du carré de la moyenne des distances Fe-N premiers voisins est 0,85 [16]. La « règle » de Natoli est vérifiée.

Lors de la comparaison de spectres appartenant à une série d'échantillons proches et présentant des résonances semblables mais décalées en énergie, cette règle peut donc apporter des informations précieuses sur la variation des distances dans la série.

Cet effet n'est pas observé aux seuils $L_{2,3}$ car les niveaux 3d impliqués dans les transitions ont essentiellement un caractère non liant et sont donc moins perturbés par une diminution des distances que les niveaux antiliants 4p. Ces seuils ne seront donc pas *a priori* utilisés pour mettre en évidence les variations de distances.

Structure électronique de l'atome absorbant

La spectroscopie d'absorption X est une sonde des niveaux vacants, non liants et antiliants. L'occupation électronique des niveaux de valence régit l'intensité des transitions, leur nombre et leur forme, car elle détermine dans la relation (1) le nombre d'états vacants dans l'état excité et/ou le moment de transition [8]. Dans le cas des complexes de métaux de transition, la couche de valence est constituée des orbitales atomiques nd du métal. On peut moduler l'occupation de ces niveaux en changeant l'ion métallique dans une série donnée, le degré d'oxydation du métal ou son état de spin. Nous commentons successivement ci-dessous l'influence de chacun des trois paramètres sur les structures de seuil.

Occupation électronique des couches de valence et intensité des transitions

Pour observer une transition vers un niveau orbitalaire donné, il faut que ce niveau soit (partiellement) vacant.

Les OA 3d des métaux de transitions sont majoritaires dans les OM impliquées dans les préseils des seuils K. On s'attend donc à observer des variations d'intensité du préseuil quand on passe d'une configuration $3d^0$ à une configuration $3d^{10}$. Ce résultat est illustré sur la figure 7 avec la série de complexes quasi tétraédriques à ligands polypyrazolylborate $M(B(3\text{-isopropyl-pyrazol-1-yl})_4)_2$ pour $M = Co^{2+}$ à Zn^{2+} (soit de d^7 à d^{10}) [19]. L'intensité intégrée du préseuil est reliée quantitativement au nombre d'états vacants pour laquelle la transition est autorisée. Dans le cas de la symétrie T_d , la transition est autorisée vers les niveaux antiliants de symétrie t_2^* (2) (figure 3) ; c'est donc l'occupation de ces niveaux qui va régir l'intensité intégrée du préseuil. Le nombre d'états vacants de symétrie t_2^* est dans le même rapport que l'aire du préseuil : 3 (Co) : 2 (Ni) : 1 (Cu) : 0 (Zn).

L'analyse précédente est simplifiée puisqu'elle n'inclut pas les effets d'états multiplets du complexe dans l'état fondamental ($1s^2...3d^n$) et dans l'état excité ($1s^1...3d^{n+1}$) relaxé par le trou profond qui jouent sur la largeur du préseuil et sur sa forme [20]. L'intensité intégrée du préseuil aux seuils K des métaux de transition, toutes choses étant égales par ailleurs, est un bon indicateur de l'occupation des niveaux 3d.

Les seuils $L_{2,3}$ sondent, eux, directement les niveaux 3d. L'analyse des intensités intégrées des résonances aux seuils L_2 et L_3 donne accès aux taux d'occupation des niveaux d : il devient possible de quantifier le transfert de charge ligand

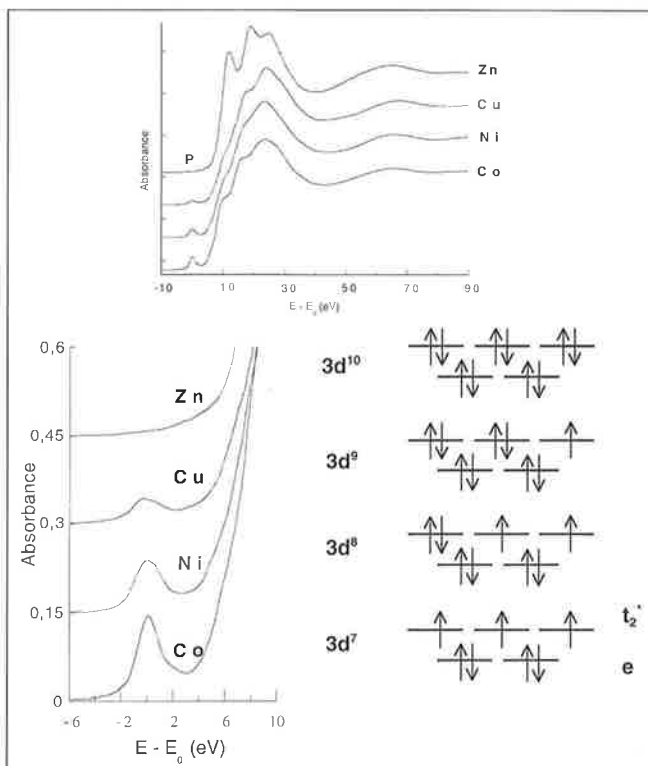


Figure 7 - Corrélation de l'intensité intégrée du préseuil aux états vacants t_2^* . Seuils et préseils de complexes pseudo-tétraédriques $M(B(3\text{-isopropyl-pyrazol-1-yl})_4)_2$. Les spectres ont été recalés en énergie de manière à positionner arbitrairement les préseils à 0 eV.

métal. George *et al.* [21] corrèlent l'intensité intégrée des 2 seuils ($L_2 + L_3$) de protéines au cuivre au transfert de charge sur le cuivre.

État d'oxydation formel du métal et énergie des transitions

L'augmentation du degré d'oxydation de l'ion métallique (et donc de sa charge réelle) s'accompagne de :

- la stabilisation des niveaux moléculaires occupés liants (en particulier des niveaux profonds) par diminution de l'effet d'écran ;

- la déstabilisation des niveaux antiliants par diminution des distances qui accompagne le plus souvent l'augmentation de la charge.

Ceci entraîne un déplacement de toutes les transitions vers les hautes énergies. Ce phénomène est illustré sur la *figure 8* pour des complexes tétraédriques $K_n(MnO_4^{n-})$ avec $n = 1, 2$ et 3 (configuration électronique $3d^0, 3d^1$ et $3d^2$) [18]. On voit que le préseuil se déplace vers les hautes énergies quand le degré d'oxydation du métal augmente (1,8 eV pour Mn(V), \rightarrow 3,2 eV pour Mn(VI) \rightarrow 4,0 eV pour Mn(VII)). Les calculs sur ce système [22] montrent que l'effet prépondérant est l'abaissement du niveau de cœur par diminution de l'effet d'écran car la diminution des distances Mn-O est faible (de l'ordre de 0,06 Å lorsque n varie de 1 à 3) et son effet sur la déstabilisation des niveaux de valence n'est pas observable.

Cet effet est observé sur le préseuil et sur les autres transitions. Cependant, il est délicat de tirer des conclusions relatives au degré d'oxydation basées, par exemple, sur la seule position de la rampe d'absorption. En effet, d'autres effets peuvent déplacer la rampe du seuil d'absorption : variation des distances, de la symétrie... La position du préseuil est, à géométrie constante, la seule indication fiable d'un degré d'oxydation.

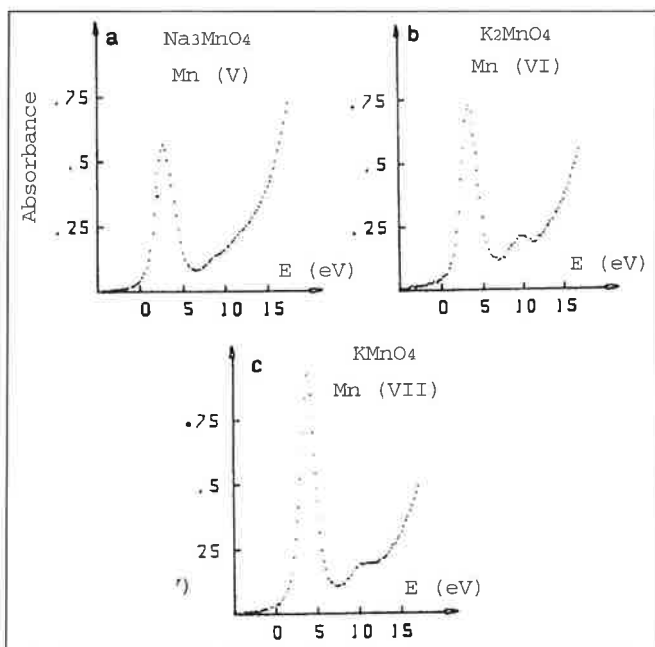


Figure 8 - Préseuils de manganates MnO_4^{n-} à différents degrés d'oxydation du manganèse : a) Hypomanganate Na_3MnVO_4 ($3d^2$), solide ; b) $K_2Mn^{VI}O_4$ ($3d^1$), solution ; c) $KMn^{VII}O_4$ ($3d^0$), solution [22].

Aux seuils $L_{2,3}$ comme au seuil K, on observe un déplacement vers les hautes énergies de toutes les bandes du spectre quand le degré d'oxydation augmente, toutes choses étant égales par ailleurs. Le déplacement est dû à la stabilisation du niveau profond 2p [15].

Ces seuils sont utilisés de manière qualitative pour la caractérisation des minéraux connus pour leurs compositions chimiques à valence multiple [23].

État de spin

Reprenons l'exemple du complexe à transition de spin $Fe(phen)_2(NCS)_2$. L'état de spin n'influence pas de manière directe le seuil K d'un ion de transition (*figure 6*), excepté pour le préseuil qui met en jeu des transitions vers les niveaux 3d.

En effet, les transitions dipolaires autorisées ($\Delta\ell = \pm 1$) ont lieu vers des états de symétrie p, alors que le spin est porté par les orbitales d. Mais une transition de spin n'implique pas seulement un changement de configuration électronique.

Elle s'accompagne d'une contraction des distances métal-ligand quand on passe de la forme haut spin à bas spin. Les évolutions observées sur les seuils K, conséquences du changement d'état de spin, reflètent essentiellement le changement de l'ordre local autour du métal, comme le montre la modélisation des sections efficaces ci-après. Le seuil K est insuffisant pour assigner sans ambiguïté l'état de spin du métal.

Le développement très récent de techniques résolues en spin [24] ouvre néanmoins de nouvelles perspectives pour l'étude du spin au seuil K des métaux de transition. Fondée sur la dépendance en spin du spectre d'émission, cette technique nécessite un spectromètre haute résolution pour séparer et choisir sélectivement les différents états de spin polarisés de l'état final dans le spectre de fluorescence K_{β} .

La validité de cette technique est très joliment démontrée avec l'étude des composés MnO et MnF_2 au seuil K du manganèse [24].

Dans le solide haut spin MnF_2 par exemple, l'intensité du préseuil sur le spectre de spin majoritaire est nulle car la bande 3d de spin majoritaire est pleine, tandis qu'il existe un préseuil sur le spectre de poudre dû aux transitions 1s vers les états 3d de spin minoritaire.

Les seuils $L_{2,3}$ peuvent eux être utilisés comme une méthode de caractérisation précise du spin porté par l'ion de transition car les états finals des transitions impliquent les niveaux électroniques 3d porteurs de l'essentiel du spin. Les modifications de l'état de spin du métal s'accompagnent de variations importantes des formes de spectres (*figure 9*) et plus particulièrement du rapport de branchement (branching ratio) défini comme le rapport :

$$B = \frac{I(L_3)}{I(L_2) + I(L_3)}$$

où $I(L_3)$ et $I(L_2)$ sont les intensités intégrées des seuils L_3 et L_2 .

La valeur de B est caractéristique de l'état de spin du métal [25]. Les seuils L sont donc l'outil de choix pour la caractérisation du spin.

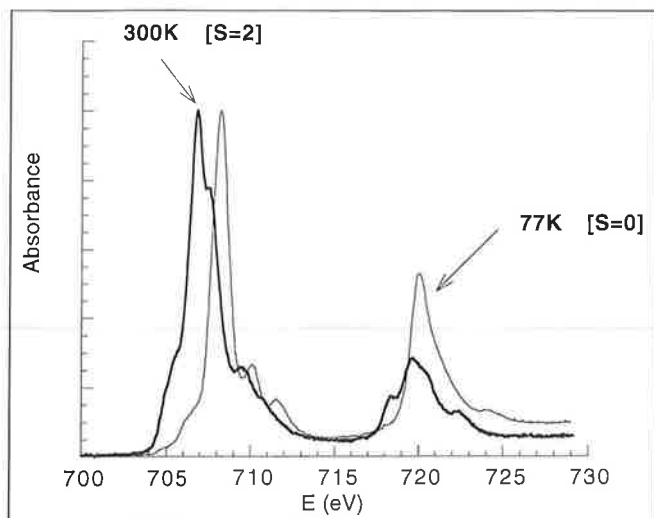


Figure 9 - Seuils $L_{2,3}$ du fer du complexe à transition de spin $Fe(phen)_2(NCS)_2$ dans l'état haut spin ($S = 2$, $T = 300$ K) et bas spin ($S = 0$, $T = 77$ K).

Conclusion

Cette approche qualitative en terme d'orbitales moléculaires est une première étape dans la compréhension des seuils d'absorption. Son point fort est l'obtention simple et rapide d'informations fiables sur la structure électronique d'un atome donné dans un matériau. La caractérisation de matériaux inconnus par cette approche nécessite toujours l'enregistrement parallèle de données pour des composés modèles. Les informations restent essentiellement qualitatives. Pour progresser dans la compréhension des seuils et pour faire de cette spectroscopie un outil puissant, il est indispensable de dépasser cette étape préliminaire. Depuis une quinzaine d'années, plusieurs formalismes de calcul des sections efficaces d'absorption se sont développés. Nous les présentons maintenant en essayant de dégager leurs forces et leurs limites.

Approche quantitative : calculs quantiques

Deux approches ont été développées pour rendre compte des structures observées dans les seuils : l'approche **diffusion multiple** [26] et l'approche **multiplet** [27, 28]. Les domaines de validité des deux formalismes sont distincts car les états excités qui interviennent dans le calcul sont de nature différente. On distingue en effet deux cas : soit il est possible de décrire simplement l'interaction entre le trou profond et le photoélectron lorsque la différence d'énergie entre le niveau profond et les premiers états excités du système est grande, soit l'interaction entre le trou et le photoélectron devient le phénomène majeur, quand la différence d'énergie entre l'état initial et les états finals de la transition est plus faible.

Ainsi, la technique de **diffusion multiple** convient au calcul des seuils d'absorption dans lesquels l'état final du photoélectron est faiblement perturbé par la présence du trou et délocalisé. C'est le cas des **seuils K** de pratiquement tous les éléments du tableau périodique et des seuils L des atomes lourds (à partir de l'argent). La technique d'interaction **mul-**

tiplet reproduit bien les seuils où les états sondés sont plutôt localisés voire atomiques et fortement perturbés par la présence du trou. C'est le cas des **seuils $L_{2,3}$** des métaux de transition (états sondés 3d, 4d ou 5d) et des **seuils M** des terres rares (états sondés 4f à caractère fortement atomique).

Approche de la diffusion multiple : calcul des seuils K

La diffusion multiple est une technique de résolution de l'équation de Schrödinger qui permet de calculer des fonctions d'onde pour l'état excité. L'approche du phénomène d'absorption est purement monoélectronique. La fonction d'onde ne décrit que l'électron éjecté dans l'approximation dipolaire électrique. L'influence du trou profond sur tous les niveaux est en général traitée dans l'approximation « $Z + 1$ », *i.e.* l'état excité est calculé avec les fonctions d'onde correspondant à l'élément $Z + 1$. Il s'agit évidemment d'une approximation importante qui ne prend pas en compte les phénomènes multiélectroniques.

Déroulement du calcul

On résout l'équation de Schrödinger pour un photoélectron évoluant dans un potentiel effectif monoélectronique décrivant l'action de tous les électrons du solide ou de la molécule sur ce dernier. Ce potentiel est construit dans l'approximation dite « muffin-tin ».

Les points les plus délicats de ces calculs sont les suivants :

1) La modélisation du potentiel et plus particulièrement le potentiel d'échange qui rend compte du principe d'exclusion de Pauli. Il faut, pour chaque nouveau calcul, tester plusieurs modélisations des potentiels d'échange avant de déterminer celui qui décrit le mieux la structure électronique du système.

2) La construction de l'amas d'atomes pour lequel on souhaite mener le calcul. Cette étape nécessite la connaissance des positions cristallographiques des atomes. Contrairement à l'EXAFS où les hypothèses sur la structure du composé sont affinées par ajustement au spectre expérimental, la simulation du seuil par diffusion multiple est pour l'instant une technique arbitraire d'essai/erreur manuelle. Le point de départ n'est pas l'expérience mais la structure qui permet de calculer les potentiels du système. A posteriori, on compare le spectre calculé et le spectre expérimental et on modifie soit le potentiel, soit la structure. On procède par itération successive, jusqu'à ce que l'accord entre le calcul et l'expérience soit bon. L'ajustement automatique ne peut être réalisé car trop de paramètres entrent en jeu pour obtenir des résultats physiquement significatifs. Le retour à la première étape du calcul, la structure, à chaque essai, nécessite souvent des dizaines, voire des centaines d'heures de calcul sur des ordinateurs performants pour l'étude complète d'un système.

Points forts et limites du calcul

Malgré la lourdeur des calculs, de nombreux systèmes chimiques ont été étudiés [29]. Le formalisme permet d'obtenir des informations sur l'arrangement atomique à

moyenne distance autour de l'élément absorbant complémentaires de celles obtenues en EXAFS. Elle est particulièrement adaptée à la description de problématiques chimiques mettant en jeu des variations de structure sous contrainte extérieure : matériau à transition de phase [30], à transition de spin, évolution sous pression [30] ou en température [16, 23].

Le formalisme diffusion multiple est également précieux pour prévoir la polarisation des bandes observées dans les seuils d'absorption car la section efficace d'absorption est calculée pour chaque composante du moment dipolaire électrique. On peut ainsi retrouver les résultats prévus dans l'approche qualitative précédente et comprendre ce que cette approche n'avait que partiellement expliqué [10, 18].

Approche interaction de multiplets : calcul des seuils $L_{2,3}$

Pour calculer les seuils $L_{2,3}$ de métaux de transition, on utilise une approche multiélectronique développée dans le formalisme du champ cristallin. Pour un atome, les transitions $2p^63d^n \rightarrow 2p^53d^{n+1}$ sont autorisées. Les paramètres qui fixent les transitions possibles et leurs énergies sont :

- le couplage spin-orbite des niveaux 2p (termes $P_{1/2}$ et $P_{3/2}$) et des niveaux 3d ;
- la répulsion interélectronique dans la configuration $2p^53d^{n+1}$. L'interaction électron-électron détermine les termes spectroscopiques (^{2S+1}X) dans le couplage LS de Russell-Sanders. A la configuration électronique $2p^53d^{n+1}$ correspondent les termes déterminés par $L = \sum \ell_i$ et de $S = \sum s_i$. L'application du champ cristallin sur les niveaux 3d provoque l'éclatement des termes.

La répulsion entre les électrons de cœur p et les électrons de valence nécessite un modèle où les corrélations entre électrons sont traitées exactement pour reproduire les seuils expérimentaux.

Déroulement du calcul

Le principe du calcul des multiplets est de construire les fonctions avec un hamiltonien qui prend en compte :

- les interactions coulombiennes et d'échange 2p-3d et 3d-3d ;
- le couplage spin-orbite des niveaux 2p et 3d ;
- l'éclatement par le champ cristallin des niveaux 3d.

Le principe de la chaîne de programmes développée par Thole [27, 28] est de calculer *ab initio* les interactions coulombiennes d'échange et de couplage spin-orbite, dans l'état initial pour un ion libre $2p^63d^n$ et dans l'état final avec la configuration $2p^53d^{n+1}$. La symétrie sphérique est O_3 . On applique ensuite le champ cristallin qui réduit la symétrie O_3 à la symétrie réelle du complexe en utilisant les techniques classiques de la théorie des groupes.

Points forts et limites du calcul

Seule la symétrie de la première couche de voisins est introduite par le paramètre de champ cristallin $10Dq$. C'est un point délicat du calcul. Selon la symétrie du champ cristallin, on introduit un nombre variable de paramètres :

- 1 pour les symétries O_h ($10Dq$) et T_d ,

- 3 pour la symétrie D_{4h} ,

- 8 pour la symétrie C_{2h} .

Le nombre rapidement croissant de paramètres explique qu'en pratique, les symétries plus basses que D_{4h} n'ont jamais été abordées dans ces calculs.

Le modèle est purement électrostatique. Il n'agit que sur les niveaux d métalliques. La nature des ligands, les distances métal ligands – donc la liaison chimique – ne sont pas directement prises en compte dans le calcul. Ces paramètres sont englobés dans la valeur ajustable du champ cristallin. Pour des systèmes peu covalents, la plupart des bandes des spectres d'absorption sont reproduites par le calcul. Dans d'autres cas, on essaie de tenir compte de la liaison chimique en utilisant un modèle d'hybridation où la covalence est introduite, dans l'état fondamental, par une interaction de configuration $\alpha|3d^n\rangle + \beta|3d^{n+1}\underline{L}\rangle$. \underline{L} représente un ligand qui a transféré un électron dans les orbitales d du métal ($3d^{n+1}$). $|3d^{n+1}\underline{L}\rangle$ est une configuration électronique de transfert de charge. L'état excité est traité de la même manière. En ajustant le spectre calculé au spectre expérimental, on obtient le pourcentage de chacune des configurations et une description de la délocalisation électronique résultant de la liaison chimique. Cette approche a été utilisée pour évaluer la délocalisation électronique dans des complexes moléculaires [31-34].

L'approche multiplet est un formalisme qui ouvre de grandes perspectives dans l'exploitation des seuils L. Les calculs permettent de caractériser l'état fondamental de l'ion dans le composé et de déterminer :

- la symétrie du site de l'absorbant ;
- le degré d'oxydation de l'ion ;
- l'état de spin de l'ion : on accède à la valeur moyenne S de l'état fondamental ;
- les constantes de couplage spin-orbite des niveaux 2p et 3d.

Le calcul utilisant l'hybridation donne une idée de la charge réelle portée par l'ion, en évaluant les transferts électroniques associés à la liaison chimique.

Complémentarité des études aux seuils K et $L_{2,3}$

On mesure à ce qui précède que les seuils K, sensibles à la géométrie et à la structure autour de l'absorbant et calculés par l'approche diffusion multiple et les seuils L, reflètent de la structure électronique de l'absorbant et calculés dans l'approche multiplet, sont deux sondes complémentaires, pour qui s'intéresse à la structure stéréochimique et électronique des complexes moléculaires des éléments de transition ou des solides cristallins.

Cette complémentarité apparaît particulièrement dans l'étude des systèmes à transition de spin où, au cours de la transition, **structure électronique** et **arrangement atomique** varient de manière corrélée. Nous illustrons cette complémentarité par l'étude des seuils K et $L_{2,3}$ du fer dans le complexe à transition de spin $Fe(phen)_2(NCS)_2$ pour les états haut et bas spin [16].

Pour le calcul des seuils K dans l'approche diffusion multiple, les positions cristallographiques des atomes d'une molécule de $Fe(phen)_2(NCS)_2$ déterminées par diffraction

des rayons X pour les états haut spin et bas spin sont utilisés pour construire le potentiel effectif vu par le photoélectron. Les configurations électroniques de l'absorbeur sont identiques pour les deux calculs et l'état de spin n'est pas pris en compte.

On voit sur la *figure 10* que l'accord entre la simulation et l'expérience est très bon. Le calcul permet de reproduire toutes les évolutions observées sur les seuils. Ces évolutions trouvent donc clairement leur origine dans les modifications structurales autour de l'absorbeur. Elles montrent que les calculs de diffusion multiple sont dans ce domaine d'énergie très sensibles aux niveaux 4p du métal :

- la diminution des distances Fe-N dans la forme bas spin induit une augmentation du mélange des orbitales 2p(N) avec les orbitales 4p(Fe). La densité d'états vacants 4p(Fe), à laquelle est liée l'intensité du pic principal, est plus faible dans la forme bas spin que dans la forme haut spin. On observe effectivement une diminution expérimentale de l'intensité de la raie blanche, reproduite par le calcul.

- le caractère antiliant des niveaux 4p augmente avec la diminution des distances Fe-N, d'où le déplacement expérimentalement observé du maximum d'absorption vers les hautes énergies, également reproduit par le calcul.

La simulation des seuils $L_{2,3}$ a été réalisée en modélisant la molécule par un octaèdre autour de l'ion fer(II). Le champ des ligands octaédrique induit un éclatement des orbitales 3d en sous-niveaux t_{2g} et e_g dont l'écartement et l'occupation sont déterminés par le champ cristallin 10 Dq, unique paramètre du calcul. La nature des voisins et les distances Fe-N de la première sphère de coordination ne sont pas pris explicitement en compte dans le calcul. La bonne reproduction des seuils $L_{2,3}$ (*figure 11*) donne le paramètre de champ cristallin pour les formes haut spin et bas spin [16].

Les évolutions observées sur les seuils $L_{2,3}$ lors de la transition de spin trouvent donc leur origine dans les modifica-

tions de l'occupation des orbitales moléculaires t_{2g} et e_g et donc dans la configuration électronique du complexe.

Par ailleurs, on extrait du calcul :

- la description de l'état fondamental de chacune des formes ;

- la variation du moment orbital $\langle L \rangle$ et du moment de spin $\langle S \rangle$ avec le champ cristallin ;

- la valeur du 10 Dq de transition pour un ion d^6 qui vaut 1,87 eV.

Cette étude montre de manière quantitative que dans un système à transition de spin, les modifications spectrales au seuil K du fer sont liées aux modifications structurales tandis que les évolutions observées aux seuils $L_{2,3}$ du fer, au contraire, sont liées aux modifications électroniques.

Conclusion

Les points importants de cette étude des seuils, d'abord qualitative puis quantitative, sont les suivants :

- qualitativement, le seuil K et notamment le préseuil sont des outils qui caractérisent simplement la symétrie locale et l'état d'oxydation de l'élément absorbant ;

- la forme des seuils K des métaux de transition est essentiellement conditionnée par la nature et la position des atomes voisins de l'absorbeur. Les calculs de section efficace d'absorption par la technique de diffusion multiple sont adaptés à leur simulation ;

- les calculs de multiplet sont adaptés à la simulation des seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition. Ils permettent d'accéder à la structure électronique de l'atome absorbant et d'obtenir les paramètres physiques qui décrivent l'état fondamental (10 Dq, $\langle L \rangle$, $\langle S \rangle$...);

- dans le modèle des multiplets, l'interaction de configuration permet de déterminer la délocalisation électronique ligand \rightarrow métal ou métal \rightarrow ligand.

D'une façon générale, l'étude au seuil L caractérise la structure électronique d'un matériau (état d'oxydation, de spin) tandis que l'étude au seuil K caractérise la structure locale.

Conclusion

Nous souhaitons avoir montré comment il est possible d'utiliser les possibilités offertes par la nature du rayonnement synchrotron pour obtenir des informations sur la structure électronique des matériaux, en étudiant et en simulant les structures fines présentes dans les seuils d'absorption des éléments dans le domaine des rayons X. Nous souhaitons également avoir convaincu le lecteur de l'importance, pour le chimiste, de disposer d'un tel outil pour la caractérisation des objets qu'il réalise. C'est un domaine pluridisciplinaire qui associe étroitement expérimentateurs et théoriciens, chimistes de synthèse, spectroscopistes et physiciens des matériaux. C'est un domaine en pleine expansion car il apporte des réponses inédites et complémentaires de celles fournies par les techniques utilisées quotidiennement au laboratoire. Le caractère « blanc » du faisceau, de l'infrarouge aux rayons X les plus durs, permet de multiplier la collecte

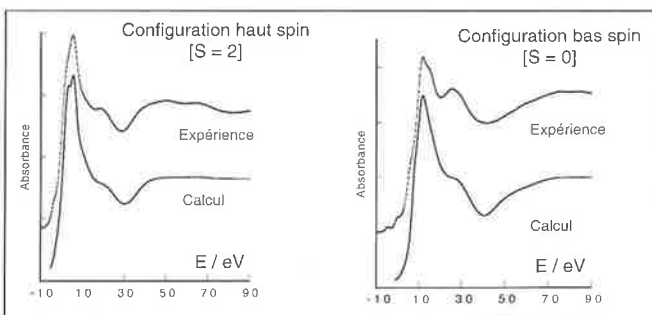


Figure 10 - Seuils K du fer expérimentaux et calculés pour les deux états de spin.

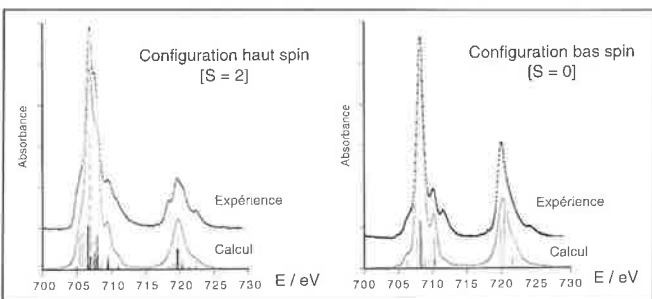


Figure 11 - Seuils $L_{2,3}$ du fer expérimentaux et calculés pour les deux états de spin.

d'informations indépendantes non seulement sur les divers éléments du matériau, mais sur les divers seuils de chaque élément. L'intensité et la focalisation du rayonnement permettent désormais de travailler sur des échantillons de plus en plus petits (à l'échelle micrométrique), dans la masse de l'échantillon ou en surface. La structure pulsée du faisceau – non évoquée ici – est disponible pour des expériences de cinétique et de dynamique à l'échelle de la picoseconde [1].

Références

- [1] Dexpert H., Raoux D., *L'Actualité Chimique*, **1997**, 6, p. 3-19.
- [2] Teo B., EXAFS : Basic Principles and Data Analysis, *Inorganic Chemistry Concepts*, **1986**, vol. 9, Springer Verlag.
- [3] Lever A.B.P., *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, The Netherlands, **1984**.
- [4] Roe A.L., Schneider D.J., Mayer R.J., Pyrz J.W., Widom J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, p. 1676.
- [5] Durmeyer O., Kappler J.P., Beaurepaire E., Heintz J.M., Drillon M., *J. Phys. Condens. Matter*, **1990**, 2, p. 6127.
- [6] Brouder Ch., *J. Phys. Condens. Matter*, **1990**, 2, p. 701.
- [7] Hahn J.E., Scott R.A., Hodgson K.O., Doniach S., Desjardins S.R., Solomon E.I., *Chem. Physics Lett.*, **1982**, 88, p. 595.
- [8] Pickering I.J., George G.N., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, p. 3142.
- [9] Cartier dit Moulin Ch., *Synchrotron and Magnetism*, J.P. Kappler Ed., Editions de Physique, **1997**, p. 1.
- [10] Briois V., Cartier Ch., Momenteau M., Maillard Ph., Zarembowitch J., Dartyge E., Fontaine A., Tourillon G., Thuéry P., Verdaguer M., *J. Chim. Phys.*, **1989**, 86, p. 1623.
- [11] Cartier Ch., Momenteau M., Dartyge E., Fontaine A., Tourillon G., Michalowicz A., Verdaguer M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, p. 609.
- [12] Cartier Ch., Momenteau M., Dartyge E., Fontaine A., Tourillon G., Bianconi A., Verdaguer M., *Biochimica Biophysica Acta*, **1992**, 1119, p. 169.
- [13] Smith T.A., Penner-Hahn J.E., Berding M.A., Doniach S., Hodgson K.O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, p. 5945.
- [14] Kosugi N., Yokoyama T., Kuroda H., *Chem. Physics*, **1986**, 104, p. 449.
- [15] Cartier Ch., Flank A.M., *X-ray Absorption Fine Structure*, Rome, York, Ed. S.S. Hasnain, Ellis, **1991**, p. 659.
- [16] Briois V., Cartier dit Moulin Ch., Sainctavit Ph., Brouder Ch., Flank A.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p. 1019.
- [17] Natoli C.R., *EXAFS and Near Edge Structure III*, Springer Proc. Phys., **1984**, 2, p. 38.
- [18] Cartier Ch., Verdaguer M., *J. Chim. Phys.*, **1989**, 86, p. 1607.
- [19] Hannay C., Thissen R., Briois V., Hubin-Franskin M.J., Grandjean F., Long G. J., Trofimenko S., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, p. 5983.
- [20] Westre T.E., Kennepohl P., DeWitt J.G., Hedman B., Hodgson K.O., Solomon E.I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, p. 6297.
- [21] George S.J., Lowery M.D., Solomon E.I., Cramer S.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, p. 2968.
- [22] Mehadji C., Nour S., Chermette H., Cartier Ch., Menage S., Verdaguer M., *Chem. Phys.*, **1990**, 148, p. 95.
- [23] Cressey C., Henderson C.M.B., van der Laan G., *Phys. Chem. Minerals*, **1993**, 20, p. 111.
- [24] Hämäläinen K., Kao C.C., Hastings J.B., Siddons D.P., Berman L.E., Stojanoff V., Cramer S.P., *Phys. Rev. B*, **1992**, 46, p. 14274.
- [25] Cartier dit Moulin Ch., Rudolf P., Flank A.M., Chen C.T., *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, p. 6196.
- [26] Natoli C.R., Misemer D.K., Doniach S., Kutzler F.W., *Phys. Rev. A*, **1980**, 22, p. 1104.
- [27] Thole B.T., Cowan R.D., Sawatzky G.A., Fink J., Fuggle J.C., *Phys. Rev. B*, **1985**, 31, p. 6856.
- [28] Thole B.T., van der Laan G., Butler P.H., *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 149, p. 295.
- [29] Kizler P., *Physics Lett.*, **1992**, A 172, p. 66.
- [30] Briois V., Brouder Ch., Sainctavit Ph., Itié J.P., Polian A., San Miguel A., *Phys. Rev. B*, **1997**, 56, p. 5866.
- [31] Arrio M.A., Sainctavit Ph., Cartier dit Moulin Ch., Brouder Ch., de Groot F.M.F., Mallah T., Verdaguer M., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, p. 4679.
- [32] Arrio M.A., Sainctavit Ph., Cartier dit Moulin Ch., Brouder Ch., de Groot F.M.F., Mallah T., Verdaguer M., *Physica B*, **1995**, 208 & 209, p. 775.
- [33] Arrio M.A., Sainctavit Ph., Cartier dit Moulin Ch., Brouder Ch., de F.M.F. Groot, Mallah T., Verdaguer M., *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, **1995**, 97, p. 453.
- [34] Arrio M.A., Sainctavit Ph., Cartier dit Moulin Ch., Mallah T., Verdaguer M., Pellegrin E., Chen C.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, p. 6422.