

## Contribution de la spectrométrie X à l'étude du manganèse dans les oxydes mixtes de structure spinelle: Analyse du spectre $MnK\beta$ et du seuil d'absorption $K$

M. LENGLET,\* J. DELEPINE, ET J. LOPITAUX

*Laboratoire de Physicochimie des matériaux, Faculté des Sciences et Techniques, INSCIR, B.P. 08, 76130 Mont Saint Aignan, France*

ET J. DURR, J. KASPEREK, ET R. BEQUIGNAT

*ENSTIMD, 941, Rue C. Bouseul, 59508 Douai Cedex, France*

Received July 11, 1984; in revised form November 30, 1984

Chemical shifts of  $K\beta_{1,3}$  and  $K\beta_5$  emission bands and X-ray absorption spectra near the  $K$  edge have been measured in several manganese spinel oxides with the metal in the formal oxidation states +2, +3, and +4. The position of line  $MnK\beta_{1,3}$  is determined mainly by the valence of manganese. The relative intensity of  $K\beta'$  satellite with respect to the  $K\beta_{1,3}$  line gives qualitative information about the presence of Mn(II) in mixed oxides. Mn(IV) oxides are characterized by a small chemical shift of the  $K\beta_5$  band unlike Mn(II) and Mn(III) compounds. The first high resolution XANES spectra for these materials were performed at the DCI storage ring at LURE (Orsay, France). The chemical shifts  $\Delta E$  ( $K$  absorption discontinuity) and  $\Delta E_{max}$  (main peak) are correlated with the oxidation state of metal. Spectra of  $Mn^{3+}$  and  $Mn^{4+}$  ions in the octahedral environment are characterized by the splitting of  $1s \rightarrow 3d$  transitions (2 eV). In mixed oxides, the first Mn(II)  $1s \rightarrow 4s-4p$  transition is observed as a peak (or shoulder) located at 7 eV above the  $1s \rightarrow 3d$  transition. The study of the X-ray absorption fine structure in the near edge region can be used for qualitative solid-state analysis of mixed oxides such as  $NiMn_2O_4$  or  $CuMn_2O_4$ . © 1985 Academic Press, Inc.

### I. Introduction

Cet article a pour objet l'étude de l'influence de la liaison chimique sur le déplacement chimique des principales composantes du spectre d'émission  $MnK\beta$  et sur la position et la structure du seuil d'absorption  $K$  du manganèse dans quelques oxydes mixtes en vue d'applications analytiques.

\* Auquel toute correspondance doit être dirigée.

### II. Méthodes expérimentales et structure physicochimique des échantillons analysés

Les spectres d'émission X  $K\beta$  du manganèse dans les différents oxydes analysés ont été réalisés au moyen d'un appareil de fluorescence X Siemens du type SRS sous vide. Les conditions d'alimentation retenues sont une tension de 50 kV pour un courant de 60 mA. Nous avons utilisé le cristal LiF 100 pour les deux bandes  $K\beta_{1,3}$  et  $K\beta_5$  dans le deuxième ordre. Le com-

TABLEAU I  
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES ET STRUCTURE PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES ÉTUDIÉS (3)

Composé	Structure cristallographique				Répartition ionique	
	Groupe d'espace	$a(\text{Å})$	$u$	$d_{\text{Mn-O}}$	Sites tétraédriques (A)	Sites octaédriques (B)
MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>Fd3m</i>	8,437	0,389	2,03	Mn <sup>2+</sup>	[Cr <sub>2</sub> <sup>3+</sup> ]O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
MnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>Fd3m</i>	8,462	0,389	2,04	Mn <sub>0,87</sub> <sup>2+</sup> Ga <sub>0,13</sub> <sup>3+</sup>	[Mn <sub>0,13</sub> Ga <sub>1,87</sub> <sup>3+</sup> ]O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Mn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>		8,879	0,383	$\begin{cases} d_A = 2,05 \\ d_B = 2,15 \end{cases}$	Mn <sup>2+</sup>	[Mn <sup>2+</sup> Sn <sup>4+</sup> ]O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	a 8,09 c 9,25			Zn <sup>2+</sup>	[Mn <sub>2</sub> <sup>3+</sup> ]O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Li <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,25</sub> Ga <sub>1,25</sub> O <sub>4</sub>	<i>Fd3m</i>	8,31			Li <sub>0,5</sub> <sup>+</sup> Ga <sub>0,5</sub> <sup>3+</sup>	[Ga <sub>0,75</sub> Mn <sub>1,25</sub> <sup>3+</sup> ]O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Mg <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	<i>Fd3m</i>	8,36			Mg <sup>2+</sup>	[Mg <sup>2+</sup> Mn <sup>4+</sup> ]O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
LiCrMnO <sub>4</sub>	<i>Fd3m</i>	8,197	0,383	1,98	Li <sup>+</sup>	[Cr <sup>3+</sup> Mn <sup>4+</sup> ]O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
LiRhMnO <sub>4</sub>	<i>Fd3m</i>	8,300			Li <sup>+</sup>	[Rh <sup>3+</sup> Mn <sup>4+</sup> ]O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

pteur est du type à flux gazeux, à balayage d'argon contenant 10% de méthane.

Le principe de la méthode de dépouillement consiste en l'application de l'approximation polynomiale d'ordre 2 ou 3 à la partie de la bande correspondante à 90% du comptage maximal (1).

Les mesures d'absorption X sont effectuées sur le montage associé au rayonnement synchrotron fourni par l'anneau DCI, LURE à Orsay (2). L'étalonnage en énergie est obtenu en adoptant pour la position du pic d'intensité maximale du cuivre métal la valeur 8991 eV.

Les composés analysés sont des oxydes mixtes dont la structure cristallographique et physicochimique est précisée dans le Tableau I.

### III. Résultats expérimentaux

#### III.1. Spectrométrie d'émission X

Le spectre d'émission  $K\beta$  correspond à des transitions entre des orbitales d'énergie supérieure ou égale à l'énergie du niveau  $3p$  et une lacune du niveau  $1s$ .

#### Structure du groupe $K\beta_{1,3}-K\beta'$

$K\beta_{1,3}$  est la raie d'émission la plus intense: la transition électronique s'effectue entre deux états localisés du cation ( $3p \rightarrow 1s$ ). Selon Demekhin (4) le spectre  $K\beta_{1,3}-K\beta'$  résulte de la structure multiplet de la configuration  $3p^5 3d^n$ , laquelle dépend de l'interaction coulombienne  $3p-3d$  et  $3d-3d$ , de la valeur de l'interaction spin-orbite des électrons  $3p$  et de l'intensité du champ cristallin.

Le satellite  $K\beta'$  apparaît lorsque les orbitales  $3d$  sont partiellement occupées. Koster et Mendel (5) en expliquent la formation par le passage d'électrons  $3d$  dans la bande de conduction. L'intensité de ce satellite est proportionnelle au nombre d'électrons  $3d$  de spin non apparié. Tsutsumi (6) attribue l'origine de  $K\beta'$  à une interaction d'échange entre les électrons des niveaux  $3d$  incomplets des éléments de la première série de transition et les lacunes des niveaux  $3p$  dues à l'émission de  $K\beta_{1,3}$ . D'après Salem et coll. (7), l'émission de  $K\beta'$  résulterait de transitions électroniques issues de niveaux  $3p$  d'énergie inférieure (le déplacement d'électrons  $3p$  vers ces ni-

TABLEAU II  
VARIATION DU DÉPLACEMENT CHIMIQUE DE LA RAIE  
 $MnK\beta_{1,3}$  EN FONCTION DU DEGRÉ D'OXYDATION  
DANS LES OXYDES COMPOSÉS<sup>a</sup>

Composé	$\Delta K\beta_{1,3}$ (eV)	$IK\beta'/IK\beta_{1,3}$ ( $\pm 10\%$ )
$MnGa_2O_4$	1,1	0,60
$MnCr_2O_4$	1,05	0,57
$ZnMn_2O_4$	0,6	0,42
$Li_{0,5}Mn_{1,25}Ga_{1,25}O_4$	0,65	0,46
$LiCrMnO_4$	0,45	0,40
$Mg_2MnO_4$	0,25	0,41

<sup>a</sup> Les déplacements chimiques exprimés par rapport au métal sont appréciés à  $\pm 0,05$  eV.

veaux est dû à l'interaction d'échange entre électron  $3p$  et  $3d$ ). Enfin, Srivastava et coll. (8) expliquent l'existence du satellite  $K\beta'$  au moyen de la théorie du plasmon.

Le dépouillement des spectres limités au groupe  $K\beta' - K\beta_{1,3}$  conduit aux résultats expérimentaux consignés dans le Tableau II.

La position énergétique de la raie  $K\beta_{1,3}$  a été déterminée au moyen de l'approximation parabolique qui s'avère parfaitement justifiée dans ce cas.

L'étude bibliographique présentée en introduction de ce paragraphe nous a incités à tenter d'apprécier l'évolution du rapport des intensités du satellite  $K\beta'$  et de la raie  $K\beta_{1,3}$  en fonction du degré d'oxydation du manganèse. L'écart énergétique  $\Delta(K\beta_{1,3} - K\beta')$  ne varie pas de façon significative avec le degré d'oxydation pour les oxydes simples (5, 6, 9). Les valeurs du rapport  $IK\beta'/IK\beta_{1,3}$  sont obtenues à partir d'une décomposition très simple du groupe spectral  $K\beta_{1,3} - K\beta'$  effectuée en retenant pour l'écart  $\Delta(K\beta_{1,3} - K\beta')$  la valeur moyenne 15 eV et en admettant que le profil de  $K\beta'$  peut être déduit de la courbe expérimentale côté basse énergie.

Les résultats obtenus peuvent être comparés à ceux relatifs aux oxydes simples publiés dans la littérature ou obtenus au laboratoire (Tableau III).

L'analyse de ces résultats montre que la position énergétique de la raie  $K\beta_{1,3}$  varie de façon significative avec le degré d'oxydation du manganèse dans les oxydes mixtes et simples. Le rapport  $IK\beta'/IK\beta_{1,3}$  décroît quand le degré d'oxydation passe de 2 à 4 (Fig. 1). Cependant, il faut souligner que la décomposition effectuée est relativement imprécise. Actuellement, aucune théorie ne rend compte de la nature de  $K\beta'$  de façon satisfaisante. La dispersion des valeurs observées du rapport d'intensité a pour origine l'adoption par les auteurs de conditions expérimentales différentes et les incertitudes inhérentes à la décomposition (méconnaissance de l'écart énergétique et du rapport des intensités des deux composantes de  $K\beta_{1,3}$ ).

#### Structure du groupe $K\beta_5 - K\beta''$

L'étude de  $K\beta_5$  et de ses satellites confirme les résultats établis par Tsutsumi et coll. (6) dans l'étude des oxydes simples. Cependant, nous ne sommes pas en mesure de présenter une analyse aussi détaillée de la structure de la bande  $K\beta_5$  (l'appareillage sur lequel nous avons opéré ne possède pas la résolution d'un spectromètre à double monochromateur).

La satellite  $K\beta''$  observé entre 6515 et 6520 eV est situé à 15 eV en dessous du maximum de  $K\beta_5$  pour les oxydes de manganèse III et IV. Ce satellite correspond à une transition croisée  $2s$  (oxygène)  $\rightarrow 1s$  (métal). La bande  $K\beta_5$  dans les oxydes est

TABLEAU III  
ÉTUDE DES OXYDES SIMPLES

Oxyde	$\Delta K\beta_{1,3}$		$IK\beta'/IK\beta_{1,3}$					
			obsv.		calc.			
	<sup>a</sup>	(9)	(6)	<sup>a</sup>	(6)	(7)	(6)	(8)
MnO	1	1,1	1,4	0,57	0,19	0,30	0,71	
$Mn_2O_3$	0,65			0,51				
$MnO_2$	0,25	0,2	1,4	0,40	0,14	0,33	0,60	0,22

<sup>a</sup> Résultats personnels.

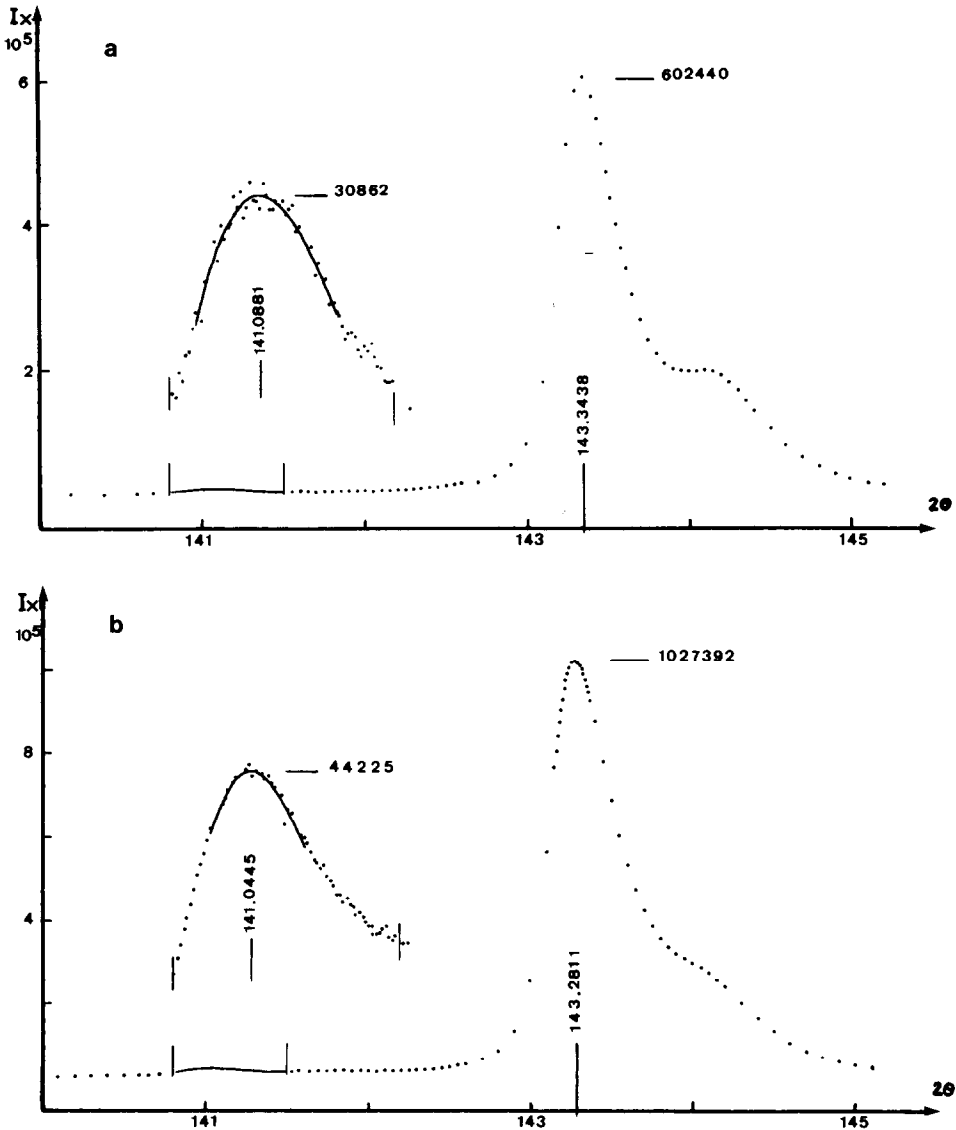


FIG. 1. Spectre  $MnK\beta$  dans les oxydes  $MnGa_2O_4$  (a) et  $Mg_2MnO_4$  (b).

associée aux transitions  $3d$  (métal)– $2p$  (oxygène)  $\rightarrow 1s$  métal. L'écart énergétique entre les positions de  $K\beta'$  et du maximum de  $K\beta_5$  correspond pratiquement à l'écart entre les niveaux  $L_1$  et  $L_{II,III}$  de l'oxygène (10).

Les spectres des composés du manganèse II ( $MnO$ ,  $MnCr_2O_4$ ,  $MnGa_2O_4$ ) présen-

tent une largeur à mi-hauteur de 20% supérieure à celle observée pour les composés correspondant aux degrés d'oxydation +3 et +4. Ceci corrobore la remarque de Tsutsumi qui observe la disparition de l'épaule associée aux transitions  $e_g(\sigma)$ ,  $t_{2g}(\pi) \rightarrow 1s$  sur le spectre de  $MnO_2$ . En raison de l'existence, côté basse énergie, de l'épaule-

TABLEAU IV  
VARIATION DU DÉPLACEMENT CHIMIQUE DE LA  
BANDE  $MnK\beta_5$ , EN FONCTION DU DEGRÉ  
D'OXYDATION<sup>a</sup>

	$\Delta K\beta_5$ (eV)	Référence
Composés de manganèse II		
MnO	-2,15	
	-2,10	(5)
	-2,90	(6)
MnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-1,55	
MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-1,60	
Composés de manganèse III		
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1,75	
ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-1,30	
Li <sub>0,5</sub> Ga <sub>1,25</sub> Mn <sub>1,25</sub> O <sub>4</sub>	-1,40	
Composés de manganèse IV		
MnO <sub>2</sub>	-0,65	
	-0,6	(5)
	-0,95	(9)
	-1	(6)
Mg <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	-0,1	
LiCrMnO <sub>4</sub>	-0,5	

<sup>a</sup> Les déplacements chimiques exprimés par rapport au métal sont appréciés à  $\pm 0,10$  eV.

ment lié aux transitions  $t_{1u}(\sigma)$ ,  $e_g(\sigma)$ ,  $a_{1g}(\sigma)$   $\rightarrow$   $1s$  entraînant une asymétrie prononcée de la bande  $K\beta_5$  sur le spectre de l'oxyde MnO, le dépouillement a été effectué au moyen d'une approximation polynomiale d'ordre 3. Cette méthode a été étendue à l'ensemble des composés étudiés (Tableau IV).

A l'issue de cette étude des spectres d'émission Mn  $K\beta$  dans les spinelles, nous sommes en mesure de formuler les conclusions suivantes:

—La mesure du déplacement chimique de la raie  $K\beta_{1,3}$  permet l'identification des degrés d'oxydation +2, +3, et +4 dans les oxydes mixtes.

—Les composés du manganèse IV sont caractérisés par un déplacement chimique de la bande  $K\beta_5$  nettement plus petit que celui caractérisant les oxydes de degrés d'oxydation inférieurs.

—L'exploitation à des fins analytiques des satellites  $K\beta'$  et  $K\beta''$  est très aléatoire sur un plan quantitatif. Cependant, des formations qualitatives peuvent être déduites à partir de l'appréciation de leur intensité: ainsi, l'existence d'un satellite  $K\beta'$  intense sur le flanc de la raie  $K\beta_{1,3}$  d'un oxyde à valence mélangée tel NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sera l'indice de la présence de manganèse II dans ce composé.

### III.2. Spectrométrie d'absorption X

De nombreux auteurs ont cherché à caractériser le degré d'oxydation du manganèse dans les oxydes par spectrométrie d'absorption X. La mesure la plus couramment envisagée est le déplacement du seuil  $\Delta E$ . Ce paramètre est relié à la charge effective,  $q$ , des ions manganèse. Sur la base de modèles théoriques proposés par Suchet (10) et Gianturco (12), différentes relations empiriques sont envisagées parmi lesquelles:

$$\Delta E = aq + bq^3 \quad (13); \quad (14);$$

$$\Delta E = aq + bq^3 \pm c \quad (15);$$

$$\Delta E = aq + bq^2 \quad (16);$$

$$\Delta E = c_1 + c_2q \quad (17).$$

Certains auteurs observent que le déplacement du pic principal est également associé à la charge effective de l'ion manganèse dans les oxydes (18, 19). Bianconi et coll. (20) ont analysé au moyen du rayonnement synchrotron la structure fine du seuil d'absorption  $K$  de différents composés du manganèse parmi lesquels les oxydes simples MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et MnO<sub>2</sub>. Ces auteurs estiment que le déplacement chimique du seuil ne peut être associé que qualitativement à la charge effective.

Sur la base de ces résultats expérimentaux, nous avons entrepris l'étude phénoménologique des seuils d'absorption  $K$  dans les spinelles en vue d'applications analytiques telle la caractérisation du man-

TABEAU V  
VALEURS EXPÉRIMENTALES DES  
DEPLACEMENTS CHIMIQUES  $\Delta E$

	$\Delta E$ (eV)	Référence
MnO	4,4	(25)
	5,4	(16)
	5,5	(19)
	5	"
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8	(16)
	8,2	(19)
	7	"
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,8	(25)
	9	(16)
	9,9	(19)
	8,2	"
MnO <sub>2</sub>	10,7	(25)
	13,9	(16)
	14	(19)
	11,2	"

ganèse II dans les oxydes à valences mélangées. Les travaux les plus récents relatifs à l'analyse des spectres du cuivre et du manganèse (21), des oxydes de manganèse (20), de fer (22), et de cuivre (23, 24) illustrent l'intérêt de l'étude de la structure fine du seuil.

Les valeurs expérimentales des déplacements chimiques  $\Delta E$  sont présentées dans le Tableau V.

Le déplacement du seuil est apprécié en mesurant l'intervalle défini par les intersections de la ligne de base des spectres normalisés avec les droites prolongeant la partie rectiligne du pic relatif à la transition  $1s \rightarrow 4s$  du métal et du composé.

La structure fine du seuil du métal (Fig. 2) présente quatre pics dont les positions énergétiques exprimées à partir de l'abscisse du premier pic du spectre dérivé sont en accord avec les résultats de Greaves (21).

A	A'	B	C	D
3,8	7,1	18	29,4	47,5 (résultats personnels)
3,6	5,7	17	28,2	45,8 (21)

La structure fine du seuil de MnO est mise en évidence par le spectre dérivé du spectre d'absorption (Fig. 2) et (Tableau VI). L'épaule à mi-hauteur du pic principal semble, d'après les données de la littérature, pouvoir être associé à la transition  $1s \rightarrow 4s$ . En effet, un modèle théorique élaboré selon la méthode APW prévoit dans cet oxyde la transition  $\Gamma_3 (O^{2-} 2p) \rightarrow \Gamma_1 (Mn^{2+} 4s)$  à 6 eV (26). Le spectre de réflectance de MnO révèle entre le niveau  $2p$  de l'oxygène et le niveau  $4s$  du manganèse un écart de 5,7 eV et met en évidence à 4,6, 5,4, 5,5, 6,3, et 7,2 eV les transitions correspondant aux états finals:

$$d^4(t_{\alpha}^3 e_{\alpha}) + 4s, d^4(t_{\alpha}^3 e_{\alpha}) + d^6(t_{\alpha}^3 t_{\beta} e_{\alpha}^2), d^4(t_{\alpha}^2 e_{\alpha}^2) + 4s, d^4(t_{\alpha}^3 e_{\alpha}) + d^6(t_{\alpha}^3 e_{\alpha}^2 e_{\beta}) \text{ et } d^4(t_{\alpha}^2 e_{\alpha}^2) + d^6(t_{\alpha}^3 t_{\beta} e_{\alpha}^2), d^4(t_{\alpha}^2 \alpha_{\alpha}^2) + d^6(t_{\alpha}^3 e_{\alpha}^2 e_{\beta}) \text{ (27)}.$$

L'environnement tétraédrique de l'ion  $Mn^{2+}$  est caractérisé par un seuil d'absorption X de même structure que ceux des ions  $M^{2+}$  de la première famille de métaux de transition (Fig. 3a) (22, 23).

La Figure 4 présente les spectres caractéristiques des ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  en coordination octaédrique dans la structure spinelle. Le Tableau VI regroupe les données expérimentales issues du dépouille-

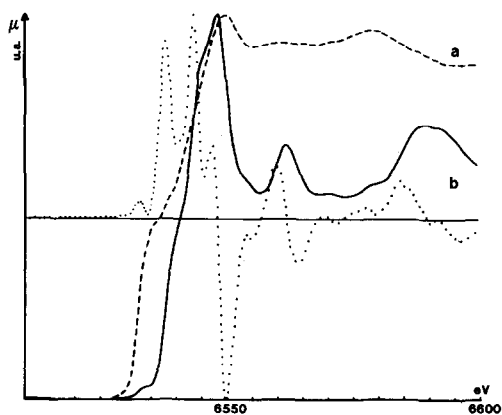


FIG. 2. Spectre d'absorption X du manganèse dans le métal (a) et dans MnO (b) (—); spectre dérivé (···).

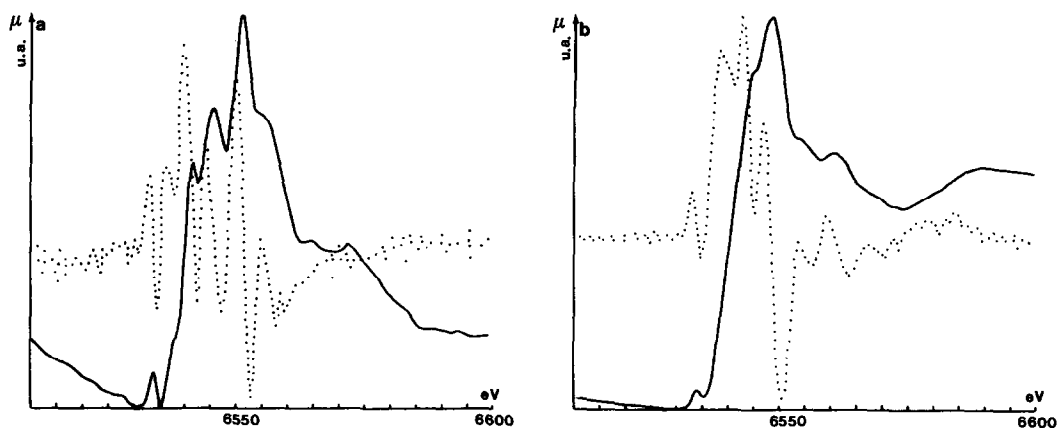


FIG. 3. Spectre d'absorption X de l'ion  $Mn^{2+}$  dans  $MnCr_2O_4$  (a) et  $Mn_2SnO_4$  (b) (—); spectre dérivé (···).

ment des spectres des différents composés analysés.

D'après cette étude, il ressort que le déplacement chimique du seuil d'absorption  $K$  du manganèse dans les oxydes est représentatif du degré d'oxydation. Il en est de même, quoique à un degré moindre, de celui du pic principal qui doit être un pic de résonance dans le continuum (20).

La structure fine du seuil est caractéristique de l'environnement de l'ion photoabsorbant.

Nous achèverons cette première étude systématique de la structure fine des seuils

d'absorption  $K$  des ions  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ , et  $Mn^{4+}$  dans les oxydes mixtes spinelles en tenant d'analyser les transitions observées au niveau du préseuil à l'aide des données de la spectroscopie optique. Dans cette perspective, nous présentons l'analyse des spectres de réflectance diffuse des ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  en symétrie  $O_h$  et des ions  $Mn^{2+}$  dans les deux coordinations  $T_d$  et  $O_h$  dans le Tableau VII.

Une tentative d'interprétation de la structure fine du seuil proposée par Shulman et coll. (28) consiste à admettre la validité de l'analogie  $Z + 1$ . Ils ont enregistré

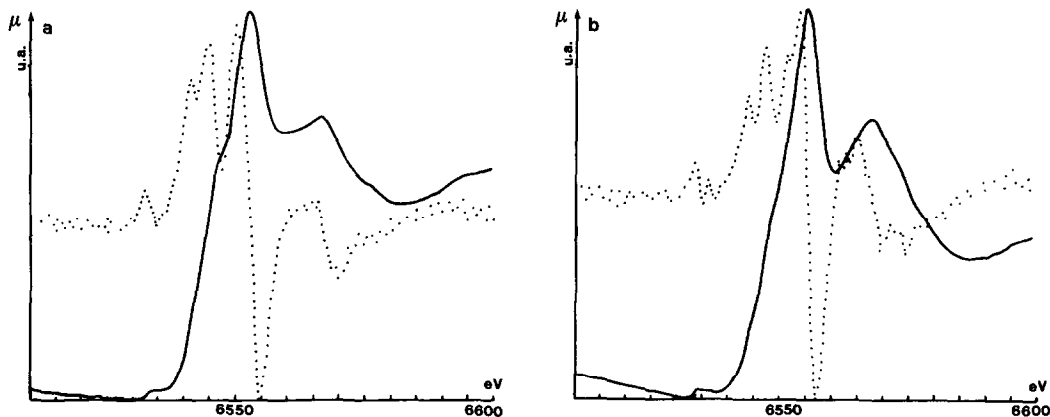


FIG. 4. Spectre d'absorption X (—) et spectre dérivé (···) des ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  en environnement octaédrique dans  $Li_{0,5}Ga_{1,25}Mn_{1,25}O_4$  (a) et  $LiCrMnO_4$  (b).

TABLEAU VI  
ANALYSE DE LA STRUCTURE FINE DU SEUIL D'ABSORPTION  $K$  EN FONCTION DU  
DEGRÉ D'OXYDATION

	$E$ (eV)	$\Delta E_{\max}$ (eV)	Energie des transitions ( $1s \rightarrow 3d, 4s-4p$ )		
d.o.: +2					
MnO	5	15,3		7,7 (5,3) <sup>b</sup>	12,6 (10,7) (14,2) <sup>a</sup>
MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,7	18,5	1	5,3 (3,7)	8,7 (7,2) (11,2) (17,3)
MnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,9	17,6	1		8,1 (5,6) (10,3)
Mn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	5,5	15,8	1		8,3 (5,6) (10,3) (14,1)
d.o.: +3					
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,2		c		13 (8,4) (10,5)
ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,0	20,4	c		14 (9,1) (11) (18)
Li <sub>0,5</sub> Ga <sub>1,25</sub> Mn <sub>1,25</sub> O <sub>4</sub>	8,0	20,1	c		14,5 (8,7) (11,5) (17,5)
d.o.: +4					
LiCrMnO <sub>4</sub>	11,9	21,8	c		11,8 (10,4) (13,9) (20,2)
LiRhMnO <sub>4</sub>	11,7	21	c		11,3 (9,8) (13,3) (19)

<sup>a</sup> Position du pic dérivé correspondant au pic principal du spectre d'absorption.

<sup>b</sup> ( )—Position sur le spectre dérivé du pic relatif à une composante du seuil.  
(L'origine des énergies est l'abscisse du premier pic sur le spectre dérivé.)

<sup>c</sup> Prépic dédoublé.

tré des spectres de composés cubiques  $KMF_3$  ( $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+},$  et  $Zn^{2+}$ ) et attribuent les pics observés aux transitions  $1s \rightarrow 3d$ ,  $1s \rightarrow 4s$ , et  $1s \rightarrow 4p$  (les intensités observées sont en bon accord avec celles résultant de transitions du type:  $Z 1s^2 d^n (L, S) \rightarrow (Z + 1) 1s^2 d^n n' l' (L', S)$ ). Bianconi et coll. (20) interprètent la structure fine du seuil de  $Mn^{2+}$  dans différents phosphates à partir du diagramme d'énergie de  $(FeO_6)^{10-}$  établi par Tossell (33): un accord satisfaisant est observé entre les écarts énergétiques séparant les structures  $A_1, A_2, B$ , et ceux caractérisant les niveaux  $2t_{2g}, 3e_g, 7t_{1u}$ . Calas et Petiau (34) ont présenté une étude identique des préseuils relatifs aux coordinations  $T_d$  et  $O_h$  des es-

pèces FeII, FeIII dans différents oxydes et verres.

Sur la base de ces données, nous pensons pouvoir envisager les attributions suivantes pour les structures observées au niveau du préseuil:

*ion  $Mn^{2+}$  en symétrie  $T_d$* : Le prépic s'apparente à celui de  $Fe^{3+}$  dans le même environnement (largeur à mi-hauteur: 1,8 eV): les deux composantes ne peuvent être mises en évidence (différence d'énergie  $10D_q$  de  $Fe_{T_d}^{2+}$ : 0,6 eV).

*ion  $Mn^{3+}$  en symétrie  $O_h$* : La structure électronique de référence est celles de  $Mn^{2+}$  ou celle de  $Fe^{3+}$  (valeurs respectives de  $10D_q$ : 1,2 eV ( $MnO$ ) et 1,44 eV ( $Fe_2O_3$ )). Une étude plus fine du seuil du composé



TABLEAU VII  
ANALYSE DES SPECTRES DE RÉFLECTANCE DIFFUSE DES IONS  $Mn^{3+}$  ET  $Mn^{4+}$  EN SYMÉTRIE  $O_h$  ET DES IONS  $Mn^{2+}$  DANS LES DEUX COORDINATIONS  $T_d$  ET  $O_h$ <sup>a</sup>

Composé	Energie des transitions (cm <sup>-1</sup> )			10D <sub>q</sub> (eV)	Ref.
<b>Mn<sup>4+</sup></b>	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$				
Mg <sub>6</sub> MnO <sub>8</sub>	20.400			2,5	(30) b
Mg <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	20.000	23.800			
<b>Mn<sup>3+</sup></b>	${}^5E_g - {}^5T_{2g}$				
Li <sub>0,5</sub> Ga <sub>2,5-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>4</sub>	22.000			2,7	b
x = 0,25	21.300				
x = 0,5					
<b>Mn<sup>2+</sup></b>					
Monocristaux d'aluminate de Mg dopés à 0,6% de Mn <sup>2+</sup>	22.500	23.700	26.300	0,6	(31)
<i>T<sub>d</sub></i>					
MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	22.200	23.300	25.300		b
MnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	22.500	23.300	26.700		b
<i>O<sub>h</sub></i>					
MnO	16.400	20.800	23.800	1,2	(32)
MnTiO <sub>3</sub>	18.200	25.300	~28.000		

<sup>a</sup> Les spectres sont enregistrés dans le domaine 4.000–50.000 cm<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Cette étude.

cubique Li<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,25</sub>Ga<sub>1,25</sub>O<sub>4</sub> révèle deux composantes distantes d'environ 1eV. D'autre part, les spectres dérivés de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, et Li<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,25</sub>Ga<sub>1,25</sub>O<sub>4</sub> mettent en évidence à 3eV au-dessus du premier pic une transition qui pourrait être la transition  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ ,  ${}^4E_g$ . Signalons que ce pic est également observé à la même énergie dans l'étude de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en spectroscopie optique (35).

*ion Mn<sup>4+</sup> en symétrie O<sub>h</sub>*: Tous les composés étudiés présentent le dédoublement du prépic en deux composantes:

	MnO <sub>2</sub>	LiMnO <sub>3</sub>	LiMnCrO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>
écart énergétique entre les deux composantes (eV)	2,1	2,2	2,2	~2

(L'écart énergétique observé au niveau du préseuil est en bon accord avec la différence d'énergie 10D<sub>q</sub> de l'ion Mn<sup>3+</sup>: 2,7 eV.)

L'ensemble de ces résultats indiquent que l'analogie Z + 1 rend valablement compte de la structure fine du préseuil du manganèse.

La transition à 8 eV au-dessus du premier pic du spectre dérivé est caractéristique du manganèse II dans la structure spinelle (elle semble pouvoir être attribuée à une transition  $1s \rightarrow Mn\ 4p$  d'après les diagrammes de TOSSELL relatifs à (FeO<sub>6</sub>)<sup>10-</sup> et (FeO<sub>4</sub>)<sup>6-</sup> (33, 36)).

#### IV. Conclusions

La caractérisation des degrés d'oxydation du manganèse dans les oxydes est envisageable en spectrométrie d'absorption X et d'émission X.

—La mesure du déplacement chimique de la raie  $K\beta_{1,3}$  permet la différenciation des degrés d'oxydation +2, +3, et +4.

Les déplacements chimiques du seuil et

du pic principal, la structure fine du spectre d'absorption dans le domaine des transitions  $1s \rightarrow 3d$ ,  $4s-4p$  s'avèrent représentatifs du degré d'oxydation et de la coordination des ions manganèse dans la structure spinelle.

## References

1. J. DURR ET M. LENGLET, *Analisis*, **10**, 1 (1982).
2. D. RAOUX, J. PETIAU, P. BONDOT, A. FONTAINE, P. LAGARDE, P. LEVITZ, G. LOUPIAS, ET A. SADCOC, *Rev. Phys. Appl.* **15**, 1079 (1980).
3. LANDOLT-BORNSTEIN, "Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds," New Series, Vol. 4, Part b, Springer-Verlag, New York/Berlin (1970).
4. V. F. DEMEKHIN, G. F. LEMESHKO, ET A. T. SHUVAEV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Phys.* **38**, 587 (1974).
5. A. S. KOSTER ET H. MENDEL, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 25 (1970).
6. K. TSUTSUMI, H. NAKAMORI, ET K. ICHIKAWA, *Phys. Rev. B* **13**, 929 (1976).
7. S. I. SALEM, G. M. HOCKNEY, ET P. L. LEE, *Phys. Rev. A* **13**, 330 (1976).
8. K. S. SRIVASTAVA, SHIV SINGH, A. K. SRIVASTAVA, R. S. NAYAL, AMITA CHAUBE, ET G. GUPTA, *Phys. Rev. A* **25**, 2838 (1982).
9. E. E. VAINSHTEIN, R. M. OVRUTSKAYA, ET B. I. KOTLYAR, *Sov. Phys. Solid State Engl. Transl.* **7**, 1707 (1966).
10. A. S. KOSTER ET G. D. RIECK, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 2505 (1970).
11. J. P. SUCHET, *J. Phys. Chem. Solids* **21**, 156 (1961).
12. F. A. GIANTURCO ET C. A. COULSON, *Mol. Phys.* **14**, 223 (1968).
13. V. K. KONDARAW ET C. MANDE, *J. Phys. C*, **9**, 1351 (1976).
14. J. P. SUCHET, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser C* **281**, 87 (1975).
15. M. Y. APTE, C. MANDE, ET J. P. SUCHET, *J. Chim. Phys.* **79**, 325 (1982).
16. P. R. SARODE, S. RAMASESHA, W. H. MADHUSDAN, ET C. N. R. RAO, *J. Phys. C*: **12**, 2439 (1979).
17. M. N. GHATIKAR ET B. D. PADALIA, *J. Phys. C* **11**, 1941 (1978).
18. M. N. GHATIKAR, B. D. PADALIA, ET R. M. NAYAK, *J. Phys. C* **10**, 4173, (1982).
19. M. Y. APTE ET C. MANDE, *J. Phys. C* **15**, 607 (1982).
20. M. BELLI, A. SCAFATI, A. BIANCONI, S. MOBILIO, L. PALLADINO, A. REALE, ET E. BURATTINI, *Solid State Commun.* **35**, 355 (1980).
21. G. N. GREAVES, P. J. DURHAM, G. DIAKUN, ET P. QUINN, *Nature (London)* **294**, 139 (1981).
22. M. LENGLET, D. LE CALONNEC, J. DURR, B. HANNOYER, G. CALAS, J. PETIAU, ET F. JEANNOT, *Mater. Res. Bull.* **18**, 935 (1983).
23. M. LENGLET, J. LOPITAU, ET J. ARSENE, *J. Solid State Chem.* **50**, 294 (1983).
24. M. LENGLET, D. LE CALONNEC, J. DURR, J. LOPITAU, ET J. ARSENE, *Ann. Chim. Fr.*, sous presse.
25. S. I. SALEM, C. N. CHANG, P. L. LEE, ET V. SEVERSON, *J. Phys. C* **11**, 4085 (1978).
26. T. M. WILSON, *J. Appl. Phys.* **40**, 1588 (1969).
27. L. MESSICK, W. C. WALKER, ET R. GLOSSER, *Phys. Rev. B* **6**, 3941 (1972).
28. R. G. SHULAN, Y. YAFET, P. EISENBERGER, ET W. E. BLUMBERG, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **73**, 1384 (1976).
29. J. PETIAU ET G. CALAS, "EXAFS and Near Edge Structure (Proceedings of the International Conference, Frascati, Sept. 1982)," pp. 144-146.
30. P. PORTA ET M. VALIGI, *J. Solid State Chem.* **6**, 344 (1973).
31. M. DRIFFORD, Thèse de Doctorat d'État, Paris (1967).
32. G. W. PRATT ET R. COELHO, *Phys. Rev.* **116**, 281 (1959).
33. J. A. TOSSELL, D. J. VAUGHAN, ET K. H. JOHNSON, *Amer. Mineral.* **59**, 319 (1974).
34. G. CALAS ET J. PETIAU, *Solid State Commun.* **48**, 625 (1983).
35. P. C. BAILEY, *J. Appl. Phys.* **31**, 39S (1960).
36. D. J. VAUGHAN, J. A. TOSSELL, ET K. H. JOHNSON, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 993 (1974).