

# THÈSE

*présentée*

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

*pour obtenir*

LE TITRE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

PAR

**Alexandre O. R. SETTE-CAMARA**

---

SUJET

Etude par corrélation angulaire perturbée  
du couplage statique et dynamique du  $^{181}\text{Ta}$   
dans quelques composés fluorés du Hafnium.

---

*Soutenu le 25 Novembre 1971 devant la Commission d'Examen*

JURY

MM. M. SOUTIF

*Président*

A. MOUSSA

D. DAUTREPPE

J. I. VARGAS

} *Examineurs*

Président : Monsieur Michel SOUTIF

Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

|     |                      |                                            |
|-----|----------------------|--------------------------------------------|
| MM. | ANGLES D'AURIAC Paul | Mécanique des Fluides                      |
|     | ARNAUD Georges       | Clinique des maladies infectieuses         |
|     | ARNAUD Paul          | Chimie                                     |
|     | AYANT Yves           | Physique approfondie                       |
| Mme | BARBIER Marie-Jeanne | Electrochimie                              |
| MM. | BARBIER Jean-Claude  | Physique expérimentale                     |
|     | BARBIER Reynold      | Géologie appliquée                         |
|     | BARJON Robert        | Physique nucléaire                         |
|     | BARNOUD Fernand      | Biosynthèse de la cellulose                |
|     | BARRA Jean-René      | Statistiques                               |
|     | BARRIE Joseph        | Clinique chirurgicale                      |
|     | BENOIT Jean          | Radioélectricité                           |
|     | BESSON Jean          | Electrochimie                              |
|     | BEZEZ Henri          | Chirurgie générale                         |
|     | BLAMBERT Maurice     | Mathématiques Pures                        |
|     | BOLLIET Louis        | Informatique (IUT B)                       |
|     | BONNET Georges       | Electrotechnique                           |
|     | BONNET Jean-Louis    | Clinique ophtalmologique                   |
|     | BONNET-EYMARD Joseph | Pathologie médicale                        |
|     | BONNIER Etienne      | Electrochimie Electrometallurgie           |
|     | BOUCHERLE André      | Chimie et Toxicologie                      |
|     | BOUCHEZ Robert       | Physique nucléaire                         |
|     | BRAVARD Yves         | Géographie                                 |
|     | BRISSONNEAU Pierre   | Physique du Solide                         |
|     | BUYLE-BODIN Maurice  | Electronique                               |
|     | CABANAC Jean         | Pathologie chirurgicale                    |
|     | CABANEL Guy          | Clinique rhumatologique et hydrologie      |
|     | CALAS François       | Anatomie                                   |
|     | CARRAZ Gilbert       | Biologie animale et pharmacodynamie        |
|     | CAU Gabriel          | Médecine légale et Toxicologie             |
|     | CAUQUIS Georges      | Chimie organique                           |
|     | CHABAUTY Claude      | Mathématiques Pures                        |
|     | CHARACHON Robert     | Oto-Rhino-Laryngologie                     |
|     | CHATEAU Robert       | Thérapeutique                              |
|     | CHENE Marcel         | Chimie papetière                           |
|     | COEUR André          | Pharmacie chimique                         |
|     | CONTAMIN Robert      | Clinique gynécologique                     |
|     | COUDERC Pierre       | Anatomie Pathologique                      |
|     | CRAYA Antoine        | Mécanique                                  |
| Mme | DEBELMAS Anne-Marie  | Matière médicale                           |
| MM. | DEBELMAS Jacques     | Géologie générale                          |
|     | DEGRANGE Charles     | Zoologie                                   |
|     | DESSAUX Georges      | Physiologie animale                        |
|     | DODU Jacques         | Mécanique appliquée                        |
|     | DREYFUS Bernard      | Thermodynamique                            |
|     | DUCROS Pierre        | Cristallographie                           |
|     | DUGOIS Pierre        | Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie |
|     | FAU René             | Clinique neuro-psychiatrique               |
|     | FELICI Noël          | Electrostatique                            |

|     |                            |                                          |
|-----|----------------------------|------------------------------------------|
| MM. | GAGNAIRE Didier            | Chimie Physique                          |
|     | GALLISOT François          | Mathématiques Pures                      |
|     | GALVANI Octave             | Mathématiques Pures                      |
|     | GASTINEL Noël              | Analyse numérique                        |
|     | GERBER Robert              | Mathématiques Pures                      |
|     | GIRAUD Pierre              | Géologie                                 |
|     | KLEIN Joseph               | Mathématiques Pures                      |
| Mme | KOFLER Lucie               | Botanique et Physiologie végétale        |
| MM. | KOSZUL Jean-Louis          | Mathématiques Pures                      |
|     | KRAVTCHEENKO Julien        | Mécanique                                |
|     | KUNTZMANN Jean             | Mathématiques Appliquées                 |
|     | LACAZE Albert              | Thermodynamique                          |
|     | LACHARME Jean              | Bilogie végétale                         |
|     | LATREILLE René             | Chirurgie générale                       |
|     | LATURAZE Jean              | Biochimie pharmaceutique                 |
|     | LAURENT Pierre             | Mathématiques Appliquées                 |
|     | LEDRU Jean                 | Clinique médicale B                      |
|     | LLIBOUTRY Louis            | Géophysique                              |
|     | LOUP Jean                  | Géographie                               |
| Mle | LUTZ Elisabeth             | Mathématiques Pures                      |
|     | MALGRANGE Bernard          | Mathématiques Pures                      |
|     | MALINAS Yves               | Clinique obstétricale                    |
|     | MARTIN-NOEL Pierre         | Seméiologie médicale                     |
|     | MASSEPORT Jean             | Géographie                               |
|     | MAZARE Yves                | Clinique médicale A                      |
|     | MICHEL Robert              | Minéralogie et Pétrographie              |
|     | MOURIQUAND Claude          | Histologie                               |
|     | MOUSSA André               | Chimie nucléaire                         |
|     | NEEL Louis                 | Physique du Solide                       |
|     | OZENDA Paul                | Botanique                                |
|     | PAUTHENET René             | Electrotechnique                         |
|     | PAYAN Jean-Jacques         | Mathématiques Pures                      |
|     | PEBAY-PEYROULA Jean-Claude | Physique                                 |
|     | PERRET René                | Servomécanismes                          |
|     | PILLER Emile               | Physique industrielle                    |
|     | RASSAT André               | Chimie systématique                      |
|     | RENARD Michel              | Thermodynamique                          |
|     | REULOS René                | Physique industrielle                    |
|     | RINALDI Renaud             | Physique                                 |
|     | ROGET Jean                 | Clinique de pédiatrie et de puériculture |
|     | SANTON Lucien              | Mécanique                                |
|     | SEIGNEURIN Raymond         | Microbiologie et Hygiène                 |
|     | SENGEL Philippe            | Zoologie                                 |
|     | SILBERT Robert             | Mécanique des fluides                    |
|     | SOUTIF Michel              | Physique générale                        |
|     | TANCHE Maurice             | Physiologie                              |
|     | TRAYNARD Philippe          | Chimie générale                          |
|     | VAILLAND François          | Zoologie                                 |
|     | VAUQUOIS Bernard           | Calcul électronique                      |
| Mme | VERAIN Alice               | Pharmacie galénique                      |
| M.  | VERAIN André               | Physique                                 |
| Mme | VEYRET Germaine            | Géographie                               |
| MM. | VEYRET Paul                | Géographie                               |
|     | VIGNAIS Pierre             | Biochimie médicale                       |
|     | YOCOZ Jean                 | Physique nucléaire théorique             |

PROFESSEURS ASSOCIES

|     |                       |                 |
|-----|-----------------------|-----------------|
| MM. | BULLEMER Bernhard     | Physique        |
|     | RADHAKRISHNA Pidatala | Thermodynamique |

PROFESSEURS SANS CHAIRE

|     |                       |                          |
|-----|-----------------------|--------------------------|
| MM. | AUBERT Guy            | Physique                 |
|     | BEAUDOING André       | Pédiatrie                |
|     | BERTRANDIAS Jean-Paul | Mathématiques appliquées |
|     | BIAREZ Jean-Pierre    | Mécanique                |
|     | BONNETAIN Lucien      | Chimie minérale          |
| Mme | BONNIER Jane          | Chimie générale          |
| MM. | CARLIER Georges       | Biologie végétale        |
|     | COHEN Joseph          | Electrotechnique         |
|     | COUMES André          | Radioélectricité         |
|     | DEPASSEL Roger        | Mécanique des Fluides    |
|     | DEPORTES Charles      | Chimie minérale          |
|     | DESRE Pierre          | Métallurgie              |
|     | DOLIQUE Jean-Michel   | Physique des plasmas     |
|     | GAUTHIER Yves         | Sciences biologiques     |
|     | GEINDRE Michel        | Electroradiologie        |
|     | GIDON Paul            | Géologie et Minéralogie  |
|     | GLENAT René           | Chimie organique         |
|     | HACQUES Gérard        | Calcul numérique         |
|     | JANIN Bernard         | Géographie               |
| Mme | KAHANE Josette        | Physique                 |
| MM. | MULLER Jean-Michel    | Thérapeutique            |
|     | PERRIAUX Jean-Jacques | Géologie et minéralogie  |
|     | POULOUJADOFF Michel   | Electrotechnique         |
|     | REBECQ Jacques        | Biologie (CUS)           |
|     | REVOL Michel          | Urologie                 |
|     | REYMOND Jean-Charles  | Chirurgie générale       |
|     | ROBERT André          | Chimie papetière         |
|     | SARRAZIN Roger        | Anatomie et chirurgie    |
|     | SARROT-REYNAULD Jean  | Géologie                 |
|     | SIBILLE Robert        | Construction Mécanique   |
|     | SIROT Louis           | Chirurgie générale       |
| Mme | SOUTIF Jeanne         | Physique générale        |
| M.  | VALENTIN Jacques      | Physique nucléaire       |

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

|     |                        |                          |
|-----|------------------------|--------------------------|
| Mle | AGNIUS-DELORD Claudine | Physique pharmaceutique  |
|     | ALARY Josette          | Chimie analytique        |
| MM. | AMBLARD Pierre         | Dermatologie             |
|     | AMBROISE-THOMAS Pierre | Parasitologie            |
|     | ARMAND Yves            | Chimie                   |
|     | BEGUIN Claude          | Chimie organique         |
|     | BELORIZKY Elie         | Physique                 |
|     | BENZAKEN Claude        | Mathématiques appliquées |
| Mme | BERTRANDIAS Françoise  | Mathématiques Pures      |
| MM. | BLIMAN Samuel          | Electronique (EIE)       |
|     | BLOCH Daniel           | Electrotechnique         |
| Mme | BOUCHE Liane           | Mathématiques (CUS)      |
| MM. | BOUCHET Yves           | Anatomie                 |
|     | BOUSSARD Jean-Claude   | Mathématiques appliquées |
|     | BOUVARD Maurice        | Mécanique des Fluides    |
|     | BRIERE Georges         | Physique expérimentale   |

|     |                         |                                |
|-----|-------------------------|--------------------------------|
| MM. | BRODEAU François        | Mathématiques (IUT B)          |
|     | BRUGEL Lucien           | Energétique                    |
|     | BUISSON Roger           | Physique                       |
|     | BUTEL Jean              | Orthopédie                     |
|     | CHAMBAZ Edmond          | Biochimie médicale             |
|     | CHAMPETIER Jean         | Anatomie et organogénèse       |
|     | CHIAVERINA Jean         | Biologie appliquée (EFP)       |
|     | CHIBON Pierre           | Biologie animale               |
|     | COHEN-ADDAD Jean-Pierre | Spectrométrie physique         |
|     | COLOMB Maurice          | Biochimie médicale             |
|     | CONTE René              | Physique                       |
|     | CROUZET Guy             | Radiologie                     |
|     | DURAND Francis          | Métallurgie                    |
|     | DUSSAUD René            | Mathématiques (CUS)            |
| Mme | ETERRADOSSI Jacqueline  | Physiologie                    |
| MM. | FAURE Jacques           | Médecine légale                |
|     | GAVEND Michel           | Pharmacologie                  |
|     | GENSAC Pierre           | Botanique                      |
|     | GERMAIN Jean-Pierre     | Mécanique                      |
|     | GIDON Maurice           | Géologie                       |
|     | GRIFFITHS Michaël       | Mathématiques appliquées       |
|     | GROULADE Joseph         | Biochimie médicale             |
|     | HOLLARD Daniel          | Hématologie                    |
|     | HUGONET Robert          | Hygiène et Médecine préventive |
|     | IDELMAN Simon           | Physiologie animale            |
|     | IVANES Marcel           | Electricité                    |
|     | JALBERT Pierre          | Histologie                     |
|     | JOLY Jean-René          | Mathématiques Pures            |
|     | JOUBERT Jean-Claude     | Physique du Solide             |
|     | JULLIEN Pierre          | Mathématiques Pures            |
|     | KAHANE André            | Physique générale              |
|     | KUHN Gérard             | Physique                       |
| Mme | LAJZEROWICZ Jeannine    | Physique                       |
| MM. | LAJZEROWICZ Joseph      | Physique                       |
|     | LANCIA Roland           | Physique atomique              |
|     | LE JUNTER Noël          | Electronique                   |
|     | LEROY Philippe          | Mathématiques                  |
|     | LOISEAUX Jean-Marie     | Physique Nucléaire             |
|     | LONGQUEUE Jean-Pierre   | Physique Nucléaire             |
|     | LUU DUC Cuong           | Chimie Organique               |
|     | MACHE Régis             | Physiologie végétale           |
|     | MAGNIN Robert           | Hygiène et Médecine préventive |
|     | MARECHAL Jean           | Mécanique                      |
|     | MARTIN-BOUYER Michel    | Chimie (CUS)                   |
|     | MAYNARD Roger           | Physique du Solide             |
|     | MICCOUD Max             | Maladies infectieuses          |
|     | MOREAU René             | Hydraulique (INP)              |
|     | NEGRE Robert            | Mécanique                      |
|     | PARAMELLE Bernard       | Pneumologie                    |
|     | PECCOUD François        | Analyse (IUT B)                |
|     | PEFFEN René             | Métallurgie                    |
|     | PELMONT Jean            | Physiologie animale            |
|     | PERRET Jean             | Neurologie                     |
|     | PERRIN Louis            | Pathologie expérimentale       |
|     | PFISTER Jean-Claude     | Physique du Solide             |
|     | PHELIP Xavier           | Rhumatologie                   |
| Mle | PIERY Yvette            | Biologie animale               |

|     |                        |                                |
|-----|------------------------|--------------------------------|
| MM. | RACHAIL Michel         | Médecine interne               |
|     | RACINET Claude         | Gynécologie et obstétrique     |
|     | RICHARD Lucien         | Botanique                      |
| Mme | RINAUDO Marguerite     | Chimie macromoléculaire        |
| MM. | ROMIER Guy             | Mathématiques (IUT B)          |
|     | ROUGEMONT (DE) Jacques | Neuro-Chirurgie                |
|     | STIEGLITZ Paul         | Anesthésiologie                |
|     | STOEBNER Pierre        | Anatomie pathologique          |
|     | VAN CUTSEM Bernard     | Mathématiques appliquées       |
|     | VEILLON Gérard         | Mathématiques appliquées (INP) |
|     | VIALON Pierre          | Géologie                       |
|     | VOOG Robert            | Médecine interne               |
|     | VROUSSOS Constantin    | Radiologie                     |
|     | ZADWORNY François      | Electronique                   |

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

|     |                    |                  |
|-----|--------------------|------------------|
| MM. | BOUDOURIS Georges  | Radioélectricité |
|     | CHEEKE John        | Thermodynamique  |
|     | GOLDSCHMIDT Robert | Mathématiques    |
|     | YACOUD Mahmoud     | Médecine légale  |

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

|     |                     |               |
|-----|---------------------|---------------|
| Mme | BERIEL Hélène       | Physiologie   |
| Mme | RENAUDET Jacqueline | Microbiologie |

A ma femme

Ce travail a été réalisé au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, dans les laboratoires de Chimie Nucléaire et de Physique du Solide.

Je remercie Monsieur SOUTIF pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du Jury.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur A. MOUSSA et à Monsieur D. DAUTREPPE de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires ainsi que d'avoir accepté d'être membres du Jury.

A Monsieur le Professeur J.I. VARGAS, qui a dirigé ce travail, j'exprime ici ma profonde reconnaissance pour son amitié et pour l'aide constante et précieuse qu'il m'a toujours prodiguée.

Je remercie Monsieur J.P. MATHIEU pour l'aide amicale et constante qu'il m'a apporté ainsi que pour la préparation des échantillons qui sont l'objet de cette étude.

Je remercie aussi Messieurs J. BERTHIER, P. BOYER qui se sont intéressés et ont contribué directement et largement à la réalisation de ce travail.

Je ne saurais oublier l'aide apportée par mes amis du laboratoire de Chimie Nucléaire et du groupe d'Interactions Hyperfines sans laquelle les conditions de réalisation de ce travail auraient été beaucoup plus difficiles.

La réalisation de ce travail a été rendue possible grâce à la bonne volonté du Ministère des Affaires Etrangères (France), de l'Instituto de Pesquisas Radioativas et de la Comissao Nacional de Energia Nuclear (Brésil).

## I N T R O D U C T I O N

Les techniques qui permettent d'obtenir des renseignements sur la structure des solides par l'étude des interactions hyperfines peuvent être classées en deux catégories : celles où l'on mesure l'interaction des moments magnétiques ou électriques d'un noyau avec son environnement dans l'état fondamental du noyau (Résonance magnétique nucléaire, résonance quadrupolaire nucléaire, etc) et celles où on étudie les interactions hyperfines par l'intermédiaire des rayonnements émis par des noyaux radioactifs c'est à dire dans des états excités du noyau, parmi lesquelles on peut citer l'effet Mössbauer (E.M.) et la corrélation angulaire perturbée (C.A.P.)

Ces deux techniques, qui nous intéressent ici particulièrement, présentent par rapport aux précédentes l'avantage de ne nécessiter qu'une concentration très faible des noyaux sondes (de l'ordre de  $10^7$  à  $10^{12}$ ), ce qui rend possible leur application à l'étude de toute une série de phénomènes liés à la présence d'impuretés.

Pendant les dix dernières années, le champ d'application de la spectroscopie Mössbauer n'a cessé de s'élargir ; on la considère aujourd'hui comme une technique indispensable en ce sens qu'elle apporte des renseignements complémentaires de ceux que fournissent les autres méthodes spectroscopiques dites "conventionnelles".

Malheureusement, le nombre des noyaux sur lesquels l'effet Mössbauer est praticable est limité et, dans la plupart des cas favorables, les mesures doivent être réalisées à des températures très basses. Dans ce cas, les phénomènes qui dépendent fortement de la température sont difficilement observables, par exemple, les phénomènes de relaxation, les transitions ferroélectriques ou magnétiques, etc... Cependant, les études des composés du fer, de l'étain et de presque toutes les terres rares, ont donné des renseignements très importants sur la structure et le comportement de ces solides dans diverses conditions.

A l'origine, la technique de la corrélation angulaire a été conçue comme une méthode destinée à déterminer des propriétés purement nucléaires. De ce point de vue, l'existence d'une interaction du noyau avec son environnement était considérée comme une perturbation gênante. Bien que les théories concernant l'influence des interactions hyper-fines sur la corrélation soient depuis longtemps établies, l'application de cette méthode aux problèmes de la physique du solide est bien plus récente. Quant à l'influence de l'état chimique sur la corrélation angulaire, elle a été examinée avec beaucoup moins d'attention. Les dernières recherches ont cependant montré que les possibilités de cette méthode sont considérables. Des travaux récents (CA 69, BA70, BE 70) montrent également que la corrélation angulaire perturbée est un outil puissant pour l'étude des phénomènes de relaxation dans les solides.

A la différence de l'effet Mössbauer, la corrélation angulaire perturbée est utilisable quelle que soit la température de l'échantillon. Cependant les noyaux radioactifs qui peuvent servir de sonde doivent toujours remplir certaines conditions : ces noyaux excités doivent revenir à leur état fondamental par l'émission successive de deux radiations. L'observation de la corrélation angulaire sera possible si la durée de vie de l'état intermédiaire est comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-11}$  secondes. Alors que l'effet Mössbauer permet deux types d'expériences (source ou absorbeur), la corrélation angulaire détecte toujours l'interaction hyper-fine dans la source radioactive. Ainsi, les noyaux sondes utilisés dans cette technique sont le plus fréquemment formés par une désintégration nucléaire préalable ( $\alpha, \beta^-, \beta^+$ , etc.), ce qui peut porter l'atome dans des états de charge exceptionnels. Dans ce cas, et spécialement pour des sources isolantes les phénomènes structurels que l'on désire étudier peuvent être masqués par des phénomènes du type "atome chaud". Il faut donc choisir judicieusement le noyau sonde.

Parmi les noyaux vérifiant ces critères, le  $Ta^{181}$  convient parfaitement à la méthode de la corrélation

angulaire. Le premier photon gamma de la cascade est émis à partir d'un niveau présentant une durée de vie de 17 $\mu$ s, qui peut être suffisante pour effacer les effets de la désintégration  $\beta^-$ . Le Ta<sup>181</sup> est obtenu dans son état excité par la désintégration  $\beta^-$  du Hf<sup>181</sup> formé assez facilement par la réaction neutron-gamma sur le Hf<sup>180</sup>. Le schéma de désintégration est montré dans la figure 1. La cascade 133 Kev - 482 Kev, avec le niveau intermédiaire de 15,8 ns, est utilisée pour la mesure de la corrélation angulaire. Plusieurs composés du hafnium ont été étudiés par cette technique et des travaux récents (VA 69 BO 71) ont mis en évidence les possibilités de la corrélation angulaire dans l'étude des conséquences chimiques des réactions nucléaires.

Nous présentons ici des travaux sur les composés fluorés du hafnium tels que (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Hf F<sub>7</sub>, K<sub>3</sub> Hf F<sub>7</sub>, Na<sub>3</sub> Hf F<sub>7</sub>, K<sub>2</sub> Hf F<sub>6</sub>. Les expériences ont été menées parallèlement en corrélation angulaire et par les techniques complémentaires de diffraction de rayons X et d'analyse thermique différentielle. Ces composés offrent en outre la possibilité d'être étudiés par trois méthodes spectroscopiques différentes: la résonance magnétique nucléaire sur les fluors, l'effet Mössbauer sur le Hf<sup>178</sup> et la corrélation angulaire sur le Ta<sup>181</sup>. Les renseignements apportés indépendamment par chaque technique sont comparés en examinant tout particulièrement les effets éventuels de la désintégration  $\beta^-$ . De plus, les résultats obtenus peuvent être utilisés pour l'interprétation des problèmes structurels concernant les éléments homologues de la colonne IV du tableau périodique. Dans ce travail nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la structure et aux phénomènes de relaxation des ions fluorés hepta coordonnés où la corrélation angulaire perturbée peut fournir des renseignements dans une gamme de temps inaccessible à la résonance magnétique nucléaire. Toutefois, on ne pourra valablement comparer les résultats fournis par ces deux techniques que dans la mesure où les "after effects" auront une influence négligeable.

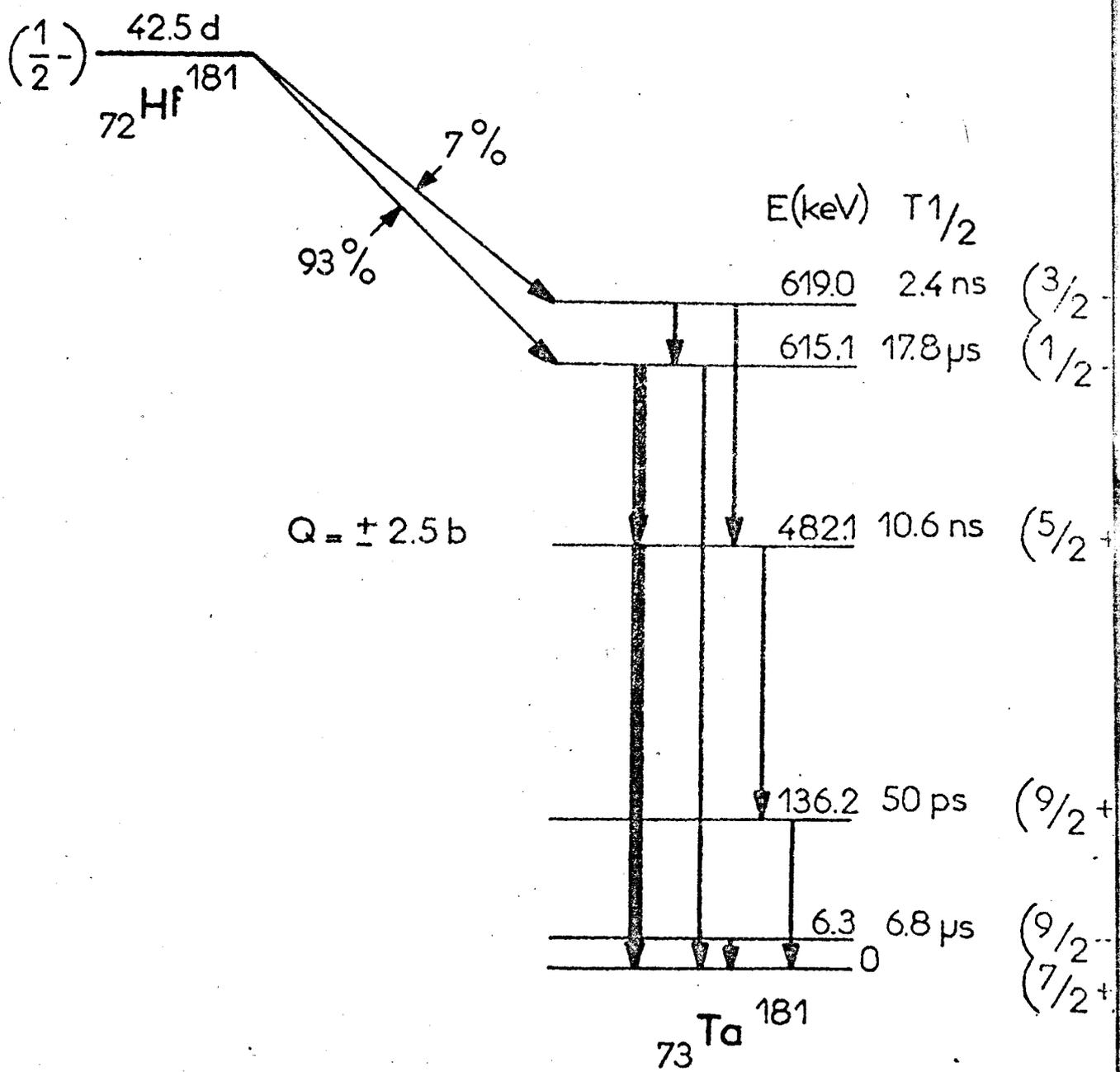


FIG. 1 Schéma de désintégration du  $^{181}\text{Hf}$

Ce travail a été divisé en quatre parties: dans la première partie nous faisons un rappel de la théorie de la corrélation angulaire perturbée; la deuxième partie est consacrée à la présentation des techniques expérimentales employées, ainsi qu'à la méthode d'ajustage de nos résultats expérimentaux; dans la troisième partie, après un rappel concernant les travaux antérieurs liés aux composés qui font l'objet de nos études, nous présentons les résultats expérimentaux que nous avons obtenu. Ces résultats seront discutés et comparés dans la quatrième partie.

## PREMIERE PARTIE

### La corrélation angulaire

Il nous semble nécessaire de rappeler l'essentiel de la théorie de la corrélation angulaire qui a été développée en détail dans plusieurs articles parus au cours des dix dernières années (AL 64), (ST 64), (ST 65), (CO 67), (RO 67). Nous nous bornerons à l'étude de la corrélation angulaire gamma-gamma, et, en ce qui concerne la corrélation angulaire perturbée, nous insisterons plus particulièrement sur les interactions rencontrées au cours de notre travail.

#### A - La corrélation angulaire non perturbée

Considérons un ensemble de noyaux excités qui reviennent dans leur état fondamental par l'émission successive de deux gamma  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  (fig.1.1). Si ses  $2I + 1$  sous états sont également peuplés, le niveau intermédiaire est décrit par un opérateur densité  $\rho$  dont les éléments de matrice s'écrivent dans la base  $|m\rangle$

$$\langle m|\rho|m'\rangle = \frac{1}{2I + 1} \delta_{mm'} \quad 1.1$$

et la radiation  $\gamma_2$  sera émise de façon isotrope. On rend cette population anisotrope en sélectionnant un ensemble de noyaux qui ont émis  $\gamma_1$  dans une direction fixe, définie par le vecteur  $\vec{K}_1$ . L'inégalité de population dans les sous-niveaux de l'état intermédiaire, engendre une émission anisotrope de  $\gamma_2$ . Si, pendant le laps de temps où le noyau se trouve dans son état intermédiaire, l'orientation de ce dernier n'est pas affectée par une perturbation extranucléaire, l'état final atteint par la première transition ( $\gamma_1$ ) sera évidemment identique à l'état initial de la seconde ( $\gamma_2$ ) et peut être représenté par une matrice densité  $\rho(\vec{K}_1, 0)$  indépendante du temps. Les éléments de matrice de l'opérateur

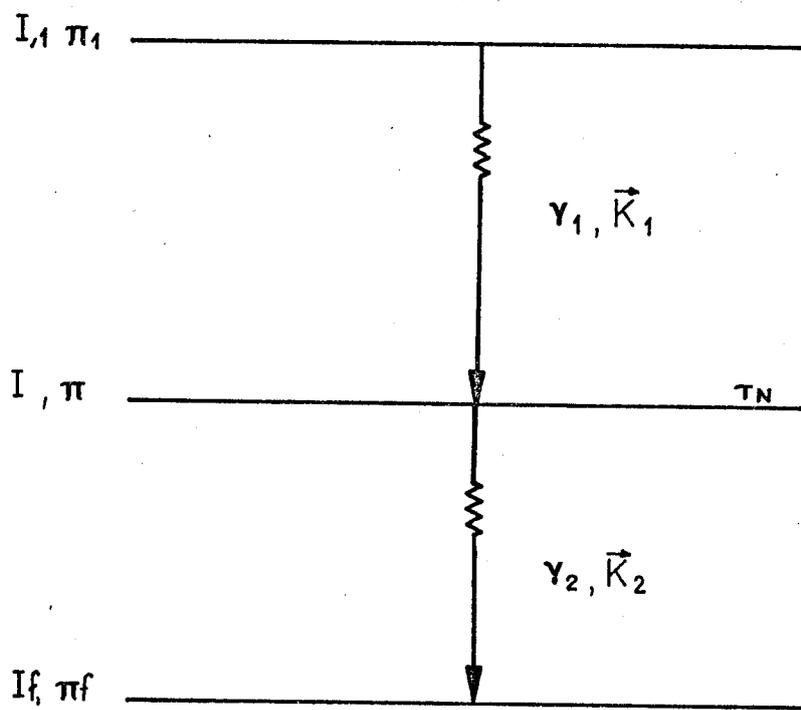


Fig. 1.1

$\rho(K_1, 0)$  sont donnés explicitement par :

$$\langle m | \rho(K_1, 0) | m' \rangle = (4\pi)^{1/2} \sum_K (-1)^m A_K(1) \begin{pmatrix} I & I & K \\ m' & -m & N_1 \end{pmatrix} Y_{KN_1}^*(\vec{K}_1) \quad 1.2$$

où  $A_K(1)$  est une fonction des états nucléaires et de la nature électromagnétique de la transition et dans les diverses approximations des modèles de noyaux, sont calculables. (voir par exemple la référence FE 65). La deuxième transition, qui correspond à l'émission de  $\gamma_2$  dans la direction  $\vec{K}_2$  (fig.1.2) sera de même décrite par la matrice densité  $\rho(K_2)$  :

$$\langle m' | \rho(\vec{K}_2) | m \rangle = (4\pi)^{1/2} \sum_{K'} (-1)^m A_{K'}(2) \begin{pmatrix} I & I & K' \\ m' & -m & N_2 \end{pmatrix} Y_{K'N_2}(\vec{K}_2) \quad 1.3$$

On obtient la fonction de corrélation angulaire, qui mesure la probabilité d'émission de  $\gamma_2$  dans la direction  $\vec{K}_2$ , sachant que  $\gamma_1$  a été émis dans la direction  $\vec{K}_1$ , en calculant la trace du produit des matrices densité correspondant aux deux transitions :

$$W(\vec{K}_1, \vec{K}_2) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_N}\right) \text{Tr}[\rho(\vec{K}_1, 0)\rho(\vec{K}_2)] \quad 1.4$$

(le facteur  $\exp(-\frac{t}{\tau_N})$ , tient compte de la décroissance du niveau intermédiaire. Il est indépendant de l'état d'orientation du noyau et sera omis dans les expressions qui se suivent.)

On a donc d'après 1.3 et 1.4 :

$$W(\vec{K}_1, \vec{K}_2) = 4\pi \sum_{mm'} \sum_{KK'} (-1)^{2m} A_K(1) A_{K'}(2) \begin{pmatrix} I & I & K \\ m' & -m & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K' \\ m' & -m & N_2 \end{pmatrix} \cdot Y_{KN_1}^*(\vec{K}_1) Y_{K'N_2}(\vec{K}_2) \quad 1.5$$

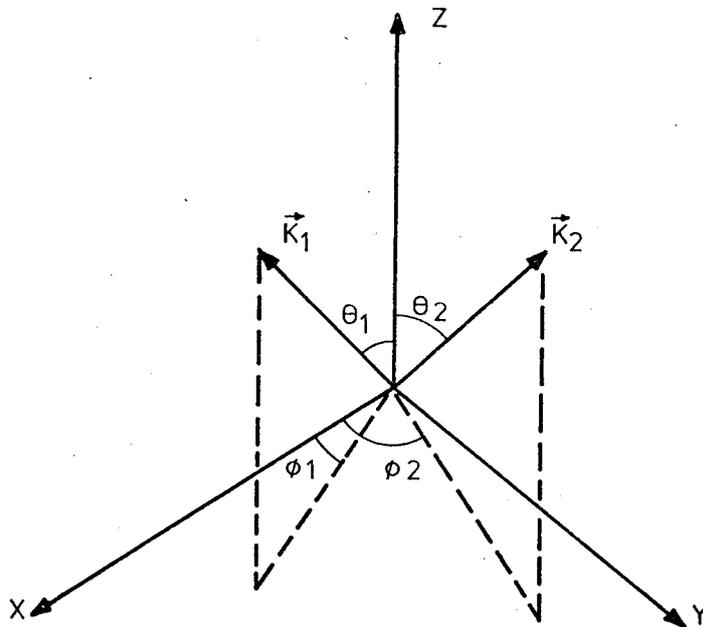


Fig. 1.2

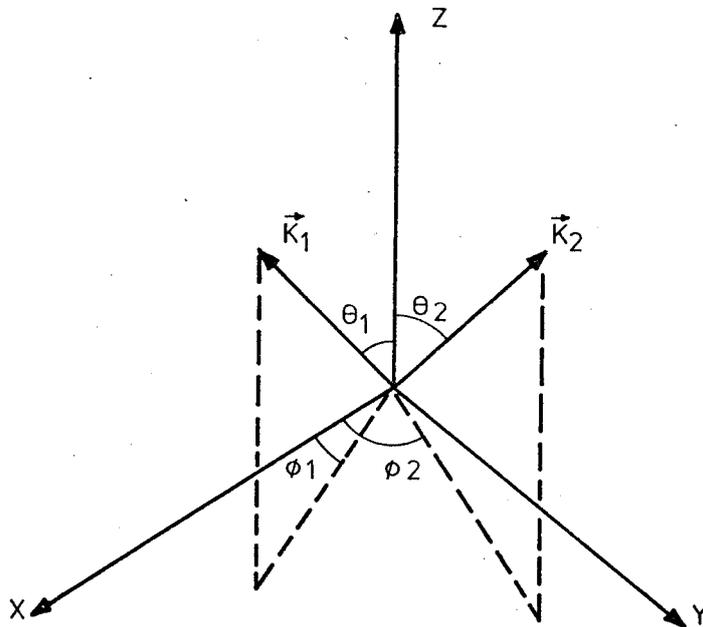


Fig. 1.2

Dans cette expression on utilise les propriétés d'orthogonalité des symboles 3-j et le théorème d'addition des harmoniques sphériques :

$$W(\vec{K}_1, \vec{K}_2) = W(\theta) = \sum_K A_{KK} P_K(\cos\theta) \quad 1.6$$

où  $A_{KK} = A_K(1)A_K(2)$  et  $\theta$  est l'angle formé par les directions  $\vec{K}_1$  et  $\vec{K}_2$ . Pour les transitions mélangées les valeurs permises de  $K$  sont données par :

$$0 < K < \min(2I, L_1 + L'_1, L_2 + L'_2)$$

où  $L$  et  $L'$  caractérisent le moment angulaire emporté par la radiation. Dans les cas des corrélations angulaires  $\gamma\text{-}\gamma$  on montre que la sommation 1.6 ne porte que sur les valeurs paires de  $K$ . Cette sommation converge très rapidement, et l'on vérifie qu'en pratique la corrélation angulaire est représentée convenablement par les termes  $K \leq 4$ , même si ceux qui correspondent à  $K > 4$  sont permis par les règles de sélection.

### B - La corrélation angulaire perturbée

Si pendant la durée de vie de l'état intermédiaire de la cascade, les moments nucléaires interagissent avec des champs électriques ou magnétiques extranucléaires, l'état initial de la deuxième transition cesse d'être identique à l'état final de la première transition :  $\rho(\vec{K}_1)$  dépend du temps. La fonction de corrélation  $W$  dépend donc elle aussi du temps et l'on peut écrire :

$$W(\vec{K}_1, \vec{K}_2, t) = \sum_{mm'} \langle m | \rho(\vec{K}_1, t) | m' \rangle \langle m' | \rho(\vec{K}_2) | m \rangle \quad 1.7$$

L'évolution de  $\rho(\vec{K}_1, t)$  obéit à l'équation :

$$\frac{d\rho(\vec{K}_1, t)}{dt} = - \frac{i}{\hbar} [H, \rho] \quad 1.8$$

où  $H$  est le hamiltonien de l'interaction.

c - Interactions statiques

Si l'interaction est statique une solution de 1.8 est donnée par :

$$\phi(\vec{K}_1, t) = \Lambda(t)\phi(\vec{K}_1, 0)\Lambda^{-1}(t) \quad 1.9$$

où  $\Lambda(t) = \exp[-\frac{i}{\hbar} H.t]$  est l'opérateur évolution. On peut donc écrire, avec l'aide des expressions 1.3, 1.7 et 1.9 :

$$W(\vec{K}_1, \vec{K}_2, t) = \sum_{KK', N_1 N_2} A_K(1)A_K(2)G_{KK'}^{N_1 N_2}(t) [(2K+1)(2K'+1)]^{-1/2} \times \\ Y_{KN_1}^*(\vec{K}_1)Y_{K', N_2}(\vec{K}_2) \quad 1.10$$

où

$$G_{KK'}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} [(2K+1)(2K'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & K' \\ m'_a & -m'_a & N_1 \end{pmatrix} \times \\ \begin{pmatrix} I & I & K' \\ m'_b & -m'_b & N_2 \end{pmatrix} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \cdot \langle m'_b | \Lambda(t) | m'_a \rangle^* \quad 1.11$$

On représente par  $\langle n | m \rangle$  les éléments de la matrice unitaire qui diagonalise l'hamiltonien H :

$$G_{KK'}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a m_b} \sum_n (-1)^{2I+m_a+m_b} [(2K+1)(2K'+1)]^{1/2} \exp[-\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'})] \langle n | m_b \rangle^* \langle n | m_a \rangle \langle n' | m_b' \rangle \langle n' | m'_a \rangle^* \begin{pmatrix} I & I & K \\ m'_a & -m'_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K \\ m'_b & -m'_b & N_2 \end{pmatrix} \quad 1.12$$

où les  $E_n$  sont les valeurs propres de l'hamiltonien H.

Il faut remarquer que, la plupart du temps, les échantillons solides étudiés par corrélation angulaire sont polycristallins, c'est à dire, formés d'un ensemble de microcristaux orientés au hasard. L'expression qui décrit la corrélation angulaire perturbée par un hamiltonien H statique devient alors plus simple : chaque microcristal donne lieu à une certaine corrélation décrite par l'expression 1.11 dans laquelle les directions  $\vec{K}_1$  et  $\vec{K}_2$  sont repérées par rapport à un système de référence lié au microcristal. La corrélation angulaire observée est la moyenne sur toutes les orientations possibles du système de référence local, c'est à dire, à la moyenne réalisée sur toutes les directions d'émissions  $\vec{K}_1$  et  $\vec{K}_2$ , le système de référence et l'angle entre  $\vec{K}_1$  et  $\vec{K}_2$  étant fixés. Dans ce cas, on peut montrer que tous les termes de l'expression 1.11 sont nuls, à l'exception de ceux qui correspondent à  $N_1 = N_2 = N$ ,  $K = K'$  et on a :

$$W(\theta, t) = \sum_K A_{KK} G_{KK}(t) P_K(\cos\theta) \quad 1.13$$

avec :

$$G_{KK}(t) = \frac{N_1 N_2}{K_1 K_2} = \frac{1}{2K+1} \sum_{N=-K}^{+K} G_{KK}^{NN}(t) \quad 1.14$$

L'expression 1.13 montre que, dans une source polycristalline, la corrélation n'est modifiée que dans la mesure où les coefficients des polynômes  $P_K(\cos\theta)$  sont atténués. Le facteur  $G_{KK}(t)$  est appelé facteur d'atténuation. Pour une interaction statique, le facteur d'atténuation est donné par l'expression suivante :

$$G_{KK}(t) = \sum_{N, m_a, m_b} \sum_{n, n'} (t)^{2I+m_a+m_b} \begin{pmatrix} I & I & K \\ m'_a & -m_a & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K \\ m'_b & -m_b & N \end{pmatrix} \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{n'})\right] \times$$

$$\langle n | m_b \rangle \langle n | m_a \rangle \langle n' | m'_b \rangle \langle n' | m'_a \rangle \quad 1.15$$

D - Corrélation différentielle et corrélation intégrale

L'expression 1.11 représente la corrélation angulaire mesurée si la deuxième radiation est observée au bout d'un temps  $t$  après l'émission de  $\gamma_1$ . En pratique la deuxième radiation est observée dans un intervalle de temps fini  $t_2 - t_1$  après que  $\gamma_1$  ait été émis au temps zéro. Cet intervalle est imposé par l'existence d'un temps de résolution fini de l'appareillage. La valeur observée est donc la moyenne effectuée sur cet intervalle :

$$\langle W(\vec{K}_1, \vec{K}_2, t) \rangle_{\tau} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \exp\left[-\frac{t}{\tau_N}\right] W(\vec{K}_1, \vec{K}_2, t) dt}{\int_{t_1}^{t_2} \exp\left[-\frac{t}{\tau_N}\right] dt} \quad 1.16$$

Si le temps de résolution est petit par rapport au temps de vie  $\tau_N$  de l'état intermédiaire, on observe une corrélation angulaire différentielle. Si par contre le temps de résolution est beaucoup plus grand que  $\tau_N$ , on mesure la corrélation angulaire intégrale, dont la fonction de corrélation est représentée par  $W(K_1, K_2, \infty)$

$$W(\vec{K}_1, \vec{K}_2, \infty) = \frac{1}{\tau_N} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{t}{\tau_N}\right) W(\vec{K}_1, \vec{K}_2, t) dt \quad 1.17$$

La dépendance par rapport au temps de la fonction de corrélation  $W(K_1, K_2, t)$  est toute dans le facteur  $G_{KK'}^{N_1 N_2}(t)$ . On peut donc définir un facteur d'atténuation intégrale par

$$G_{KK'}^{N_1 N_2}(\infty) = \frac{1}{\tau_N} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{t}{\tau_N}\right) G_{KK'}^{N_1 N_2}(t) dt \quad 1.18$$

E - Interaction quadrupolaire statique

L'hamiltonien d'une interaction quadrupolaire est donné par :

$$H_Q = \frac{4\pi}{5} \sum_q (-1)^q T_q^{(2)} V_{-q}^{(2)} \quad 1.19$$

où  $T_q^{(2)}$  et  $V_{-q}^{(2)}$  sont des opérateurs tensoriels d'ordre 2 représentant respectivement le moment quadrupolaire du noyau dans son état intermédiaire et le gradient de champ créé par l'ensemble des charges extérieures.

Dans un système d'axes principaux X Y Z le tenseur  $V_{-q}^{(2)}$  est diagonal et l'on a :

$$V_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{zz}$$

$$V_{\pm 1}^{(2)} = 0$$

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

où les  $V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$  doivent satisfaire à l'équation de Laplace.

On voit donc que le gradient de champ est entièrement caractérisé par deux paramètres : la composante  $V_{zz}$  et le paramètre  $\eta$  défini par  $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$  si les axes X Y Z sont choisis de telle sorte que  $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$

D'autre part on peut montrer que le tenseur  $T_q^{(2)}$  peut être exprimé en fonction des composantes du spin nucléaire I (voir par exemple, la référence (AB 61)). Le hamiltonien quadrupolaire peut alors être mis sous la forme

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2)] \quad 1.20$$

où Q est le moment quadrupolaire nucléaire.

On définit  $w_Q = \frac{eQVzz}{h4I(2I-1)}$  comme étant la fréquence d'interaction quadrupolaire. Pour obtenir les valeurs propres de  $H_Q$ , nécessaires au calcul du facteur d'atténuation, il faut résoudre une équation séculaire dont le degré dépend de la valeur du spin nucléaire. Dans le cas d'un spin  $\frac{5}{2}$ , qui nous intéresse plus particulièrement les valeurs propres de l'hamiltonien  $H_Q$  sont les racines de l'équation (voir par exemple la référence (DA 68))

$$E^3 - 28E(\eta^2 + 3) + 160(\eta^2 - 1) = 0 \quad 1.21$$

où  $E$  est exprimé en unités de  $hw_Q$ . On peut trouver les solutions de 1.21 dans les références BE 69 et GE69. On obtient trois valeurs propres doublement dégénérées. Si on pose  $w_n = \frac{E_n' - E_n}{h}$ ,  $E_n$  et  $E_n'$  étant solutions de l'équation 1.21, l'expression 1.15 pour le facteur d'atténuation s'écrit sous la forme condensée

$$G_{KK}(t) = \sum_n \sigma_{Kn} \cos[w_n(\eta)t] \quad 1.22$$

où les  $\sigma_{Kn}$  tiennent compte des facteurs géométriques et des éléments de matrice de la transformation unitaire qui diagonalise l'hamiltonien quadrupolaire, et où  $w_0(\eta) = 0$ . Le calcul des  $\sigma_{Kn}$  dans le cas d'une interaction quadrupolaire non axiale est complexe et doit se faire numériquement. On peut trouver les valeurs de  $\sigma_{Kn}$  tabulées pour  $\eta = 0$  dans les références ST 64 et ST 65 et pour  $\eta \neq 0$ , dans le cas particulier où  $I = \frac{5}{2}$ , dans la référence BE 69. Pour une interaction axiale ( $\eta = 0$ ) les trois fréquences provenant de l'équation 1.21 sont des harmoniques entiers. La fréquence fondamentale, correspondant aux deux sous niveaux les plus rapprochés, est donnée par :

$$w_0 = 3w_Q \quad \text{pour } I \text{ entier}$$

1.23

$$w_0 = 6w_Q \quad \text{pour } I \text{ demi-entier}$$

Evidemment ces relations ne sont plus valables si  $\eta \neq 0$ . Cependant une pratique, courante dans la littérature, consiste à définir arbitrairement une fréquence  $w_0 = 3w_Q$  ou  $6w_Q$ , quel que soit la valeur de  $\eta$  et de donner comme résultat la valeur de cette fréquence. Finalement il faut remarquer que dans le cas d'une source polycristalline il existe, indépendamment de l'intensité de l'interaction, une limite inférieure sur laquelle se superposent les oscillations du facteur d'atténuation. Cela peut être vu facilement dans le cas où  $\eta = 0$ . En effet l'expression 1.22 peut alors s'écrire :

$$G_{KK}(t) = \sigma_{K0} + \sum_{n \neq 0} \sigma_{Kn} \cos n w_0 t \quad 1.24$$

où  $w_0$  est donné par 1.23 et  $\sigma_{Kn}$  par l'expression suivante :

$$\sigma_{Kn} = m \neq m' \begin{pmatrix} I & I & K \\ m' - m - m' + m \end{pmatrix}^2 \quad 1.25$$

avec :

$$n = m^2 - m'^2 \text{ pour } I \text{ entier}$$

$$= \frac{1}{2}(m^2 - m'^2) \text{ pour } I \text{ demi-entier}$$

Si  $I$  est demi entier et  $K$  égal à 2 ou 4 on peut montrer que

$$\sigma_{K0} = \frac{1}{2K+1} \quad 1.26$$

On voit donc que  $G_{KK}(t)$  doit osciller autour de cette valeur qui est appelée "cœur dur". Le facteur d'atténuation intégrale peut aussi être exprimé pour  $\eta = 0$  et d'après les expressions 1.18 et 1.24 :

$$G_{KK}(\infty) = \sigma_{K0} + \sum_{n \neq 0} \sigma_{Kn} \frac{1}{1+nw_0 \tau_N} \quad 1.27$$

On voit donc que, lorsque la fréquence quadripolaire augmente,  $G_{KK}(t)$  tend vers une valeur limite qui, dans ce cas, est égale à  $\frac{1}{2K+1}$ . Ces résultats sont valables pour des interactions non axiales ( $\eta \neq 0$ ), avec des expressions plus compliquées pour le "cœur dur". On peut montrer que, d'après l'équation 1.5, on arrive à des conclusions semblables quel que soit l'origine de l'interaction statique.

#### F - Couplage hyperfin statique

Dans certains cas le spin  $I$  du noyau dans l'état intermédiaire peut se coupler avec son entourage, donnant ainsi naissance à une perturbation de la corrélation angulaire. Deux cas peuvent être considérés selon que l'entourage est libre ou qu'il s'agisse d'un atome ou d'une molécule paramagnétique dans un solide. Dans ce dernier cas le problème devient plus compliqué car il faut tenir compte de l'influence importante du champ cristallin. On peut trouver dans la référence (ST64) le calcul détaillé des coefficients  $G_{KK}(t)$  pour ce type d'interaction. Nous nous limiterons à remarquer que l'interaction provenant d'un couplage hyperfin est, généralement supérieure d'un ordre de grandeur à l'interaction quadripolaire (BL 53).

#### G - Interaction dépendant du temps

Dans les liquides et aussi dans certains solides, les champs responsables des interactions hyperfines auxquels est soumis le noyau dans son état intermédiaire peuvent varier avec le temps. Ces fluctuations peuvent être caractérisées par le temps de corrélation  $\tau_c$  qui est à peu près le temps pendant lequel la configuration locale vue par le noyau peut être considérée comme statique. La théorie des interactions dynamiques a été traitée par plusieurs auteurs, utilisant différentes méthodes. Selon la valeur du rapport  $\frac{\tau_c}{\tau_N}$  les calculs théoriques du facteur d'atténuation  $G_K(t)$  peuvent être réalisés par différentes méthodes : si  $\tau_c \ll \tau_N$   $G_K(t)$  peut être

obtenu à partir de la théorie des perturbations au premier ordre ; par contre, si  $\tau_c$  peut prendre des valeurs quelconques cette méthode n'est plus valable : par exemple la méthode des sauts due à Anderson et Weiss (AN 54) a été utilisée par Blume (BL 68<sup>1,2,3</sup>) pour le calcul du facteur d'atténuation  $G_K(t)$ . Abragam et Pound (AB 53) ont calculé par la méthode des perturbations au premier ordre les facteurs d'atténuation correspondant à une relaxation d'origine électrique et à une relaxation paramagnétique électronique dans le cas isotrope. Dans ce cas, on peut choisir d'une façon arbitraire l'axe de quantification; l'expression 1.11) devient plus simple si l'on choisit cet axe dans la direction d'émission d'une des deux radiations, et l'on a :

$$G_{KK'}^{\circ\circ} = \sum_{m_a, m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} (2K+1) (2K'+1)^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & K \\ m_a & -m_a & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K' \\ m_b & -m_b & 0 \end{pmatrix} \times$$

$$|\langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle|^2 \quad 1.28$$

où le dernier facteur représente la probabilité  $W_{ab}(t)$  pour qu'un noyau dans l'état  $m_a$  à l'instant  $t = 0$  se trouve, dans l'état  $m_b$  à l'instant  $t$ . L'évaluation de  $W_{ab}(t)$  permet d'obtenir l'expression explicite de  $G_{KK'}^{\circ\circ}(t)$ . Les facteurs d'atténuation ainsi calculés sont donnés par :

$$G_K(t) = \exp[-\lambda_K t] \quad 1.29$$

$$G_K(\infty) = \frac{1}{1 + \lambda_K \tau_N} \quad 1.30$$

Par exemple, dans le cas d'un gradient de champ électrique fluctuant  $\lambda_K$  est donné par :

$$\lambda_K = \frac{3}{80} \cdot \frac{\tau_c}{h^2} (eQ)^2 \langle V_{zz} \rangle^2 \frac{K(K+1)[4I(I+1) - K(K+1) - 1]}{I^2(2I-1)^2} \quad 1.31$$

Si la relaxation est d'origine paramagnétique électronique on a :

$$\lambda_K = \frac{1}{3} \tau_s W_s^2 K (K+1) S(S+1) \quad 1.32$$

où  $\tau_s$  est le temps de corrélation,  $S$  le spin électronique et  $W_s$  est la fréquence d'interaction. Les limites de validité de l'équation (1.29) sont celles de la méthode de perturbation. On peut les résumer par :

$$\frac{\langle H(t)^2 \rangle}{h^2} \tau_c \tau_N \ll 1 \quad 1.33$$

où  $H(t)$  est l'hamiltonien de l'interaction dynamique.

Il est intéressant de remarquer que les rapports  $\frac{\lambda_4}{\lambda_2}$  pour les deux processus de relaxation qui ont été traités, présentent des valeurs assez différentes : dans le cas d'un spin  $\frac{5}{2}$  on peut écrire :

$$\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = 1,7 \quad (\text{relaxation d'origine quadrupolaire})$$

$$\text{et } \frac{\lambda_4}{\lambda_2} = 3,3 \quad (\text{relaxation paramagnétique électronique})$$

Ceci nous permet de distinguer entre les deux processus de relaxation dans la mesure où l'on peut obtenir expérimentalement ces rapports avec une précision convenable.

Dillenburg et Maris (DI 62)(DI 64) (DI 65) ont développé une théorie des perturbations dépendant du temps basées sur des hypothèses très générales. (perturbations isotropes invariance par renversement du temps et par changement de parité). Selon ces auteurs la responsabilité des interactions

dépendant du temps peut être attribuée en partie à des interactions très fortes agissant pendant un temps très court. Les facteurs d'atténuation, calculés à partir de ces hypothèses, prennent la forme suivante :

$$G_{KK}(t) = \sum_{r=2}^{r_{\max}} E_r \exp[-\lambda_r t] \quad 1.34$$

$$\text{avec } r_{\max} = \min (2I, L'_1 + L_1, L_2 + L'_2)$$

Plus particulièrement dans le cas où  $I = \frac{5}{2}$  l'on a :

$$G_{22}(t) = (1-\alpha) \exp(-\lambda_2 t) + \alpha \exp(-\lambda_4 t) \quad 1.35$$

$$G_{44}(t) = \beta \exp(-\lambda_2 t) + \alpha \exp(-\lambda_4 t)$$

où  $\alpha, \beta, \lambda_2$  et  $\lambda_4$  sont paramètres qui doivent être déterminés expérimentalement. Plus récemment Andrade et al (AN 68), (AN 69) ont calculé la fonction de corrélation angulaire dans le cas d'un noyau soumis à la fois à un gradient de champ électrique statique axial et une perturbation quadrupolaire qui est fonction de temps  $H(t)$ . Ces calculs sont basés sur la théorie de Bloch-Wangness-Redfield pour la relaxation nucléaire dont on peut trouver un exposé détaillé dans la référence (SL 63). Si  $H_0$  est l'hamiltonien représentant la partie statique de l'interaction l'opérateur densité doit satisfaire l'équation :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H_0 + H(t), \rho] \quad 1.36$$

dont la solution formelle en représentation d'interaction est donnée par :

$$\rho(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) \rho^*(t) \exp\left[\frac{i}{\hbar} H_0 t\right] \quad 1.37$$

où  $\rho^*(t)$  est donné par :

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*}{dt} = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha',\beta\beta'} \exp[i(\alpha-\alpha'-\beta+\beta')t] \rho_{\beta\beta'}^*(t) \quad 1.38$$

où  $|\alpha\rangle$  et  $|\beta\rangle$  sont les états propres de l'hamiltonien  $h H_0$  avec les valeurs propres  $h\alpha$  et  $h\beta$  et la matrice  $R_{\alpha\alpha',\beta\beta'}$  est définie en fonction des éléments de matrice de l'hamiltonien  $H(t)$ . L'équation (1.38) a été obtenue à partir du résultat des perturbations et sera valable si

$$\frac{\langle H(t)^2 \rangle}{h^2} \tau_c \tau_N \ll 1 \quad 1.39$$

Cette équation peut être simplifiée par l'approximation dite séculaire (faite également par Abragam et Pound) qui consiste à négliger les termes avec  $\alpha-\alpha' \neq \beta-\beta'$ . La condition de validité de cette approximation se traduit par la relation

$$\frac{\langle H(t)^2 \rangle}{h^2} \tau_c \ll \omega_0 \quad 1.40$$

où  $\omega_0$  représente la fréquence associée à la partie statique de l'interaction. L'équation (1.38) prend alors la forme suivante :

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*}{dt} = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha',\beta\beta'} \rho_{\beta\beta'}^* \quad 1.41$$

avec  $\alpha-\alpha'=\beta-\beta'$

La solution de cette équation peut être obtenue en suivant les techniques couramment employées dans ce genre de problème. Cette solution peut s'écrire :

$$\rho_i^{**}(t) = \sum_{r,j} b_{ir} C_{jr} \exp[-\lambda_r t] \rho_j^{**}(0) \quad 1.42$$

où nous avons fait  $\rho_{\alpha\alpha'}^{**} = \rho_1^{**}$ ,  $\rho_{\beta\beta'}^{**} = \rho_2^{**}$  et  $\lambda_r$

sont les valeurs propres de la matrice  $R_{ij}$ . Nous pouvons donc obtenir l'expression pour les éléments de la matrice densité (1.37) et l'expression plus générale du facteur de perturbation est :

$$G_{KK'}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{\alpha, \beta} \begin{pmatrix} I & I & K \\ \beta' & -\beta & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K' \\ \alpha' & -\alpha & N_2 \end{pmatrix} \exp[-i(w_\alpha - w_{\beta'})t] \sum b_{\alpha\alpha'} \times$$

$$C_{\beta\beta'} \cdot \exp[-\lambda_r t] \quad 1.43$$

Andrade et al ont traité plus particulièrement le cas d'un spin demi-entier avec perturbation dépendant du temps isotrope et d'origine quadrupolaire avec symétrie axiale. L'expression du facteur d'atténuation  $G_K(t)$  pour une perturbation isotrope superposée à un gradient de champ électrique non axiale peut être obtenue sans difficulté et, dans le cas d'une source polycristalline on arrive à l'expression suivante (BO 69)

$$G_K(t) = \sigma_{K0} \exp[-\lambda_K^0 t] + \sum_{n \neq 0} \sigma_{Kn} \exp[-\lambda_K^n t] \cos w_n(n)t \quad 1.44$$

$$\text{et } G_K(\infty) = \sum \sigma_{Kn} \frac{1}{1 + \frac{\tau_N}{\tau_K n} + \frac{w_n^2 \tau_N^2 \tau_K^2 n}{\tau_N + \tau_K}} \quad 1.45$$

où les  $\tau_k^n = \frac{1}{\lambda_k^n}$  sont les temps de relaxation caractéristiques du processus dynamique.

Il faut remarquer que les expressions calculées par Abragam et par Andrade ne présentent pas de "coeur dur".

Blume (BL 68<sup>1,2,3</sup>) a développé une théorie pour le calcul des facteurs d'atténuation dans le cas où le temps de corrélation peut prendre des valeurs quelconques. Il a utilisé la "méthode des sauts" due à Anderson et Weiss (AN 54). On peut trouver un exposé détaillé des calculs de Blume dans les articles cités ci-dessus. Malheureusement, les calculs pour le cas où le spin du niveau intermédiaire du noyau est supérieur ou égal à 2, sont très compliqués et doivent être traités numériquement.

## DEUXIEME PARTIE

### Technique expérimentale

#### A - Matériaux

Les complexes  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ ,  $\text{K}_3\text{HfF}_7$ ,  $\text{K}_2\text{HfF}_6$  et  $\text{Na}_3\text{HfF}_7$  ont été synthétisés dans le laboratoire par Monsieur J.P. MATHIEU, à partir de l'oxychlorure du hafnium auquel on ajoute, après précipitation et dissolution dans HF, un excès convenable de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ,  $\text{KHF}_2$  ou NaF, selon le cas. L'évaporation lente de la solution ainsi formée donne les complexes cités sous la forme cristalline.

Les sources radioactives ont été synthétisées par le même procédé, à partir de l'oxychlorure du hafnium irradié aux neutrons, avec des doses telles que chaque échantillon possédait une activité de l'ordre de 30 microcuries.

La caractérisation des échantillons a été contrôlée par l'analyse thermique différentielle et par la diffraction des rayons X effectuées sur des produits inactifs. Les valeurs des paramètres cristallins obtenus par diffraction des rayons X à la température ordinaire sont en bon accord avec les données de la littérature. (CA 68)

#### B - Corrélation angulaire différentielle

##### - 1 - Appareillage

Les mesures différentielles ont été faites sur une table de corrélation angulaire automatisée, munie de deux photomultiplicateurs mobiles et associée à un système de coïncidences du type lente-rapide. La voie rapide permet d'obtenir un temps de résolution convenable et la voie lente donne la sélection en énergie. Cette table de corrélation, qui est décrite en détail dans la référence (BE 66), permet de faire quatre mesures simultanées. Le temps de résolution du système, mesuré à l'aide des photons d'annihilation du  $^{22}\text{Na}$  est de 3,5 ns pour les détecteurs à NaI (Tl). Une courbe

typique, permettant la mesure du temps de résolution est représentée dans la fig (2.1). Le contrôle systématique de l'étalonnage en temps et du canal zéro d'un sélecteur à 400 canaux Intertechnique a montré que la stabilité était réalisée à un demi-canal près pendant le temps total de chaque mesure. La mesure des coïncidences a été faite à  $90^\circ$ ,  $135^\circ$  et  $180^\circ$  par rapport au détecteur fixe. Dans notre installation le centrage des sources par rapport aux photomultiplicateurs mobiles est réalisé, avec une précision meilleure que 1%, par la mesure de l'intensité de la raie de 482 Kev du  $Ta^{181}$ .

Pour l'étude des phénomènes de relaxation et de l'éventuelle variation du couplage quadrupolaire avec la température, les échantillons étaient maintenus en contact avec une tige chauffée par une résistance, ou refroidie, selon la circonstance, par la circulation d'un liquide préalablement thermostaté par un cryostat Lauda K800W. La stabilité thermique de l'ensemble est garantie par une boucle asservie par le signal d'un thermocouple Chromel alumel. Dans tous les cas la précision du contrôle a été maintenue à  $\pm 0,5^\circ C$

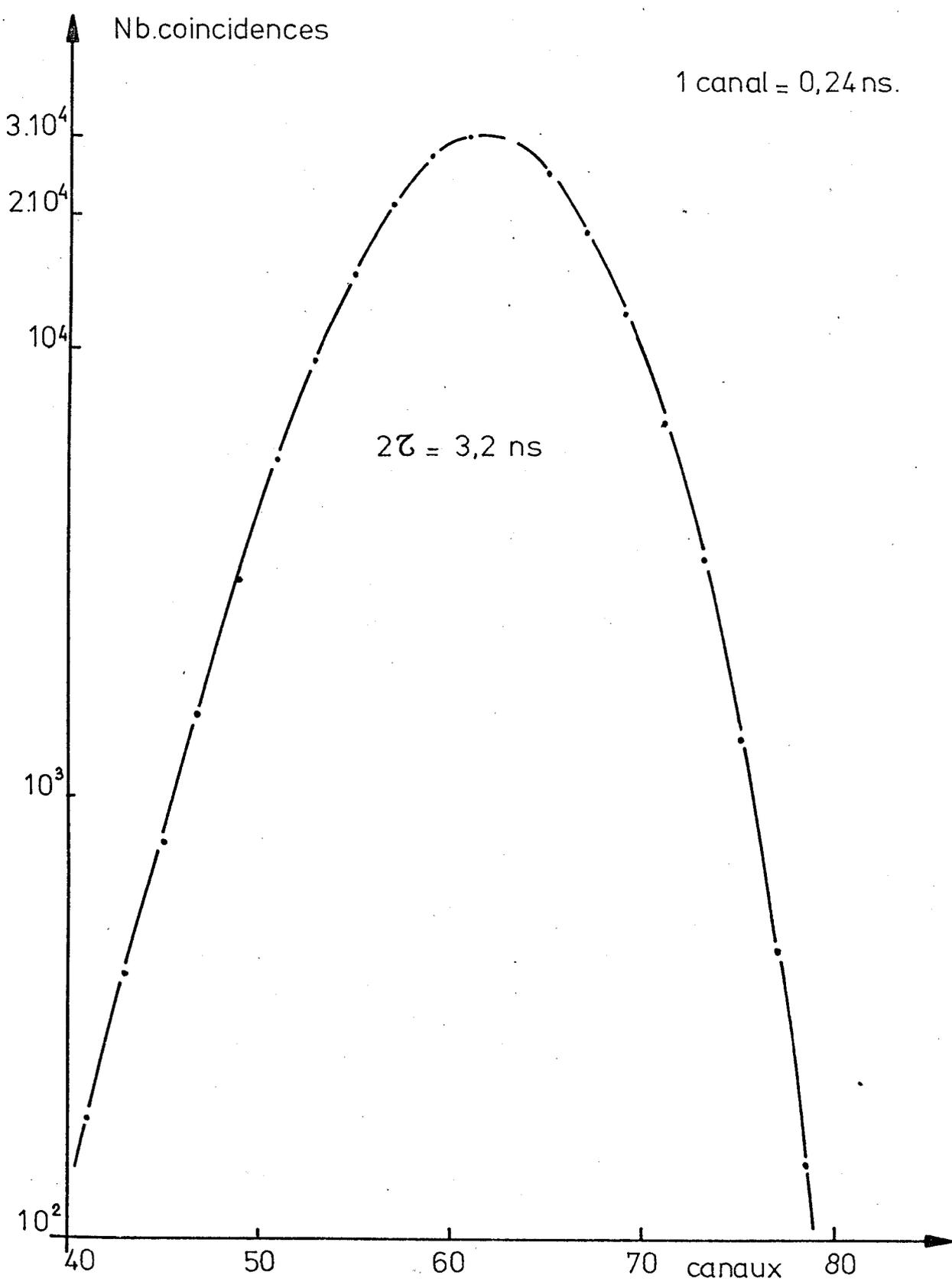
Enfin, pour les mesures à  $4^\circ K$  et à  $77^\circ K$  on a utilisé un cryostat à queue de béryllium spécialement conçu pour les expériences de corrélation angulaire.

## - 2 - Traitement des résultats expérimentaux

Les coïncidences observées sont tout d'abord normalisées par rapport aux taux de comptage des fenêtres des photomultiplicateurs mobiles. Ceci permet de minimiser les effets de variation de l'angle solide, d'instabilité des fenêtres, et corrige les petites erreurs de centrage. Pour chaque expérience la correction due à la résolution angulaire finie du système a été effectuée selon les procédés décrits par Delabaye (DE 53)

## - 3 - Ajustage

Pour comparer les résultats expérimentaux avec la théorie il est naturellement indispensable de corriger les courbes théoriques de la résolution temporelle finie de



l'appareillage et de l'éventuelle existence d'une distribution de fréquences d'interaction dont l'origine sera discutée ensuite.

a) - Temps de résolution

Les grandeurs accessibles à l'observation sont en fait les moyennes des valeurs instantanées réalisées sur l'intervalle de temps correspondant au temps de résolution  $2\tau$  du système. En effet, certains événements qui se passent au temps  $t' \neq t$  ont une certaine probabilité d'être enregistrés dans le canal correspondant au temps  $t$ .

En supposant que la courbe de résolution en temps est gaussienne, la probabilité de cette éventualité est donnée par :

$$P(t-t') = \frac{1}{\tau \sqrt{2\pi}} \exp \left[ - \frac{(t-t')^2}{2\tau^2} \right] \quad 2.1$$

où  $2\tau$  est la largeur à mi hauteur de la courbe de résolution.

Le facteur d'atténuation  $G_K(t)$  corrigé est alors :

$$\langle G_K(t) \rangle_\tau = \frac{\int_0^\infty \exp \left[ - \frac{(t-t')^2}{2\tau^2} \right] \cdot \exp \left[ - \frac{t'}{\tau_N} \right] \cdot G_K(t') dt'}{\int_0^\infty \exp \left[ - \frac{(t-t')^2}{2\tau^2} \right] \exp \left[ - \frac{t'}{\tau_N} \right] dt'} \quad 2.2$$

Dans le cas d'une interaction quadrupolaire statique, qui nous intéresse spécialement, on a vu que le facteur d'atténuation est donné par :

$$G_K(t) = \sum_n \sigma_{Kn} \cos W_n(\eta)t \quad 2.3$$

et on peut donc écrire :

$$\langle G_K(t) \rangle_\tau = \sum_n \sigma_{Kn} \exp \left[ - \frac{W_n^2 \tau^2}{2} \right] \cos W_n(\eta) \left( t - \frac{\tau^2}{\tau_N} \right) \quad 2.4$$

Pour  $\tau \ll \tau_N$  et  $\tau < \frac{1}{W_n}$ , ce qui est le cas habituel, on peut négliger le déphasage  $W_n \frac{\tau^2}{\tau_N}$

Ainsi :

$$\langle G_K(t) \rangle_\tau = \sum_n \sigma_{Kn} \exp\left[-\frac{W_n \tau^2}{2}\right] \cdot \cos w_n(\eta)t \quad 2.5$$

L'existence du temps de résolution provoque par conséquent l'amortissement des amplitudes des oscillations de la fonction  $G_K(t)$ .

Pour une interaction dépendant des temps dans le cas où  $G_K(t)$  peut être représenté par une exponentielle unique on a (BE 71)

$$\langle G_K(t) \rangle_\tau = \exp\left[-\lambda_K \left(t - \frac{\lambda_K + 2\lambda_N}{4\alpha^2}\right)\right] \cdot \left[ \frac{1 + H(\mu_1)}{1 + H(\mu_2)} \right] \quad 2.6$$

où : H est la fonction erreur

$$\alpha^2 = \frac{\ln 2}{\tau^2}$$

$$\mu_1 = \alpha \left[ t - \frac{\lambda_K + \lambda_N}{2\alpha^2} \right]$$

$$\mu_2 = \alpha \left( t - \frac{\lambda_N}{2\alpha^2} \right)$$

#### b) - Distribution des fréquences d'interaction

Au cours de la discussion de l'interaction quadrupolaire statique nous avons toujours supposé que les gradients de champs qui interagissent avec les moments quadrupolaires nucléaires étaient exactement les mêmes pour tous les noyaux. Ceci est, naturellement, le cas idéal. En réalité il faut toujours s'attendre à de petites différences entre les champs cristallins vus par les noyaux, différences qui sont dues tant aux défauts du réseau qu'aux impuretés. D'autre part, l'énergie transmise à l'atome par l'émission du premier rayon gamma de la cascade peut n'être pas négligeable. Cela pourrait être également la cause de fluctuations du gradient

de champ. L'influence de ces distributions sur la fonction de corrélation angulaire a été traitée théoriquement par Mathias et al. (MA 63) et Gerdau (GE 69). Selon ces auteurs  $W(\theta, t)$  serait modulé par une distribution  $P(W_n - W'_n)$ . Deux hypothèses sont à envisager selon que l'on considère cette distribution comme étant gaussienne (MA 63) ou lorentzienne (GE 69).

Pour  $P(W_n - W'_n)$  de forme gaussienne, on a

$$P(W_n - W'_n) = \frac{1}{w_n \delta \sqrt{2\pi}} \exp \left[ - \frac{(w_n - w'_n)^2}{2 w_n^2 \delta^2} \right] \quad 2.7$$

où  $\delta = \frac{\sigma}{w_n}$ ,  $\delta$  étant la demi largeur della distribution.

Alors:

$$G_K(t, \delta) = \int G_K(t) P(w'_n - w_n) dw'_n \quad 2.8$$

et remplaçant  $G_K(t)$  par l'expression 2.3

$$G_K(t, \delta) = \sum \sigma_{Kn} \exp \left[ - \frac{1}{2} w_n^2 \delta^2 t^2 \right] \cos w_n(\eta) t \quad 2.9$$

Si on corrige cette expression en raison du temps de résolution fini de l'appareillage, on a

$$\langle G_K(t, \delta) \rangle_\tau = \sum \sigma_{Kn} \exp \left[ - \frac{w_n^2 \tau^2}{2} \right] \exp \left[ - \frac{1}{2} w_n^2 \delta^2 t^2 \right] \cos w_n(\eta) t \quad 2.10$$

Pour  $P(W'_n - W_n)$  lorentzienne

$$P(W'_n - W_n) = \frac{1}{\pi} \frac{w_n \delta}{w_n^2 \delta^2 - (w'_n - w_n)^2}$$

et le facteur d'atténuation est donné par :

$$G_K(t, \delta) = \sum \sigma_{Kn} \exp[-w_n \delta t] \cos w_n(\eta) t \quad 2.11$$

En introduisant la correction due à la résolution en temps, on a :

$$\langle G_K(t, \delta) \rangle_{\tau} = \sum_n \sigma_{Kn} \exp\left[-\frac{1}{2} w_n^2 \tau^2\right] \exp[-w_n \delta t] \cos w_n(\eta)t \quad 2.12$$

Les valeurs expérimentales  $A_K(t)$  sont donc ajustées en posant :

$$A_K(t) = A_{KT} \langle G_K(t, \delta) \rangle_{\tau} \quad 2.13$$

où  $A_{KT}$  correspond à la valeur non perturbée du coefficient  $A_K$ .

Dans le cas du  $Ta^{181}$  ces valeurs ont été déterminées par plusieurs auteurs (DE 56), (GR 61), (MC 54), et (SN 57).

Leur valeur moyenne correspond à :

$$A_2 = 0,285 \pm 0,005$$

$$A_4 = 0,07 \pm 0,01$$

En faisant varier les paramètres  $w_0, \delta$  et  $\eta$  on choisit l'ensemble des valeurs correspondant au  $\chi^2$  minimum.

### C - Corrélation intégrale

Le système utilisé pour les mesures intégrales est constitué de deux photomultiplicateurs, l'un fixe et l'autre mobile de  $15^\circ$  en  $15^\circ$  autour de la source.

L'électronique est du type lente-rapide. La description détaillée du dispositif expérimental peut être trouvée dans la référence (OL 70).

La détection est faite par deux cristaux de NaI (Tl) de  $1 \frac{3}{4}'' \times 2''$ .

Le temps de résolution employé est de 70ns, soit environ 5 fois le temps de vie du niveau intermédiaire du  $Ta^{181}$ . On enregistre pour chaque angle le nombre total d'impulsions dans les deux fenêtres, le nombre total de

coïncidences et le nombre des coïncidences fortuites. Les coïncidences vraies, correction faite des fluctuations de fenêtres et la résolution angulaire, sont ajustées par la méthode des moindres carré aux courbes théoriques  $W(\theta)$ .

On obtient ainsi les valeurs de  $A_2, A_4$  et de l'anisotropie  $A$  définie par :

$$A = \frac{W(180^\circ) - W(90^\circ)}{W(90^\circ)} \quad 2.14$$

### TROISIEME PARTIE

#### A - Travaux antérieurs concernant les hepta et hexa fluor hafnates

##### - 1 - Structure

La plupart des renseignements concernant la structure de ces complexes proviennent d'études réalisées sur les composés du zirconium, isomorphes de ceux du hafnium. Les études réalisées par Hassel et Mark (HA 24) par diffraction des rayons X sur le complexe  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  ont démontré l'existence d'un réseau cubique à faces centrées de paramètre  $a = 9,4\text{\AA}$ . La comparaison entre la densité calculée à partir des données cristallographiques et la densité mesurée, montre qu'il y a quatre molécules par cellule unitaire. Hassel et Mark ont proposé un modèle dans lequel existerait deux entités distinctes : l'ion  $\text{ZrF}_6^{2-}$  et l'ion  $\text{F}^-$ . Cependant, Hampson et Pauling (HA 38), étudiant le même complexe, ont montré que ce modèle conduisait à des distances de contact physiquement irréalisables et ont suggéré l'existence des ions  $\text{ZrF}_7^{3-}$ . Ils ont aussi vérifié que la théorie des groupes d'espace ne permettait pas de placer ces ions de façon ordonnée dans le réseau cubique. Ils proposent alors un modèle où figurent les ions  $\text{ZrF}_7^{3-}$  avec une symétrie  $C_{3v}$  dans le groupe spatial  $\text{Fm}3m$ . Les axes de symétrie des ions sont répartis au hasard suivant les diverses directions cristallographiques  $[111]$ , ce qui donne 16 orientations possibles. Selon ces auteurs le complexe  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$  présente le même type de structure.

Par contre, Zachariassen (ZA 54) étudiant le composé  $\text{K}_3\text{UF}_7$ , montre que celui-ci peut exister sous deux formes cristallines : une phase cubique à faces centrées et une phase tétragonale corps centré avec le rapport  $\frac{c}{a} \approx 2a$ . Toutes les lignes de diffraction de la phase cubique correspondent aux lignes de diffraction de la phase tétragonale. Zachariassen propose que, dans le réseau tétragonale l'ion  $\text{UF}_7^{3-}$  présente une structure ayant une symétrie  $D_{5h}$  (bi-pyramide pentagonale) et il montre que ces ions sont ordonnés

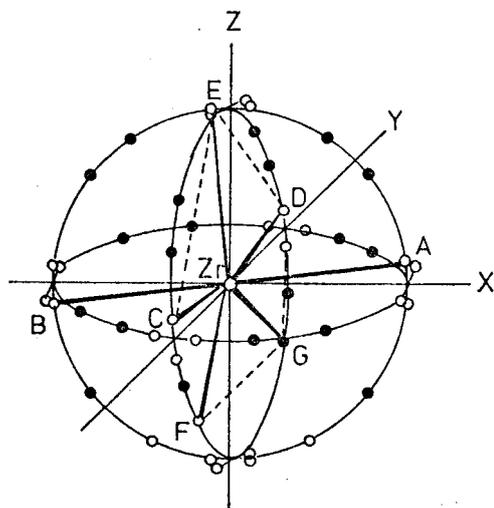
de telle façon que l'axe de symétrie se trouve sur le plan  $xy$  et fait un angle de  $24^\circ$  avec l'axe  $x$  ou l'axe  $y$ . La phase cubique doit aussi contenir des ions  $UF_7^{3-}$  avec la même symétrie  $D_{5h}$  mais placés d'une façon désordonnée. Finalement, Zachariassen arrive à la conclusion que les complexes  $(NH_4)_3ZrF_7$  et  $K_3ZrF_7$  d'une part, et  $K_3UF_7$  sous la forme désordonnée d'autre part, sont isomorphes.

Plus récemment, pendant la réalisation de ce travail, ces études ont été reprises par Hurst et Taylor (HU 70<sup>1,2</sup>) qui ont utilisé la diffraction de rayons  $X$  tridimensionnelle et la diffraction neutronique pour étudier le complexe  $(NH_4)_3ZrF_7$  et préciser le rôle des ions  $NH_4^+$ . Leurs résultats confirment les conclusions de Zachariassen concernant la structure de l'ion  $ZrF_7^{3-}$  et permettent d'envisager aussi la possibilité d'un désordre pour les ions  $NH_4^+$ . La figure 3.1 montre d'après ces auteurs, les distributions possibles des atomes de fluor autour du Zirconium.

Buslaev et al (BU 71) ont réalisé des mesures de diffraction de rayons  $X$  sur les complexes  $(NH_4)_3ZrF_7$  et  $K_3ZrF_7$  à différentes températures au dessous de l'ambiante. Selon ces auteurs le réseau cubique est soumis à des modifications à mesure qu'on baisse la température, et à la température de  $87^\circ K$  ces complexes présentent un réseau cristallin qu'ils interprètent comme étant orthorhombique.

Les renseignements structurels sur le complexes  $Na_3HfF_7$  sont plus restreints. Il a été montré que ce composé est isomorphe du  $\alpha$   $Na_3UF_7$  (HA 59). Ce dernier complexe a une structure tétragonale à corps centré, avec le paramètre  $c \approx 2a$ . Il y a huit positions possibles pour les atomes de fluor autour du hafnium, mais une de ces positions est statistiquement vide (fig.3.2a). La symétrie du site du hafnium serait donc du type base trigonal-base tétragonale comme celle du  $HfO_2$  (SA 67).

La structure cristalline du  $K_2HfF_6$  et du  $(NH_4)_2HfF_6$  a été déterminée par Bode et Teufer (BO 56<sup>1,2</sup>). Cette structure est une structure orthorhombique dans laquelle



- SITE F (1)
- SITE F (2)

Fig. 3.1 - Structure de l'ion  $ZrF_7^{3-}$  (Hu 70)<sup>1</sup>

chaque atome du hafnium est entouré de huit atomes de fluor dont quatre sont communs avec le polyedre voisin. Ces unités structurales forment une chaîne dans la direction de l'axe c (fig. 3.<sup>2b</sup>).

## 2 - Corrélation angulaire perturbée.

Parmi les complexes que nous avons étudié, seul le  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$  a été l'objet d'études en corrélation angulaire perturbée. Les résultats obtenus sont cependant contradictoires.

Debrunner et al (DE 56) ont déterminé les valeurs des coefficients  $A_2(\infty)$  et  $A_4(\infty)$  à la température ordinaire. Deutsch et al (DE 59) ont mesuré la corrélation angulaire à des températures inférieures à 293°K et ont proposé l'existence d'une interaction dépendant du temps qui devient une interaction électrique statique à basse température. Mathias et al (MA 65) ont repris l'étude de ce composé, à la température ambiante par la méthode des interactions combinées. Selon ces auteurs, même à cette température, il devrait y avoir une contribution statique superposée à une interaction dynamique, pour expliquer la variation de l'anisotropie observée. Aucune interprétation quantitative n'a été donnée dans ces travaux. Plus récemment Andrade et al (AN 70) ont étudié le complexe  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$  à 293°K, utilisant à la fois la méthode des interactions combinées et la méthode de la corrélation différentielle. Ils concluent à l'existence, à la température ambiante d'une interaction dépendant du temps qui suit la théorie d'Abragam et Pound (AB 53) avec une constante  $\lambda_2 = 0,05 \text{ ns}^{-1}$ . A la température de l'azote liquide ils observent aussi l'existence d'un phénomène de relaxation avec  $\lambda_2 = 0,15 \text{ ns}^{-1}$  qui se superpose à une faible interaction statique. Ils supposent que le réarrangement électronique du à la désintégration  $\beta^-$  du  $\text{Hf}^{181}$  se fait pendant un temps de l'ordre de  $10^{-12}$  s, et, d'après l'interprétation de ces mesures, ils proposent une structure pour l'ion  $\text{TaF}_7^{3-}$  dans le  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$  qui correspond à celle de symétrie  $C_{3v}$  déterminée par Hampson et Pauling.

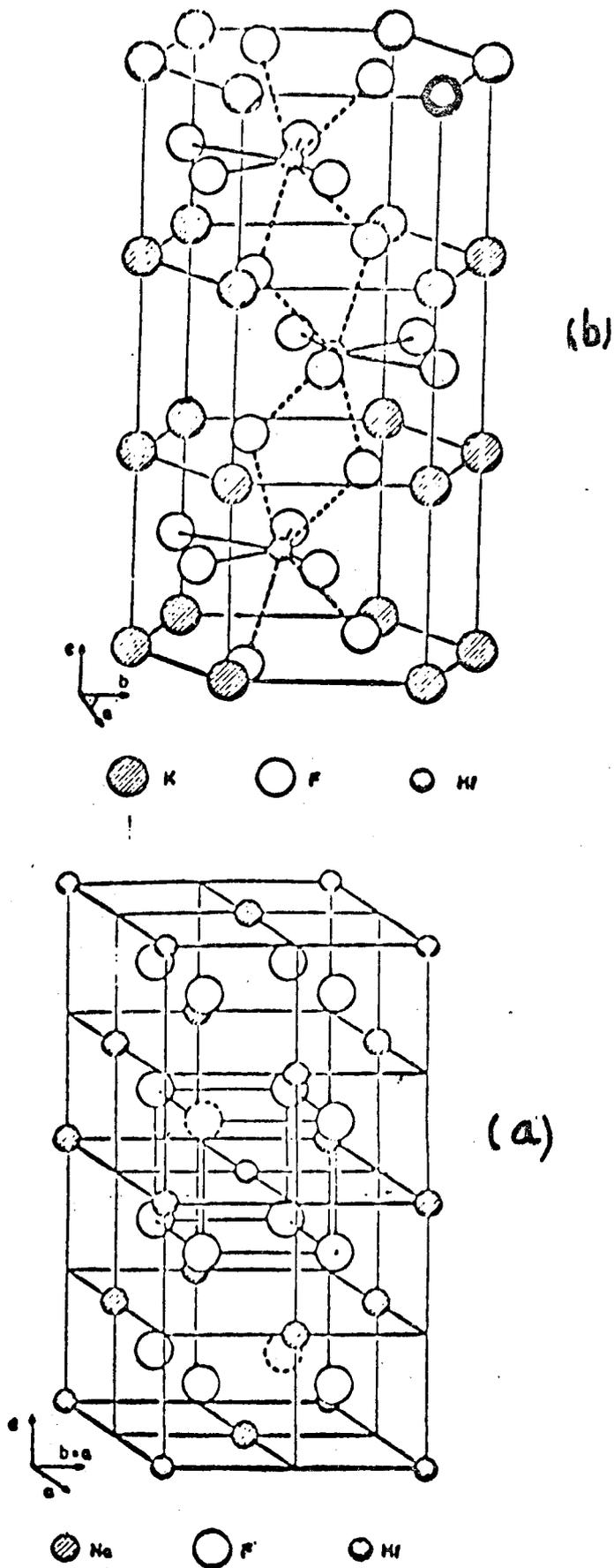


Fig. 3.2 - Structures proposées pour  $\text{Na}_3\text{HfF}_7$  (a) et  $\text{K}_2\text{HfF}_6$  (b)  
(Ge70)

Cependant il faut remarquer que les travaux récents de Hurst et Taylor déjà cités semblent écarter définitivement ce type de structure.

### 3 - Résonance magnétique nucléaire

Les complexes  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ ,  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$  et  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$  ont été étudiés par la technique de la résonance magnétique nucléaire dans le domaine de basses températures.

Pintar et al (PI 67), étudiant le  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  arrivent à la conclusion que deux mécanismes de relaxation seraient responsables pour le comportement observé : le premier se ait dû aux réorientations rapides des ions  $\text{NH}_4^+$  avec une énergie d'activation de  $560 \pm 100$  cal/mol, et l'autre, provenant des réorientations plus lentes des ions  $\text{ZrF}_7^{3-}$  pour lesquels ils estiment une énergie d'activation de  $8000 \pm 2000$  cal/mol. Les temps de relaxation mesurés sont de l'ordre de 0,01s Tarasov (TA 69) obtient la valeur 4.300 cal/mol et 4.600 cal/mol pour les ions  $\text{HfF}_7^{3-}$  et  $\text{ZrF}_7^{3-}$  dans les sels d'ammonium.

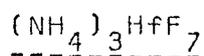
Le complexe  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$  a été étudié plus récemment par Tarasov et al (TA 70) et Buslaev et al (BU 71). Ils observent aussi les phénomènes de relaxation attribués à la réorientation des ions  $\text{ZrF}_7^{3-}$ , et, les temps de relaxation spin-réseau calculés pour différentes températures sont de l'ordre de millisecondes. Pour interpréter les résultats Tarasov et al supposent que les ions  $\text{ZrF}_7^{3-}$  font partie de deux groupements ; dans un de ces groupements l'ion présente un mouvement de rotation isotropique tandis que dans l'autre ces ions sont rigides. Le deuxième groupement devient de plus en plus peuplé à mesure qu'on baisse la température jusqu'à  $77^\circ\text{K}$ , où tous les ions deviennent rigides.

### 4 - Effet Mossbauer

En 1970 Gerdau et al (GE 70) ont mesuré par l'effet Mossbauer sur le  $\text{Hf}^{178}$ , à  $4,2^\circ\text{K}$ , une série de complexes du type  $\text{A}_3\text{HfF}_7$  et  $\text{A}_2\text{HfF}_6$ . Leurs résultats seront résumés et

comparés avec ceux obtenus par corrélation angulaire perturbée sur le Ta<sup>181</sup> dans la quatrième partie de ce travail.

## B - Résultats expérimentaux



### a) Corrélation intégrale

Nous avons mesuré l'anisotropie intégrale en fonction de la température.

Pour chaque température, les coïncidences correspondant aux angles 90°, 135°, 180°, 225° et 270° du détecteur mobile par rapport au détecteur fixe ont été mesurées. La figure 3.3 représente les valeurs de l'anisotropie intégrale pour des températures comprises entre 250°K et 350°K. On observe que, vers 280°K il y a une chute brusque de la valeur de l'anisotropie, ce qui doit correspondre à une augmentation brusque de la perturbation. Ces mesures ont été réalisées dans le sens des températures décroissantes sans jamais laisser l'échantillon revenir à la température ordinaire. Cependant, on a vérifié que, si les mesures sont faites de telle façon que la source revienne à la température ordinaire entre chaque mesure, le point de variation brusque de l'anisotropie se déplace vers 0°C (voir fig. 3.4). Dans les deux cas, on constate que, si après la série de mesures, on laisse se réchauffer la source jusqu'à la température ambiante, la valeur de l'anisotropie se maintient constante et ne revient pas à sa valeur initiale, au moins après un temps de l'ordre de trois jours.

### b) Analyse thermique différentielle

D'autres renseignements sur le (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>HfF<sub>7</sub> dans ce domaine de température ont été obtenus par l'utilisation de l'analyse thermique différentielle sur échantillon non

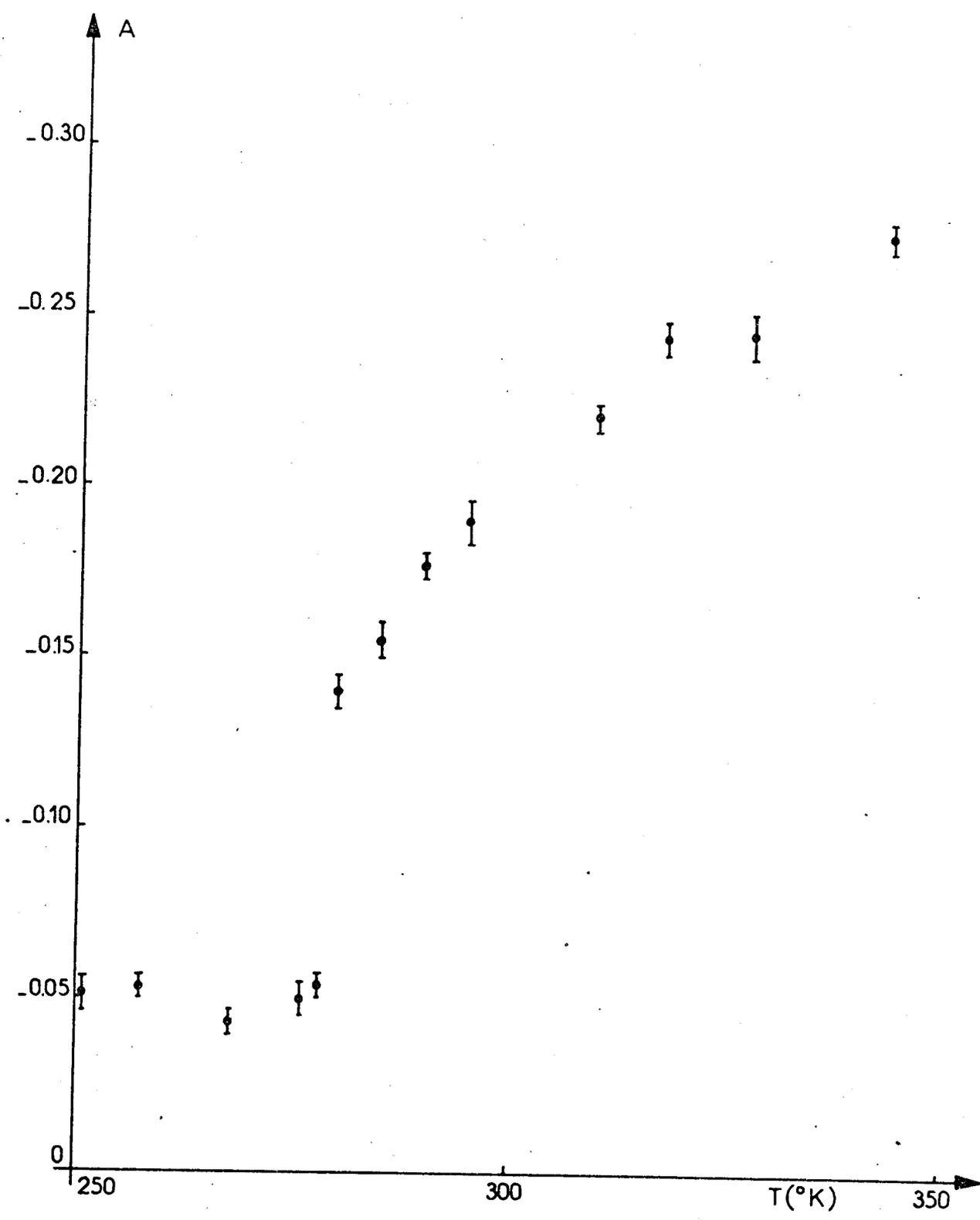


Fig. 3.3 - Variation de l'anisotropie intégrale dans  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$  en fonction de la température

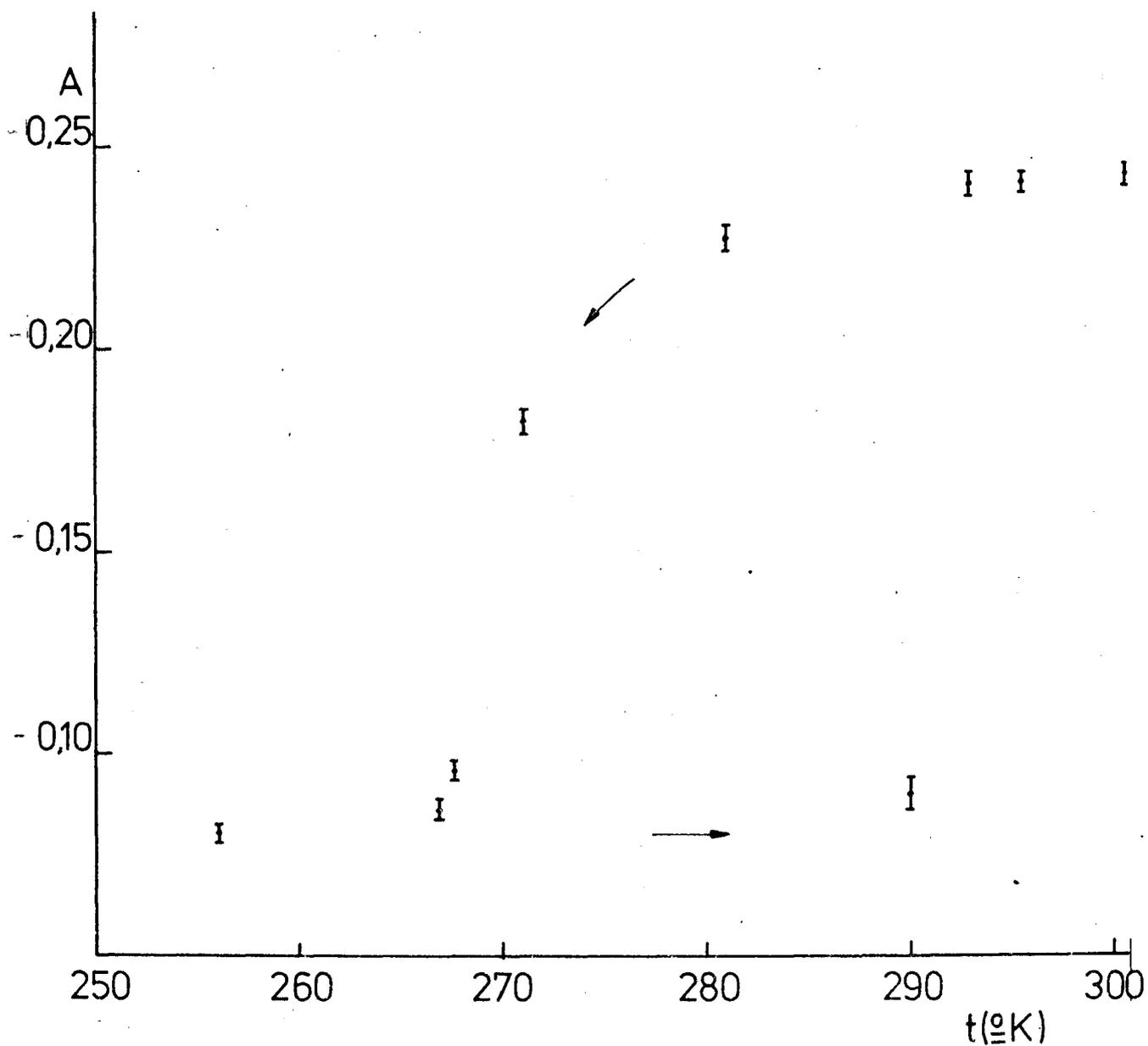


Fig. 3.4 - Variation de l' anisotropie intégrale dans  $(\text{NH}_4)\text{HfF}_7$  en fonction de la température (échantillon réchauffé à la température ambiante entre chaque mesure)

radioactif. Le résultat de cette analyse est montré dans la figure (3.5) où l'on observe une anomalie de chaleur spécifique vers 280°K, avec une énergie associée de 130 cal/mol.

### c) Corrélation différentielle

La variation brusque de la perturbation observée vers 280°K peut être due à plusieurs phénomènes et la corrélation intégrale ne nous permet pas de distinguer entre eux. On peut obtenir des renseignements plus précis à l'aide de la corrélation différentielle qui nous permet de suivre l'évolution d'une perturbation en fonction du temps. Une première mesure a été réalisée à la température de 293°K. La fig.(3.6) montre la variation du coefficient  $A_2$  en fonction du temps. On a vérifié que  $A_2$  décroît rapidement avec le temps. Ce résultat nous a conduit à mesurer la corrélation différentielle perturbée à plusieurs températures supérieures à celles de la transition observée par la corrélation intégrale. Les mesures ont été réalisées aux températures de 283°K, 286°K, 310°K, 319°K, 328°K et 344°K, la température maximale étant bien inférieure à la température de décomposition du  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$  qui est de l'ordre de 470°K (HA 51).

Les observations montrent que les coefficients  $A_2$  et  $A_4$  sont correctement représentés par une fonction du type  $A_K = A_T e^{-\lambda_K t}$  3.1

Le tableau 3.1 regroupe les valeurs de  $\lambda_K(t)$ , aussi bien que le rapport  $\lambda_4/\lambda_2$  obtenues pour chaque température. Un traitement analogue pour les différentes températures conduit aux courbes présentées dans les figures 3.7 - 3.13. Les données expérimentales ont été ajustées à une décroissance exponentielle de  $A_K(t)$  par la méthode des moindres carrés. Deux mesures ont été faites au dessous de la région de transition indiquée pour la corrélation intégrale. La figure 3.14 représente la mesure réalisée à 77°K. On voit que  $A_2(t)$  semble être caractéristique d'un couplage statique. Cependant des essais d'ajustage des points expérimentaux à un ou plus-

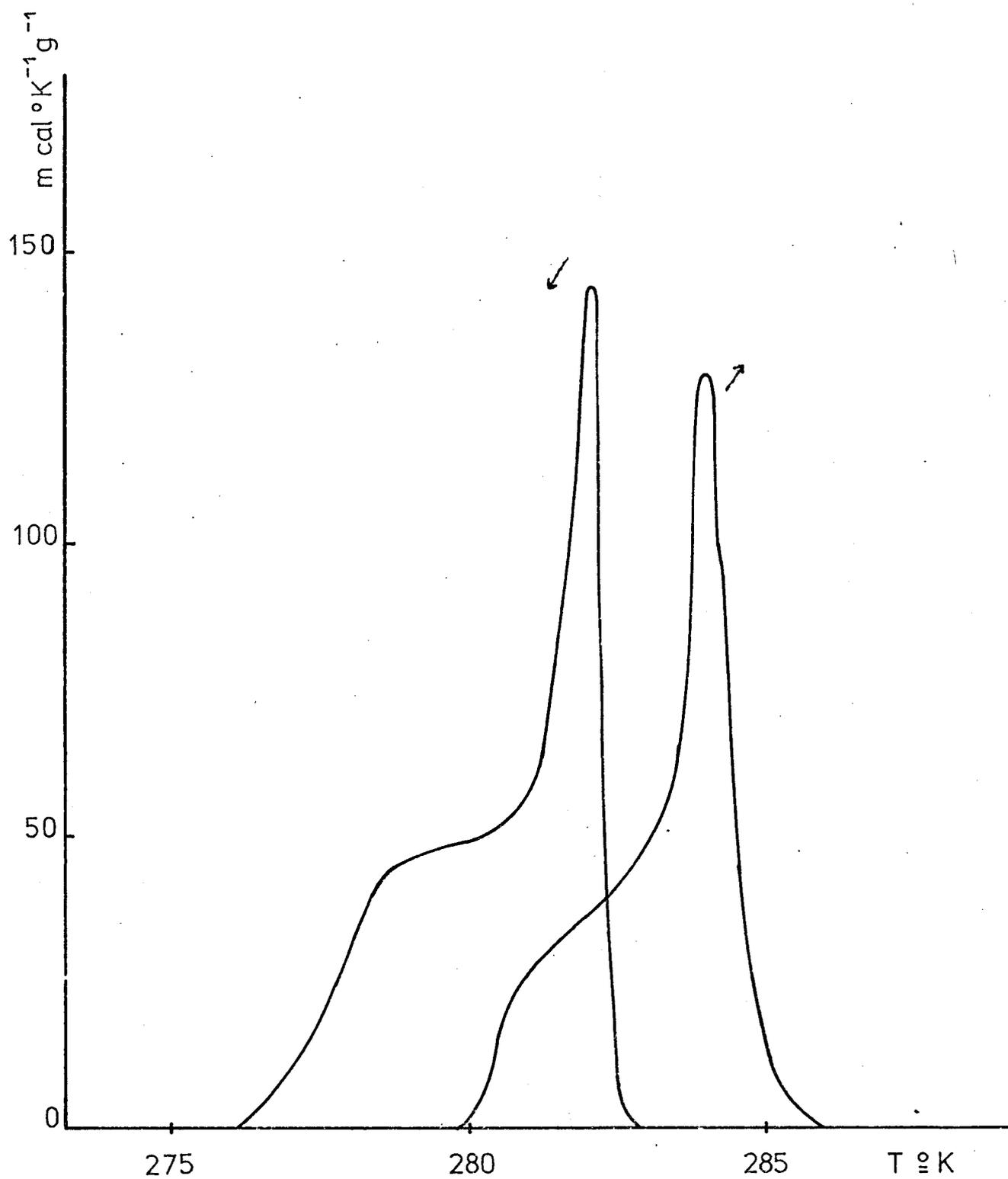


Fig. 3.5 - Analyse thermique différentielle de  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$

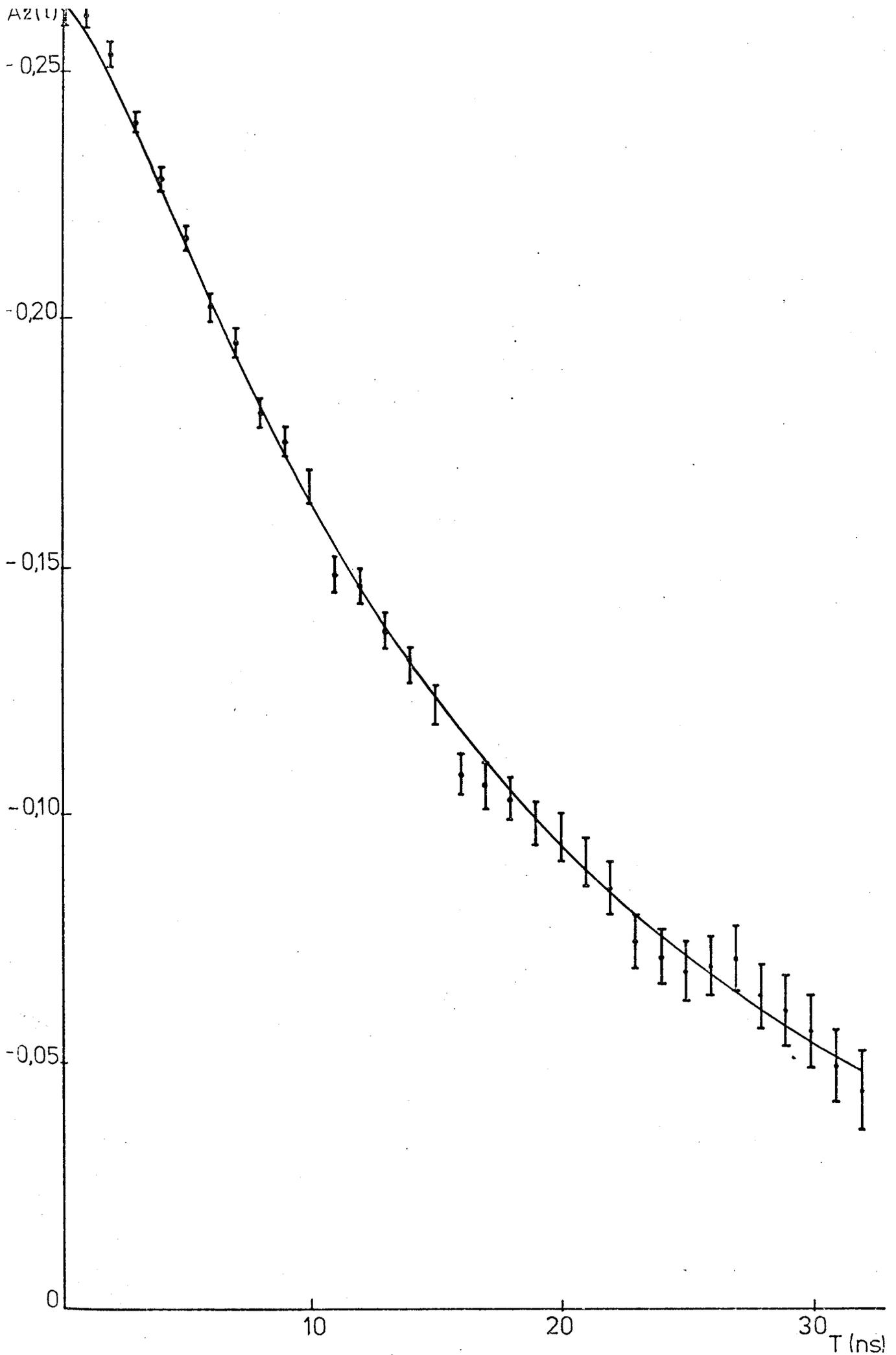


Fig. 3.6 - Variation du coefficient  $A_2(t)$  dans  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$

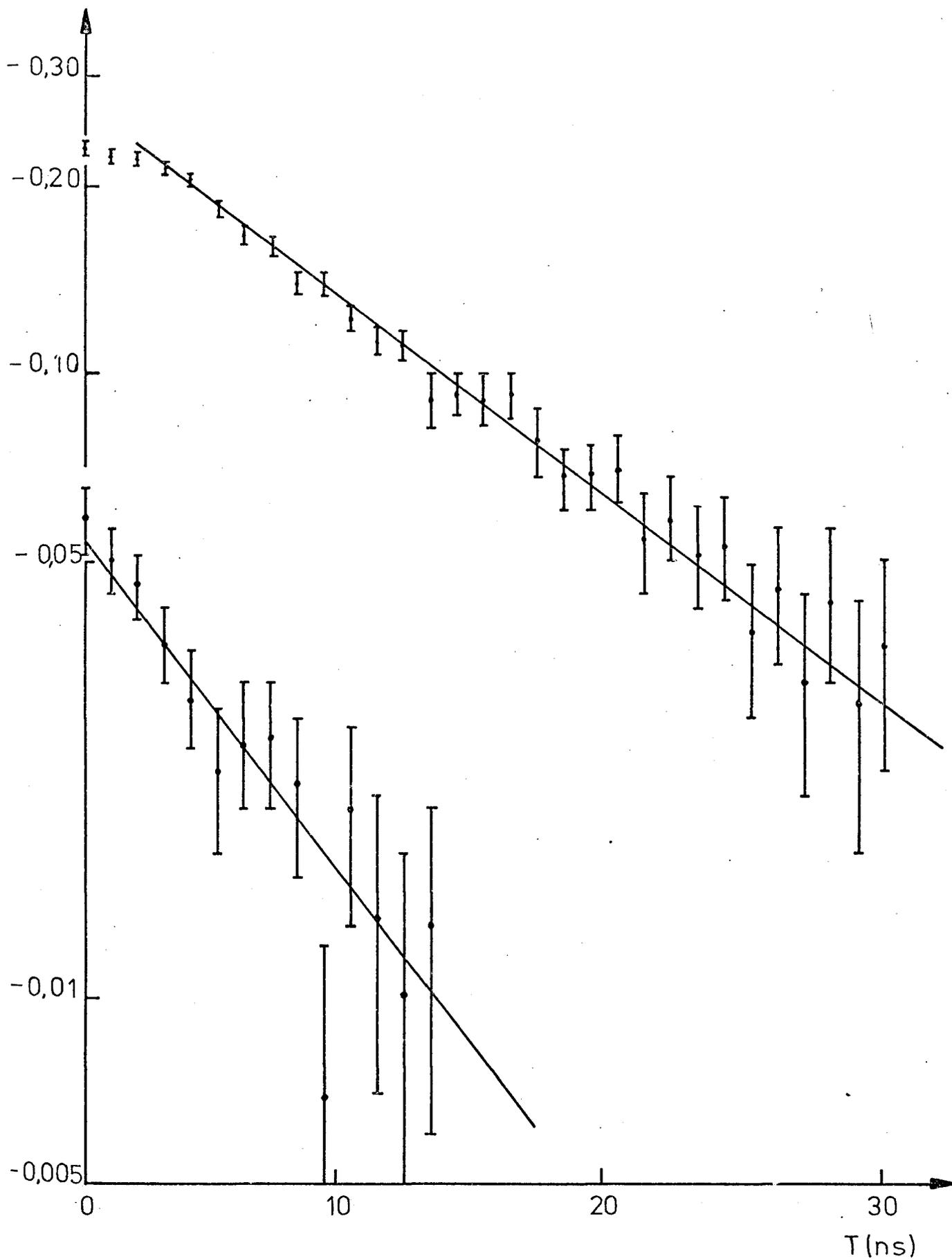


Fig. 3.7 - Variation des coefficients  $A_K(t)$  dans  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$   
 ( $T=283^\circ\text{K}$ ) a)  $A_2(t)$  b)  $A_4(t)$

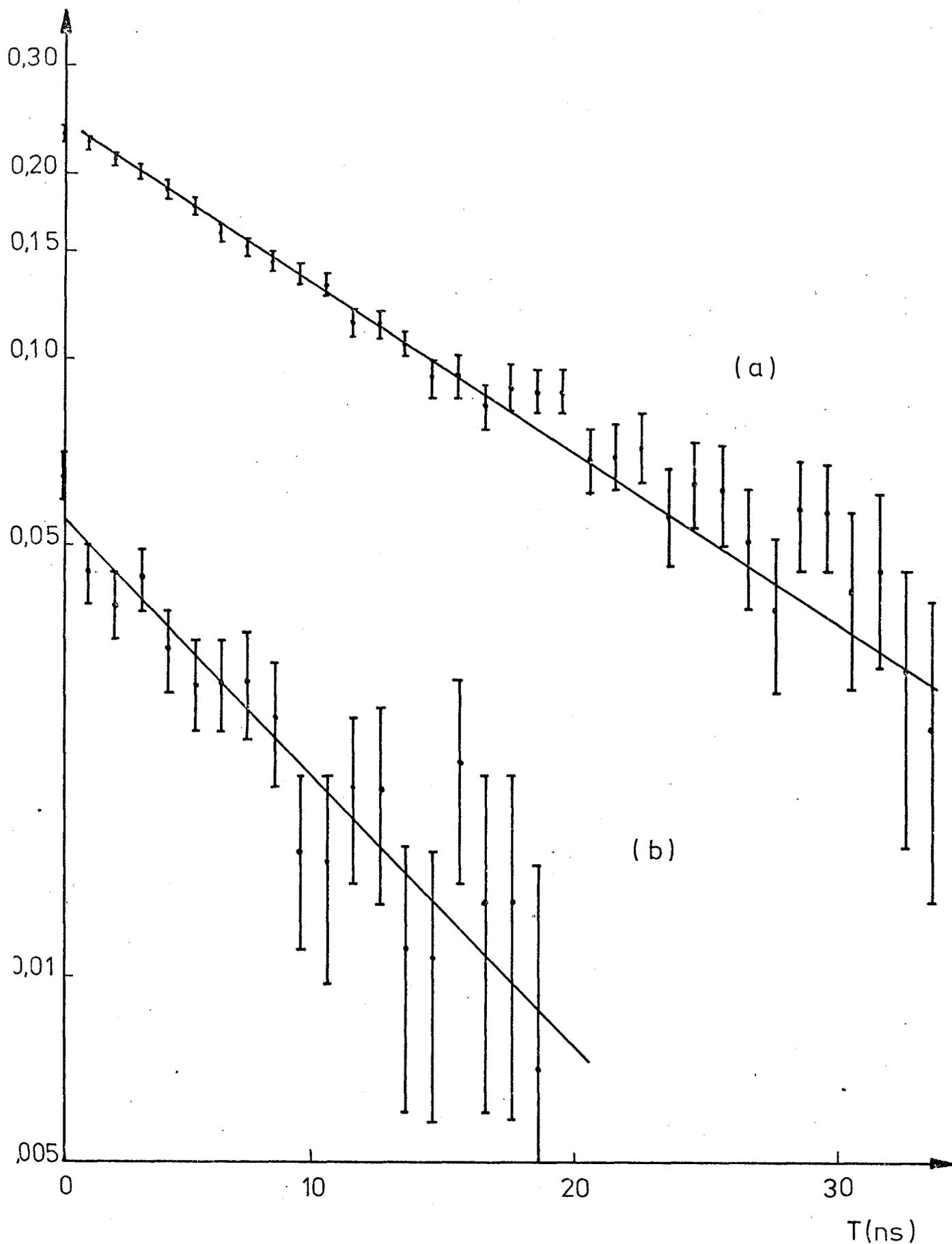


Fig. 3.8 - Variation des coefficients  $A_K(t)$  dans  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$   
 ( $T=286^\circ\text{K}$ ) a)  $A_2(t)$  b)  $A_4(t)$

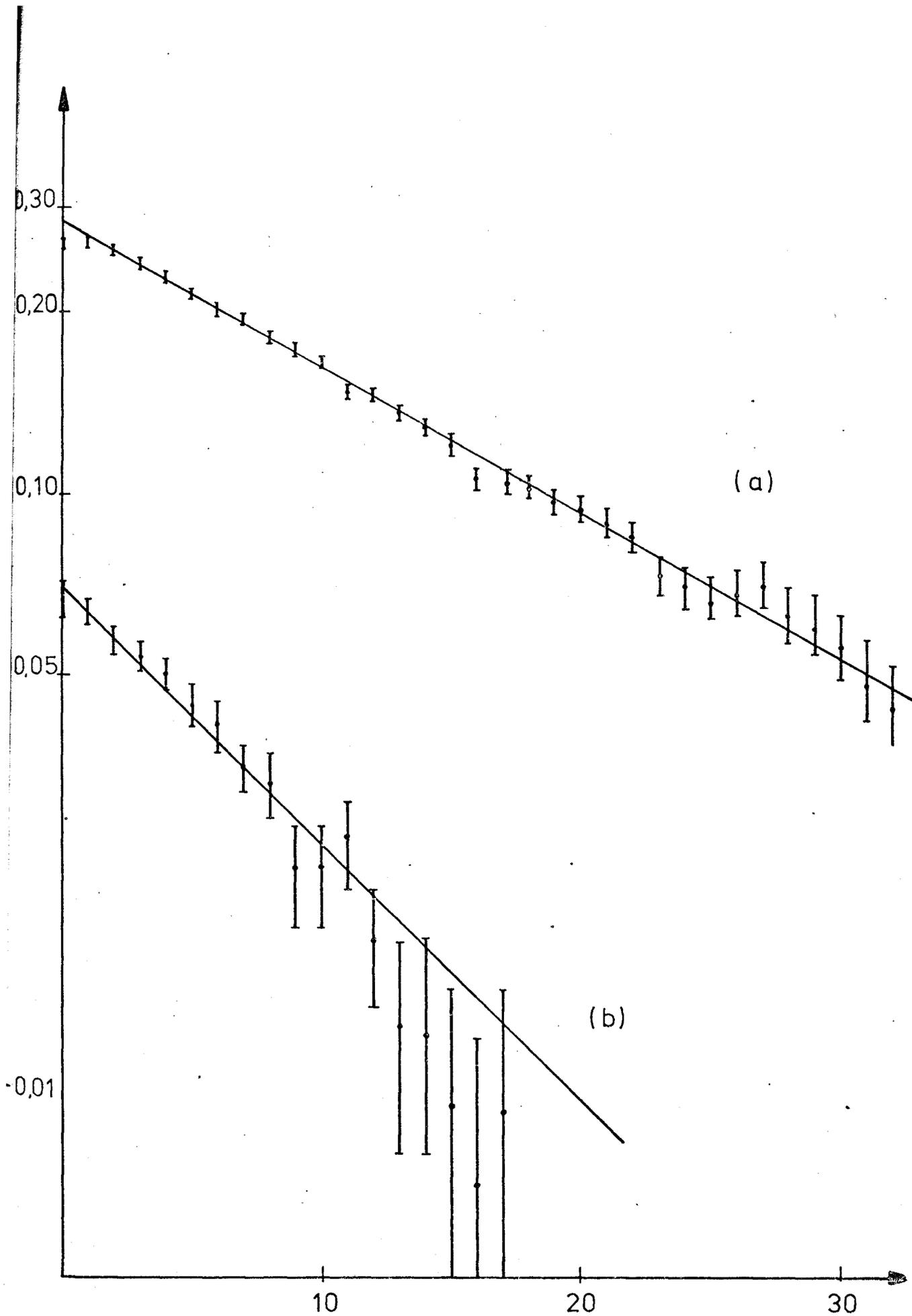


Fig. 3.9 - Variation des coefficients  $A_k(t)$  dans  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$   $T(\text{ns})$   
 ( $T=293^\circ\text{K}$ ) a)  $A_2(t)$  b)  $A_4(t)$

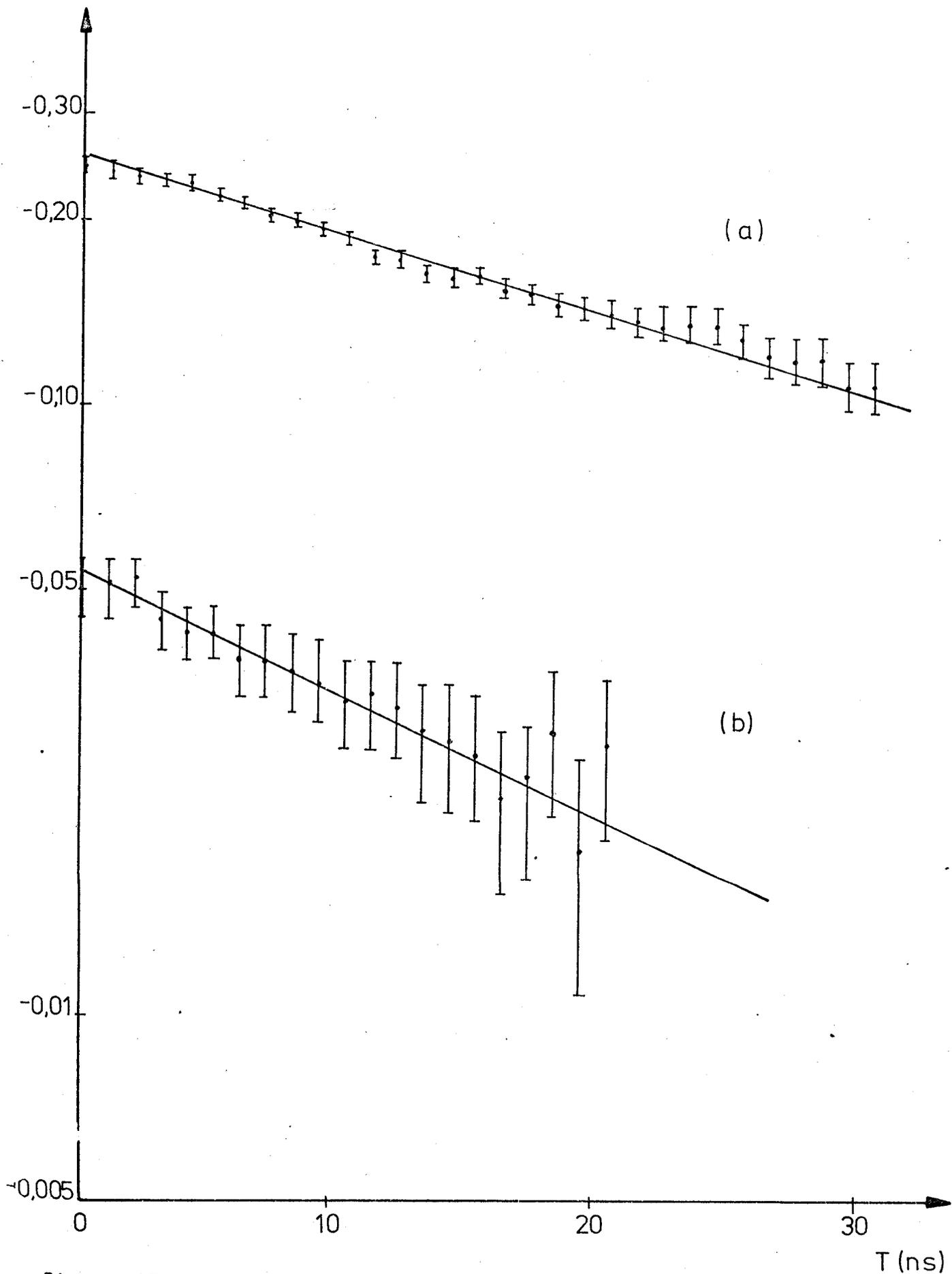


Fig. 3.10 - Variation des coefficients  $A_K(t)$  dans  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$   
 ( $T=310^\circ\text{K}$ ) a)  $A_2(t)$  b)  $A_4(t)$

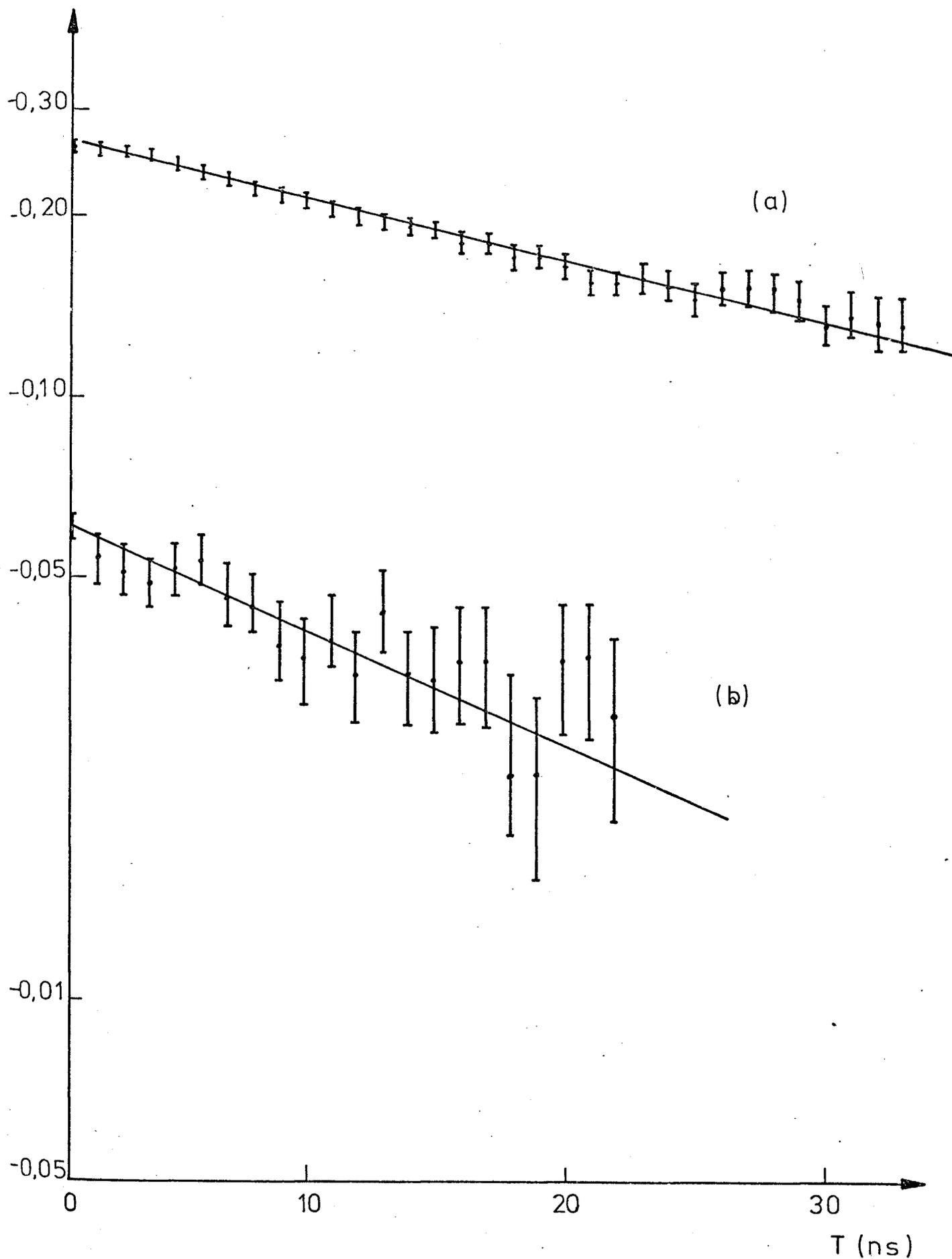


Fig. 3.11 - Variation des coefficients  $A_K(t)$  dans  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$   
 ( $T=319^\circ\text{K}$ ) a)  $A_2(t)$  b)  $A_4(t)$

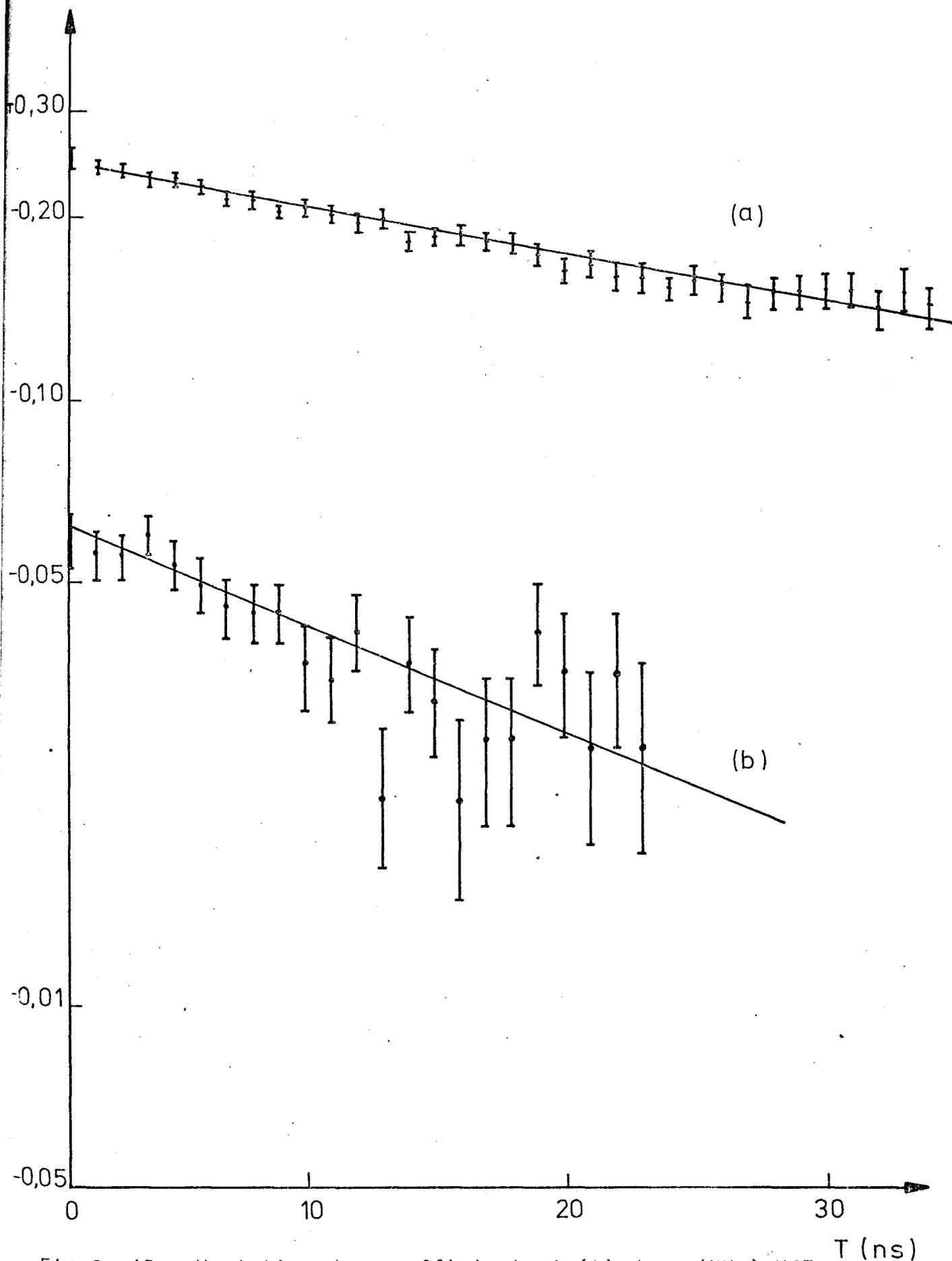


Fig.3. 12 - Variation des coefficients  $A_k(t)$  dans  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$  ( $T=328^\circ\text{K}$ ) a)  $A_2(t)$  b)  $A_4(t)$

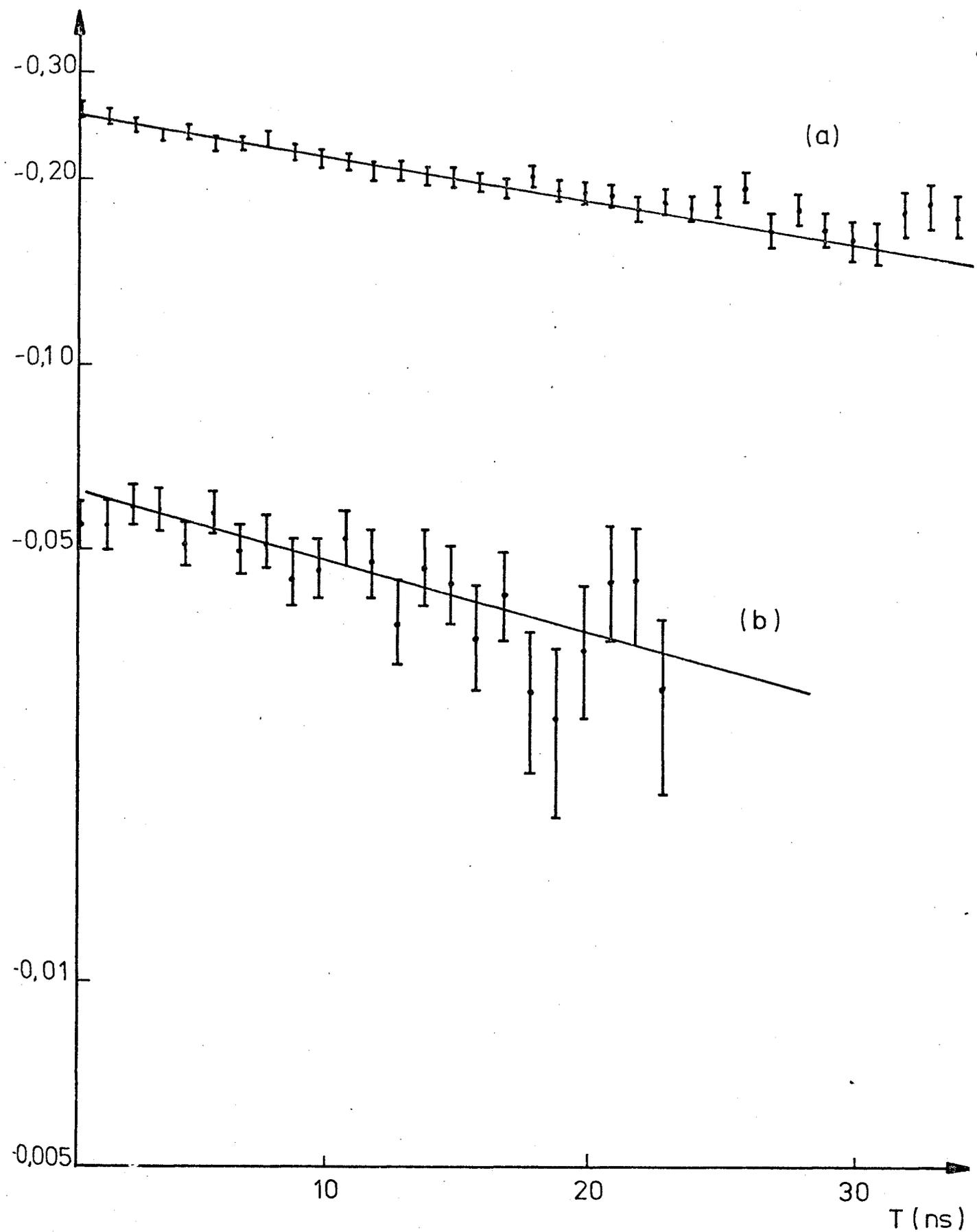


Fig. 3.13 - Variation des coefficients  $A_K(t)$  dans  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$   
 ( $T = 344^\circ\text{K}$ ) - a)  $A_2(t)$   
 - b)  $A_4(t)$

TABLEAU 3.1

| $^{\circ}\text{T}$<br>K | $\lambda_2 \text{ ns}^{-1}$ | $\lambda_4 \text{ ns}^{-1}$ | $\lambda_4/\lambda_2$ |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 283                     | $0,070 \pm 0,002$           | $0,12 \pm 0,01$             | $1,8 \pm 0,2$         |
| 286                     | $0,059 \pm 0,002$           | $0,100 \pm 0,004$           | $1,7 \pm 0,2$         |
| 293                     | $0,055 \pm 0,002$           | $0,10 \pm 0,01$             | $1,8 \pm 0,3$         |
| 310                     | $0,027 \pm 0,002$           | $0,046 \pm 0,003$           | $1,7 \pm 0,2$         |
| 319                     | $0,022 \pm 0,002$           | $0,043 \pm 0,003$           | $1,9 \pm 0,3$         |
| 328                     | $0,019 \pm 0,002$           | $0,040 \pm 0,003$           | $2,0 \pm 0,4$         |
| 344                     | $0,014 \pm 0,002$           | $0,022 \pm 0,003$           | $1,6 \pm 0,4$         |

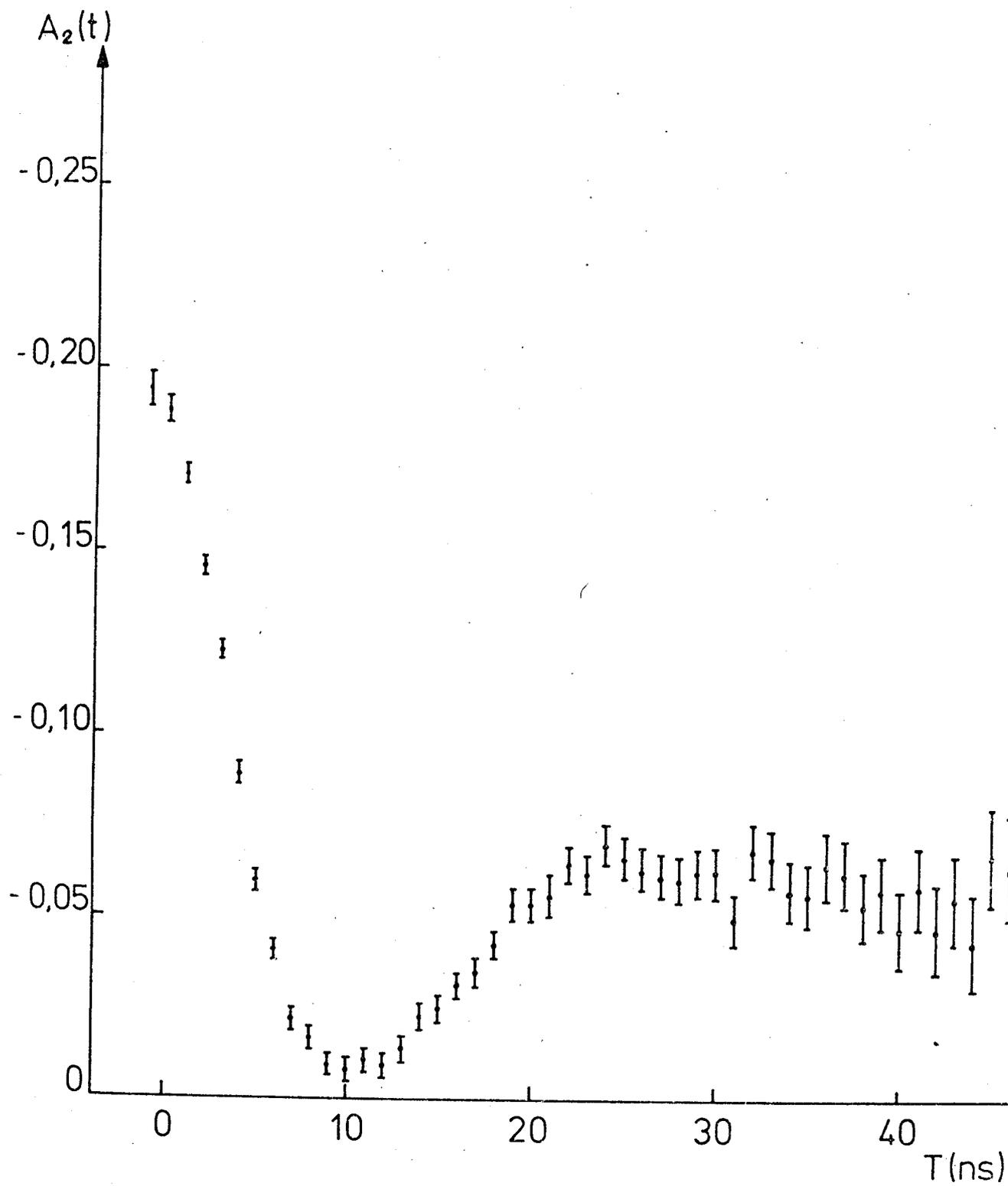


Fig. 3.14 - Variation du coefficient  $A_2(t)$  dans  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$  mesuré à  $77^\circ\text{K}$

leurs sites présentant des interactions statiques n'ont pas mené à des  $\chi^2$  acceptables.

La figure 3.15 montre les valeurs expérimentales de  $A_2(t)$  obtenues à la température de 4°K. La courbe en traits pleins correspond au meilleur ajustage obtenu en supposant l'existence d'une interaction statique pure avec un seul site pour le noyau du tantale. Cette courbe correspond aux paramètres :

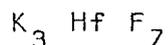
$w_0 = 210 \pm 5 \text{ Mr/s}$   $\eta = 0,45 \pm 0,03$   $\delta = 0,25 \pm 0,03$  et a un  $\chi^2$  égal à 38 pour 30 degrés de liberté. Par contre, si on suppose l'existence de deux sites statiques pour le noyau du tantale, on arrive à l'ajustage présenté dans la figure 3.16 qui correspond aux paramètres suivants :

site 1  $w_0 = 183 \pm 2 \text{ Mr/s}$   $\eta = 0,62 \pm 0,02$   $\delta = 0,10 \pm 0,02$

site 2  $w_0 = 490 \pm 2 \text{ Mr/s}$   $\eta = 0,08 \pm 0,02$   $\delta = 0,37 \pm 0,02$

Le  $\chi^2$  obtenu est égal à 27 sur 28 degrés de liberté. Le site 1 est responsable pour 52% de l'interaction. On voit que la valeur du  $\chi^2$  est nettement améliorée.

Cet ensemble de résultats nous a amené à étudier le complexe  $K_3\text{HfF}_7$  isomorphe du  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ . En effet, les relaxations observées pourraient trouver leur origine dans les rotations empêchées du groupement  $\text{NH}_4^+$ .



#### a) Analyse thermique différentielle

Les résultats de l'analyse thermique différentielle d'un échantillon inactif du  $K_3\text{HfF}_7$  montre l'existence d'une transition vers 310°K avec une énergie associée de 160 cal/mol. La position de la transition n'est pas bien définie, le pic étant très large (fig.3.17).

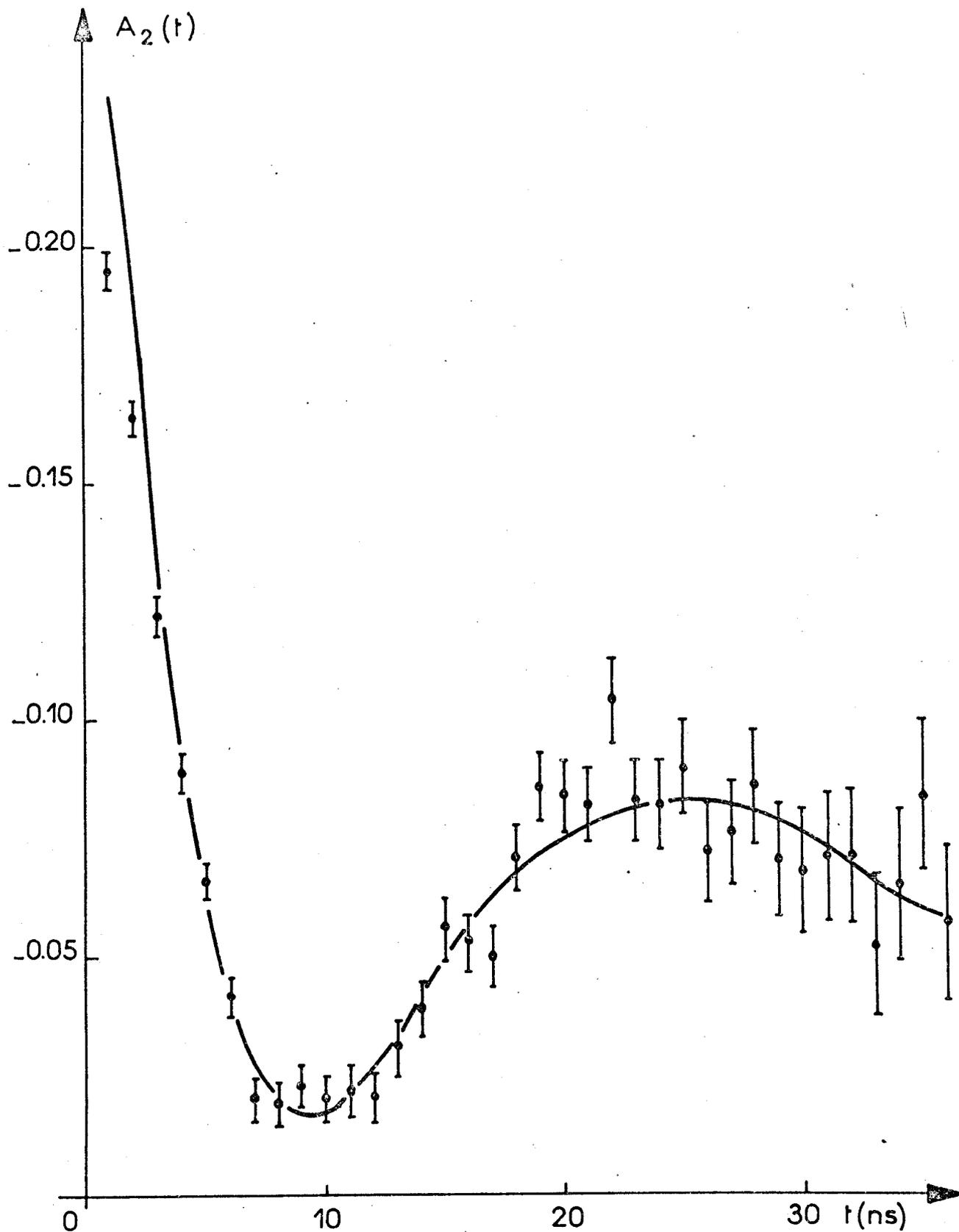
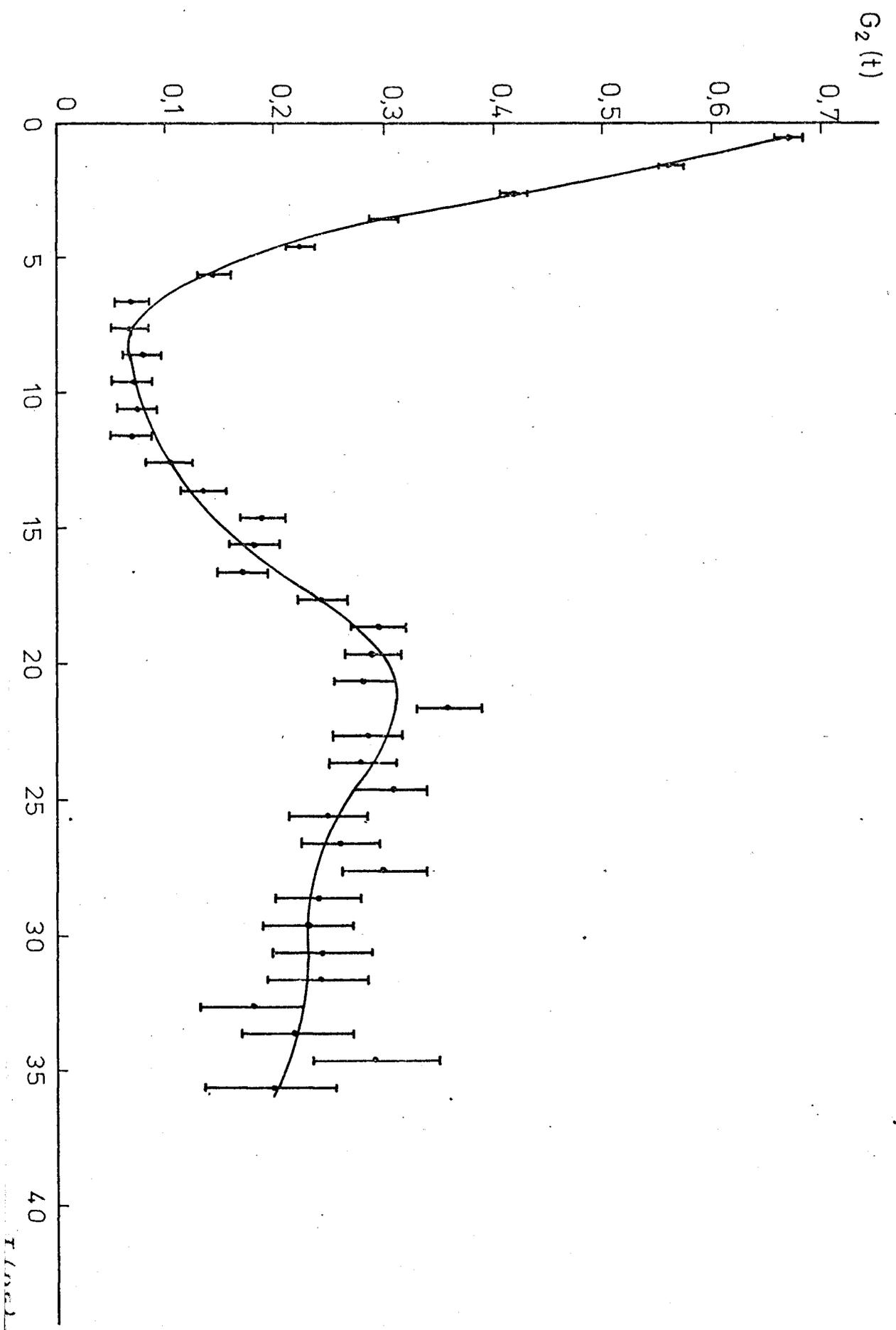


Fig. 3.15 - Variation du coefficient  $A_2(t)$  dans  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$  à  $4^\circ\text{K}$  (un seul site)



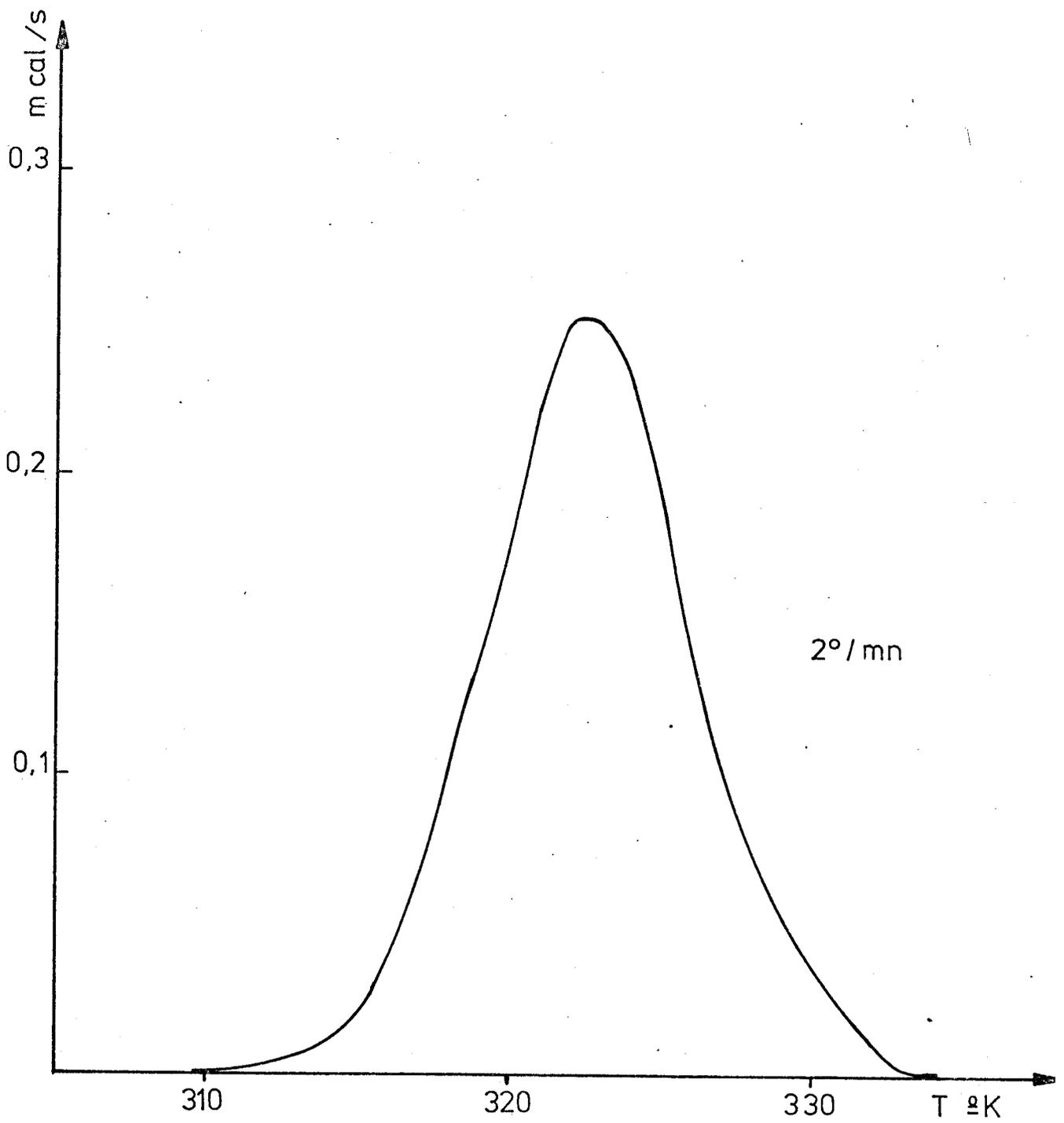


Fig. 3.17 - Analyse thermique différentielle de  $K_3HfF_7$

## b) Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X réalisée à la température ordinaire montre que le réseau est du type cubique à faces centrées de paramètre  $a = 8,982\text{\AA}$ . (MA 71). Cependant, on observe aussi des raies supplémentaires qui peuvent être attribuées aux plans d'une structure tétragonale dans laquelle toutes les autres lignes coïncident avec celles de la phase cubique, ainsi que l'a observé Zachariassen (ZA 54) pour le  $\text{K}_3\text{UF}_7$ . Le rapport  $\frac{c}{a_0}$  calculé à partir des plans (228) (424) (400) est égal à 2,02. Une comparaison des intensités des raies montre que l'on doit considérer le spectre observé comme appartenant à un mélange de ces deux types de structures la phase cubique étant prépondérante (LO 70).

L'examen de différents échantillons a conduit toujours aux mêmes résultats, ce qui nous a amené à effectuer la diffraction des rayons X à des températures plus élevées. On vérifie alors que les raies supplémentaires observées à la température ambiante disparaissent vers  $420^\circ\text{K}$ , laissant place à une structure cubique pure. Ces résultats nous montrent que le  $\text{K}_3\text{HfF}_7$  peut, comme le  $\text{K}_3\text{UF}_7$  (ZA 54), exister dans une phase tétragonale où les ions  $\text{HfF}_7^{3-}$  doivent probablement être ordonnés, et que, au moins en ce qui concerne la méthode de synthèse employée, il y a toujours une contamination de la phase cubique à la température ambiante.

## c) Corrélation intégrale

La mesure de l'anisotropie intégrale en fonction de la température du complexe  $\text{K}_3\text{HfF}_7$  a été faite de  $293^\circ\text{K}$  à  $580^\circ\text{K}$ . La figure 3.18 nous montre les résultats de ces mesures. On observe une croissance presque linéaire de l'anisotropie avec la température, mais beaucoup moins marquée que dans le cas du  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ . La mise en évidence des variations de l'anisotropie intégrale au dessous du point de transition est difficile car, dans cette région, on a pratiquement atteint le "cœur dur". Il est à remarquer que contrairement à ce qui se passe avec le  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ , aucune "hystérésis" de l'anisotropie n'est observable.

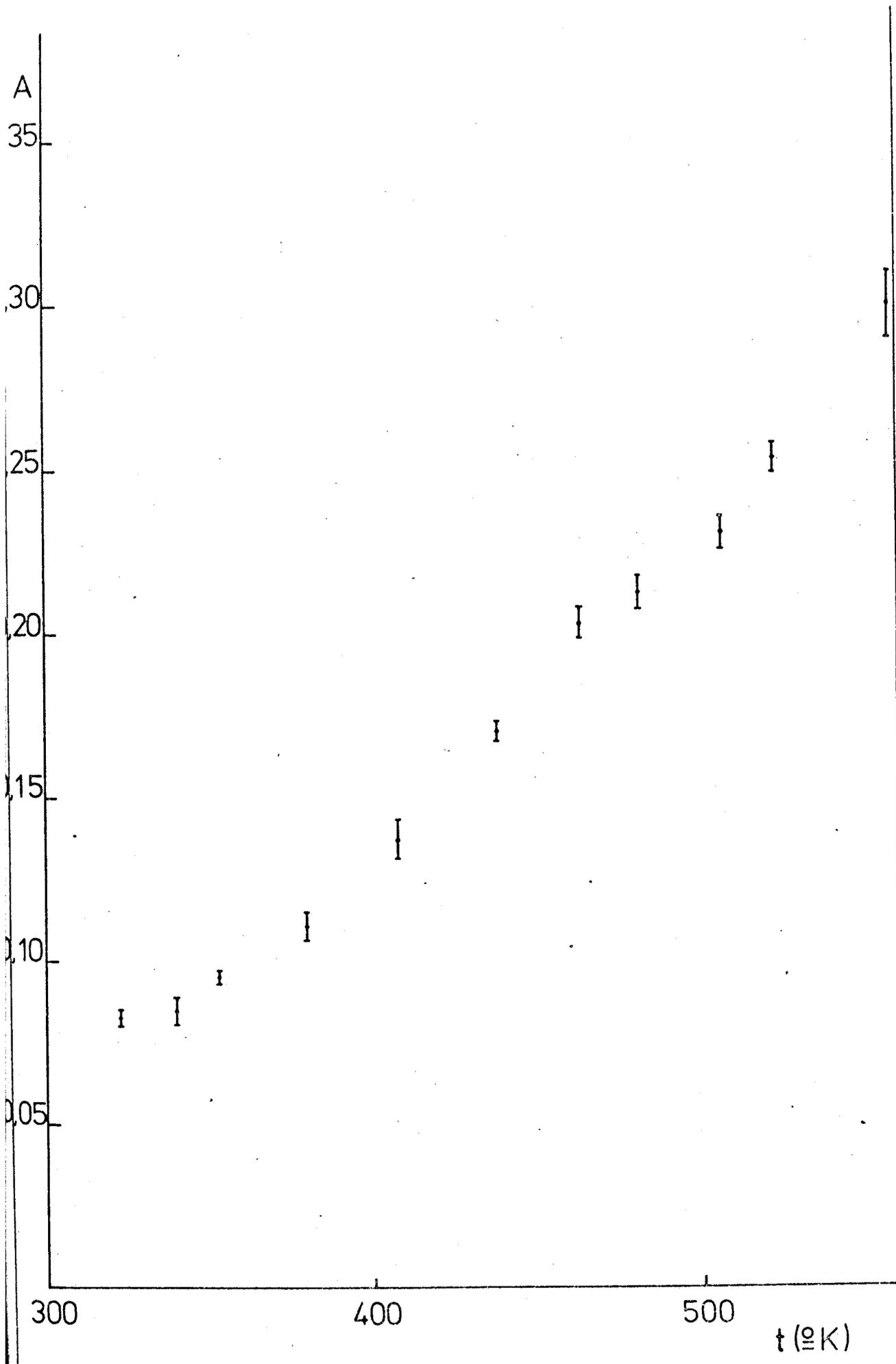


Fig. 3.18 - Variation de l'anisotropie intégrale dans  $K_3 HfF_7$  en fonction de la température

#### d) Corrélation différentielle

Nous avons mesuré la corrélation angulaire différentielle à 77°K, 293°K, 403°K et 573°K. La figure 3.19 montre le résultat de la mesure à 293°K. On observe que les valeurs de  $A_2(t)$  sont inférieures à la valeur 0,058 qui correspond au "cœur dur" dans un cas de symétrie axiale. Cependant, il subsiste apparemment au moins en partie, une interaction d'allure statique.

Dans ce cas, deux hypothèses peuvent être envisagées : ou bien chaque noyau de tantalo voit un mélange d'interactions, pour lesquelles, comme on a déjà vu, il n'y a pas de cœur dur; ou bien une partie des noyaux est soumise à une interaction statique et l'autre à une interaction dynamique. La dernière hypothèse semble être en accord avec les résultats de diffraction des rayons X si l'on suppose, comme c'est le cas du  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ , que la phase cubique donne lieu à des phénomènes de relaxation. Pour préciser cette question, nous avons mesuré la corrélation angulaire différentielle à 403°K et à 573°K. Les résultats sont montrés dans les figures 3.20 et 3.21. La mesure à 403°K montre que, à cette température l'interaction statique a presque disparu. Les résultats obtenus à la température de 573°K montrent un comportement exponentiel pour les coefficients  $A_2(t)$  et  $A_4(t)$  et les ajustages obtenus sont montrés dans la figure 3.22 et correspondent à  $\lambda_2 = 0,028 \pm 0,002$  et  $\lambda_4 = 0,059 \pm 0,003$ . D'après ces résultats nous avons essayé d'ajuster les points expérimentaux obtenus à la température ambiante, en supposant que 2 phases coexistent et que, dans la phase cubique, l'interaction doit être du même type que celle observée à des températures plus élevées. Le résultat obtenu est montré dans la figure 3.19 et correspond à 30% d'une interaction quadrupolaire statique avec  $w_0 = 255 \pm 5$  Mr/s,  $\eta = 0,35$ ,  $\delta = 0,15 \pm 0,03$  superposée à une interaction dynamique avec  $\lambda_2 = 0,4 \text{ ns}^{-1}$ . Cet ajustage correspond à un  $\chi^2$  de 33 pour 32 degrés de liberté. La mesure réalisée à 77°K est présentée dans la figure 3.23. La courbe en trait plein représente le meilleur ajustage correspondant à une interaction quadrupolaire statique pure et

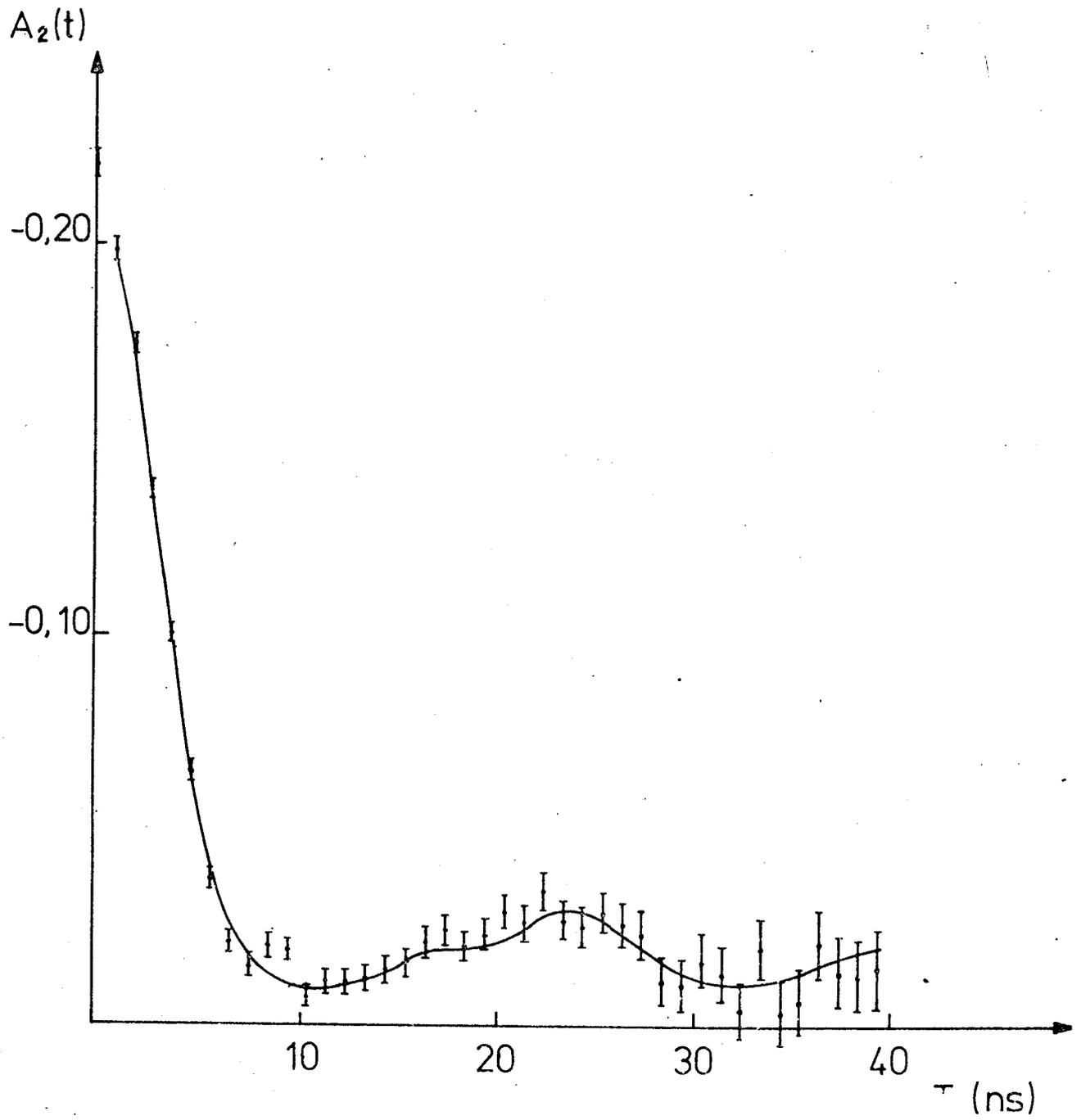


Fig. 3.19 - Variation du coefficient  $A_2(t)$  dans  $K_3 HfF_7$  à  $293^\circ K$

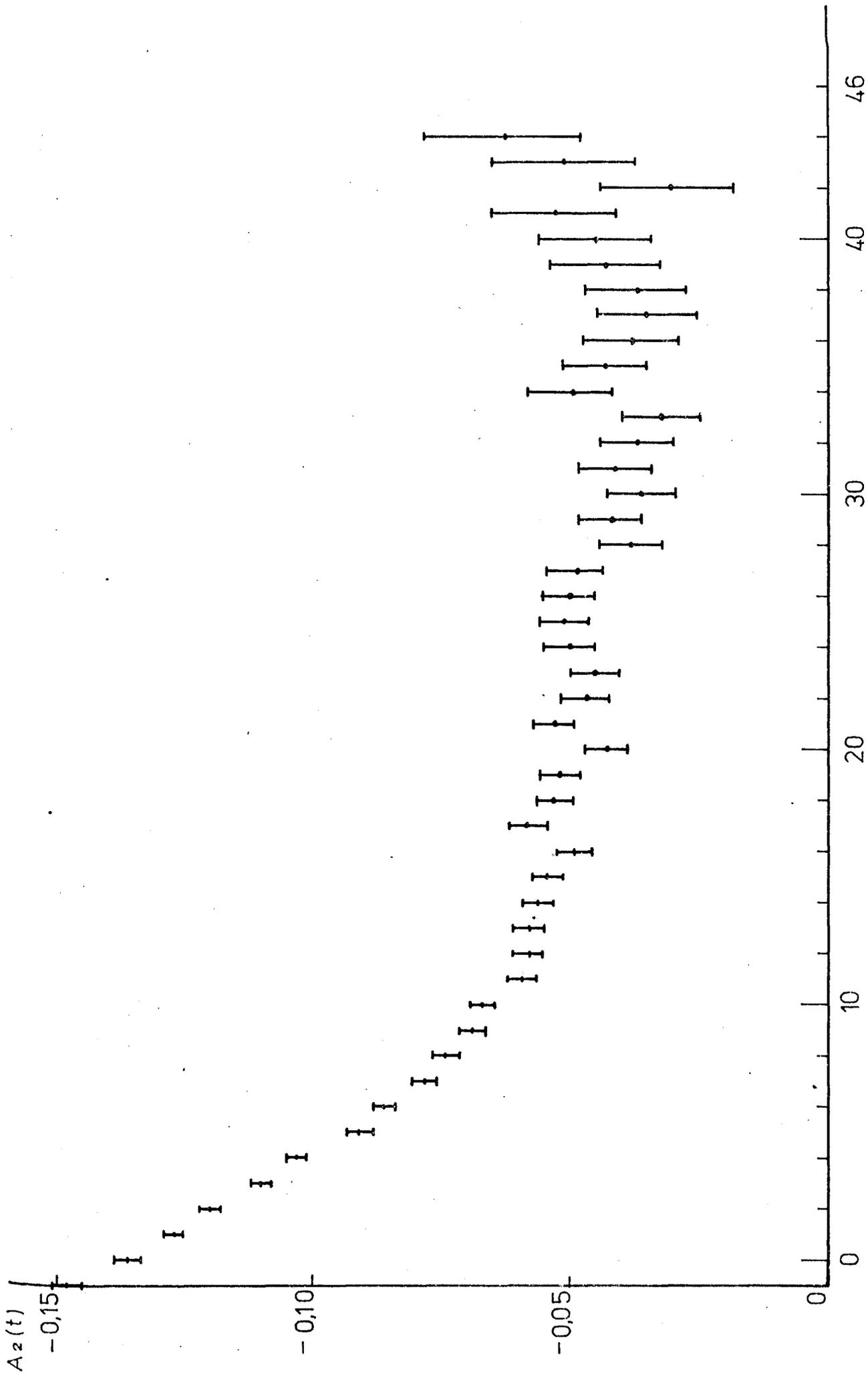


Fig. 3.20 - Variation du coefficient  $A_2(t)$  dans  $K_3$  HFF<sub>7</sub> à 403° K

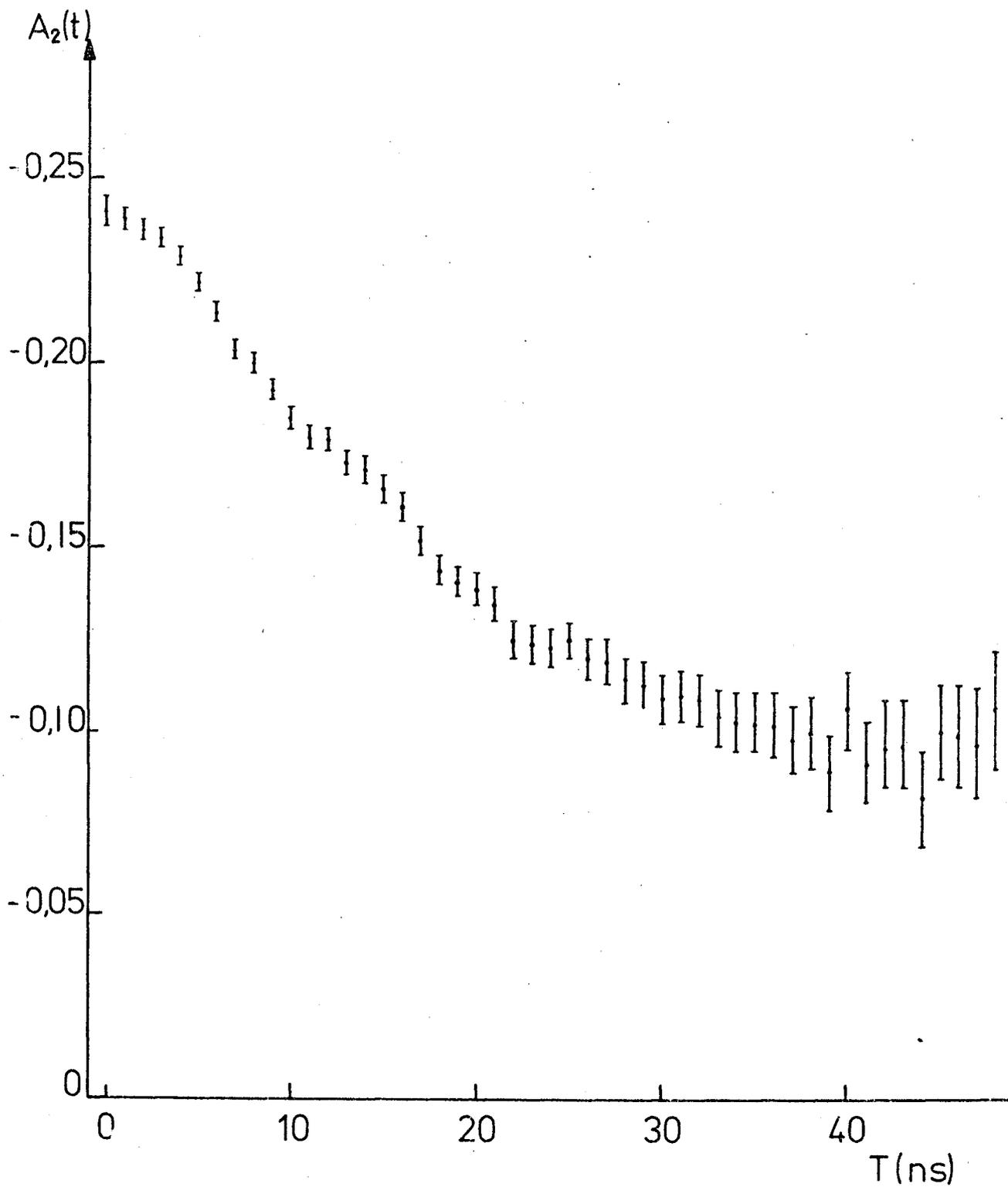


Fig. 3.21 - Variation du coefficient  $A_2(t)$  dans  $K_3HfF_7$  à  $573^\circ K$

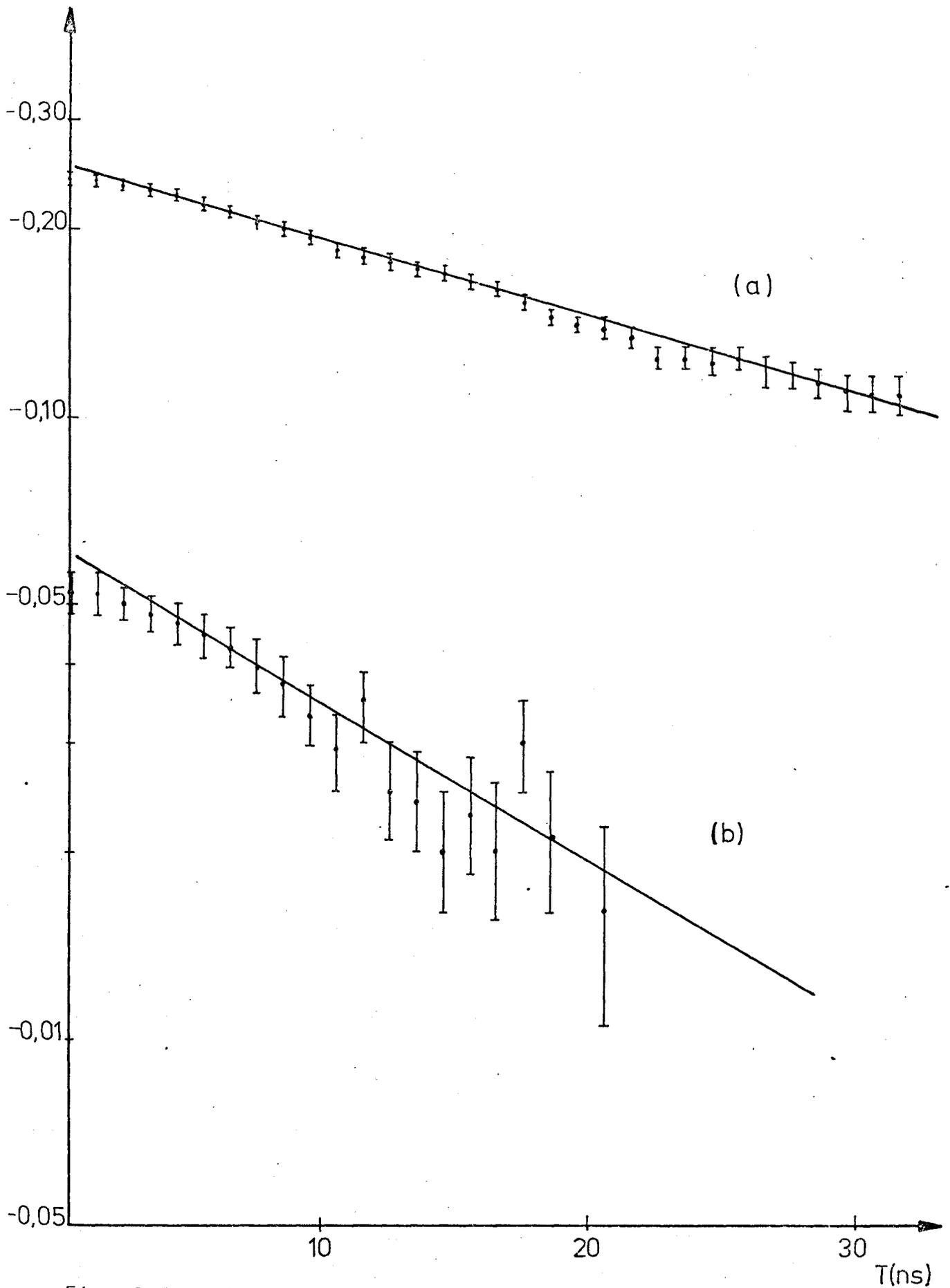


Fig. 3.22 - Variation des coefficients  $A_k(t)$  dans  $K_3HfF_7$   
à  $573^\circ K$  -a)  $A_2(t)$   
-b)  $A_4(t)$

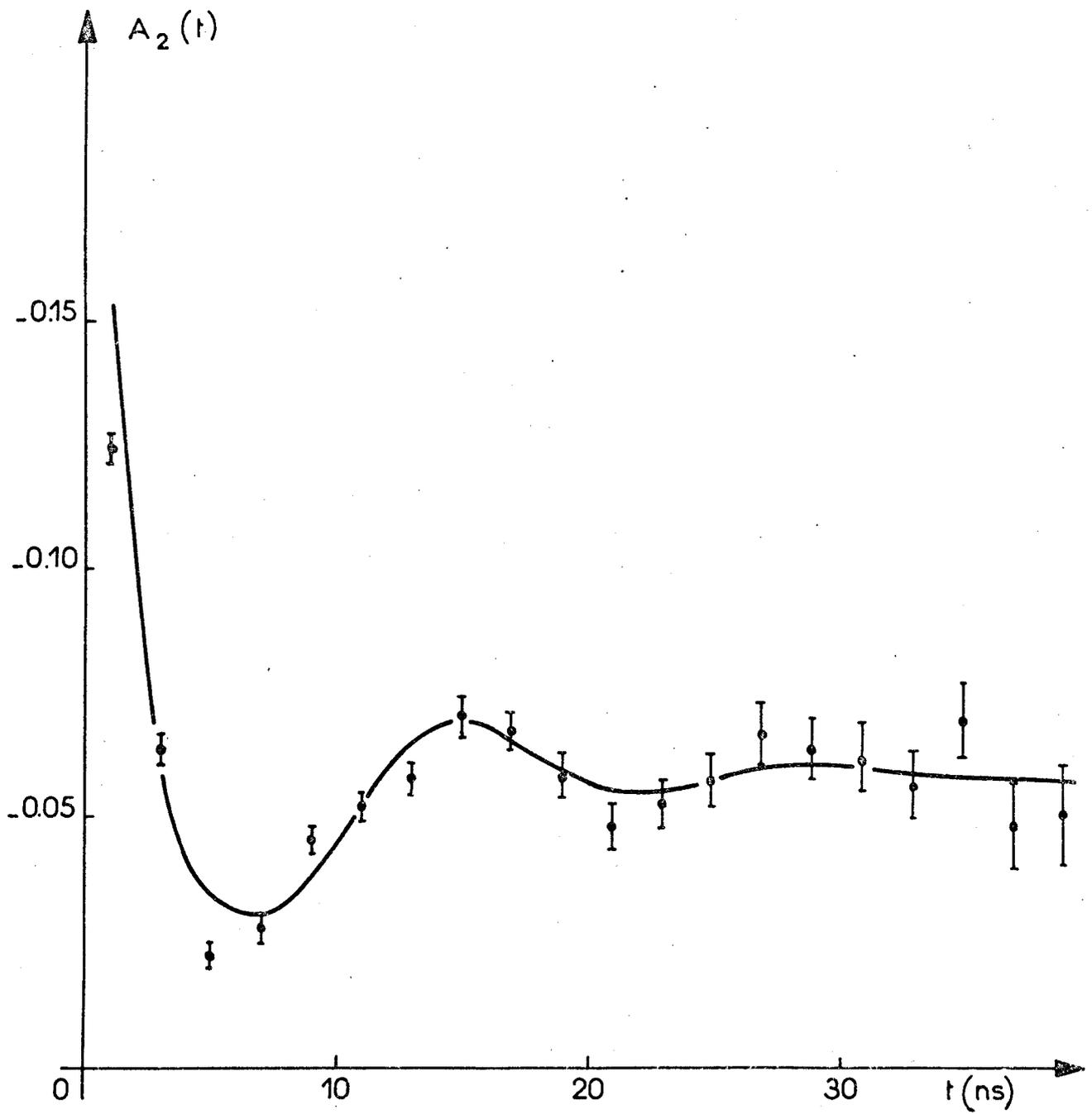
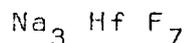


Fig.3.23 - Variation du coefficient  $A_2(t)$  dans  $K_3HfF_7$  à 77°K

fournit les paramètres suivants :

$$\omega_0 = 405 \pm 5 \text{ Mr/s} \quad \eta = 0,05 \pm 0,02 \quad \delta = 0,30 \pm 0,02.$$

Les valeurs correspondent à un  $\chi^2$  de 24 pour 18 degrés de liberté.



Pour obtenir des informations additionnelles sur les complexes heptacoordonnés, nous avons procédé à des mesures préliminaires sur le  $\text{Na}_3\text{HfF}_7$ , qui vient d'être étudié par effet Mossbauer (GE 70). La diffraction des rayons X réalisée sur un échantillon non actif montre l'existence d'un réseau tétragonal à corps centré avec les paramètres  $a = 5,3\text{\AA}$ ,  $c = 10,5\text{\AA}$  en bon accord avec la référence (HA 59);

Nous avons aussi réalisé une analyse thermique différentielle de ce complexe. Le résultat présenté dans la fig. 3.24, montre l'existence d'une transition vers  $430^\circ\text{K}$  avec une énergie associée de  $150 \text{ cal/mol}$ .

Ce complexe a été aussi mesuré par corrélation angulaire différentielle à  $293^\circ\text{K}$ ,  $523^\circ\text{K}$  et  $653^\circ\text{K}$  et les résultats sont montrés dans les figures 3.25, 3.26 et 3.27. Ces résultats montrent une influence notable de la température de l'échantillon sur le comportement de  $A_2(t)$ . On voit tout d'abord qu'il n'y a pas d'interaction dynamique pure, contrairement à ce qu'on trouve dans les complexes de potassium et ammonium; à hautes températures. D'autre part nos essais d'ajustage supposant une interaction statique avec un ou plusieurs sites n'ont pas donné des valeurs du  $\chi^2$  acceptables. Pour essayer d'obtenir des renseignements complémentaires qui puissent aider à l'interprétation de ces résultats, nous avons réalisé la diffraction de rayons X sur un échantillon inactif. Ces mesures ont été faites à  $523^\circ$ ,  $653^\circ\text{K}$ ,  $723^\circ\text{K}$ ; puis en revenant à  $293^\circ\text{K}$ , on a fait une nouvelle mesure destinée à détecter une éventuelle décomposition du produit. Cependant,

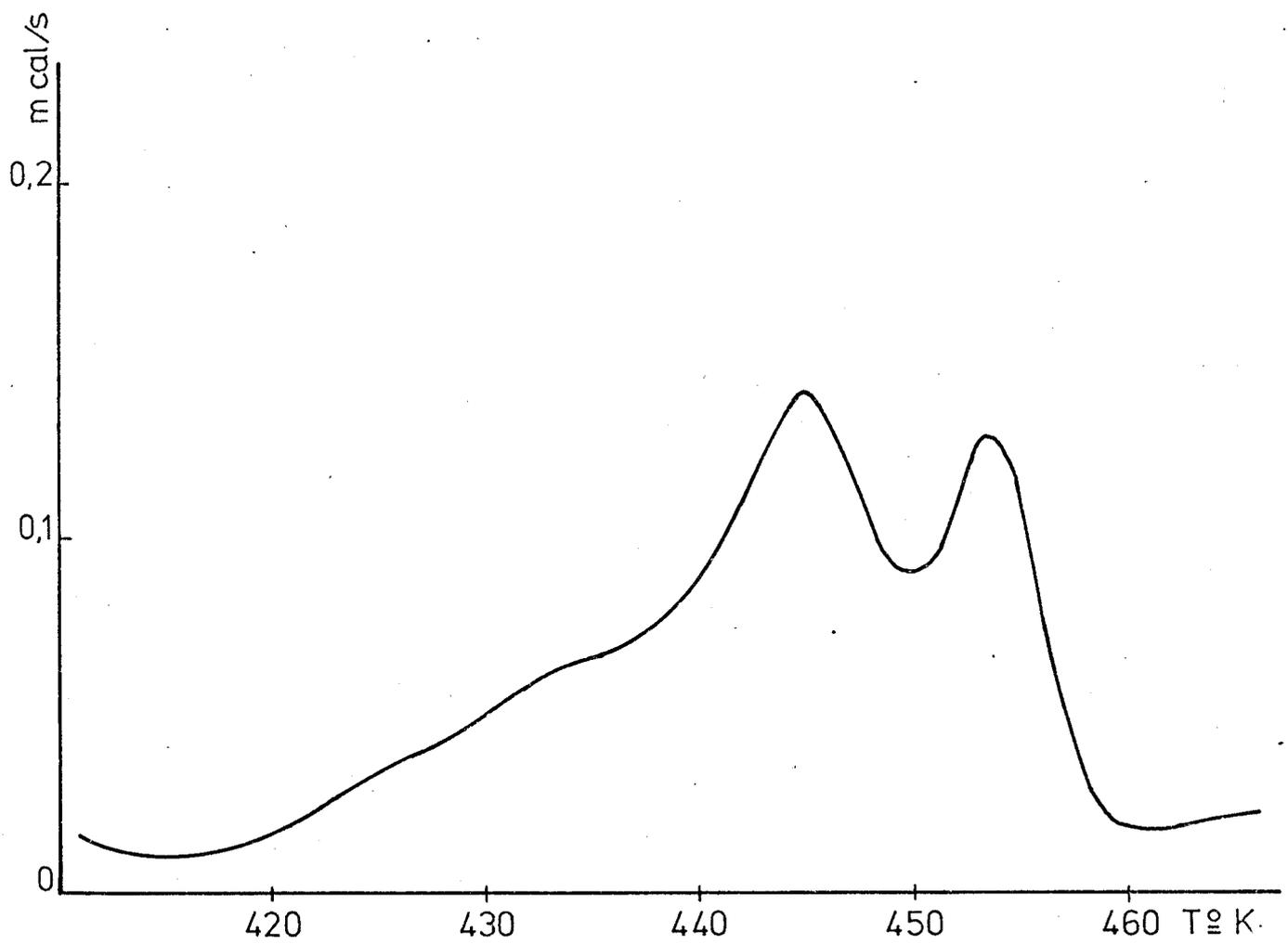


Fig. 3.24 - Analyse thermique differentielle de  $\text{Na}_3\text{HfF}_7$

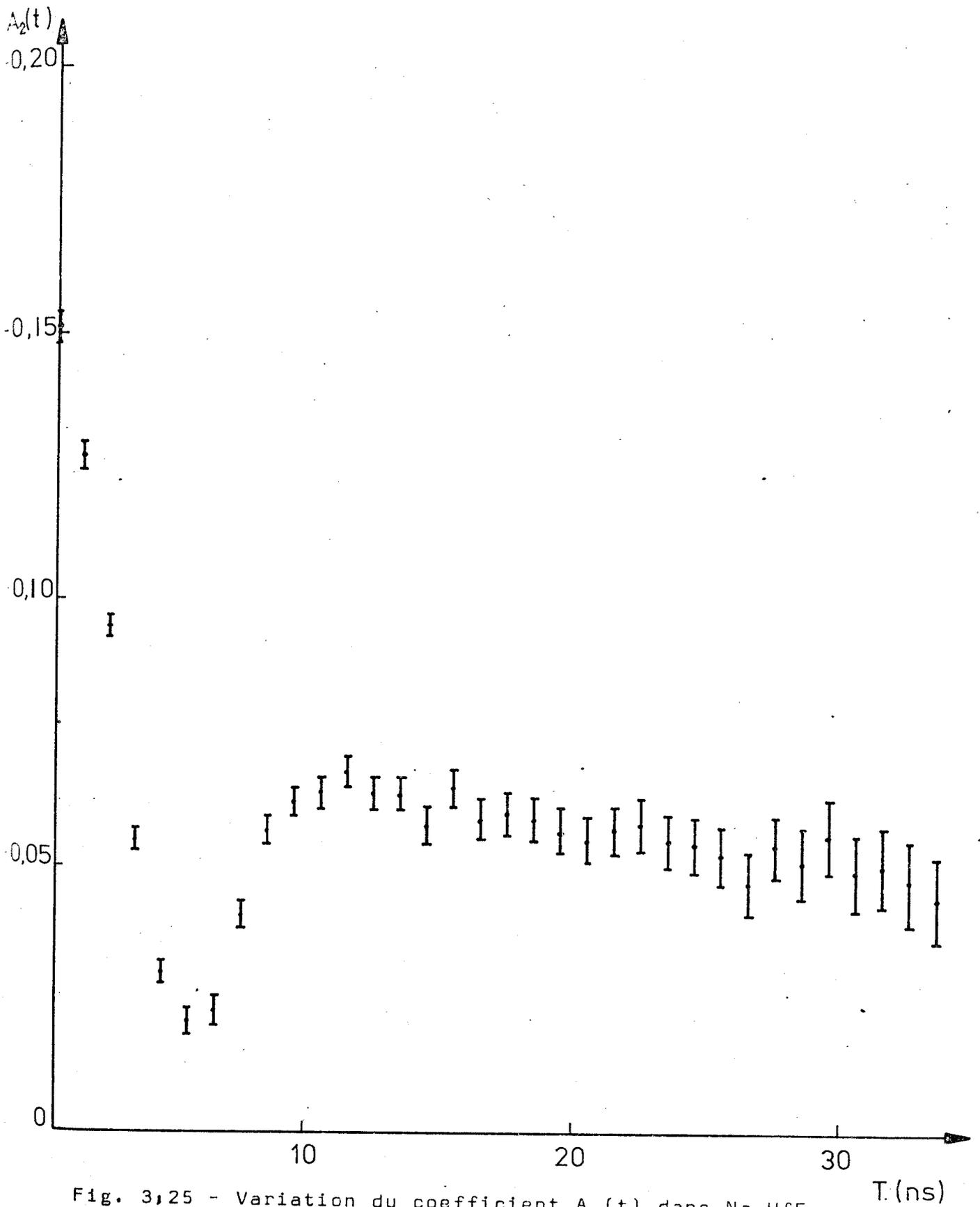


Fig. 3,25 - Variation du coefficient  $A_2(t)$  dans  $\text{Na}_3\text{HfF}_7$  à  $293^\circ\text{K}$

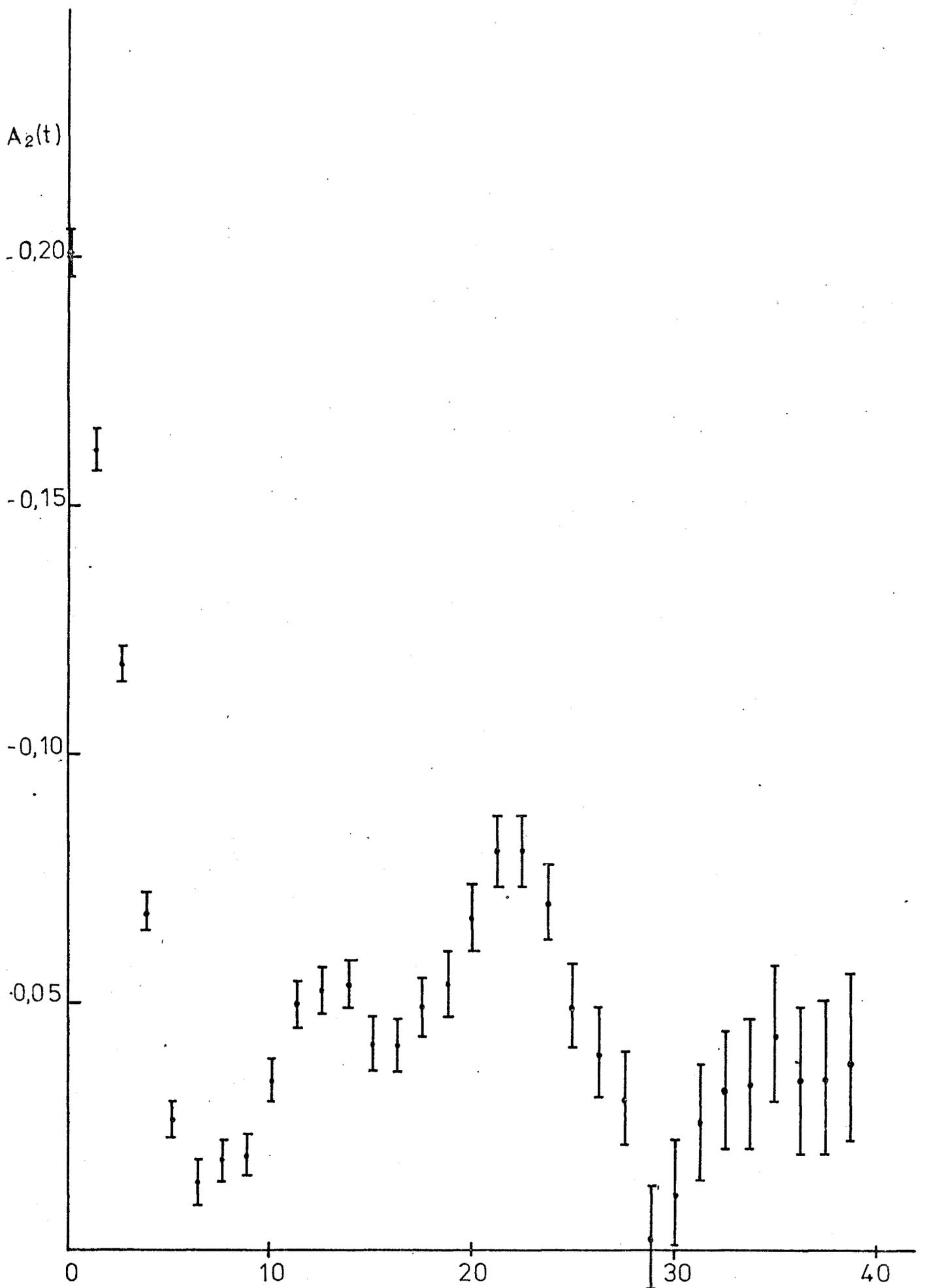


Fig. 3.26 - Variation du coefficient  $A_2(t)$  dans le  $\text{Na}_3\text{HfF}_7$   $T(\text{ns})$

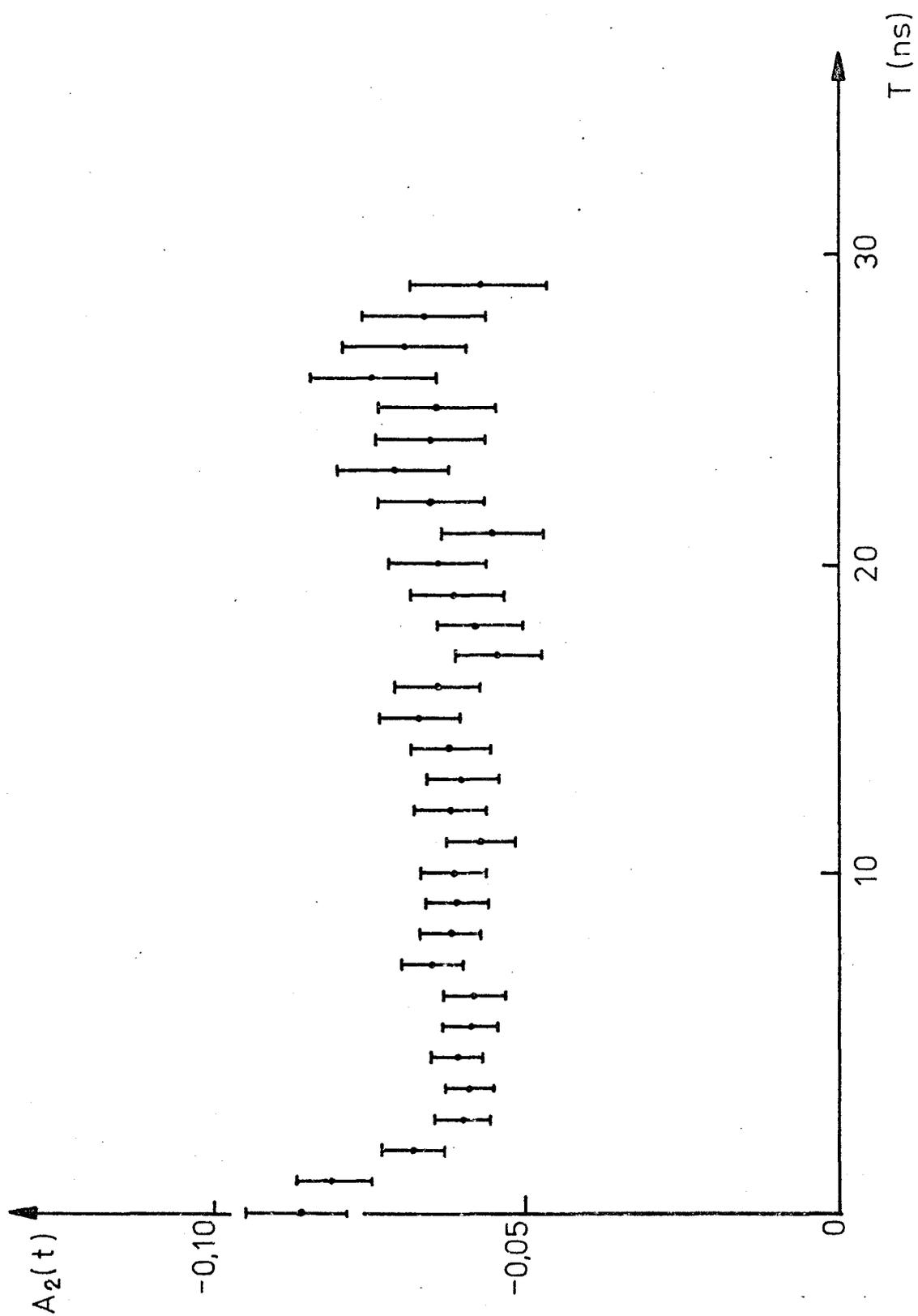
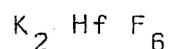


Fig. 3.27 - Variation du coefficient  $A_2(t)$  dans  $\text{Na}_3\text{HfF}_7$  à  $653^\circ\text{K}$

ces mesures n'ont mis en évidence aucun changement notable du réseau. Les petits déplacements des lignes observés sont interprétés comme résultant de la dilatation du cristal (DE 71)

De toutes ces mesures réalisées par corrélation angulaire sur le  $\text{Na}_3\text{HfF}_7$ , seule celle réalisée à  $523^\circ\text{K}$  a pu recevoir une interprétation raisonnable dont nous discuterons dans la quatrième partie de ce travail.



Il nous a paru intéressant d'étudier le couplage quadrupolaire du  $\text{Ta}^{181}$  dans le  $\text{K}_2\text{HfF}_6$  étant donné que les études de corrélation ont été réalisées seulement sur le  $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$  (MA 64) (GE 69) et que nous disposons maintenant de résultats obtenus par effet Mossbauer sur ces deux composés (GE 70). Le résultat de notre mesure à la température ambiante est montré dans la figure 3.28. On observe la présence d'une très forte perturbation et l'ajustage que nous avons effectué correspond aux paramètres suivants :

$$\omega_0 = 1150 \pm 50 \text{ Mr/s} \quad \eta = 0,05 \pm 0,02 \quad \delta = 0,25 \pm 0,02$$

pour un  $\chi^2$  de 26 sur 28 degrés de liberté.

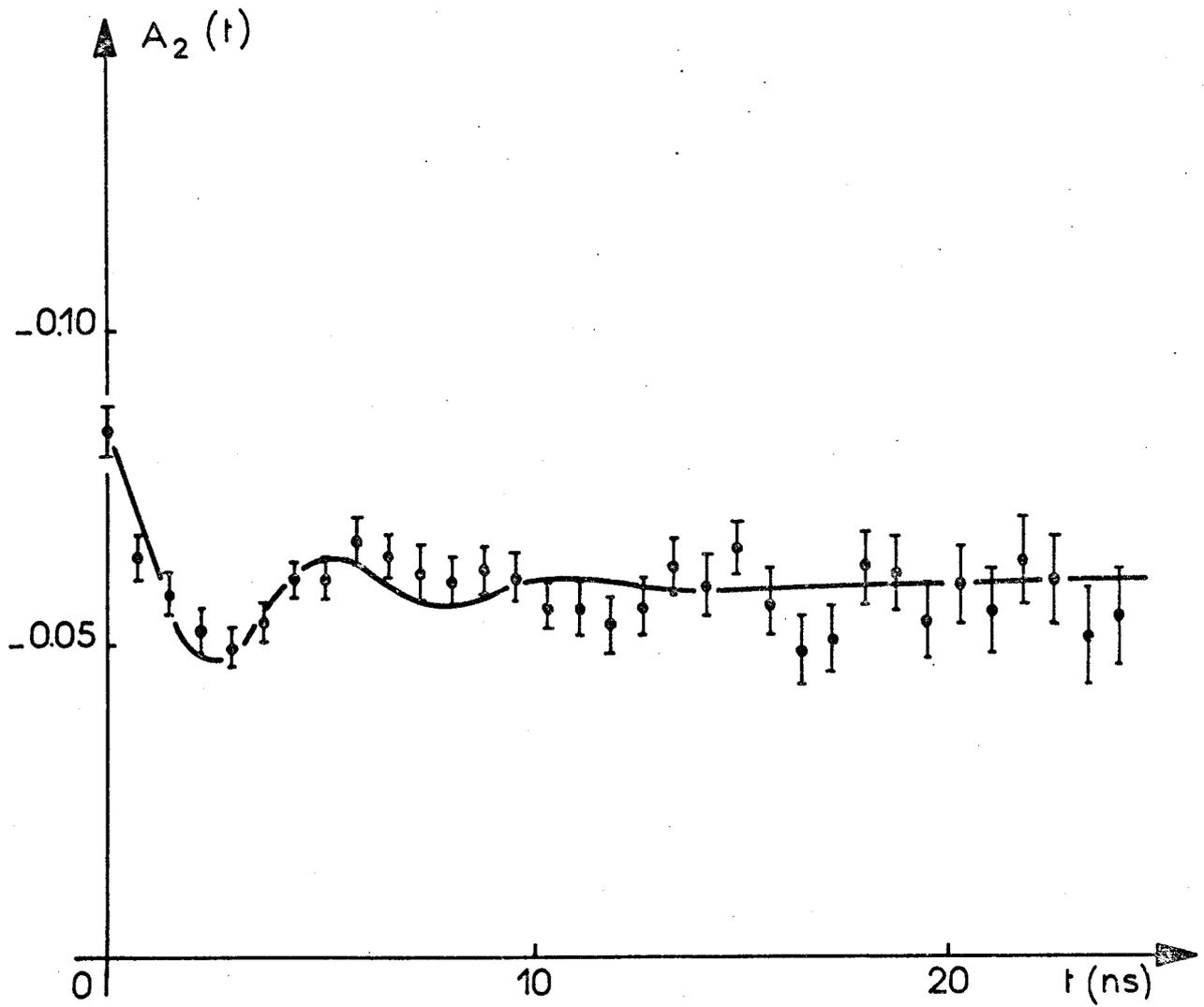


Fig. 3.28 - Variation du coefficient  $A_2(t)$  dans  $K_2HfF_6$  à  $293^\circ K$

## QUATRIEME PARTIE

### Discussion

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, l'utilisation de la corrélation angulaire perturbée pour l'étude de la structure et des phénomènes de relaxation moléculaires présuppose que la sonde nucléaire, habituellement une impureté dans le réseau, se trouve dans un état normal. Ceci veut dire que les effets du réarrangement électronique et ceux du type "atome chaud" qui suivent la désintégration radioactive sont déjà effacés au moment de la cascade  $\gamma$ - $\nu$ . Cependant, l'état de l'impureté joue naturellement un rôle important sur la nature de l'interaction hyperfine. De plus, comme la sonde nucléaire se trouve dans un milieu condensé complexe il est souhaitable de pouvoir disposer d'informations supplémentaires sur le réseau étudié.

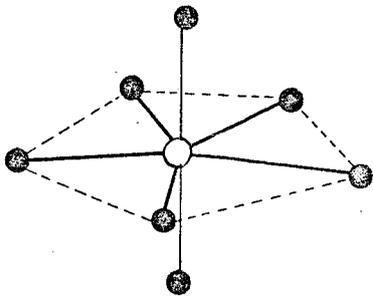
Nous discuterons tout d'abord les phénomènes dynamiques, en prenant en considération les informations structurales existant sur les composés hepta coordonnés. Nous essaierons alors de préciser l'origine et la nature des interactions hyperfines dépendant du temps dans ces solides, en utilisant pour cela les théories existantes. Ensuite, nous examinerons la dépendance thermique de la perturbation de la corrélation du Ta<sup>181</sup>. Dans une seconde partie, les interactions statiques observées seront discutées et comparées avec les résultats obtenus par effet Mössbauer sur le noyau Hf<sup>178</sup>, dans les composés identiques à ceux qui font l'objet de ce travail.

L'ensemble des résultats nous permettra de tirer des conclusions sur les effets éventuels de la désintégration  $\beta^-$  du Hf<sup>181</sup> et également nous fournira des renseignements sur les structures assez controversées de ces complexes.

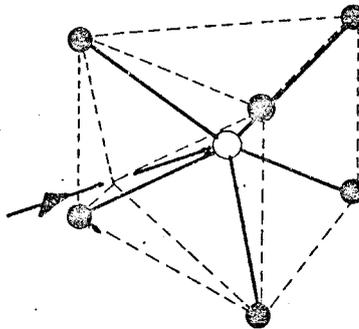
### - Interactions dynamiques

Les figures 3.7 à 3.13 et la figure 3.21 montrent que les coefficients  $A_k$  de la corrélation angulaire dans le  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$  à partir de 283°K, et, dans le  $\text{K}_3\text{HfF}_7$  à 573°K, évoluent exponentiellement avec le temps. Ce comportement est caractéristique d'un processus purement dynamique, d'origine paramagnétique électronique ou quadrupolaire électrique.

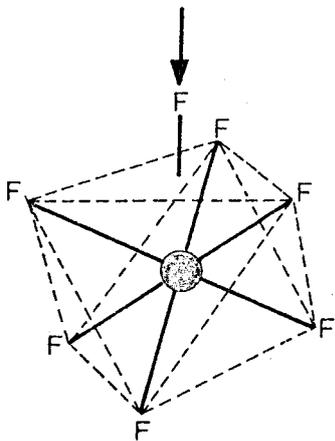
Avant de discuter en détail la nature de ces phénomènes dans les échantillons que nous avons étudiés, il est indispensable de chercher leur origine dans la structure même des complexes hepta coordonnés. Le problème de la géométrie de ces complexes reste ouvert. D'une façon générale, la discussion des structures possibles a toujours été basée sur les configurations géométriques idéales, correspondant à la bipyramide pentagonale ( $D_{5h}$ ), au prisme trigonal recouvert ( $C_{2v}$ ) et à l'octaèdre recouvert ( $C_{3v}$ ). Ces structures sont montrées dans la figure 4.1. En dépit de l'énorme difficulté d'un choix clair entre ces diverses structures, soit par diffraction X, soit par diffraction neutronique, il semble désormais que le désordre des ions dans la phase cubique du  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$  déjà envisagé par Hampson et Pauling (HA 38) et Zachariassen (ZA 54) ait été confirmé récemment par Hurst et Taylor (HU 70<sup>1,2</sup>). Ces derniers auteurs ont montré, par analogie avec ce qui se passe dans le  $\text{ND}_4\text{Br}$  et dans le  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , qu'il est impossible de placer un ion tétraédrique tel que le  $\text{NH}_4^+$  dans un site de symétrie ponctuelle  $m\bar{3}m$ . Selon Hurst, ces ions seraient placés dans deux sites non équivalents  $(00\frac{1}{2})$  et  $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ , à cause probablement de la présence de liaisons hydrogène dans ce composé. Cependant, des expériences de Deutsch (DE 59) sur la corrélation angulaire perturbée dans le  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$  deutéré permettent, bien qu'elles soient assez limitées, de montrer que l'ammonium ne joue pas un rôle direct sur les phénomènes observables et qu'on doit donc chercher leur origine dans l'ion  $\text{HfF}_7$  lui même. A ce propos, les travaux de Hurst et Taylor apportent encore des renseignements précieux. En effet, par analyse tridimensionnelle aux rayons X,



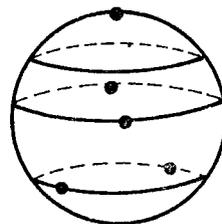
A



B



C



D

Fig. 4.1 - a)  $D_{5h}$

b)  $C_{2v}$

c)  $C_{3v}$

d)  $C_2$

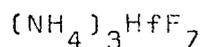
la seule structure compatible avec ces mesures correspond au groupe de la symétrie  $D_{5h}$  pour le  $ZrF_7^{3-}$ , isomorphe du  $HfF_7^{3-}$ , et la direction de l'axe principal est aléatoire dans la maille (Fig. 3.1) Ainsi, d'après ces auteurs, on peut concevoir que l'ion  $HfF_7^{3-}$  occupe tout un spectre d'orientations compatibles avec la distribution de densité observée pour les fluors. Cette densité est, d'autre part, incompatible avec le modèle proposé par Hampson et Pauling et qui correspond à la symétrie  $C_{3v}$ . Comme la diffraction reflète les structures dans une échelle de temps propre de l'ordre de  $10^{-16}$  s (MU 65) il est fort probable que l'image mise en évidence par cette technique doit correspondre à l'ensemble des différentes conformations ou orientations de l'ion  $MF_7$ . En effet les interconversions conformationnelles des espèces hepta-coordonnées sont fort probables puisque des modes vibrationnels énergétiquement faibles seraient suffisants pour les produire (MU 67). Des tentatives ont été faites pour calculer les stabilités relatives des modèles  $MX_7$  idéalisés, en considérant simplement les forces répulsives entre les ligands. Ces forces sont supposées inversement proportionnelles à la puissance  $n^{i\text{ème}}$  de la distance entre les ligands. La structure  $D_{5h}$  est la plus stable pour les faibles valeurs de  $n$ , tandis que les géométries correspondant à  $C_{2v}$  et  $C_{3v}$  sont les plus probables pour des valeurs intermédiaires et très grandes de  $n$ , respectivement (GI 60, BR 63). Les différences d'énergie obtenues entre les trois formes sont très faibles et un choix net entre elles est impossible. Cela est dû soit au fait que les forces d'attraction ont été ignorées, soit au fait que les calculs sont limités à des modèles sphériques où l'on considère les distances de liaison comme équivalentes.

Une autre approche qui diffère des modèles traditionnels dans lesquels on considère les liaisons comme étant fixes, a été proposée par Claxton et al (CL 66). Selon ces auteurs, les ligands pourraient se déplacer sur une surface de potentiel, qui mènerait à une symétrie  $C_2$ , à partir de laquelle les autres géométries conventionnelles de symétries plus élevées peuvent être facilement obtenues (fig. 4.1).

Il est donc clair que la relaxation observée dans nos expériences pourrait résulter de ces interconversions conformationnelles et (ou) de la réorientation de l'ion  $\text{HfF}_7^{3-}$  sur les positions accessibles envisagées par Hurst et Taylor (HU 70) et Zachariassen (ZA 54) (voir fig. 3.1). D'après Faller (FA 70), les énergies mises en jeu dans de tels processus sont souvent inférieures à 0,5ev, pour des différences d'énergie des configurations variant entre 0,05 et 1ev. Dans ces conditions les interconversions peuvent être assez rapides à la température ambiante et les fréquences de sauts correspondantes peuvent être supérieures à  $10^6 \text{ s}^{-1}$ . Dans ce cas, il est intéressant de remarquer que les spectres observés en résonance magnétique nucléaire dont l'échelle de temps est comprise entre  $10^{-1}$  et  $10^{-5}$  s, doivent correspondre à une moyenne dynamique des différentes structures ou orientations possibles. Ceci rend hasardeux les conclusions structurelles basées exclusivement sur cette méthode. C'est ainsi que l'existence de l'ion  $\text{HfF}_7^{3-}$  a été mise en doute (KE 69) et que Dianoux (DI 68) a considéré l'ion  $\text{UF}_7$  dans le  $\text{NaUF}_7$  comme étant simplement le résultat d'une insertion stoechiométrique du  $\text{UF}_6$  dans le NaF.

Comme on le voit à partir des données présentées dans le tableau 3.1, la corrélation angulaire perturbée permet d'examiner ces phénomènes dans une échelle de temps intermédiaire entre celle caractéristique des rayons X ou de la diffraction neutronique et celle de la résonance magnétique nucléaire. En effet, le niveau intermédiaire de la cascade 133-482 Kev du  $\text{Ta}^{181}$  a une vie moyenne de 15,8ns, ce qui nous donne accès à une échelle de temps comprise entre  $10^{-7}$  et  $10^{-9}$  s pour la corrélation différentielle et qui peut aller jusqu'à  $10^{-10}$  s pour la corrélation intégrale.

#### Nature de l'interaction dépendant du temps



Bien que l'allure de la variation temporelle des coefficients  $A_K$  soit en accord avec les prévisions du

modèle d'Abraham et Pound (expression 1.29) il reste à voir si nos résultats satisfont les conditions restrictives imposées par ce modèle.

Pour une interaction d'origine quadrupolaire il faut, d'après l'expression 1.33 que :

$$W_Q^2 \tau_c \tau_N \ll 1 \quad 4.1$$

où  $W_Q$  est la fréquence d'interaction statique subie par le noyau pendant le temps de corrélation  $\tau_c$ . D'après l'équation (1.31) et dans le cas d'un spin  $\frac{5}{2}$  on a :

$$\lambda_2 = 108 W_Q^2 \tau_c \quad 4.2$$

$$\lambda_4 = 184 W_Q^2 \tau_c \quad 4.3$$

Ainsi, pour le Ta<sup>181</sup> les  $\lambda_K$  doivent satisfaire aux conditions

$$\lambda_2 \ll 10 \text{ ns}^{-1} \quad 4.4$$

$$\lambda_4 \ll 17 \text{ ns}^{-1} \quad 4.5$$

D'autre part, pour une relaxation d'origine paramagnétique électronique, on arrive d'une façon semblable aux conditions suivantes :

$$\lambda_2 \ll 0,1 \text{ ns}^{-1} \quad 4.6$$

$$\lambda_4 \ll 0,4 \text{ ns}^{-1} \quad 4.7$$

La comparaison de ces deux conditions limitatives avec les données rassemblées dans le tableau 3.1 montre qu'effectivement nos résultats expérimentaux satisfont les relations 4.4 et 4.5. Les conditions 4.6 et 4.7 ne sont pas vérifiées. Cependant, les rapports  $\frac{\lambda_4}{\lambda_2}$  permettent d'affirmer que, dans le  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ , la nature de l'interaction est d'origine quadrupolaire. Les valeurs obtenues pour ce rapport, à

toutes les températures employées, sont constantes et très proches de la valeur 1.7.

#### Dépendance thermique de la relaxation

La nature de l'interaction dynamique est bien caractérisée mais l'accès à des informations physiques sur le mécanisme de la relaxation présuppose un modèle reliant les  $\lambda_K$ , constantes de relaxation du facteur d'atténuation  $G_K(t)$ , avec les paramètres rendant compte des détails microscopiques du phénomène. Dans le cadre de la théorie statistique pour une perturbation isotrope de la corrélation angulaire, les  $\lambda_K$  sont liés au temps de corrélation  $\tau_c$  par les expressions 4.2 et 4.3 (pour  $I = \frac{5}{2}$ ). L'énergie de la barrière associée à la réorientation ionique ou au changement de conformation de l'ion peut être obtenue à partir de l'étude de la variation du temps de corrélation avec la température. Pour un processus du premier ordre cette variation est donnée par

$$\tau_{c0} = \tau_{c\infty} \exp\left[\frac{E}{KT}\right] \quad 4.8$$

Cependant, les expressions 4.2 et 4.3 présupposent la connaissance de  $W_Q$ . On l'obtient à partir des valeurs provenant des mesures à basses températures (BA 70). Toutefois ce procédé ignore les variations possibles du gradient de champ avec la température et ce qui est plus grave, l'existence des éventuels changements de phase qui peuvent altérer considérablement le couplage. Ces raisons nous ont amené à utiliser directement  $\lambda_2$  plutôt que  $\tau_c$  pour le calcul de l'énergie de la barrière. La figure 4.2 montre que la relation 4.8 est vérifiée. Un ajustage par la méthode des moindres carrés conduit à une énergie d'activation de  $0,23 \pm 0,03$  ev.

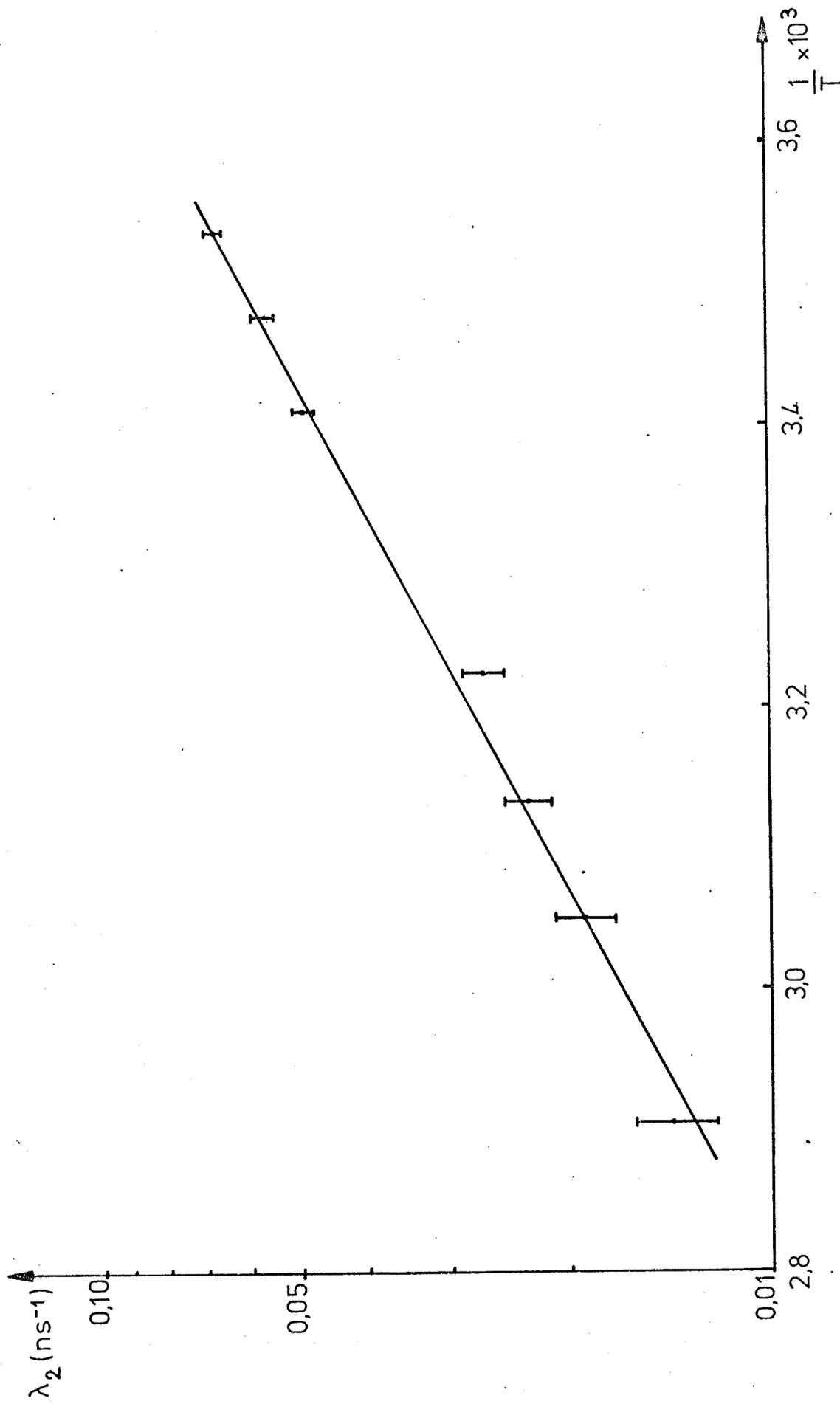
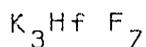


Fig. 4.2 - Dépendance thermique de  $\lambda_2$  dans  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$



Le sel de potassium présente, comme celui d'ammonium, une transition d'une phase tétragonale vers une phase cubique qui sera examinée plus tard, à l'occasion de l'étude des interactions statiques. Pour le premier composé, la transition a lieu vers 310°K, tandis que pour le deuxième elle se passe à 280°K. Cette transition pose des problèmes particuliers pour le sel de potassium ainsi que nous l'avons déjà signalé. En effet, la transition s'étale sur environ 20°K, et, à des températures extrêmes de 573°K et 77°K situées de part et d'autre de cette plage, les interactions sont respectivement purement dynamiques et purement statiques.

La figure 3.21 correspondant à la mesure à 573°K montre que le comportement de ce composé est analogue à celui du  $(NH_4)_3HfF_7$ . Les coefficients  $A_2$  et  $A_4$  varient exponentiellement avec le temps et le rapport  $\frac{\lambda_4}{\lambda_2}$  prend la valeur  $\frac{\lambda_4}{\lambda_2} = 2,1 \pm 0,3$  qui est compatible avec la théorie d'Abragam. L'interaction est donc purement quadrupolaire. Comme les données de la diffraction X montrent qu'au dessus de 420°K la phase cubique est pure, d'après la formule (1.30) on peut utiliser les résultats de la corrélation intégrale pour calculer la constante  $\lambda_2$ . Les résultats d'un tel calcul sont consignés dans le tableau 4.1.

La figure 4.3 montre que la dépendance thermique du temps de corrélation obéit à la relation 4.8, et que l'énergie d'activation correspondante est de  $0,27 \pm 0,03$  ev. Cette valeur est très proche, quoique légèrement supérieure, à la valeur trouvée pour le  $(NH_4)_3HfF_7$ . Cette observation confirme donc que les phénomènes de relaxation observés dépendent seulement de l'ion  $HfF_7^{3-}$ .

Il est intéressant de noter que les mouvements conformationnels intraioniques (pour des ions placés dans des positions fixes du réseau) pour toutes les symétries proposées, à l'exception de la configuration  $C_{3v}$ , devraient donner lieu à une interaction décrite par un hamiltonien contenant une partie statique et une partie dynamique. Cepen-

TABLEAU 4.1.

| T°K | $\lambda_2 \text{ ns}^{-1}$ |
|-----|-----------------------------|
| 408 | 0,146 $\pm$ 0,004           |
| 438 | 0,091 $\pm$ 0,007           |
| 463 | 0,080 $\pm$ 0,007           |
| 481 | 0,061 $\pm$ 0,007           |
| 496 | 0,052 $\pm$ 0,005           |
| 512 | 0,039 $\pm$ 0,005           |
| 568 | 0,036 $\pm$ 0,004           |

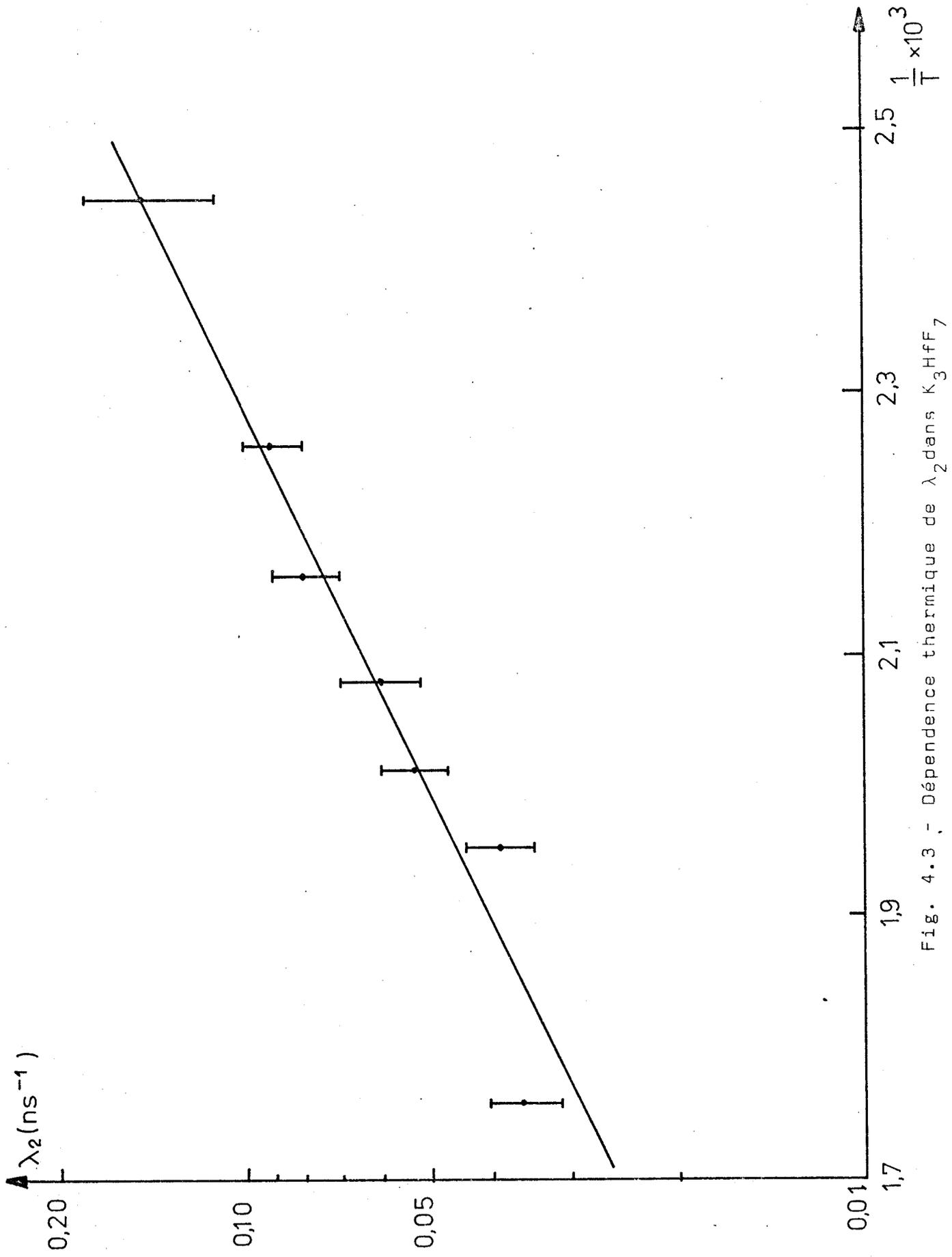
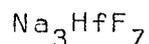


Fig. 4.3 - Dépendance thermique de  $\lambda_2$  dans  $\text{K}_3\text{HfF}_7$

dent, comme nous l'avons montré, l'interaction (dans la gamme de température utilisée) est purement dynamique et isotrope, ce qui indique que la relaxation mesurée reflète seulement le mouvement isotrope de l'ion  $\text{HfF}_7^{3-}$  sur les positions décrites par Hurst et Taylor. Dans ces conditions, l'observation d'un couplage isotrope ne permet pas en soi-même de conclure sur la structure de l'ion et l'interprétation donnée par Andrade et Rogers (AN 70) selon laquelle l'isotropie de l'interaction impliquerait la symétrie  $C_{3v}$  pour le  $\text{HfF}_7^{3-}$  est discutable.



Ainsi que nous l'avons déjà signalé les interactions observées dans ce composé à la température ordinaire et à  $653^\circ\text{K}$ , bien que d'allure statique, n'ont pas pu être interprétées convenablement. Néanmoins le résultat obtenu à la température de  $523^\circ\text{K}$  semble être en bon accord avec le modèle de Andrade et Rogers (interactions statique et dynamique isotrope simultanées). La figure 4.4 montre l'ajustage réalisé qui correspond à une interaction statique avec  $w_0 = 280 \pm 5 \text{ Mr/s}$   $\eta = 0,28 \pm 0,02$   $\delta = 0$  et à des temps de relaxation (tels que ceux définis dans l'expression 1.45) :

$$T_{12}^0 = 89,8 \text{ ns}, \quad T_2^1 = 11,4 \text{ ns}, \quad T_2^2 = 14,9 \text{ ns}, \quad T_2^3 = 2,4 \text{ ns}$$

D'après les arguments qui ont été avancés pour expliquer le comportement des sels de potassium et d'ammonium, il est naturel de supposer que pour le  $\text{Na}_3\text{HfF}_7$  les axes des ions  $\text{HfF}_7^{3-}$  gardent une même orientation dans les sites cristallographiques et que la partie dynamique a son origine dans l'ion lui-même. Par exemple, on pourrait envisager des déplacements successifs des fluors sur la lacune associée à chaque ion de la cellule unitaire (voir fig. 3.2a). L'interaction statique s'expliquerait par la basse symétrie de la disposition résiduelle des fluors du groupement  $\text{MF}_7$ . Il est à remarquer que le  $\text{HfO}_2$ , de même

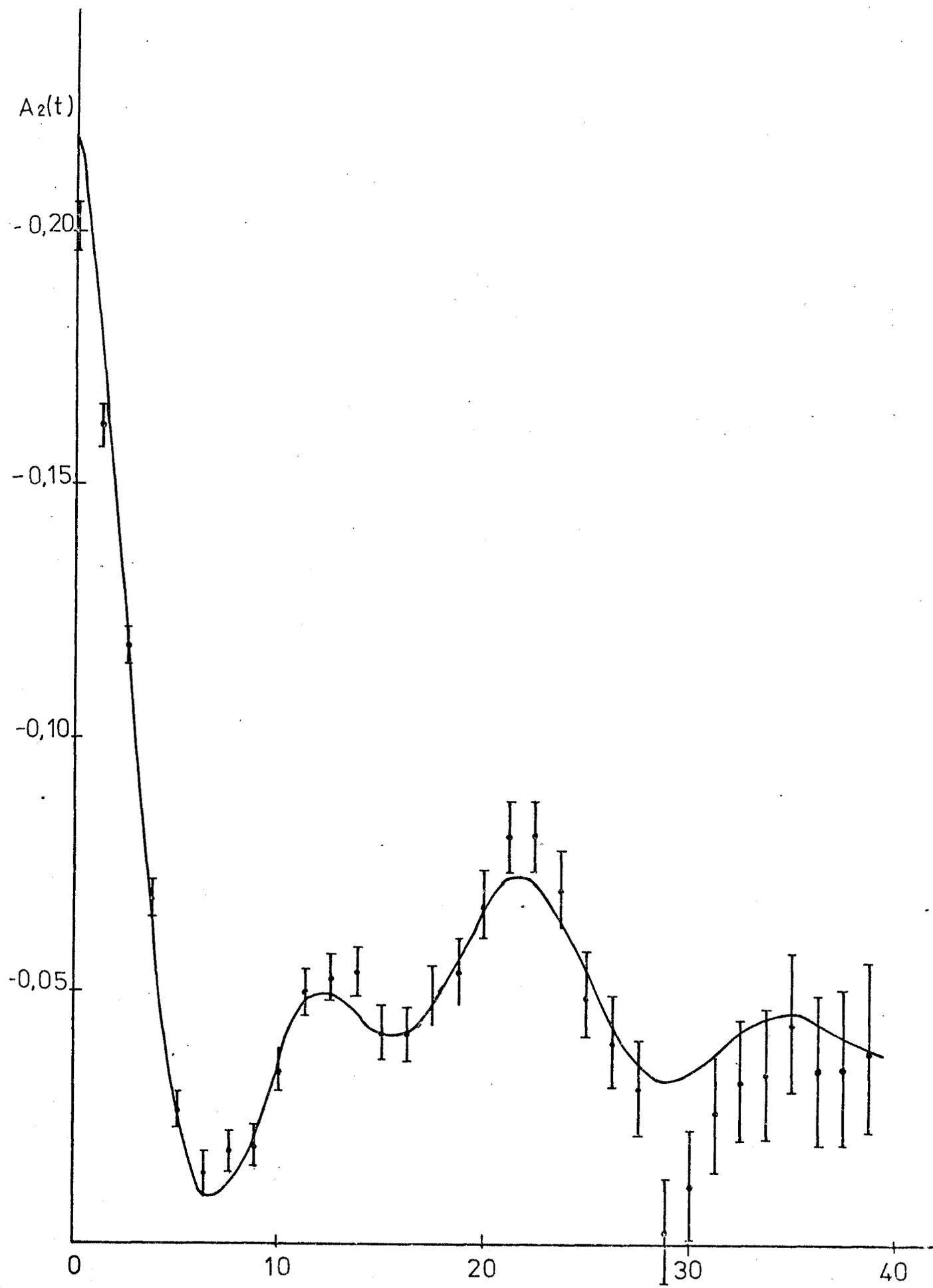


Fig. 4.4 - Variation du coefficient  $A_2(t)$  dans  $\text{Na}_3\text{HfF}_7$  à  $523^\circ\text{K}$   $T$  (ns)

géométrie que celle proposée pour l'ion  $\text{HfF}_7^{3-}$  dans le  $\text{Na}_3\text{HfF}_7$ , présente un paramètre d'assymétrie  $\eta=0,33$  (GE 69) valeur qui est proche de celle trouvée dans notre cas. Ainsi, le  $\text{Na}_3\text{HfF}_7$  s'est révélé être un excellent système pour tester le modèle de Andrade et Rogers, jusqu'ici non vérifié expérimentalement. Il faut noter encore que le sel de sodium ne subit aucune transformation cristallographique détectable aux rayons X, comportement qui diffère de celui du  $\text{K}_3\text{HfF}_7$ . Pour ce corps l'ajustage des points expérimentaux a pu être obtenu soit en considérant un mélange des phases tétragonale et cubique (en accord avec les données de la diffraction X), la relaxation se produisant seulement dans cette dernière phase, soit par l'emploi du modèle de Andrade et Rogers. Le résultat de cet ajustage est montré dans la figure 4:5 et correspond aux paramètres suivants :

$$W_0 = 225 \pm 5 \text{ Mr/s} \quad \eta = 0,35 \pm 0,02 \quad \delta = 0$$

$$T_2^0 = 21,1 \text{ ns} \quad T_2^1 = 11,2 \text{ ns} \quad T_2^2 = 6,4 \text{ ns} \quad T_2^3 = 4,4 \text{ ns}$$

avec un  $\chi^2$  de 33 sur 32 degrés de liberté.

#### Transitions de phases dans les complexes hepta-coordonnés

Les mesures préliminaires sur les variations du couplage du  $\text{Ta}^{181}$  avec la température, réalisées par la méthode intégrale et présentées sur les figures 3.3 et 3.18, montrent une forte anomalie de l'anisotropie vers  $280^\circ\text{K}$  pour le  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ , et vers  $320^\circ\text{K}$ , pour le  $\text{K}_3\text{HfF}_7$ . En dessous de ces températures, les valeurs de l'anisotropie ont déjà atteint le "coeur dur", suggérant ainsi la présence d'une forte interaction statique. L'analyse par rayons X du  $\text{K}_3\text{HfF}_7$  au dessous et au dessus de la température mentionnée a mis en évidence l'existence d'une transition du type tétragonal cubique.

Pour le  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ , la diffraction des rayons X réalisée à la température ordinaire a détecté également

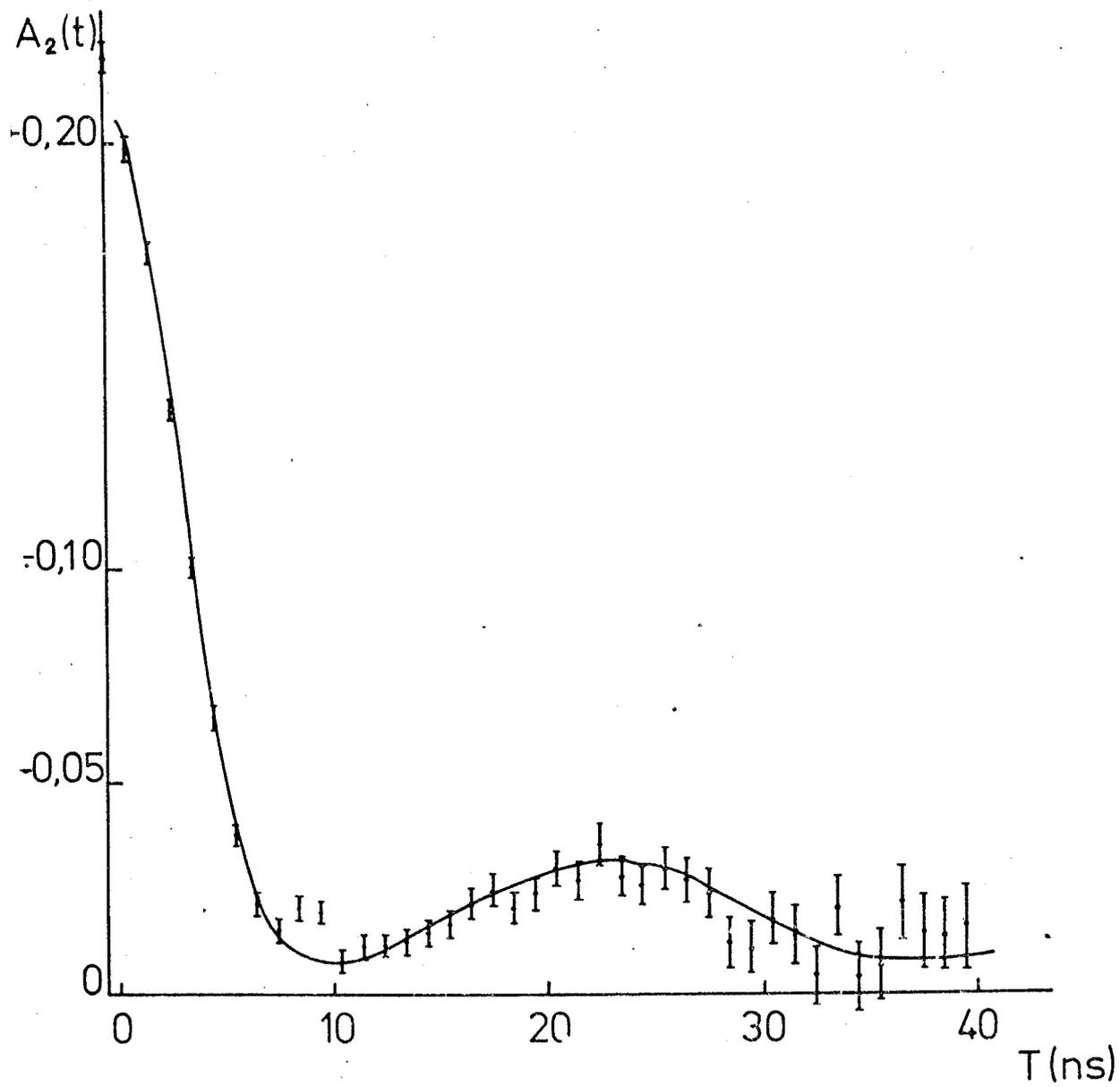


Fig. 4,5 - Variation du coefficient  $A_2(t)$  dans  $K_3HfF_7$  à  $293^\circ K$

une phase cubique avec des paramètres proches de ceux du  $K_3HfF_7$ . Il est donc probable que la phase basse température de cette substance soit elle aussi tétragonale.

Bien que l'élucidation de la nature exacte de ces transformations constituent un vaste domaine d'investigation qui échappe à nos objectifs, l'analyse thermique différentielle nous a permis d'obtenir quelques précisions sur cette question. Les figures 3.5, 3.17 et 3.24 montrent que les transitions sont d'ordre supérieur à 1. Les énergies associées à ces transitions sont assez petites. D'après Rao (RA 66) ces courbes expérimentales se prêtent aussi à l'obtention de renseignements sur la cinétique des processus mis en jeu, c'est à dire, sur l'ordre de la transformation et sur les énergies d'activation. Pour cela ils se basent sur l'expression déduite par Borchardt et Daniels (BO 57) pour la valeur du facteur de fréquence K :

$$K = \frac{\left(\frac{AV}{n_0}\right)^{x-1} \frac{dH}{dt}}{(A-a)^x}$$

où  $\frac{dH}{dt}$  = taux de chaleur libérée ou absorbée à une température T

a = surface de la courbe expérimentale à gauche de l'ordonnée  $\left(\frac{dH}{dt}\right)_T$

A = surface totale de la courbe expérimentale

x = ordre de la transformation

V = volume de l'échantillon.

La dépendance thermique de K nous permet de calculer l'énergie d'activation associée et l'ordre de la transition. L'utilisation de ce procédé nous a conduit, pour le  $K_3HfF_7$ , à une énergie d'activation de 4ev, la transition étant du deuxième ordre. Cette valeur est très élevée et dans ce cas Rao et Rao suggèrent que la transformation doit être accompagnée par la rupture des liaisons chimiques dans la première sphère de coordination de l'atome central. La situation réelle est beaucoup plus complexe et pour éclaircir en

détail la nature de ces transformations il faut procéder à un grand nombre de mesures des paramètres mécaniques, thermiques et électriques qui contribuent à l'enthalpie et à l'ordre de ces processus (EY 67).

### Interactions statiques

L'atome du hafnium présente la configuration  $5d^2 6s^2$ . Dans le complexe ionique et dans la majorité des composés du fluor, l'hafnium se trouve dans l'état  $4^+$  ce qui correspond à la configuration  $d^0$ . En corrélation angulaire le noyau sonde est le  $Ta^{181}$  formé par la désintégration  $\beta^-$  du  $Hf^{181}$  et dans ces conditions il est indispensable d'examiner l'état du tantale puisque la transformation nucléaire peut en principe produire des réarrangements électroniques et transférer à l'atome une énergie de recul de 1,6 ev. De plus le changement du numéro atomique engendre du tantale soit à l'état  $5^+$  soit à l'état de valence  $4^+$ . Dans le tableau 4.2 sont rassemblés les résultats que nous avons obtenu pour les couplages quadrupolaires statiques, aussi bien que ceux d'autres auteurs obtenus par l'effet Mössbauer sur le  $Hf^{178}$  dans les mêmes composés. Les gradients de champ sont considérables, variant entre  $2,0 \times 10^{18} \text{ V/cm}^2$  et  $3,7 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$ . Tout d'abord il est à noter que les valeurs trouvées par corrélation angulaire et effet Mössbauer sont assez proches. Cependant pour le  $(NH_4)_3 HfF_7$  la première méthode permet de déceler deux sites tandis que la deuxième n'en donne qu'un seul. Etant donné la résolution très limitée de la spectroscopie Mössbauer pour le  $Hf^{178}$  (largeur de raie de l'ordre de 2,5 mm/s) les différents couplages mesurés par corrélation angulaire seraient difficilement détectables par cette technique.

L'ensemble des résultats du tableau 4.2 nous permet donc de confirmer l'absence d'un effet de la désintégration  $\beta^-$  dans ces composés. De fait, la longue durée de vie du niveau de 615 Kev du  $Ta^{181}$  se révèle suffisante pour effacer l'éventuel réarrangement électronique qui s'ensuit.

TABLEAU 4.2

|                                                  | Te <sup>181</sup> |                                                       |      |      |            | Hf <sup>178</sup> |                                                       |      |        |
|--------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------------|------|------|------------|-------------------|-------------------------------------------------------|------|--------|
|                                                  | T°K               | V <sub>zz</sub> × 10 <sup>-17</sup> V/cm <sup>2</sup> | β    | δ    | Références | T <sub>PK</sub>   | V <sub>zz</sub> × 10 <sup>-17</sup> V/cm <sup>2</sup> | n    | Référ. |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HFF <sub>6</sub> | 293               | 10,0 ± 0,4                                            | 0,45 | 0,08 | MA 64      | 4                 | 18,5 ± 0,6                                            | 0,33 | GE 70  |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HFF <sub>6</sub> | 293               | 13,8 ± 0,4                                            | 0,62 | 0,10 | GE 69      | 4                 | 13,6 ± 0,5                                            | 0,92 | GE 70  |
| K <sub>2</sub> HFF <sub>6</sub>                  | 293               | 21,0 ± 0,8                                            | 0,05 | 0,25 | ce travail | 4                 | 23,3 ± 0,6                                            | 0,69 | GE 70  |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> HFF <sub>7</sub> | 4                 | 3,7 ± 0,3                                             | 0,60 | 0,10 | ce travail | 4                 | 7,2 ± 0,3                                             | 0    | GE 70  |
|                                                  |                   | 9,8 ± 0,3                                             | 0,08 | 0,37 |            |                   |                                                       |      |        |
| K <sub>3</sub> HFF <sub>7</sub>                  | 77                | 7,0 ± 0,3                                             | 0,05 | 0,30 | ce travail | 4                 | 6,2 ± 0,3                                             | 0    | GE 70  |
| Na <sub>3</sub> HFF <sub>7</sub>                 | 293               | ~10                                                   | -    | -    | ce travail | 4                 | 7,0 ± 0,3                                             | 0    | GE 70  |

Quant au changement de la charge nucléaire, les résultats déjà présentés à l'occasion de la discussion des effets dynamiques (qui ont montré que l'interaction est purement quadrupolaire), aussi bien que la similitude des résultats obtenus par la technique Mössbauer et par corrélation angulaire, nous permettent de penser que l'état du tantale est  $5^+$  et non  $4^+$ . En effet, l'existence du dernier état de charge correspondrait à la configuration  $d^1$  pour l'ion tantale, qui serait responsable d'une forte perturbation paramagnétique de la corrélation. Cette configuration pourrait aussi mener à des gradients de champ électrique considérablement différents de ceux observés par l'effet Mössbauer.

L'absence des effets de la désintégration  $\beta^-$  nous autorise maintenant à examiner les valeurs trouvées pour les gradients de champ à la lumière des données structurales relatives aux différents composés. Pour cela les valeurs obtenues pour le paramètre d'assymétrie  $\eta$  sont particulièrement intéressantes. Pour la symétrie  $O_{5h}$  des complexes heptacoordinés,  $\eta$  doit s'approcher de zéro. Les valeurs trouvées sont en effet 0,05 pour le  $K_3HfF_7$  et 0,08 pour un des sites du  $(NH_4)_3HfF_7$ . La présence de deux sites à 4°K pour ce composé pourrait s'expliquer par l'existence de contraintes résiduelles produites par la trempe du matériel de la température ordinaire à 4°K. Ces observations s'accordent aussi avec les phénomènes d'hystérésis de l'anisotropie déjà mentionnée (voir fig.3.4). Il est possible qu'une distorsion de la phase cubique segreggée à 4°K soit à l'origine du deuxième site. L'impossibilité d'ajuster la courbe de corrélation mesurée à 77°K pour ce solide est une indication qui va dans le même sens. Dans ce cas, la présence d'une relaxation superposée aux interactions stitiques associées aux deux sites n'est pas à exclure.

Les résultats concernant les complexes hexafluorés présentent des aspects intéressants. Tout d'abord, la différence est très marquée entre les gradients de champ

trouvés pour le  $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$  et les valeurs obtenues pour le  $\text{K}_2\text{HfF}_6$ . La valeur plus faible du couplage dans le premier cas, en dépit de l'isophormisme des composés, pourrait s'expliquer par la présence des liaisons hydrogène dans le sel d'ammonium. La mesure de Mayer et al (MA 64) donne une valeur de 0,45 pour  $\eta$  dans le cas du  $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_7$  tandis que nous trouvons 0,05 pour le  $\text{K}_2\text{HfF}_6$ . La structure de l'ion formée d'antiprismes à 2 arêtes communes (fig 33) correspond à la symétrie  $D_{2d}$  (BO 56). Etant donné que le fort couplage que nous avons observé se trouve presque à la limite de sensibilité imposée par le temps de résolution (3,5 ns) il serait intéressant de refaire cette mesure avec un temps de résolution plus faible, de façon à obtenir des renseignements plus précis sur le paramètre d'assymétrie  $\eta$ .

Les paramètres obtenus pour le  $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_7$  par l'effet Mössbauer et par corrélation angulaire par Gerdau et al (GE 69) sont différents de ceux trouvés par Mayer et al. Cependant plus récemment Gerdau et al (GE 70) ont mis en évidence une autre variété de ce composé dont les paramètres mesurés sont d'accord avec ceux de Mayer et al.

### Distribution des fréquences d'interaction

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons indiqué que, en corrélation angulaire, l'ajustage des courbes théoriques aux valeurs expérimentales exige, dans le cas des interactions quadrupolaires statiques, l'introduction d'une distribution de fréquences centrées sur la valeur moyenne de la fréquence quadrupolaire. Cette distribution a été souvent attribuée à la présence d'impuretés, de dislocations, etc., responsables de l'inhomogénéité du champ. Dans notre cas, le meilleur ajustage est obtenu avec une distribution Lorentzienne des fréquences d'interaction. Les valeurs trouvées pour la largeur relative  $\delta$  sont cependant très grandes pour que le mécanisme proposé par Cohen et Reif (CO57) pour expliquer l'élargissement quadrupolaire des spectres

en R.M.N. produit par de faibles concentrations d'impuretés soit applicable. Il faut donc chercher une autre explication. Tout d'abord, la nature de la transition de phase trouvée dans certains de nos composés (du type ordre désordre) pourrait être à l'origine d'au moins une partie des distributions de fréquences trouvées. Ensuite, il se peut que l'énergie de recul provenant de la désintégration  $\beta^-$  (qui atteint 1,6ev) soit capable d'induire irréversiblement des changements de configurations entre les divers isomères possibles. Enfin, comme une distribution lorentzienne se traduit par une atténuation exponentielle du facteur d'atténuation  $G_K(t)$ , il est impossible d'exclure la relaxation comme origine de l'élargissement observé. A présent il est difficile de choisir entre ces différentes possibilités, surtout en se bornant à l'emploi des sources polycristallines. Il serait important d'examiner ce phénomène avec des sources monocristallines très anisotropes : une dépendance angulaire de la distribution des fréquences pourrait indiquer un rôle prépondérant des phénomènes dynamiques engendrés soit par la désintégration  $\beta^-$ , soit par l'énergie de recul transférée au noyau par le premier gamma de la cascade. En effet cette énergie, qui peut atteindre 0,04ev est du même ordre de grandeur que l'énergie des modes vibrationnels des molécules examinés dans ce travail.

#### Synthèse de nouveaux composés par décroissance $\beta^-$

Un aspect de nos résultats qui mérite attention est le fait que la décroissance  $\beta^-$  (comme d'autres processus de désintégration radioactive) peut engendrer des composés de structures tout à fait nouvelles. Ainsi, les données structurales pour les composés homologues du tantale et du hafnium présentés dans le tableau 4.3 montrent que, en dépit d'une même stoechiométrie des anions, l'entourage des ions métalliques peut être très différents.

TABLEAU 4.3

|                               | Symétrie | Coordinance | Référence |
|-------------------------------|----------|-------------|-----------|
| $\text{KTaF}_6$               | $O_h$    | 6           | BO 57     |
| $\text{NH}_4\text{TaF}_6$     | $O_h$    | 6           | BO 57     |
| $\text{K}_2\text{TaF}_7$      | $C_{2v}$ | 7           | HO 39     |
| $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ | $C_{2v}$ | 7           | HO 39     |
| $\text{K}_2\text{HfF}_6$      | $D_{2d}$ | 8           | BO 56     |
| $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$ | $D_{2d}$ | 8           | BO 56     |
| $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ | $D_{5h}$ | 7           | HU 70     |
| $\text{K}_3\text{HfF}_7$      | $D_{5h}$ | 7           | HU 70     |

Dans les conditions de nos expériences et prenant en considération les résultats de l'effet Mössbauer sur le  $\text{Hf}^{178}$  déjà discutés, les données fournies par la corrélation angulaire permettent de conclure que la désintégration  $\beta^-$  a mené à la synthèse du  $\text{TaF}_7$  avec la symétrie  $D_{5h}$ , différente de la géométrie habituelle de cet ion, du moins dans les sels de potassium et d'ammonium. Pour ces substances le numéro de coordination est resté constant.

Pour les hexafluors complexes, la situation est plus intéressante puisque la décroissance  $\beta^-$  conduit à du tantale dans un environnement à coordinance 8, très différente de sa coordination 6 usuelle (dans le  $\text{KTaF}_6$ ).

Les fluors forment un octaèdre autour des ions métalliques. Ces résultats, qui sont inhérents à toutes expériences avec sources (Mössbauer et corrélation), ouvrent la voie à l'étude de nouveaux composés, au moins dans l'échelle de temps qui sépare la désintégration  $\beta^-$  et l'instant de la mesure. Dans le cas du  $\text{Ta}^{181}$ , examiné dans ce travail, la caractérisation du nouveau produit est limitée à environ 50  $\mu\text{s}$ .

#### Observations finales

Comme nous l'avons déjà mentionné, quelques publications sur les phénomènes de relaxation des complexes fluorés du hafnium et zirconium ont paru durant les dernières années. Tarasov et al (TA 69) ont mis en évidence par la technique de la résonance magnétique nucléaire l'existence de phénomènes de relaxation dans les complexes  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$  et  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ . La mesure du temps de relaxation en fonction de la température (entre  $120^\circ\text{C}$  et  $70^\circ\text{C}$  pour les complexes hexafluorés et entre  $-150^\circ\text{C}$  et  $20^\circ\text{C}$  pour les heptafluorés) ont permis de déterminer les énergies d'activation des mouvements de réorientation des ions  $\text{MF}_7$  et  $\text{MF}_6$ . Elles ont les valeurs suivantes :

| ion   | ZrF <sub>7</sub> <sup>3-</sup> | ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> | HfF <sub>7</sub> <sup>3-</sup> | HfF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> |
|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Ea ev | 0,20                           | 0,25                           | 0,19                           | 0,21                           |

On voit donc que les valeurs obtenues par ces auteurs pour l'ion HfF<sub>7</sub><sup>3-</sup> sont en bon accord avec nos observations et montrent que les phénomènes observés en RMN et par corrélation angulaire ont une origine commune.

D'autre part, Tarasov et al (TA 70) semblent ignorer l'existence des transitions que nous avons discutées et de ce fait, expliquent le mécanisme de relaxation dans le K<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub> en supposant l'existence de deux groupements d'ions ZrF<sub>7</sub><sup>3-</sup> avec des populations variables en fonction de la température. Comme nous l'avons déjà vu, ces auteurs supposent que l'un de ces groupements est constitué d'ions en rotation tandis que dans l'autre groupement ces ions sont rigides. Etant donné la contamination de la phase tétragonale par la phase cubique les observations de Tarasov et al peuvent s'expliquer sans faire l'hypothèse suggérée par ces auteurs.

## CONCLUSION

L'utilisation de la corrélation angulaire de la cascade 133-482 Kev du Ta<sup>181</sup> dans quelques composés alcalins fluorés du hafnium a permis d'obtenir des informations sur les potentialités et les limitations de cette technique pour l'étude des corps solides.

On a mis en évidence la présence de phénomènes de relaxation dans les complexes du type HfF<sub>7</sub><sup>3-</sup>. Le processus observé est en bon accord avec la théorie d'Abraham et Pound, ce qui nous a permis de montrer la nature exclusivement quadripolaire de la relaxation. L'étude de la dépendance thermique de ce phénomène nous a conduit à la détermination des valeurs des barrières de potentiels pour les mouvements ioniques.

L'interaction du noyau du Ta<sup>181</sup> est cependant statique pour les composés hexafluorés et au-dessous des températures de transition tétragonale-cubique pour les complexes hepta coordonnés. L'analyse des données expérimentales nous a menés à la détermination des gradients de champ électrique et des paramètres d'assymétrie au niveau du site du Ta<sup>181</sup>. Une comparaison de ces paramètres avec les résultats obtenus par l'effet Mössbauer sur le Hf<sup>178</sup> dans les mêmes composés, aussi bien que les renseignements fournis par l'étude de la relaxation, montre que la désintégration β<sup>-</sup> du Hf<sup>181</sup> n'a pas de conséquence majeure sur les paramètres de couplage : ceci indique que l'atome de tantale se trouve effectivement à l'état V.

Finalement en tenant compte du fait que les structures des composés stables du hafnium et celles du tantale pour un même nombre formels de ligands fluors, sont très différents. Les expériences de corrélation angulaire constituent un nouveau moyen d'étude de la synthèse induite par décroissance β<sup>-</sup> de composés du tantale présentant des coordinations et symétries tout à fait nouvelles pour cet atome.

## Bibliographie

- AB55 A. ABRAGA, R.V. LUND  
Phys. Rev., 92, 945 (1953)
- AB61 A. ABRAGA  
Principles of Nuclear Magnetism, Oxford Univ. Press (1961)
- AI64 K. ALDER, R.L. STEFFEN  
Annual Review of Nuclear Science, 14, 493, (1964)
- AN54 P.W. ANDERSON  
J. Phys. Soc. Japan, 2, 316, (1954)
- AN68 P. da R. ANDRADE  
Thèse doctorat Univ Rio Grande do Sul-Brésil (1968)
- AN69 P. da R. ANDRADE, J.D. ROGERS, A. VASQUEZ  
Phys. Rev., 188, 571, (1969)
- AN70 P. da R. ANDRADE, A. VASQUEZ, J.D. ROGERS, D.R. FRAGA  
Phys. Rev. B, 1, 2912, (1970)
- BA70 J.S. BARRER, J.A. CAMERON, P.R. GARDNER, L. KESZTHELYI,  
W.V. PRESTWICH  
J. Chem. Phys., 53, 759, (1970)
- BE65 J. BERTHIER, P. LOCARD, J.C. HOCQUENGHEM, C. GOIN  
Rapport CEA R2901 (1966)
- BE69 R. BERMUD, I. BERKES, G. HAREST, R. ROUGHY;  
Nucl. Inst. Methods, 69, 41 (1969)
- BE70 H. BERNAS, J. FLOUGNET, I.R. WILLIAMS  
Phys. Letters, 31A, 229, (1970)
- BE71 J. BERTHIER Communication personnelle
- BL53 B. BLEANEY, K.W.H. STEVENS  
Rep. Prog. Phys., 16, 108, (1953)
- BO57<sup>1</sup> H.J. BOCHARDT, F. DANIELS  
J. Am. Chem. Soc., 79, 41, (1957)

- BL68<sup>1</sup> H. BLUM  
Hyperfine Structures and Nuclear Radiations, North Holland Ed  
(1968)
- BL68<sup>2</sup> H. BLUM, J.A. TJON  
Phys. Rev., 165, 446, (1968)
- BL68<sup>3</sup> H. BLUM, A. TJON  
Phys. Rev., 165; 456, (1968)
- BL71 H. BLUM  
Nuclear Phys., A167, E1, (1971)
- B056<sup>1</sup> H. BODE, G. TEUFER  
Z. Anorg. Allg. Chem., 283, 18, (1956)
- B056<sup>2</sup> H. BODE, G. TEUFER  
Acta Cryst., 9, 929, (1956)
- B057 H. BODE, H. von DOHREN  
Naturwiss., 44, 179, (1957)
- B069 P. BOYER Communication personnelle
- B071 P. BOYER thèse doctorat d'Etat Grenoble (1971)
- BR63 D. BRITTON  
Can. J. Chem., 41, 1632, (1963)
- BU71 Yu. A. BUSLAEV, V. I. PACHONOV, V. V. TARASOV, V. M. ZEGBE  
Phys. Stat. Sol. (Moscou), 44, K13, (1971)
- CL68 J. M. CALVERT, R. COLTON  
Halides of the second and third row transition metals  
Ed. Wiley-Interscience, (1968)
- CA69 J. A. CHERON, P. R. GARDNER, L. KESZTHELVI  
Proc. Conf. Appl. Mossbauer effect (TIKANT) (1969)
- CL66 F. A. CLARK, G. C. BENSON  
Can. J. Chem., 44, 157, (1966)

- CO57 M.H.COHEN, P.RBIF  
Solid state Physics, Vol.V, Ed. F. Zeitz, D. Turnbull (1957)
- CO67 S.G.COHEN  
Hyperfine Interactions, Ed. A.J. Freeman, R.B. Frenkel, Acad. Press  
(1967)
- DA68 J.DANIERE Thèse 3<sup>eme</sup> cycle, Lyon (1968)
- DE56 F.DEBRUNNER, B.HBER, W.KUNDIG, R.RUETSCHI  
Helv. Phys. Acta, 29, 463, (1956)
- DE59 H.DEUTSCH, A.HERYNKIEWICZ, R.STIENING  
MIT Progress Report, Nov. (1959) (non publié)
- DE63 H.DELABAYE  
Rapport WI-63/3 Université de Louvain (1963)
- DE71 Y.DEXTRE Communication personnelle
- DI62 D.DILLENBUR, Th.A.J.HARIS  
Nucl. Phys., 33, 208, (1962)
- DI64 D.DILLENBURG, Th.A.J.HARIS  
Nucl. Phys., 53, 159, (1964)
- DI65 D.DILLENBURG, Th.A.J.HARIS  
Phys. Letters, 17, 293, (1965)
- DI68 A.J.DIANOUX, P.RIGNY  
Le Journal de Physique, 29, 791, (1966)
- EY67 L.MYRAUD  
Dielectriques solides anisotropes et ferroelectricité  
Ed. Gauthier Villiar Paris (1967)
- FA70 J.W.FALLER  
Sigma Molecular Orbital Theory, Yale Univ. Press (1970)
- FE65 H.FERRETTI, N.ROSENWEIG  
Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy, Ed K. Siegbahn  
North Holland (1965)

- GE69 E.GERDAU, J.VOLL, H.WINKLER, J.BRAUNSPUREN  
Proc. Roy. Soc., A311, 333, (1969)
- GE70 E.GERDAU, B. SCHARNBERG, H.WINKLER  
Intern. Conf. on hyperfine interactions detected by nuclear  
radiation, Rehovot (Israel), Sept. (1970)
- GI60 R.J.GILLESPIE  
Can. J. Chem., 38, 818, (1960)
- GR61 Z.GRABOWSKI, B.G.PETERSSON, T.R.GERHOLM  
Nucl. Phys., 24, 251, (1961)
- HA24 O.HASSAL, K.O.HARK  
Z. Phys., 27, 89, (1924)
- HA30 G.C.HAMPSON, L.PAULING  
J. Am. Chem. Soc., 60, 2702, (1938)
- HA51 E.H.HAENDLER, C.M.WHEELER, D.W.ROBINSON  
J. Am. Chem. Soc., 74, 2352, (1951)
- HA59 L.A.NARRIS  
Acta Cryst., 12, 172, (1959)
- HO39 J.L.HOARD  
J. Am. Chem. Soc., 61, 1252, (1939)
- HU70<sup>1</sup> H.J.HURST, J.C.TAYLOR  
Acta Cryst., B26, 417, (1970)
- HU70<sup>2</sup> H.J.HURST, J.C.TAYLOR  
Acta Cryst., B26, 2136, (1970)
- KE69 S.F.A.KETTLE  
Coordination Compounds, Ed. T.C.Waddington, Univ. of  
Warwick (England) (1969)
- LO70 P.LOGLIER Communication personnelle
- MA63 B.MATHIAS, W.SCHNEIDER, R.M.STEFFER  
Phys. Letters, 4, 41, (1963)
- HU65 L.L.MULLENBACH  
Inorg. Chem., 4, May (1965)

- MA64 L.HAYER, H.ROSENSTIEB, C.GORTNER  
 Perturbed Angular Correlation, Ed. E.Karlsson, E.Mathias,  
 K.Siegbahn North Holland, (1964)
- MA65 E.LARSSON, E.KARLSSON, A.G.SVENSON, H.JOHANSSON, S.GUSTAFSSON  
 Arkiv For Fysik, 30, 19, (1965)
- HA71 J.P.HANDEL Communication personnelle
- HC54 F.H.HO CONN  
 Phys. Rev., 93, 163, (1954)
- HU67 E.L.HUGHERTIES  
 Quartely Reviews, 109, (1967)
- OL70 J.OLIVEIRA These 3<sup>eme</sup> cycle Grenoble (1970)
- PI67 H.PITAR, G.LAJANAR, J.SLVNIK  
 Mol. Phys., 12, 117, (1967)
- RA66 K.U.RAO, C.N.R.RAO  
 J. Materials Sci., 1, 238, (1966)
- RO67 H.J.ROSE, D.E.BRINK  
 Rev. Mod. Phys., 39, 306, (1967)
- SA67 C.SARDI  
 U.S.Air Force Mat. Lab., Report AF ML-TR 66-396 (1967)
- SL63 C.F.SLECHTER  
 Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row Pub. (1963)
- SN57 H.S.SNYDER, S.FRANKEL  
 Phys. Rev., 106, 755, (1957)
- ST64 R.H.STEPPEN, H.FRAUENFELDER  
 Perturbed Angular Correlation, Ed. E.Karlsson, E.Mathias,  
 K.Siegbahn North Holland (1964)
- ST65 R.H.STEPPEN, H.FRAUENFELDER  
 Alpha, beta and gamma ray spectroscopy, Ed. K.Siegbahn  
 North Holland (1965)
- TA69 V.P.PARASOV, Yu.BUSLAEV  
 Inorganic Materials, 5, 978; (1969)

- TA70 V.P. TERASOV, Yu.A. BUSLAEV  
J. Struct. Chem., 10, 816, (1970)
- VA69 J.I. VARGAS, J. BERTHIER, J.C. HOCQUENGHEM  
Proc. Roy. Soc., A311, 191, (1969)
- ZA54 W.H. ZACHARIASEN  
Acta Cryst., 7, 792, (1954)

# THÈSE

*présentée*

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

*pour obtenir*

LE TITRE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

PAR

**Alexandre O. R. SETTE-CAMARA**

---

SUJET

Etude par corrélation angulaire perturbée  
du couplage statique et dynamique du  $^{181}\text{Ta}$   
dans quelques composés fluorés du Hafnium.

---

*Soutenu le 25 Novembre 1971 devant la Commission d'Examen*

JURY

MM. M. SOUTIF

*Président*

A. MOUSSA

D. DAUTREPPE

J. I. VARGAS

} *Examineurs*