

PII S0038-1098(96)00236-0

LOCAL ENVIRONMENT AND DYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE ¹¹⁹Sn(II) AND ¹¹⁹Sn(IV) MÖSSBAUER PROBES ON THE SURFACE OF Cr₂O₃ EXPOSED TO HYDROGEN SULFIDE ATMOSPHERE

M. Danot, M.I. Afanasov^{*}, A.A. Ryabchikov^{*}, S. Maingaud, M. Ganne, P.B. Fabritchnyi^{*}, et J. Rouxel
Laboratoire de Chimie des Solides, Institut des Matériaux de Nantes, UMR 110, CNRS-Université de Nantes,
2 rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cédex 03, France

^{*}Chaire de Radiochimie, Faculté de Chimie, Université Lomonossov, 119899 Moscou V-234, Russie

(Received 19 February 1996; accepted 28 March 1996 by P. Burlet)

Tin dopant located on the surface of Cr₂O₃ crystallites interacts easily, at room temperature, with adsorbed H₂S molecules. Contrary to the initial oxygen-surrounded tin species, the resulting Sn(II) and Sn(IV) sulfur-surrounded entities exhibit no spin polarization, at least down to 4.6 K, which shows that they are more distant from the magnetically ordered oxide substrate. Additionally, their thermal vibration amplitudes are greater than in oxygen-surrounding, which denotes a weaker bonding of the tin within the H₂S adsorbed layer. Moreover, for Sn(II), sufficiently large quadrupole splitting allows the Goldanski–Karyagin effect to be seen. Thermal vibration amplitudes of Sn(II) are then found to be greater in the plane of the three neighbouring sulfur atoms than in the perpendicular direction. Copyright © 1996 Elsevier Science Ltd

Keywords: A. surfaces and interfaces, E. nuclear resonance.

Introduction

Les études Mössbauer antérieures (1, 2) portant sur le sesquioxyde de chrome dopé à l'étain (rapport atomique Sn/Cr = 0,003) ont montré que, à l'état divalent, le dopant occupe des positions situées à la surface même des grains de la matrice Cr₂O₃. Une telle localisation peut être réalisée à partir du précurseur oxyde de chrome hydraté dopé avec Sn(IV) -obtenu par coprécipitation-, par traitement sous hydrogène à 900°C. Durant cette opération, l'étain gagne la surface des cristallites et passe à l'état d'oxydation (II). Au contact de l'air, à température ambiante, cet étain (II) se réoxyde immédiatement, l'étain (IV) formé demeurant à la surface des grains de Cr₂O₃ (2). Ainsi, il est possible dans ce cas de caractériser la surface à l'aide d'une sonde Mössbauer, ¹¹⁹Sn, pouvant présenter deux configurations électroniques différentes. Par ailleurs, la matrice-support Cr₂O₃ présente l'intérêt de s'ordonner magnétiquement (T_N = 308K (3)). D'une part, ceci permet d'attester sans équivoque l'appartenance des atomes dopants aux particules de la matrice, la perturbation magnétique des spectres de ¹¹⁹Sn au passage de T_N traduisant la polarisation de spin de la sonde Mössbauer par les porteurs de moment Cr(III). D'autre part, l'analyse des structures d'éclatement Zeeman observées à basse température (T << T_N) permet de distinguer les sites de l'étain superficiel à environnements cationiques différents, et d'accéder ainsi à leurs caractéristiques vibrationnelles individuelles (4). Quel qu'en soit l'état d'oxydation, l'étain superficiel réagit facilement, à température ambiante, avec certaines molécules gazeuses, notamment celles de H₂S (5). Les transformations physico-chimiques qui en résultent à la surface de Cr₂O₃ présentant un intérêt tout particulier en raison des propriétés catalytiques de ce matériau (6), nous

nous sommes proposé d'étudier, dans un premier temps, l'impact de l'adsorption d'hydrogène sulfuré sur les propriétés dynamiques des atomes dopants Sn(II) et Sn(IV).

Partie Expérimentale

L'échantillon de départ contenant l'étain (II) à la surface des grains a été préparé selon le procédé initialement décrit dans (1) et utilisé dans les travaux ultérieurs (4, 7, 8). Ce procédé comporte trois étapes :

- Le sesquioxyde de chrome hydraté dopé à l'étain (IV) (enrichi à 92% en isotope ¹¹⁹Sn, Sn/Cr = 0.003) est d'abord préparé par coprécipitation dans NH₃aq. d'une solution acétique chaude contenant les ions Cr³⁺ et Sn⁴⁺. Le précipité est filtré et lavé à l'eau distillée, puis séché à l'air dans une étuve à 150°C.
- Le produit amorphe ainsi obtenu est transféré dans un réacteur cylindrique en quartz, muni d'un couvercle-robinet à trois voies et d'une cellule à parois minces destinée aux mesures Mössbauer. Le réacteur est introduit dans un four et chauffé sous courant d'hydrogène à 900°C. Au bout de 10 heures, le courant gazeux est interrompu et le réacteur, isolé grâce au robinet, est sorti du four. Ce traitement conduit d'une part à l'élimination de l'eau résiduelle et à la formation de Cr₂O₃ bien cristallisé, et d'autre part à la réduction de l'étain à l'état divalent, celui-ci demeurant stable dans l'atmosphère réactionnelle après retour à la température ambiante, comme en témoignent les spectres Mössbauer de ¹¹⁹Sn, réalisés in situ dans la cellule de mesure.
- Dans le réacteur contenant ainsi Cr₂O₃:Sn(II) sous le vide partiel dû au refroidissement de 900 à 25°C, un mélange

$\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ est aspiré, ce mélange étant préalablement obtenu par action d'hydrogène libéré par LaNi_5H_x sur du soufre élémentaire (99,99%), à 600°C. Après 10 mn de contact avec cette atmosphère, la poudre est transférée dans la cellule de mesure. Celle-ci est alors isolée du réacteur par scellement au chalumeau, et placée dans le cryostat.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Mössbauer de type conventionnel à accélération constante. Les spectres ont été enregistrés entre 4,6 et 304 K -la source ($\text{Ca}^{119}\text{mSnO}_3$) étant maintenue à température ambiante- puis analysés sur ordinateur. Tous les déplacements isomériques seront exprimés par rapport à la référence CaSnO_3 à 295 K.

À l'issue de l'enregistrement des spectres Mössbauer, l'échantillon a été sorti du cryostat, et un prélèvement effectué pour contrôle par diffraction X (diffractomètre INEL à détecteur courbe, radiation $\text{Cu-K}\alpha 1$). Les raies fines témoignent d'un bon état de cristallisation. Elles s'indexent toutes dans le système hexagonal ($a = 4,956(1) \text{ \AA}$, $c = 13,587(3) \text{ \AA}$), en accord avec l'existence d'une phase unique, Cr_2O_3 ($a = 4,9588(2) \text{ \AA}$, $c = 13,5942(7) \text{ \AA}$) (9).

Les mesures ESCA ont été réalisées sur un appareillage LHS 12 Leybold équipé d'une anode de magnésium ($\text{Mg-K}\alpha$: 1253,6 eV).

Résultats et Discussion

Le spectre Mössbauer enregistré à 4,6 K (fig. 1) comporte plusieurs contributions :

- un doublet (déplacement isomérique $\delta = 3,51 \pm 0,02 \text{ mm/s}$, éclatement quadrupolaire $\Delta = 1,12 \pm 0,04 \text{ mm/s}$, largeur à mi-hauteur des raies composantes $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 1,08 \pm 0,04 \text{ mm/s}$, fraction de l'aire totale du spectre $F = 58 \pm 2 \%$) ;
- un premier singulet, situé à plus petite vitesse ($\delta = 1,05 \pm 0,02 \text{ mm/s}$, $\Gamma = 1,04 \pm 0,04 \text{ mm/s}$, $F = 22 \pm 2 \%$) ;
- un second singulet ($F = 15 \pm 2 \%$), caractérisé par un déplacement isomérique proche de zéro ($\delta = 0,06 \pm 0,02 \text{ mm/s}$) et par une largeur de raie une fois et demie supérieure aux précédentes ($\Gamma = 1,62 \pm 0,04 \text{ mm/s}$) ;
- une composante diffuse de faible intensité ($F = 5 \pm 2 \%$), reflétant la superposition non résolue d'éclatements Zeeman, également centrée sur $v \sim 0 \text{ mm/s}$.

Vu la température de mesure, on peut considérer que, pour chaque contribution, la fraction de l'aire totale d'absorption correspond à la proportion des atomes d'étain concernée.

Les paramètres du doublet et du premier singulet, qui représentent à eux deux 80% de l'absorption totale, sont très proches respectivement de ceux de SnS (à 78 K : $\delta = 3,53 \text{ mm/s}$, $\Delta = 1,05 \text{ mm/s}$ (10)) et de SnS_2 (à 78 K : $\delta = 1,06 \text{ mm/s}$, Γ extrapolée à l'épaisseur zéro = $0,89 \text{ mm/s}$ (11)).

La présence de ces deux composantes, correspondant respectivement à de l'étain (II) et (IV) en environnement soufré, montre donc clairement que la grande majorité des atomes dopants ont réagi avec les molécules de H_2S . Il est évident qu'une telle réaction, qui survient à température ambiante, ne peut se produire que si, comme cela a déjà été montré (1, 2), les atomes concernés se trouvent à l'interface solide-gaz. Cette réaction peut par conséquent servir de test chimique supplémentaire pour confirmer la localisation particulière des atomes dopants.

Le fait de retrouver 80% de l'étain en environnement

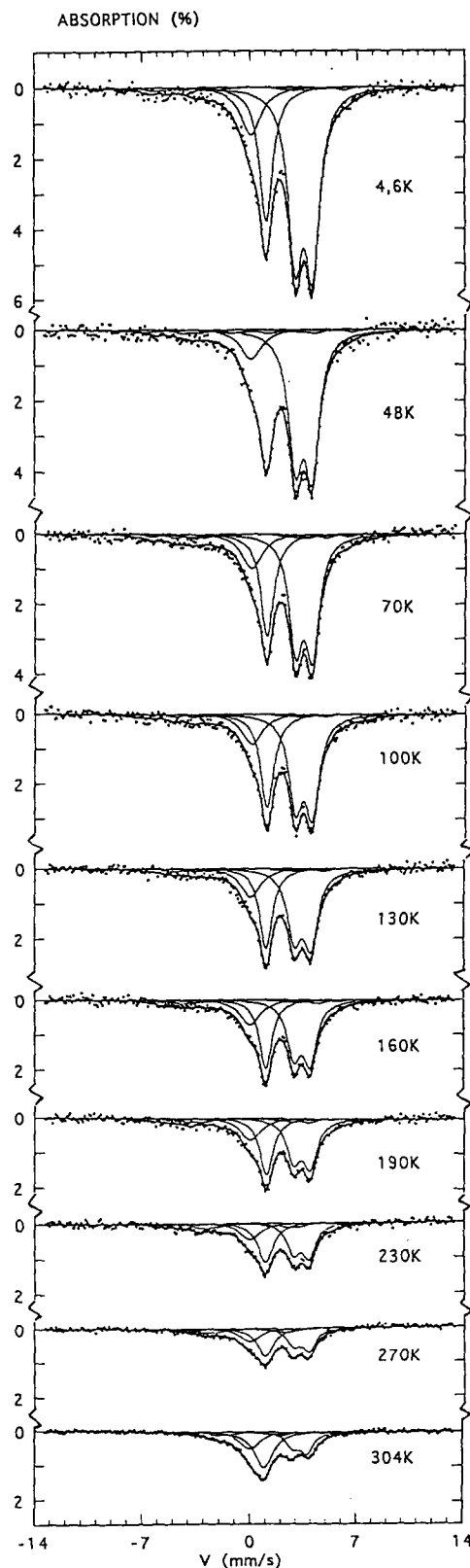


Fig. 1 - Spectres Mössbauer de ^{119}Sn pour un échantillon de Cr_2O_3 dopé superficiellement à l'étain et mis au contact d'hydrogène sulfuré.

soufré montre que, dès la température ambiante, ces atomes superficiels présentent une réactivité étonnante. Par ailleurs, même si la majorité des atomes d'étain à environnement sulfuré conservent leur état initial divalent, une partie d'entre eux se trouvent à l'état tétravalent. Cette oxydation est certainement due à la présence de traces d'oxygène dans le mélange gazeux introduit. Il doit en résulter la formation d'étain (IV) à environnement oxygéné, qui adopte ensuite une coordinence sulfurée au contact des molécules de H_2S . Par ailleurs, le passage des atomes d'étain -quel que soit leur degré d'oxydation- à un environnement purement sulfuré implique forcément qu'ils s'éloignent de la surface oxyde magnétiquement ordonnée. De fait, ces noyaux sondes ^{119}Sn ne ressentent plus alors aucun champ magnétique -même à 4.6 K- alors que, avant le contact avec H_2S , les atomes d'étain (II) étaient caractérisés par un champ maximal $H = 47$ kOe (4), la valeur correspondante étant $H = 120$ kOe (à 10 K) (7) pour des atomes Sn(IV) formés par oxydation à l'air de l'étain (II) superficiel.

La présence d'étain en environnement sulfuré, mise en évidence par les spectres de ^{119}Sn , laisse tout de suite penser à la formation, en surface de Cr_2O_3 , d'une couche adsorbée de H_2S vers laquelle migrent les atomes dopants. Toutefois, étant donné le caractère local des informations fournies par la résonance Mössbauer, les spectres ne permettent pas d'exclure a priori l'hypothèse de la formation d'agrégats superficiels des propres composés de l'étain, SnS et SnS_2 . Cette hypothèse va pouvoir être rejetée définitivement grâce aux informations complémentaires fournies par la technique ESCA. Le même produit a été étudié en ESCA à deux époques différentes, un premier échantillon en a été prélevé juste à la sortie du cryostat Mössbauer, un second après avoir laissé le matériau au contact de l'air pendant trois semaines. Les diagrammes de diffraction X enregistrés à ces deux moments sont identiques, et caractéristiques de la phase Cr_2O_3 bien cristallisée. Dans les deux cas, le même rapport atomique Sn/Cr (sur une profondeur de 20 Å environ) est observé, la valeur mesurée étant beaucoup plus grande que ne le voudrait la composition globale du matériau (0,1 et 0,003 respectivement). Après exposition à l'hydrogène sulfuré, les atomes dopants restent donc en surface des cristallites de Cr_2O_3 . Quant au rapport S/Sn , il est très faible (0,4) à la sortie du cryostat, et bien supérieur (10,3) après exposition à l'air. La teneur en soufre variant très fortement tandis que la teneur en étain reste constante, on peut exclure sans ambiguïté la présence des sulfures d'étain SnS et SnS_2 évoquée ci-dessus. A priori surprenante, la différence entre les deux teneurs en soufre mesurées par ESCA peut s'expliquer facilement si l'on envisage que le produit analysé contient initialement des molécules H_2S . Le vide poussé (10^{-10} à 10^{-11} atm) de la chambre expérimentale du spectromètre ESCA désorbe ces espèces qui échappent ainsi à la première mesure. Lorsqu'on laisse le matériau initial au contact de l'air, l'hydrogène sulfuré s'oxyde en espèces non volatiles, telles que soufre élémentaire, sulfites, sulfates, dont la présence rend compte de la forte teneur en soufre observée lors de la seconde mesure. L'existence dans les spectres Mössbauer des contributions minoritaires à déplacement isomérique proche de zéro (étain (IV) en environnement oxygéné) traduirait alors un début d'oxydation de la couche adsorbée. Une étude particulière étant actuellement consacrée à ce phénomène, nous ne traiterons dans le présent article que des deux composantes soufrées.

Températures Mössbauer de Réseau

Les mesures effectuées sur une large gamme de température (fig. 1) montrent que, pour l'étain (II) comme

$\ln \{A(T)/A(100\text{K})\}$

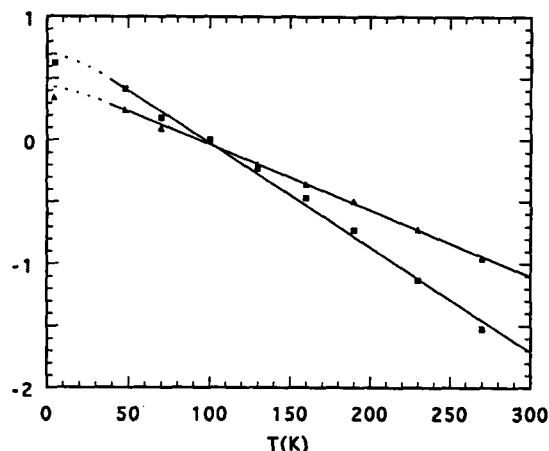


Fig. 2 : Evolution thermique du logarithme de l'aire d'absorption normalisée pour les espèces étain en environnement sulfuré : Sn(II)_S (les carrés) et Sn(IV)_S (les triangles).

pour l'étain (IV), le logarithme de l'aire d'absorption normalisée, $\ln[A(T)/A(100\text{K})]$, décroît de façon linéaire entre 50 et 270 K (fig. 2). On peut donc appliquer ici le modèle de Debye dans l'approximation de haute température :

$$\frac{d \ln A}{dT} = \frac{d \ln f}{dT} = - \frac{3E_y^2}{k_B M c^2 \Theta_M^2} \quad [1]$$

où f est le facteur de Lamb-Mössbauer, E_y l'énergie de la transition Mössbauer (23,8 keV), k_B la constante de Boltzmann, M la masse atomique de ^{119}Sn , c la vitesse de la lumière, et Θ_M la température de réseau ressentie par l'atome sonde Mössbauer (température Mössbauer de réseau).

Les pentes des droites observées, $d \ln[A(T)/A(100\text{K})]/dT = 8,43 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour Sn(II) , et $d \ln[A(T)/A(100\text{K})]/dT = 5,34 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour Sn(IV) , correspondent à :

$$\Theta_M[\text{Sn(II)}_S] = 145 \pm 3 \text{ K} \quad \text{et}$$

$$\Theta_M[\text{Sn(IV)}_S] = 182 \pm 5 \text{ K}.$$

La comparaison de la valeur trouvée pour l'étain divalent (145 K) avec celle qui le caractérisait avant le contact avec l'hydrogène sulfuré, alors qu'il se trouvait en environnement oxygéné ($\Theta_M[\text{Sn(II)}_O] = 246 \pm 13 \text{ K}$ (4)), montre que le passage à l'environnement soufré est accompagné d'un affaiblissement général des liaisons chimiques établies par Sn(II) . En outre, la valeur trouvée ici est inférieure à celle qui a été déterminée pour l'étain divalent dans SnS ($\Theta_M = 182 \pm 10 \text{ K}$ (10)). Ceci souligne la localisation superficielle de l'étain (II) et montre que, si elles existent, les interactions entre espèces sulfurées à la surface de l'oxyde ne peuvent être que très faibles.

Le passage de l'étain (IV) à un environnement soufré se traduit pour Θ_M par une évolution analogue. En effet, pour l'étain (IV) superficiel à coordinence oxygénée,

obtenu par oxydation à l'air de l'étain (II) situé à la surface de Cr_2O_3 , la valeur de $\Theta_{\text{M}}[\text{Sn(IV)}_{\text{O}}] = 314 \text{ K}$ est nettement supérieure à celle que nous trouvons ici ($\Theta_{\text{M}}[\text{Sn(IV)}_{\text{S}}] = 182 \text{ K}$). La comparaison de cette dernière valeur avec celles rapportées pour l'étain (IV) dans SnS_2 s'avère toutefois plus délicate, puisque pour SnS_2 Θ_{M} varie de façon importante (de $190 \pm 3 \text{ K}$ à $251 \pm 2 \text{ K}$) selon l'histoire de l'échantillon (10).

Une étude Mössbauer portant sur des espèces $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ adsorbées à la surface de silicagel a montré que, au-dessus de 270 K environ, l'absorption résonnante disparaît (12). Cet effet a été attribué à la faiblesse des liaisons entre le substrat et les espèces adsorbées (physisorption par forces de van der Waals). Dans le cas du composé ici étudié, pour Sn(II) comme pour Sn(IV) , l'absorption résonnante persiste à température sensiblement supérieure (au moins jusqu'à 304 K , maximum de la gamme de température explorée). Ceci est compatible avec la mise en jeu de liaisons hydrogène, plus fortes que les interactions de van der Waals, entre les espèces adsorbées et le substrat ; le passage des atomes dopants en environnement sulfuré serait donc accompagné par l'insertion des protons de H_2S dans la surface de Cr_2O_3 . Cependant, aux environs de 270 K , la raie de la composante sulfurée Sn(IV)_{S} commence à s'élargir sensiblement, ce qui pourrait traduire l'activation de mouvements concernant l'étain et son proche environnement, comme dans le cas de $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ évoqué ci-dessus. Il est toutefois difficile de conclure en ce sens, car les spectres sont alors mal résolus en raison de la présence des deux composantes sulfurées et des contributions oxygénées, l'importance relative de ces dernières devenant plus grande quand la température s'élève. Cet aspect fera l'objet d'une étude particulière, pour laquelle nous chercherons à préparer des échantillons où l'étain en environnement sulfuré présentera un seul degré d'oxydation.

Anisotropie de Vibration Thermique des Atomes Sn(II)_{S}

Les raies du doublet quadrupolaire de $^{119}\text{Sn(II)}$ présentent des intensités $I_{<}$ et $I_{>}$ inégales ($I_{<}$ est l'intensité de la raie située à plus petite vitesse, $I_{>}$ celle de la raie située à plus grande vitesse). En outre, le rapport $I_{>}/I_{<}$ s'écarte progressivement de l'unité lorsque la température de mesure s'élève (fig. 3). Un tel comportement est caractéristique de l'effet Goldanskii-Karyagin, et traduit donc une anisotropie des vibrations thermiques de la sonde résonnante au sein du matériau polycristallin étudié. Pour estimer la différence entre les amplitudes quadratiques moyennes de vibration thermique de ^{119}Sn selon l'axe z du gradient de champ électrique et dans le plan perpendiculaire à cette direction, il faut tout d'abord connaître le signe de V_{ZZ} , afin de pouvoir déterminer à quelle transition correspond chacune des raies du doublet quadrupolaire. En l'absence d'effets magnétiques (même à basse température) qui seuls permettraient d'obtenir directement cette information à partir de notre échantillon polycristallin, nous nous appuierons sur la comparaison avec des cas déjà étudiés.

Comme cela a été signalé ci-dessus, l'étain (II) présente dans notre produit des valeurs de δ et Δ pratiquement identiques à celles qui le caractérisent au sein de SnS cristallin. Cette similitude reflète sans aucun doute des caractéristiques électroniques et structurales extrêmement proches. Le raisonnement développé par Boyle et al. (13) pour le sulfure stanneux doit donc pouvoir aussi s'appliquer au cas présent de Sn(II)_{S} . La structure de SnS est bâtie à partir de motifs SnS_3 en forme de pyramide à base triangulaire, le sommet Sn étant pratiquement équidistant des trois sommets S . Compte-

tenu de la covalence, forcément importante, et de la configuration électronique de l'étain (II), on peut décrire celui-ci à partir d'une hybridation sp^3 , trois des orbitales hybridées assurant les liaisons Sn-S tandis que la quatrième, non liante, est occupée par un doublet électronique non engagé, à caractère p marqué. Puisque ce doublet non liant est dirigé selon l'axe de symétrie, c'est l'orbitale p_z qui est concernée, ce qui implique le signe négatif pour la composante principale V_{ZZ} du gradient de champ électrique au niveau du noyau ^{119}Sn (13). Cette conclusion a été confirmée, à partir de données expérimentales, pour les atomes Sn(II) situés à la surface de Cr_2O_3 , dans un environnement oxygéné de géométrie analogue. Dans ce cas en effet, pour $T < T_N$, le noyau résonnant est soumis à des interactions hyperfines mixtes (magnétique + quadrupolaire). L'analyse de l'éclatement hyperfin observé à basse température conduit alors pour V_{ZZ} à une valeur négative (1, 2, 4).

Il est donc logique d'admettre que les atomes Sn(II)_{S} , situés en environnement sulfuré à la surface de Cr_2O_3 , sont également caractérisés par un V_{ZZ} négatif. Comme le moment quadrupolaire Q du premier état excité est négatif (13), la constante de couplage quadrupolaire eQV_{ZZ} doit donc être positive. Il s'ensuit que la composante du doublet quadrupolaire située à plus petite vitesse ($I_{<}$) correspond à la transition σ ($1/2 \rightarrow \pm 1/2$), et la composante située à plus grande vitesse ($I_{>}$) à la transition π ($1/2 \rightarrow \pm 3/2$).

Dans le cas d'une symétrie axiale du gradient de champ électrique, le rapport entre les aires d'absorption associées aux transitions π et σ est défini par la relation suivante :

$$\frac{I_{>}}{I_{<}} = \frac{\int_0^1 (1+b^2) \exp(-\epsilon b^2) db}{\int_0^1 (\frac{5}{3} - b^2) \exp(-\epsilon b^2) db} \quad [2]$$

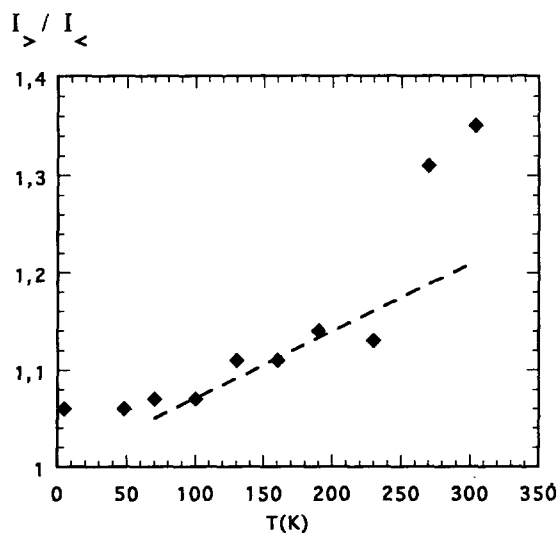


Fig. 3 : Evolution thermique du rapport des aires des composantes du doublet quadrupolaire de Sn(II)_{S} ($R = I_{>}/I_{<}$) ; la droite pointillée représente la variation observée dans le cas du sulfure stanneux (15).

où $b = \cos\beta$

(β est l'angle entre le vecteur d'onde k et la direction de V_{zz})

et $\epsilon = k^2\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle$

(avec $k^2(^{119}\text{Sn}) = 1,46 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, $\langle z^2 \rangle$ et $\langle x^2 \rangle$ étant les amplitudes quadratiques moyennes de vibration respectivement selon V_{zz} et dans le plan perpendiculaire à cet axe).

Les intégrales figurant dans l'expression [2] ont été calculées par Flinn et al. (14). Le fait d'observer pour Sn(II)_S des rapports $I_{\parallel}/I_{\perp}$ supérieurs à l'unité (fig. 3) conduit donc à $\epsilon < 0$. Ceci signifie que les amplitudes quadratiques moyennes de vibration thermique de l'étain (II) sont plus grandes parallèlement au plan défini par les trois soufres voisins que selon la direction z , perpendiculaire à ce plan. Ainsi, à $T = 230 \text{ K}$, nous obtenons :

$$\langle x^2 \rangle - \langle z^2 \rangle = 0,6 \times 10^{-18} \text{ cm}^2.$$

Avant l'exposition aux molécules de H_2S , les atomes Sn(II) -alors situés en environnement oxygéné à la surface de Cr_2O_3 - présentaient le même type d'anisotropie de vibration (4). Toutefois, le phénomène ne devenait observable qu'à température plus élevée (à partir de 365 K environ). Cette différence est liée à la force des liaisons chimiques échangées par l'étain : en environnement sulfuré, comme le montre la valeur de Θ_M inférieure (150 K au lieu de 250 K en environnement oxygéné) les liaisons sont plus faibles, ce qui permet à l'anisotropie de vibration de se manifester à plus basse température.

Par ailleurs, jusqu'à 230 K, l'évolution observée ici pour le rapport $I_{\parallel}/I_{\perp}$ est très comparable (cf fig. 3) à celle qui caractérise l'étain dans SnS (15). Cette similitude signifie que, au sein de la couche sulfurée superficielle de notre produit, le phénomène est identique à celui qui se produit dans le volume du composé SnS , c'est-à-dire que les vibrations de l'étain s'effectuent dans un environnement dépourvu de mouvement collectif, comme dans le cas des vibrations intramoléculaires. Au-dessus de 230 K, l'asymétrie du doublet s'accroît brutalement ; cet effet pourrait traduire l'apparition de mouvements collectifs tels que ceux qui ont été évoqués ci-dessus pour expliquer l'élargissement de la composante Sn(IV)_S .

Conclusions

Cette étude montre que les atomes d'étain localisés à la surface des cristallites de Cr_2O_3 réagissent facilement,

dès la température ambiante, avec les molécules H_2S adsorbées. Lorsque l'étain (II ou IV) passe de son environnement oxygéné initial à un environnement sulfuré, deux effets essentiels se manifestent :

- la disparition de toute polarisation de spin, même à très basse température ($T \ll T_N$), qui montre que les atomes d'étain se sont éloignés du substrat oxyde magnétiquement ordonné ;
- l'augmentation des amplitudes quadratiques moyennes de vibration thermique, qui traduit l'affaiblissement global des liaisons chimiques établies par l'étain au sein de la couche adsorbée, par rapport à celles qu'il échangeait auparavant à la surface des cristallites d'oxyde.

L'effet Goldanskii-Karyagin, qui est observé pour les atomes Sn(II) en coordinence sulfurée, montre que les amplitudes quadratiques moyennes sont plus grandes dans le plan défini par les trois atomes de soufre voisins que selon la direction perpendiculaire à ce plan. A basse température (5-230 K), le caractère anisotrope des vibrations, qui correspond aux mouvements de l'étain au sein du motif SnS_3 , est très comparable à celui qui se manifeste dans le volume de SnS .

Les précédents travaux menés sur $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ et sur d'autres oxydes de structure corindon également dopés à l'étain (1, 5, 16, 17, 18) avaient montré que, lorsque l'on réussit à localiser le dopant en surface des cristallites, la spectrométrie Mössbauer des sondes diamagnétiques constitue un outil unique pour la caractérisation des surfaces. A partir des résultats rapportés ci-dessus, l'intérêt de cette méthode pour l'étude de la réactivité superficielle des solides apparaît remarquable. Nous poursuivons actuellement les études en ce sens, notre objectif étant d'obtenir un faisceau d'informations susceptibles d'aider à la compréhension de certains mécanismes catalytiques.

Remerciements

Les auteurs tiennent à exprimer leur reconnaissance à la Fondation Scientifique Internationale (ISF) et à la Fondation Russe pour la Recherche Fondamentale, pour le soutien qu'elles ont apporté à ce travail, ainsi qu'au Conseil Général de Loire-Atlantique, pour sa participation à la mise en place de la collaboration entre les deux équipes concernées.

References

1. P.B. Fabritchnyi, A.N. Protsky, V.P. Gorkov, G. Demazeau, et P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **16**, 429 (1981).
2. P.B. Fabritchnyi, A.N. Protsky, V.P. Gorkov, Tran Minh Duc, G. Demazeau, et P. Hagenmuller, *Sov. Phys. JETP*, **54**, 608 (1981).
3. S. Foner, *J. Phys. Radium*, **20**, 336 (1949).
4. M.I. Afanasov, M. Danot, A.A. Ryabchikov, S. Maingaud, P.B. Fabritchnyi, et J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.*, à paraître.
5. V. Legasov, P. Fabritchnyi, G. Demazeau, M. Afanasov, A. Shvyriaev, et P. Hagenmuller, *C. R. Acad. Sci.(Paris)*, **306**, série II, 879 (1988).
6. A. Miyamoto, T. Ui, et Y. Murakami, *J. Catal.*, **80**, 106 (1983).
7. P.B. Fabritchnyi, N.R. Sudakova, V.V. Berentsveig, G. Demazeau, M.I. Afanasov, et J. Etourneau, *J. Mater. Chem.*, **2**, 763 (1992).
8. M. Danot, M.I. Afanasov, I.S. Bezverkhly, P.B. Fabritchnyi, et J. Rouxel, *Solid State Commun.*, **91**, 675 (1994).
9. H. McMurdie, *Powder Diffraction*, **2**, 45 (1987).
10. R.H. Herber et R.F. Davis, *J. Chem. Phys.*, **63**, 3668 (1975).
11. R.H. Herber, A.E. Smelkinson, M.J. Sienko, et L.F. Schneemeyer, *J. Chem. Phys.*, **68**, 3705 (1978).
12. I.P. Suzdalev, V.I. Goldanskii, E.F. Makarov, A.S. Plachinda, et L.A. Korytko, *Sov. Phys. JETP*, **22**, 979 (1966).
13. A.J.F. Boyle, D.St.P. Bunbury, et C. Edwards, *Proc. Phys. Soc.*, **79**, 416 (1962).
14. P.A. Flinn, S.L. Ruby, et W.L. Kehl, *Science*, **143**, 1434 (1964).
15. H.A. Stöckler et H. Sano, *Mössbauer Effect Methodology*, **5**, 3 (1970).
16. P.B. Fabritchnyi, N.R. Sudakova, V.P. Gorkov, V.V. Berentsveig, G. Demazeau, et P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **28**, 179 (1993).

17. P.B. Fabritchnyi, M.I. Afanasov, A.A. Shvyriaev, G. Demazeau, et I.A. Presniakov, *Solid State Commun.*, **74**, 337 (1990).
18. P.B. Fabritchnyi, L. Fournes, G. Demazeau, M.I. Afanasov, et I.A. Presniakov, *J. Solid State Chem.*, **96**, 263 (1992).