

N d'ordre : 644

50376  
1985  
19

# THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR ES SCIENCES**

par

**Jean-Marie MALEZIEUX**

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE SPINELLES DE SYNTHESE  
ET DE CHROMITES NATURELLES PAR  
MICROSONDE RAMAN LASER**



Soutenu le 22 Mars 1985 devant la commission d'examen

Membres du Jury :

<b>MM.</b>	<b>J. PROUVOST</b>	<b>Président</b>	
	<b>G. CALAS</b>	}	
	<b>J. PAQUET</b>		}
	<b>B. PIRIOU</b>		
	<b>M. DELHAYE</b>	}	
	<b>B. CERVELLE</b>		}
	<b>T. JUTEAU</b>		
		<b>Examineurs</b>	

## BIEN SUR

A Marie, (tu vois, c'est fini!).

A Anne-Charlotte et Laurent.

A Noémie et Théo, Rosette et André, mes parents.

A Yette et André.

## ET

Aux quatre autres des cinq : Michel, Sam, Pedro, Manu.

A Raymond de Saint-Ouen, Jacques de Libourne, Patrick le "Cap Hornier",  
à Claudine et Dany.

A Antoine, Carmen, Chantal, Denis, Gilles, Guite, Jeff et aux enfants.

## MAIS AUSSI

A Platini et ses émules, mes joyeux coéquipiers.

Aux Stones et aux Beatles, à Placido Domingo, à Brel, aux Marx Brothers,  
au Haut-Brion, à Paimpol et Pors Even.

Et à Belon !

- REMERCIEMENTS -

Avant de remercier tous ceux qui, à divers titres, ont été partie prenante dans ce travail, je tiens à rendre hommage à celui qui me fit faire mes premiers pas dans le domaine de la recherche scientifique et qui fut pour moi un guide précieux et un exemple, tant par son esprit critique que par sa grande humanité, avant de devenir un ami. Je veux parler de Claude LEVY, Maître de Recherche du C.N.R.S. au laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de l'Université de PARIS VI. Je tiens à lui faire part, ainsi qu'à son épouse Simone, de ma plus profonde reconnaissance.

C'est le Professeur J. WYART, Membre de l'Académie des Sciences, qui me permit de développer mon penchant pour la minéralogie en m'accueillant dans le laboratoire de Minéralogie et Cristallographie qu'il dirigeait à l'Université de PARIS VI. C'est dans ce même laboratoire que le Professeur H. CURIEN, qui fut mon directeur de thèse de 3ème cycle, m'initia au maniement de la Théorie des Groupes et sut faire partager, par la clarté de son cours magistral, le plaisir qu'il prenait à cet enseignement.

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de Minéralogie du Professeur J. PROUVOST et de Spectroscopie Infrarouge et Raman du Professeur M. DELHAYE à l'Université de Lille I, ainsi que dans le laboratoire de Spectroscopie Infrarouge du Professeur J. LASCOMBE à l'Université de BORDEAUX I.

Je remercie le Professeur J. PROUVOST, qui m'accueillit dans son laboratoire en 1971, de l'intérêt qu'il a manifesté pour cette étude et des encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au Professeur M. DELHAYE pour m'avoir permis d'utiliser la microsonde Raman-Laser mise au point dans son laboratoire, ainsi que d'avoir accepté de juger ce travail.

Cette gratitude va aussi au Professeur J. LASCOMBE qui, au cours des nombreux séjours que j'ai effectués dans son laboratoire de BORDEAUX, à toujours manifesté un grand intérêt pour les travaux que j'y poursuivais.

B. PIRIOU, Maître de Recherche du C.N.R.S. au laboratoire de BELLEVUE, fut tout au long des années pendant lesquelles se déroulèrent cette étude, un guide critique dont les remarques justifiées me furent précieuses. Il sut toujours faire preuve d'une grande disponibilité et m'aida bien souvent à voir clair dans l'ensemble des informations recueillies. Je le remercie de la lecture approfondie qu'il a faite de ce mémoire et de participer au jury chargé d'examiner celui-ci.

Le Professeur T. JUTEAU, Professeur de Pétrologie à l'Université de STRASBOURG, a bien voulu accepter de juger ce travail, en spécialiste des chromites naturelles qu'il est. Je l'en remercie.

Le Professeur G. CALAS, de l'Université de PARIS VII, n'a jamais cessé de m'encourager dans ma recherche d'applications de techniques nouvelles à la Minéralogie. Qu'il soit remercié ici pour la bienveillante attention dont il sut toujours faire preuve à mon égard et pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

J. PAQUET, Professeur de Géologie dans notre Université, a toujours montré un vif intérêt pour les travaux que j'entreprenais et nos discussions sur ce sujet furent nombreuses. Je le remercie d'avoir accepté de juger ce travail.

B. CERVILLE, en m'initiant aux méthodes de la micro-rélectrométrie, me donna aussi le goût de l'étude des minéraux absorbants. Notre collaboration a résisté au temps et à l'éloignement et je le remercie de me faire l'amitié d'être l'un de mes juges.

J'exprime ma reconnaissance au Professeur P. TARTE, de l'Université de LIEGE, qui s'intéressa dès le début à ce travail et me fit profiter de ses critiques, ainsi qu'à Madame MARMEGGI pour m'avoir fourni, à l'époque où cette étude commençait, quelques échantillons de spinelle de synthèse.

Sans le savoir-faire de J.P. COUTURES, Maître de Recherche du C.N.R.S., les spinelles de synthèse utilisés dans cette étude n'auraient pas vu le jour. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude. Je ne saurais oublier de remercier le soleil d'Odeillo qui fut notre allié en la circonstance.

C'est J. BARBILLAT qui me mis, à Lille, le "pied à l'étrier" de la microsonde et fit preuve d'une grande patience et d'une disponibilité de tous les instants, pour m'initier au maniement de la M.O.L.E.. Qu'il sache bien que je lui en suis profondément reconnaissant.

Dans le laboratoire de BORDEAUX, M. COUZI et F. CRUEGE furent mes principaux interlocuteurs. Alliant gentillesse et compétence, ils me permirent de mener à bien toutes les "manips" prévues lors de mes fréquents séjours. Qu'ils en soient ici remerciés.

J'adresse tous mes remerciements à M. RAGOSHAY, de l'Université de STRASBOURG, pour m'avoir fourni les échantillons de chromites naturelles en provenance de TURQUIE et d'OMAN. C'est grâce à MM. R. GIRAUD et C. GILLES du Département M.G.A. du B.R.G.M. à ORLEANS qu'ont pu être réalisées les analyses chimiques des échantillons de spinelles tant synthétiques que naturels. Leur grande compétence dans le domaine de l'analyse quantitative par microsonde électronique n'a pas attendue ce jour pour être reconnue, et je les remercie de leur aide précieuse.

Au cours de cette étude, j'ai été amené à rencontrer tout naturellement Nicole et Jean-Claude DOUKHAN, les spinelles étant un de leurs principaux sujets de préoccupations scientifiques. J'espère pouvoir continuer en leur compagnie la collaboration ébauchée dans le domaine de la microscopie électronique.

J.P. LECLERCQ, compagnon de tous les jours, sut apporter un soin attentif à l'obtention des diffractogrammes de spinelles de synthèse. Qu'il sache que j'ai apprécié à leur juste valeur sa grande compétence et sa constante disponibilité.

Enseignant dans notre Université depuis 1971 à l'U.E.R. des Sciences de la Terre, je ne saurais oublier d'associer à ces remerciements l'ensemble de mes collègues et plus particulièrement B. MAITTE et J. TERRY. Par leur attitude vis-à-vis de la tâche primordiale qui est celle de l'enseignement, par leur recherche incessante de la meilleure pédagogie adaptée à l'enseignement de la Minéralogie, pour l'un, et de la Pétrologie pour l'autre, ils furent et restent pour moi des exemples. Le long cheminement entrepris à leur côté depuis quatorze ans en a fait des amis.

J. CARPENTIER a participé à l'illustration de ce mémoire ainsi qu'à celle de son exposé oral, en y apportant ses talents de photographe. Je tiens à le remercier pour la qualité de son travail et la célérité dont il fit preuve dans l'exécution de certains travaux "urgents". Je remercie également Madame A. BREBION d'avoir effectué, avec son savoir-faire coutumier, tous les tirages nécessitant l'utilisation de l'offset.

Madame T. FLORENT eut la lourde tâche d'assurer la frappe du texte et sut éviter les pièges perpétuellement tendus par l'écriture peu orthodoxe de l'auteur. Je la remercie d'être sortie victorieuse de ces épreuves et j'assume l'entière responsabilité des fautes et erreurs qui pourraient subsister.

Je remercie Monsieur FAUQUEMBERGHE d'avoir assuré avec beaucoup de gentillesse la reproduction de cet ouvrage. C'est grâce au talent de R. BALLENGHIEN que la reliure a pu en être faite et je lui suis très reconnaissant du soin qu'il y a apporté.

## SOMMAIRE

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION.....	1
PREMIERE PARTIE	
CHAPITRE I.- CRISTALLOCHIMIE DES SPINELLES.....	3
I - LA STRUCTURE SPINELLE.....	4
II - NOMENCLATURE DES SPINELLES.....	14
CHAPITRE II.- EFFET RAMAN ET MICROSONDE RAMAN-LASER.....	18
I - VIBRATIONS RETICULAIRES ; PHONONS.....	19
II - EFFET RAMAN, TENSEUR DE POLARISABILITE DERIVE ET REGLES DE SELECTION.....	20
III - LA MICROSONDE RAMAN-LASER.....	24
CHAPITRE III.- SPECTROMÉTRIE VIBRATIONNELLE DES SPINELLES.....	26
I - DENOMBREMENT DES MODES DE VIBRATION DANS LES CRISTAUX.....	27
II - APPLICATION AUX SPINELLES.....	35
III - COMPORTEMENT VIBRATIONNEL DES SOLUTIONS SOLIDES.....	44

## DEUXIEME PARTIE

PAGE.

CHAPITRE I.- SYNTHÈSES ET CONTRÔLES DES TERMES SYNTHÉTISES.....	48
I - SERIES SYNTHETISEES ET MODES OPERATOIRES.....	49
II - CONTROLES DES TERMES SYNTHETISES.....	52
CHAPITRE II.- LES CHROMITES NATURELLES.....	73
I - ORIGINES ET TEXTURES.....	74
II - COMPOSITION CHIMIQUE DES CHROMITES NATURELLES..	75
CHAPITRE III.- SPECTROMÉTRIE RAMAN DES SPINELLES DE SYNTHÈSE ET DES CHROMITES NATURELLES.....	83
I - CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	85
II - RESULTATS.....	87
CHAPITRE IV.- INFORMATIONS OBTENUES ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.....	100
I - INTRODUCTION.....	101
II - INFORMATIONS OBTENUES A PARTIR DES SPINELLES DE SYNTHÈSE ET DU SPINELLE NATUREL $MgAl_2O_4$ .....	101
III - INFORMATIONS OBTENUES A PARTIR DES CHROMITES NATURELLES.....	113
IV - LES MAGNETITES CHROMIFÈRES.....	121

	<u>PAGE</u>
CHAPITRE V.- CONCLUSIONS.....	124
BIBLIOGRAPHIE.....	127
OUVRAGES GENERAUX.....	134
RESUME.....	135

## INTRODUCTION

---

## INTRODUCTION

*Les études étaient limitées à l'étude  
de poudres d'ores et de*

La mise en service, à partir de 1955 de la microsonde électronique du Professeur R. CASTAING permit l'utilisation de la spectrométrie X pour l'analyse tant qualitative que quantitative des minéraux "in situ".

En ce qui concerne les applications de la spectrométrie vibrationnelle dans l'infra-rouge ou le visible, celles-ci étaient, jusqu'à présent, limitées à l'étude de poudres de minéraux naturels ou à celles de monocristaux de synthèse.

C'est en 1976 que la première microsonde RAMAN-LASER appelée M.O.L.E. (Molecular Optical Laser Examiner) fut mise en service à l'Université de Lille dans le laboratoire de ceux qui l'avaient conçue Messieurs M. DELHAYE et P. DHAMELINCOURT. C'est grâce à l'existence, parmi les divers composants de cet appareil, d'un microscope polarisant qui permet à la fois d'observer la préparation et de recueillir le faisceau diffusé, que l'on peut désormais obtenir les spectres RAMAN de minéraux "in situ".

Il était donc intéressant de tester les possibilités de cet appareil dans un domaine important de la minéralogie des

minéraux absorbants : celui des solutions solides, et parmi celles-ci les spinelles offraient un excellent champ d'expériences. En effet, les spinelles naturels, particulièrement les chromites associées aux roches ultrabasiques, mettent en jeu des substitutions intéressantes à la fois les cations bivalents et les cations trivalents, substitutions susceptibles de modifier les spectres RAMAN de ces minéraux. Du fait des paramètres qui contrôlent leur composition chimique (teneur en silice du magma, fugacité d'oxygène entre autres) les chromites apparaissent comme de bons témoins des conditions physico-chimiques qui ont présidé à la formation des roches qui les contiennent.

C'est parce que les chromites naturelles contiennent toujours cinq cations majeurs différents en proportions variables, Mg ou Fe par les bivalents, Cr, Al et Fe pour les trivalents, qu'il a été nécessaire, pour interpréter leurs spectres RAMAN, d'étudier préalablement des composés de synthèse, plus simples du point de vue chimique.

Les données de la spectrométrie vibrationnelle concernant les chromites naturelles étaient jusqu'à présent inexistantes, alors que celles relatives aux spinelles de synthèse sont nombreuses. Il faut enfin remarquer que les études en spectrométrie infra-rouge sont plus nombreuses et portent sur un plus grand nombre de composés que celles réalisées en spectrométrie RAMAN.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

CRISTALLOCHIMIE DES SPINELLES

---

## CHAPITRE I

### CRISTALLOCHIMIE DES SPINELLES

#### I.- LA STRUCTURE SPINELLE.

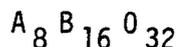
C'est BRAGG (1, 2) qui le premier a établi la structure des spinelles à partir de l'étude de la magnétite  $Fe_3O_4$  et du spinelle alumineux  $MgAl_2O_4$ . Avant de considérer ultérieurement les conceptions actuelles sur la structure des spinelles, celle-ci peut être décrite à partir du groupe spatial  $Fd\bar{3}m (O_h^7)$ . La répartition des sites susceptibles d'être occupés par les différents atomes est donnée par les Tables Internationales de Cristallographie (3) :

Nombre d'atomes	Site	Symétrie du site	Coordonnées des positions équivalentes
32 anions	(e)	$\bar{3}m (C_{3v})$	$x, x, x ; \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x ;$ $x, \bar{x}, \bar{x} ; \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x ;$ $\bar{x}, x, \bar{x} ; \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x ;$ $\bar{x}, \bar{x}, x ; \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - x ;$
16 cations	(d)	$\bar{3}m (D_{3d})$	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8} ; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8} ; \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8} ; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8} ;$
8 cations	(a)	$\bar{4}3m (T_d)$	$0, 0, 0 ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}.$

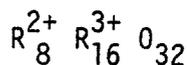
L'origine étant confondue avec une position (a) et si l'on donne à x la valeur "idéale"  $x = \frac{3}{8}$ , les anions forment une structure cubique compacte et se trouvent aux sommets de cavités tétraédriques ou octaédriques.

La maille multiple F contient 32 anions. Dans cette maille existent 32 cavités octaédriques dont 16 seulement sont occupées (sites d) et 64 cavités tétraédriques dont 8 seulement sont occupées (sites a).

La formule structurale de ces composés ioniques que sont les spinelles peut donc s'écrire si l'on appelle A les sites tétraédriques occupés et B les sites octaédriques occupés :



La formule chimique des spinelles que nous considéreront dans cette étude, c'est-à-dire celle ne prenant en compte que des cations bivalents et trivalents, peut s'écrire :

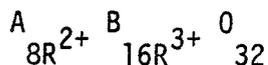


avec  $R^{2+} = \text{Fe, Mg}$        $R^{3+} = \text{Cr, Al, Fe}$

Selon l'arrangement des cations  $R^{2+}$  et  $R^{3+}$  dans les sites A et B on distingue trois groupes de spinelles :

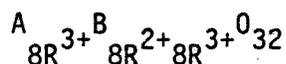
- 1) Les spinelles normaux :

Ce sont ceux dans lesquels les cations bivalents occupent les sites A et les cations trivalents les sites B. En tenant compte des expressions précédentes leur formule s'écrira :



- 2) Les spinelles inverses :

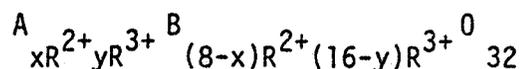
Mis en évidence par BARTH et POSNJAK (4) ce sont ceux dans lesquels huit cations  $R^{3+}$  occupent les sites A, les autres cations occupant les sites B. Leur formule s'écrira donc :



Le groupe d'espace  $O_h^7$  est conservé.

- 3) Les spinelles intermédiaires :

Ce sont ceux dans lesquels les cations bivalents et trivalents se répartissent à la fois sur les deux types de sites. Ils correspondent à la formule :



Il faut en outre signaler que lorsque deux cations différents sont susceptibles d'occuper un même site, une répartition ordonnée peut exister. Cette répartition ordonnée d'un même site par des cations différents entraîne donc un abaissement de symétrie. Une étude exhaustive des différentes possibilités d'ordre sur les sites tétraédriques et octaédriques et les groupes d'espace induits par ces surstructures, a été faite par JOUBERT (5). Ces possibilités et les groupes d'espace correspondants sont résumés dans le tableau n° I suivant :

TABLEAU I

Site concerné	Ordre	Groupe d'espace
Octaédrique	1 1	$P\bar{4}m2 (D_{2d}^5)$ ; $P4_122(D_4^3)$ ; $Imma (D_{2h}^{28})$
	1 3	$P4_332(O^6)$ ; $R\bar{3}m(D_{3d}^5)$
Tétraédrique	1 1	$F\bar{4}3m(T_d^2)$
	1 2	$I4_122(D_4^{10})$

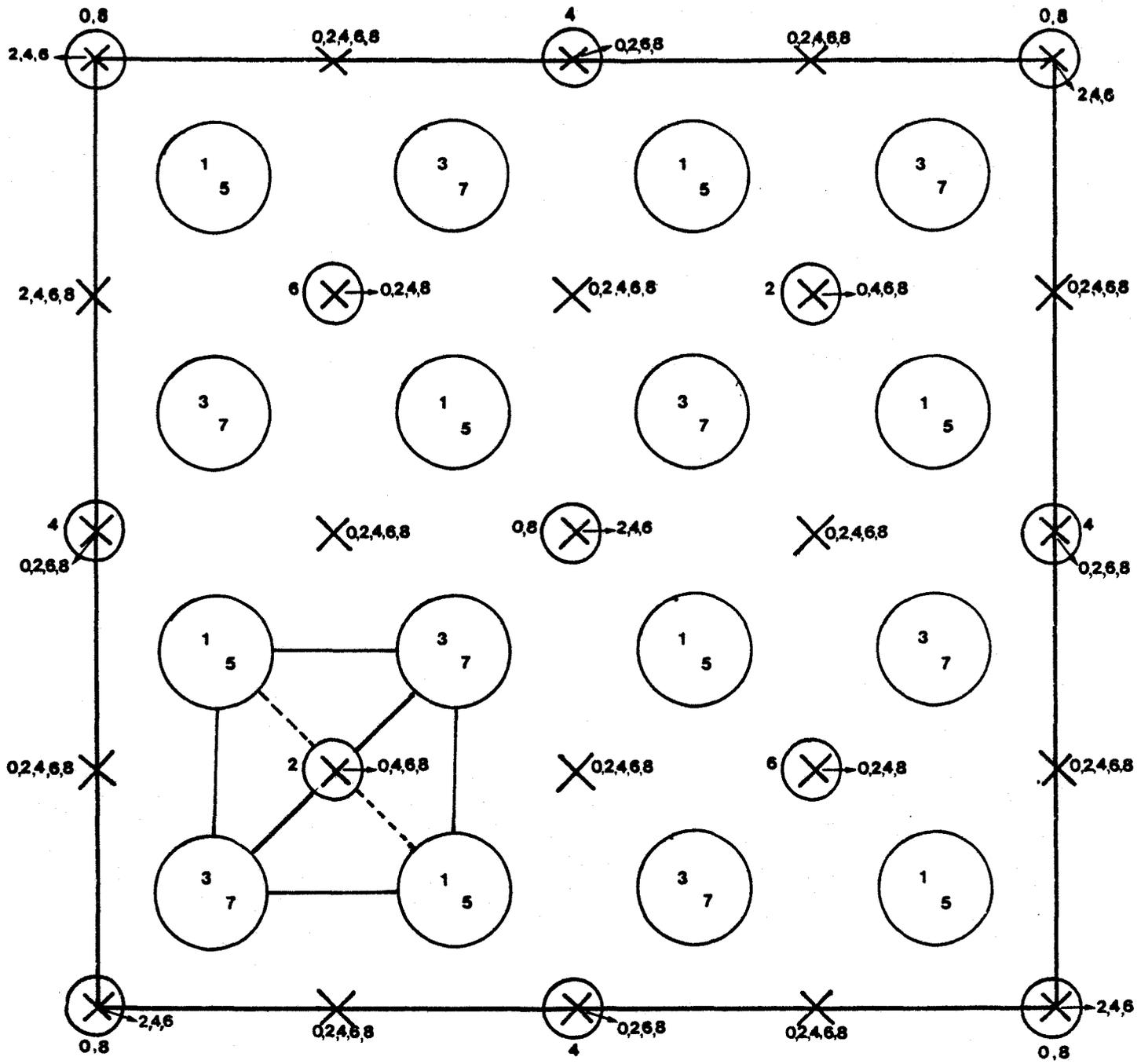
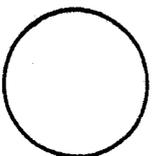


Figure n° 1 : Représentation du sous-réseau formé par les sites tétraédriques et les anions. Un site tétraédrique a été représenté.

-  : Sites tétraédriques occupés.
-  : Sites tétraédriques vides.
-  : Oxygènes.

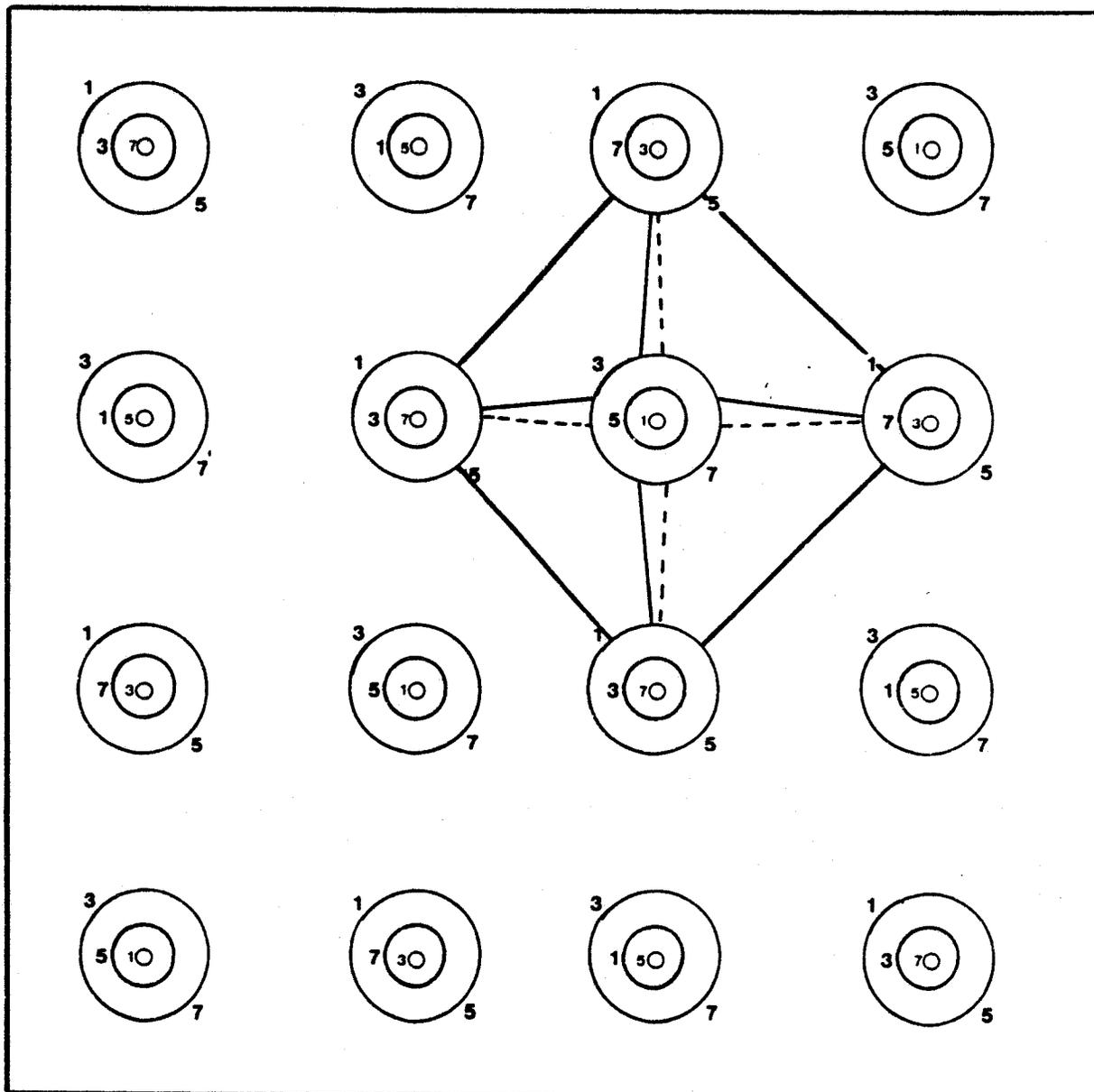
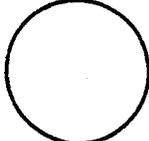


Figure n° 2 : Représentation du sous-réseau formé par les sites octaédriques et les anions. Un site octaédrique a été représenté.

-  : Sites octaédriques occupés.
-  : Sites octaédriques vides.
-  : Oxygènes.

La projection du sous-réseau formé par les sites tétraédriques et les anions et celle du sous-réseau formé par les sites octaédriques et les anions, sont représentées sur les figures 1 et 2. Celles-ci sont tirées de celles utilisées par JOUBERT (5). Mais les relations mutuelles entre sites octaédriques et tétraédriques sont mieux mises en évidence par la représentation utilisée par BATTEY (6) (fig. 3). Elle montre clairement que la structure peut être considérée comme une suite de chaînes parallèles d'octaédres et de tétraédres. Dans une chaîne d'octaédres, ceux-ci sont liés les uns aux autres par une arête (mise en commun de deux oxygènes). Dans une chaîne de tétraédres, ceux-ci sont isolés les uns des autres, chacun d'eux mettant en commun deux oxygènes avec des octaédres appartenant à des chaînes différentes. Il faut aussi noter que chaque oxygène d'un site tétraédrique occupé appartient à trois sites octaédriques occupés.

Le paramètre  $x$  n'est généralement pas égal à  $3/8$  mais légèrement supérieur à cette valeur. VERWEY et *al.* (7) ont corrélié la variation de ce paramètre en fonction du potentiel de MADELUNG calculé pour les diverses valences des cations susceptibles d'occuper les sites tétraédriques et octaédriques. La figure n° 4, dans laquelle les valeurs  $p$  et  $q$  correspondent respectivement aux valences des cations en sites tétraédriques et octaédriques, montre que pour  $x > 0,379$  c'est à la structure "spinelle normal" que correspond le potentiel électrostatique le plus grand. Pour  $x < 0,379$  la structure "spinelle inverse" est la plus stable.

En ce qui concerne les spinelles synthétiques et indépendamment des conditions de synthèse qui influent aussi sur la distribution des cations dans les deux types de sites, celle-ci, si on se réfère aux travaux de VERWEY et HEILMANN (8) va surtout dépendre de la présence ou de l'absence, dans une série, d'un cation ayant une forte préférence pour un site donné. MILLER

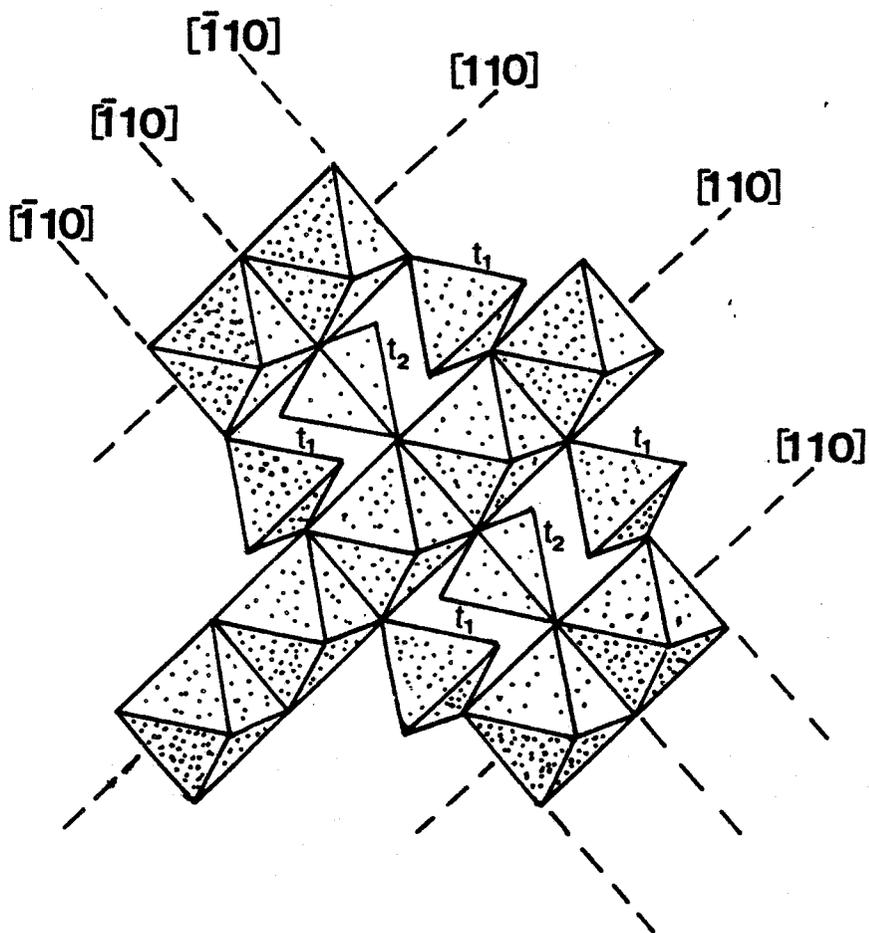


Figure n° 3 : Structure spinelle montrant les chaînes parallèles d'octaédres liés par deux oxygènes et de tétraédres isolés (dessin modifié d'après M.H. BATTEY - 1975).

- Dans ce schéma tous les sites octaédriques sont à la même cote.
- Si cette cote est prise égale à  $1/8$ , les sites tétraédriques notés  $t_1$  sont à la cote 0 et ceux notés  $t_2$  à la cote  $2/8$ .
- A la cote  $3/8$  suivant la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]$  existent d'autres chaînes parallèles d'octaédres, de même qu'à la cote  $5/8$  suivant la direction  $[110]$ .

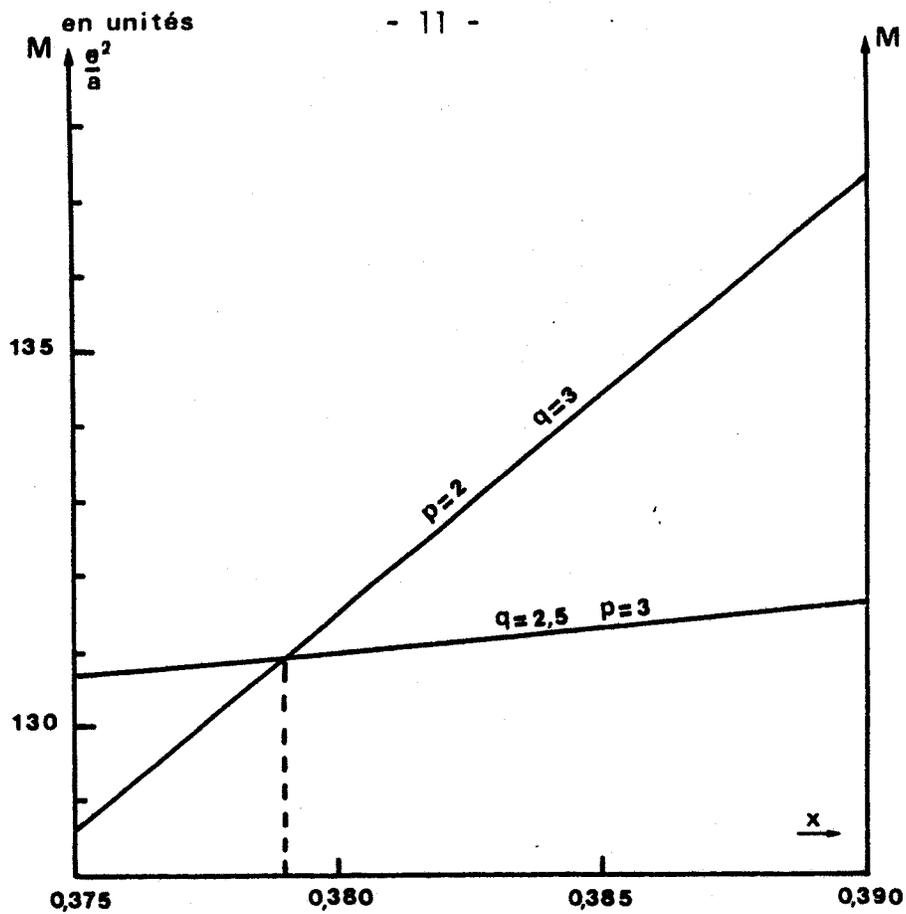


Figure n° 4 : Potentiel de Madelung en fonction du paramètre  $x$  pour différentes valeurs de  $p$  et  $q$ .

$p = 2 \quad q = 3$  (spinnelle normale)  
 $p = 3 \quad q = 2,5$  (spinnelle inverse)

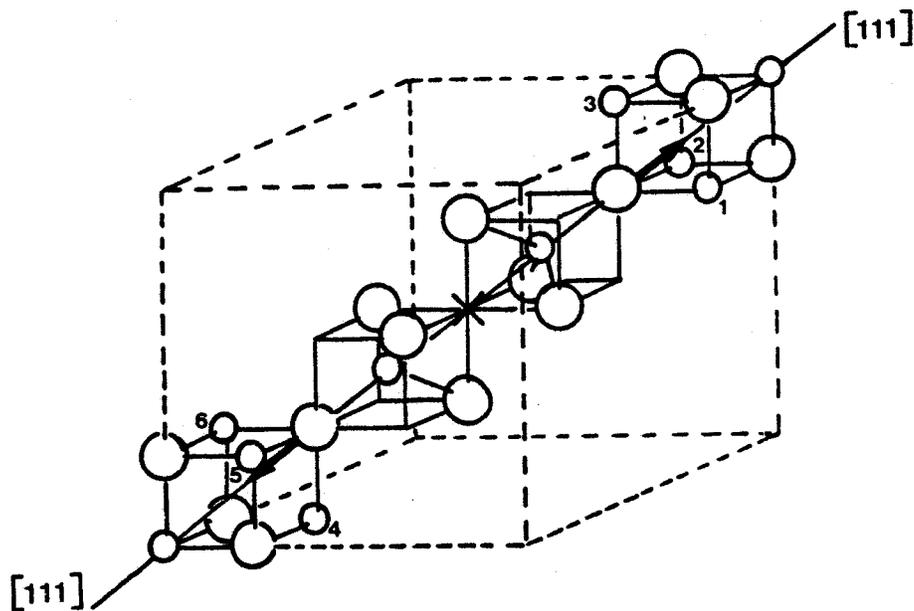


Figure n° 5 : Détail de la structure spinelle le long de la direction  $[111]$  montrant la déformation des sites tétraédriques lorsque  $x$  est supérieur à  $3/8$ . Cette déformation entraîne celle des sites octaédriques notés 1, 2, 3, 4, 5 et 6, déformation illustrée figure n° 6.

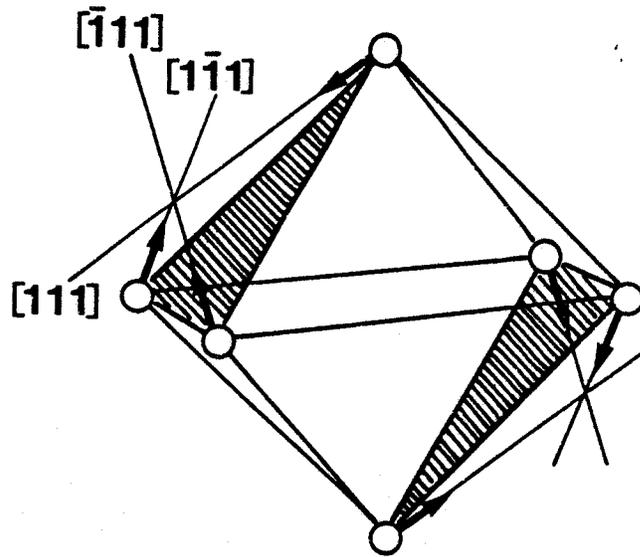


Figure n° 6 : Déformation du site octaédrique (d'après M. DRIFFORD -  
Thèse Orsay - 1967).

(9) a classé les différents cations susceptibles d'entrer dans la composition des spinelles en fonction de leur préférence pour le site octaédrique. Cette préférence est exprimée par l'énergie de site de ces différents cations en position octaédrique, en kilocalories par môle. Ces valeurs sont reportées ci-dessous pour les cations entrant dans les séries synthétisées lors de cette étude. Les préférences croissantes pour le site octaédrique correspondant à des valeurs algébriques croissantes de l'énergie de site :

$$\text{Fe}^{3+} = -13,3 ; \text{Fe}^{2+} = -9,9 ; \text{Mg}^{2+} = -5,0 ; \text{Al}^{3+} = -2,5 ; \text{Cr}^{3+} = +16,6$$

Partant de ces valeurs on peut à priori déterminer que le spinelle  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  sera normal et le spinelle  $\text{MgFe}_2\text{O}$  inverse.

NAVROTSKY et KLEPPA (10) ont de même établi la séquence des cations en fonction de leur préférence pour les deux sortes de sites. Seules les valeurs d'énergie de site différent de celles de MILLER, l'ordre dans la séquence étant conservé.

L'écart de  $x$  à la valeur "idéale"  $3/8$  entraîne un glissement des atomes d'oxygène suivant [111] et corrélativement une augmentation du volume des sites tétraédriques, leur symétrie  $T_d$  étant conservée, et une déformation des sites octaédriques accompagnée d'un changement de symétrie ponctuelle, celle-ci passant de  $O_h$  à  $D_{3d}$  (figures 5 et 6).

A l'heure actuelle, un certain nombre d'auteurs, au travers d'études radiocristallographiques et spectroscopiques (I.R.), posent le problème de l'appartenance des spinelles au groupe spatial  $Fd3m$ . GRIMES et COLETT (11) proposent pour les termes de la série  $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$  le groupe  $F\bar{4}3m (T_d^2)$ .

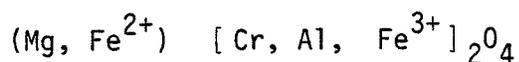
A partir d'études en spectrométrie infra-rouge, ils concluent que pour une teneur en chrome supérieure à 2%, le site octaédrique occupé par ce cation voit sa symétrie passer de  $D_{3d}$  à  $C_{3v}$ , cette distortion étant provo-

quées par un déplacement de l'ion  $\text{Cr}_3^+$  le long de la direction  $[111]$ . GRIMES (12) étend cette hypothèse à d'autres spinelles, comme les ferrites des séries  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  et  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  pour expliquer leur propriété anti-ferroélectrique. SAMUELSEN et STEINSVOLL (13) proposent ce même groupe spatial pour le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  à partir des résultats qu'ils obtiennent en diffraction neutronique. Enfin, HWANG et *al.* (14) de même que HEUER et MITCHELL (15) confirment qu'il convient de lui attribuer pour groupe spatial le groupe  $F\bar{4}3m$  plutôt que le groupe  $Fd3m$ .

## II.- NOMENCLATURE DES SPINELLES.

Dans le tableau II figurent les noms des différents pôles des spinelles naturels et leur composition chimique. Pour chaque terme est indiqué son appartenance au groupe des spinelles normaux (N), inverses (I) ou intermédiaires (Int.).

Si l'on excepte le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et la magnétite  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ , les autres termes sont assez rares. Ceux que l'on rencontre le plus fréquemment et auxquels on donne le nom de chromites répondent à la formule générale :



Les travaux de STEVENS (16) qui portent sur un grand nombre d'analyses chimiques de chromites, montrent que celles-ci présentent les caractéristiques suivantes :

- une grande variation de composition due principalement aux substitutions  $\text{Mg} - \text{Fe}^{2+}$  d'une part et  $\text{Cr-Al-Fe}^{3+}$  d'autre part.

Les chromites où prédominent  $\text{Mg}$  et  $\text{Cr}$  sont les plus nombreuses.

TABLEAU II

GRUPE	NOM	COMPOSITION CHIMIQUE	NORMAL	INVERSE	INTERMEDIAIRE
Groupe du Spinelles [Al <sup>3+</sup> ]	Spinelles (s.s)	(Mg <sup>2+</sup> ) [Al <sup>3+</sup> ] <sub>2</sub> ] <sub>04</sub>	N (1)	7 8 I (2)	
	Hercynite	(Fe <sup>2+</sup> ) [Al <sup>3+</sup> ] <sub>2</sub> ] <sub>04</sub>	N (2)		
	Gahnite	(Zn <sup>2+</sup> ) [Al <sup>3+</sup> ] <sub>2</sub> ] <sub>04</sub>	N (2)		
Galaxite		(Mn <sup>2+</sup> ) [Al <sup>3+</sup> ] <sub>2</sub> ] <sub>04</sub>	N (2)		
Groupe de la magnétite [Fe <sup>3+</sup> ]	Magnésoferrite	(Mg <sup>2+</sup> ) [Fe <sup>3+</sup> ] <sub>2</sub> ] <sub>04</sub>		I (2)	
	Magnétite	(Fe <sup>3+</sup> ) [Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> ] <sub>2</sub> ] <sub>04</sub>		I (2)	
	Franklinite	(Zn <sup>2+</sup> ) [Fe <sup>3+</sup> ] <sub>2</sub> ] <sub>04</sub>	N (2)		
	Jacobsite	(Mn <sup>2+</sup> ) [Fe <sup>3+</sup> ] <sub>2</sub> ] <sub>04</sub>		I (2)	Int. (3)
Trévorite	(Ni <sup>2+</sup> ) [Fe <sup>3+</sup> ] <sub>2</sub> ] <sub>04</sub>			I (2)	
Groupe de la chromite [Cr <sup>3+</sup> ]	Magnésochromite	(Mg <sup>2+</sup> ) [Cr <sup>3+</sup> ] <sub>2</sub> ] <sub>04</sub>	N (2)		
	Chromite (s.s)	(Fe <sup>2+</sup> ) [Cr <sup>3+</sup> ] <sub>2</sub> ] <sub>04</sub>	N (2)		

Entre parenthèses figurent les cations en sites tétraédriques, entre crochets les cations en sites octaédriques

(1) : G.E. BACON, Act. Cryst., 5, p. 685-686 (1952).

(2) : T.M. DUNN, D.S. McCLURE, R.G. PEARSON, Some aspects of crystal field theory, Harper and Row, New-York (1965).

(3) : J. PREUDHOMME, Thèse, Liège (1970).

Ce sont ces caractéristiques qui apparaissent sur la figure 7 et c'est ce qui a conduit STEVENS à distinguer deux sous-groupes de chromites parmi chaque groupe de spinelles, en se basant sur les substitutions relatives aux cations trivalents :

- 1) Groupe du spinelle : (Mg, Fe) [Al, Fe, Cr]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
  - . a) spinelle chromifère : (Mg, Fe) [Al, Cr, Fe]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
  - . b) spinelle ferrifère : (Mg, Fe) [Al, Fe, Cr]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- 2) Groupe de la magnétite : (Mg, Fe) [Fe, Al, Cr]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
  - . a) magnétite chromifère : (Mg, Fe) [Fe, Cr, Al]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
  - . b) magnétite alumineuse : (Mg, Fe) [Fe, Al, Cr]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- 3) Groupe de la chromite (Mg, Fe) [Cr, Al, Fe]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
  - . a) chromite alumineuse : (Mg, Fe) [Cr, Al, Fe]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
  - . b) chromite ferrifère : (Mg, Fe) [Cr, Fe, Al]<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

La double flèche concerne les substitutions prises en compte, l'ordre des cations trivalents leur abondance respective.

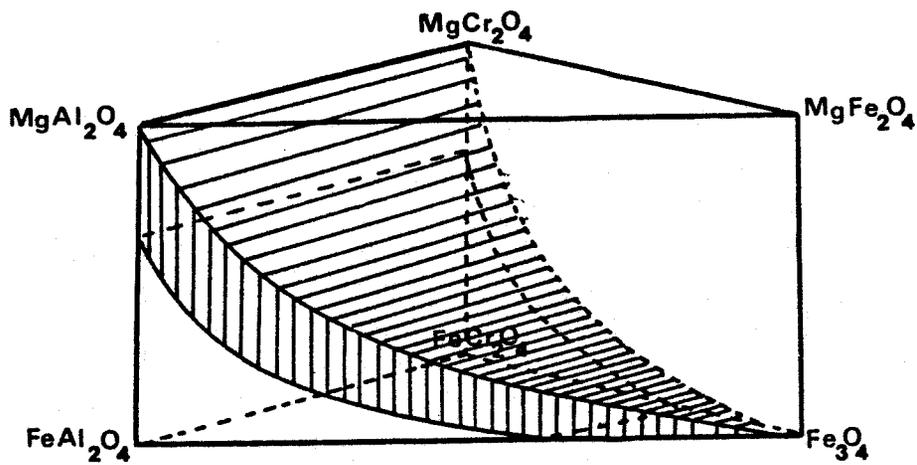


Figure n° 7 : Prisme triangulaire de composition des spinelles naturels montrant la zone prédominante d'isomorphisme (d'après R.E. STEVENS - 1944).

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE II

EFFET RAMAN ET MICROSONDE RAMAN-LASER

---

## CHAPITRE II

### EFFET RAMAN ET MICROSONDE RAMAN-LASER

#### I.- VIBRATIONS RETICULAIRES ; PHONONS (17) (18).

L'ensemble des forces qui régissent la stabilité d'un édifice cristallin intervient en particulier au niveau de chacun des atomes, pour en fixer la position moyenne au minimum de l'énergie potentielle. Lorsqu'un atome est déplacé de sa position d'équilibre, le jeu des constantes de forces agissant sur les autres atomes est modifié et les mouvements des différents atomes ne peuvent pas être indépendants. Ceci peut être imagé simplement avec une chaîne linéaire biatomique en limitant les interactions aux premiers voisins. En fait les atomes, dans un réseau tridimensionnel, sont soumis à des interactions à courtes et longues distances et les symétries du groupe d'espace jouent un rôle prépondérant sur les mouvements atomiques.

En premier lieu, la symétrie de translation qui impose au vecteur d'onde  $K = \frac{2\pi}{\lambda}$  des ondes vibratoires, la périodicité de l'espace réciproque, cette période étant la première zone de BRILLOUIN. Parmi ces ondes, celles de grande longueur d'onde devant les distances interatomiques (c'est-à-dire  $\vec{K} = 0$ ) peuvent être impliquées dans les couplages avec un rayonnement électromagnétique, dans des phénomènes du premier ordre conduisant soit à l'absorption ou réflexion infra-rouge soit à la diffusion RAMAN.

La recherche des solutions vibratoires s'effectue en diagonalisant la matrice des constantes de force (matrice dynamique) pour obtenir les modes normaux. Chaque mode normal est caractérisé par sa fréquence, son vecteur d'onde et un jeu de vecteurs de polarisation décrivant les mouvements atomiques impliqués. La prise en compte des translations primitives du réseau de BRAVAIS réduit le problème du cristal à celui de la maille ; la prise en compte des éléments de symétrie de cette dernière (généralement ceux du groupe facteur du groupe d'espace du cristal, ce groupe facteur étant isomorphe à un groupe ponctuel des 32 classes de symétrie) conduit à classer les modes de vibrations en fonction de leur symétrie. Ce classement des modes se fait suivant les représentations irréductibles du groupe ponctuel, et l'ensemble des vecteurs de polarisation de chacun des modes (ou coordonnée normale) d'une représentation irréductible constitue une base de cette représentation.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces notions traitées dans tous les ouvrages de dynamique du réseau (19) (20), mais nous rappellerons simplement pour conclure que dans la quantification de ces ondes vibratoires, on leur associe des phonons qui représentent l'énergie d'une vibration du réseau. Ce phonon décrivant un mode de fréquence  $\omega$  et de longueur d'onde  $\lambda = \frac{2\pi}{K}$ , est caractérisé par son énergie  $\hbar\omega$  et sa quantité de mouvement  $\hbar K$ , expression dans laquelle  $K$  représente le vecteur d'onde du phonon.

## II.- EFFET RAMAN, TENSEUR DE POLARISABILITE DERIVE ET REGLES DE SELECTION.

Un système diffusant soumis à un rayonnement monochromatique de fréquence  $\nu_0$ , peut diffuser ce rayonnement de deux façons :

- sans changement de fréquence (diffusion élastique) : c'est la diffusion RAYLEIGH ;

- avec changement de fréquence (diffusion inélastique) : c'est la diffusion RAMAN.

## II.A.- L'effet RAMAN.

Mis en évidence simultanément par RAMAN et KRISHNAN (21) d'une part et par CABANNES (22) d'autre part, cet effet peut être défini comme un transfert d'énergie entre le système diffusant et la radiation monochromatique incidente. Le système diffusant est représenté soit par les molécules d'un gaz ou d'un liquide, soit par un réseau cristallin. Du point de vue de la conservation de l'énergie, deux cas sont à envisager :

- 1) Si le système diffusant se trouve à un niveau vibrationnel fondamental ( $v = 0$ ) une partie  $h\nu'$  de l'énergie  $h\nu_0$  de la radiation incidente est utilisée pour l'amener à un niveau vibrationnel supérieur ( $v = 1, 2, \dots$ ). L'énergie du photon diffusé résultant est alors égale à :  $h(\nu_0 - \nu')$ .

- 2) Si le système diffusant se trouve à un niveau vibrationnel excité, l'énergie  $h\nu'$  nécessaire pour amener le système au niveau fondamental est empruntée à l'énergie thermique du milieu et l'énergie du photon diffusé résultant est alors égale à :  $h(\nu_0 + \nu')$ .

Au premier cas correspond l'émission d'une raie RAMAN STOKES, au deuxième l'émission d'une raie RAMAN anti-STOKES. L'intensité des raies RAMAN STOKES est supérieure à celle des raies RAMAN anti-STOKES correspondantes, le niveau fondamental étant plus peuplé qu'un niveau excité. D'autre part, l'intensité d'une raie RAMAN anti-STOKES varie comme son terme de peuplement thermique, à savoir une décroissance exponentielle avec la fréquence. C'est pour ces raisons que, généralement, seul est enregistré le spectre des raies RAMAN-STOKES.

Dans le cas de la diffusion RAMAN dans un cristal, à la règle de conservation de l'énergie s'ajoute celle sur les vecteurs d'onde :

$$k_i = k_s \pm K$$

expression dans laquelle  $k_i$  et  $k_s$  représentent respectivement les vecteurs d'onde des photons incident et diffusé et  $K$  le vecteur d'onde du phonon impliqué.

A l'échelle de la zone de BRILLOUIN (de l'ordre de  $10^8 \text{ cm}^{-1}$ )  $k_i$  et  $k_s$  sont voisins de zéro. Il en découle que, seuls les phonons de centre de zone pourront être concernés par la diffusion RAMAN de premier ordre qui nous intéresse ici.

Une autre approche peut être faite. Lorsque les atomes d'un cristal sont placés dans le champ électrique  $\vec{E}$  associé à la vibration incidente de fréquence  $\nu_0$ , le moment dipolaire  $\vec{P}$  induit est perturbé par les déplacements des noyaux atomiques. Ces mouvements peuvent être décomposés suivant les coordonnées normales associées aux différents types de modes. Tant que les champs ne sont pas trop intenses, on peut se satisfaire d'une approximation linéaire et écrire que ce moment dipolaire est proportionnel à  $\vec{E}$  :

$$[\vec{E}] = [\vec{E}_0] \cos 2\pi\nu_0 t$$

$$[\vec{P}] = \alpha \cdot [\vec{E}]$$

$$\text{et donc } [\vec{P}] = \alpha [\vec{E}_0] \cos 2\pi\nu_0 t$$

Si  $\nu'$  est une fréquence d'un mode de vibration de l'édifice cristallin, la polarisabilité induite variera comme l'expression :

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \cos 2\pi \nu' t$$

dans laquelle  $\beta$  est le coefficient de la variation de polarisabilité, ou polarisabilité dérivée par rapport à ce mode.

Il vient alors :

$$[\dot{P}] = (\alpha_0 + \beta \cos 2\pi\nu't) ([\dot{E}_0] \cos 2\pi\nu_0 t)$$

$$[\dot{P}] = \underbrace{\alpha_0 [\dot{E}_0] \cos 2\pi\nu_0 t}_1 + \frac{1}{2}\beta[\dot{E}_0] \left[ \underbrace{\cos 2\pi(\nu_0 - \nu') t}_2 + \underbrace{\cos 2\pi(\nu_0 + \nu') t}_3 \right]$$

Le terme (1) correspond à la diffusion RAYLEIGH, le terme (2) à la diffusion RAMAN-STOKES et le terme (3) à la diffusion RAMAN anti-STOKES.

### II.B.- Tenseur de polarisabilité et règles de sélection.

Le dipôle induit et le vecteur champ électrique ne sont pas, en général, parallèles. Les trois composantes  $P_x$ ,  $P_y$  et  $P_z$  du dipôle par rapport à un trièdre fixe ( $x, y, z$ ) s'écrivent alors en fonction des trois composantes  $E_x$ ,  $E_y$  et  $E_z$  du vecteur champ électrique :

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z$$

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z$$

Dans ces trois équations, les constantes  $\alpha_{ij}$ , indépendantes des directions de  $\dot{P}$  et  $\dot{E}$ , constituent les composantes du tenseur de polarisabilité qui s'écrit donc :

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

Il en est de même pour les tenseurs dérivés suivant les différents modes.

On peut montrer, d'une part, que le tenseur dérivé est symétrique [ $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ] et donc qu'il n'a que six composantes indépendantes (23), et, d'autre part, que ses composantes se transforment, dans les opérations de

symétrie du groupe facteur auquel appartient l'édifice atomique considéré, comme les produits des coordonnées  $i$  et  $j$  soumis à ces mêmes opérations.

La règle de sélection qui conditionne l'existence d'un effet RAMAN s'énonce alors comme suit : *Un mode de vibration sera actif en RAMAN seulement si au moins une des composantes du tenseur de polarisabilité appartient à la même représentation que ce mode.*

Ces tenseurs sont tabulés en fonction des symétries des modes et des symétries cristallines.

Dans le chapitre suivant seront développés les principes et les calculs qui conduisent au dénombrement des modes vibrations dans les solides cristallins.

### III.- LA MICROSONDE RAMAN-LASER.

La microsonde RAMAN-laser, encore appelée M.O.L.E. (Molecular Optical Laser Examiner) a été mise au point à l'Université de Lille I dans le laboratoire de Spectrochimie Infra-rouge et RAMAN du C.N.R.S. (L.P. 2641) (24). Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

- le faisceau de lumière monochromatique fourni par un laser à argon ionisé est focalisé par un objectif à grande ouverture numérique sur la préparation placée sur la platine d'un microscope. Le même objectif collecte la lumière diffusée qui est analysée par un double monochromateur à réseaux holographiques concaves. Le signal est transmis à un enregistreur à plume par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur suivi d'un compteur de photons ;

- l'échantillon peut recevoir soit un éclairage ponctuel, et dans ce cas le volume analysé est de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ , soit un éclairage global. Dans chacun de ces cas, deux modes de fonctionnement de la M.O.L.E. peuvent être utilisés :

- 1) Mode image :

Dans ce mode de fonctionnement il est possible d'isoler du spectre RAMAN de la substance diffusante une fréquence caractéristique. La répartition topochimique peut alors être visualisée sur un écran.

- 2) Mode spectre :

Dans ce mode de fonctionnement c'est le spectre de diffusion de la substance qui est enregistré. C'est ce deuxième mode, combiné à un éclairage ponctuel, qui a été utilisé tout au long de cette étude et qui est schématisée sur la figure n° 8 .

Les conditions expérimentales relatives à l'enregistrement de tous les spectres des échantillons analysés seront précisées dans les chapitres traitant des résultats obtenus.

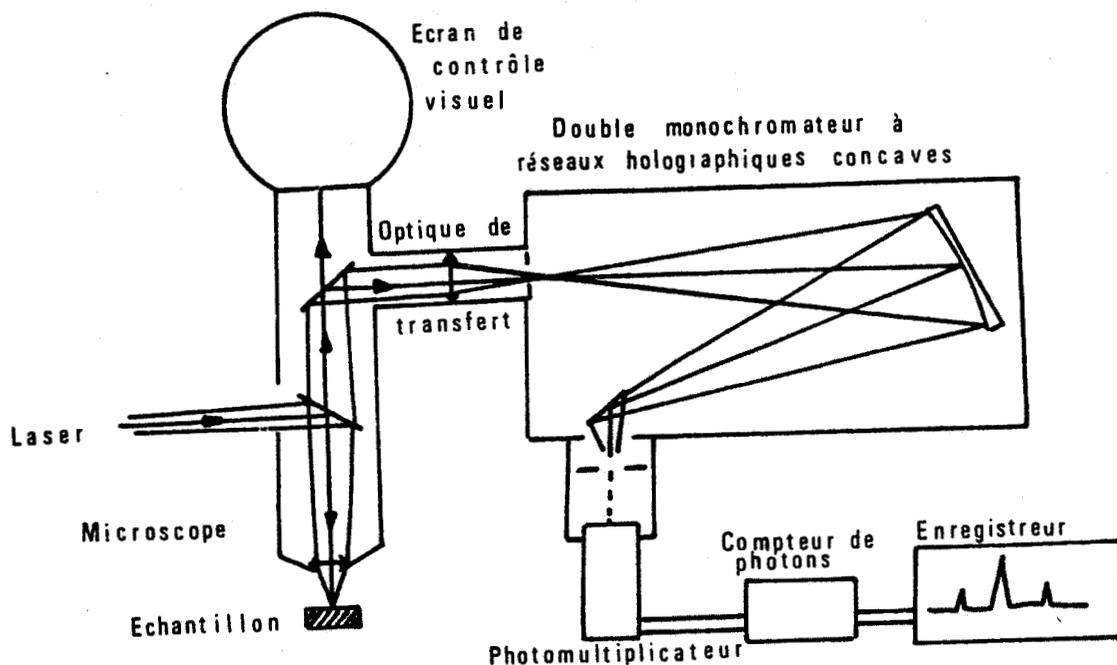


Figure n° 8 : Schéma simplifié de la microsonde Raman-Laser. Fonctionnement en mode spectre (d'après P. Dhamelincourt, 1979).

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE III

SPECTROMETRIE VIBRATIONNELLE DES SPINELLES

---

## CHAPITRE III

### SPECTROMETRIE VIBRATIONNELLE DES SPINELLES

#### I.- DENOMBREMENT DES MODES DE VIBRATION DANS LES CRISTAUX.

##### I.A.- Généralités.

Le dénombrement des modes de vibration actifs en RAMAN passe d'abord par celui de tous ceux susceptibles d'exister dans un cristal. Ces modes dépendent de la symétrie du cristal.

Seules nous intéressent les considérations de symétrie faites sur les atomes de la maille primitive ou sur la maille réduite si la maille cristallographique est multiple. En effet, en diffusion RAMAN on ne pourra observer que des modes à  $\vec{k}=0$ , c'est-à-dire pour lesquels tous les atomes congruents vibrent en phase, et il suffit donc de connaître les mouvements des atomes de la maille réduite pour les connaître tous. Le nombre d'atomes à considérer dépendra donc du nombre d'unités formulaires par maille primitive.

Les modes de vibration pouvant se produire dans les cristaux peuvent se répartir en *modes internes* et *modes externes*. Nous reprendrons ce point ci-après.

Si la maille primitive (ou réduite) contient  $n$  atomes, il existe  $3n$  degré de liberté donc  $3n$  modes de vibration, dont 3 modes acoustiques de fréquence nulle. Le nombre de modes à considérer est donc égal à  $3n-3$ .

Au-delà de ce décompte sommaire, il faut dénombrer les différents modes de vibration en fonction du type de symétrie auquel ils se rattachent, en d'autres termes chercher à quelles *représentations*, tirées des tableaux de caractères des 32 groupes ponctuels cristallographiques, ils s'identifient. En effet, il a été indiqué dans le chapitre précédent que pour qu'un mode de vibration soit actif en diffusion RAMAN, encore faut-il qu'il appartienne à la même représentation qu'une des composantes du tenseur de polarisabilité dérivé.

Ces modes de vibration des cristaux étant tributaires de leurs propriétés de symétrie, il importe de considérer d'abord celles-ci.

I.B. - Groupe ponctuel, groupe spatial et groupe facteur.

- 1) Groupe ponctuel de symétrie.

L'ensemble des opérations associées aux éléments de symétrie rendant compte de la symétrie d'orientation d'un cristal forment un *groupe ponctuel*. Ces éléments, leurs symboles et les opérations correspondantes sont reportés dans le tableau suivant :

TABLEAU 1

Eléments de symétrie	Symbole	Nature de l'opération de symétrie
Axe de symétrie propre	$C_n$	Rotation de $\frac{2\pi}{n}$ autour de l'axe (+)
Plan de symétrie ou miroir	$\sigma$	Réflexion par rapport au plan
Centre de symétrie	$i$	Inversion par rapport à ce centre
Axe de symétrie impropre	$S_n$	Rotation de $\frac{2\pi}{n}$ autour de l'axe suivie d'une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe (++)

(+) A  $n=1$  correspond l'opération identité notée : E

(++) A  $n=1$  et  $n=2$  correspondent respectivement l'opération  $\sigma$  et l'opération  $i$ .

- 2) Groupe spatial et groupe facteur.

Le groupe spatial que l'on note  $G_E$  permet de décrire l'édifice cristallin atomique et fait intervenir en plus des opérations précédemment décrites, des opérations de translations primitives et fractionnaires, les translations primitives formant un groupe  $G_T$  qui est un sous-groupe invariant du groupe d'espace  $G_E$ . On dénombre 230 groupes spatiaux de symétrie répertoriés dans les Tables Internationales de Cristallographie (3).

Les opérations de translations primitives introduisant pour les modes à  $\vec{k} = 0$  un terme de phase  $e^{-ikx} = 1$  entre les mouvements des atomes congruents, nous pouvons donc nous affranchir du groupe  $G_T$  des translations primitives en utilisant le groupe facteur  $G_F$  du groupe d'espace  $G_E$ , soit :  $G_F = \frac{G_E}{G_T}$ , cette opération étant rendue possible puisque  $G_T$  est un sous-groupe invariant de  $G_E$ . Ce groupe facteur  $G_F$  est isomorphe au groupe ponctuel associé au groupe spatial considéré.

I.C. - Dénombrement des modes de vibration : définition et méthodes d'étude.

- 1) Définitions.

Ces différentes notions sur les symétries étant posées, les méthodes de dénombrement s'appuient sur l'utilisation des tableaux de caractères des 32 groupes ponctuels cristallographiques, dont la notation symbolique est celle proposée par SCHOENFLIES.

L'espace à  $3n$  dimensions construit sur les 3 déplacements cartésiens de chacun des atomes de la maille primitive, contient tous les degrés de liberté dans lesquels seront décrits les modes. Compte-tenu des atomes invariants dans les opérations de symétrie, on peut déterminer les caractères dans les différentes classes du groupe ponctuel, d'une représentation à

3n dimensions, dite *représentation mécanique*  $r_M$ . Des considérations classiques de théorie des groupes permettent d'établir cette représentation et de la décomposer. Nous les présentons brièvement ci-après.

On peut associer à chaque opération de symétrie d'un des 32 groupes ponctuels, la matrice carrée correspondant à cette opération. L'ensemble de matrices pour un groupe donné constitue une *représentation* de ce groupe. L'ordre des matrices carrées est appelé *dimension* de la représentation. On peut trouver plusieurs représentations pour un même groupe, selon par exemple, que l'on considère les matrices carrées correspondant aux transformations des coordonnées  $x, y, z$  d'un point de l'espace, ou bien celles correspondant aux permutations de trois vecteurs unitaires associés aux mouvements des atomes d'une molécule tri-atomique. La dimension des représentations sera égale à 3 dans le premier cas, à 9 dans le second.

Une caractéristique des diverses représentations d'un groupe est la possibilité pour certaines d'entre elles d'être *réductibles*. Ce sera le cas si par une transformation de similitude l'ensemble des matrices de la représentation se transforme en un ensemble d'autres matrices constituées de "blocs" analogues. Ceux-ci constituent alors des représentations du groupe, de dimension plus petite. S'il n'est pas possible de trouver une telle transformation de similitude, on dira que la représentation du groupe est *irréductible*. On démontre :

- que le nombre de représentations irréductibles d'un groupe est égale au nombre de classes de ce groupe ;

- que chaque représentation irréductible du groupe est parfaitement définie par le *caractère* (ou trace) associé à chaque "bloc" analogue.

Pour chaque groupe ponctuel cristallographique on dispose d'une ta-

ble de caractères sur laquelle figure en abscisses les classes d'opérations, en ordonnées les représentations irréductibles encore appelées *espèces de symétrie*.

En outre, ces tables portent les indications suivantes :

- la façon dont les coordonnées  $x$ ,  $y$  et  $z$  et les rotations  $R_x$ ,  $R_y$  et  $R_z$  se transforment relativement aux représentations du groupe ;
- la façon dont les produits carrés ou binaires des coordonnées  $x$ ,  $y$  et  $z$  se transforment relativement à ces mêmes représentations.

Cette dernière information est particulièrement importante en spectroscopie RAMAN puisque les composantes du tenseur de polarisabilité se transforment, dans les opérations de symétrie du groupe, comme les produits de ces coordonnées.

- 2) Méthode d'étude.

Le dénombrement des modes de vibration concerne les seuls atomes de la maille primitive. Les coordonnées cartésiennes de ces atomes seront transformées dans les opérations de symétrie du groupe d'espace du cristal et les matrices correspondantes forment donc une représentation de ce groupe, dite représentation mécanique  $\Gamma_M$ .

Le problème qui se pose est de trouver le nombre de fois  $n^{(i)}$  qu'une représentation irréductible  $\Gamma_i$  est contenue dans la représentation  $\Gamma_M$ .

On démontre que :

$$n^{(i)} = \frac{1}{N} \sum_{\rho} h_{\rho} \chi'_{\rho}(R) \chi_i(R) \quad [1] \quad (25)$$

expression dans laquelle :

$N$  est l'ordre du groupe ponctuel,

$h_{\rho}$  est l'ordre de chaque classe du groupe ponctuel,

$\chi'_{\rho}(R)$  est le caractère associé à l'opération  $R$  dans la représentation  $\Gamma_M$

$\chi_i(R)$  est le caractère associé à l'opération  $R$  dans la représenta-

tion irréductible  $\Gamma_j$ . Ce caractère est donné par la table de caractères du groupe ponctuel considéré.

$N$ ,  $h_\rho$  et  $x_j(R)$  étant évidents, il faut déterminer  $x'_\rho(R)$ .

. Calcul de  $x'_\rho(R)$  :  
 .....

Le caractère de la matrice de transformation associée à l'opération de symétrie  $R$  est la trace de cette matrice. Cette matrice est la suivante :

$$\begin{pmatrix} \cos\theta_R & -\sin\theta_R & 0 \\ \sin\theta_R & \cos\theta_R & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

pour une opération de symétrie propre, et

$$\begin{pmatrix} \cos\theta_R & -\sin\theta_R & 0 \\ \sin\theta_R & \cos\theta_R & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

pour une opération de symétrie impropre (rotation - réflexion).

Seuls les atomes invariants dans l'opération de symétrie  $R$  contribuent au caractère de la matrice de transformation associée à cette opération. Si  $U_R$  est le nombre de ces atomes invariants dans l'opération  $R$ , le caractère  $x'_\rho(R)$  cherché sera égal à :

$$x'_\rho(R) = U_R (2 \cos\theta_R \pm 1)$$

En ce qui concerne les modes acoustiques, ce caractère est égal à :  $(2 \cos\theta \pm 1)$ , tous les atomes de la maille constituant alors une seule entité ( $U_R = 1$ ).

Il existe cependant une autre méthode de dénombrement des modes de vibration que nous allons évoquer ci-après et qui s'appelle la *méthode du site*.

### I.D.- Méthode du site.

Cette méthode due à HALFORD (26), HORNING (27) et WINSTON (28), est aussi appelée *méthode des corrélations*.

Dans les cristaux moléculaires ou ceux possédant des anions complexes, plus particulièrement des oxyanions tels que  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , l'identité vibrationnelle de ces entités est pratiquement conservée dans certains modes dits alors "*modos internes*". Les autres modes, dits "*modos externes*" ne concernent alors que des mouvements d'ensemble de ces entités : translations et pivotements, ces derniers étant aussi appelés : *Librations*.

Ces distinctions supposent bien entendu des liaisons chimiques bien différenciées au sein du cristal, A savoir pour les cristaux moléculaires : covalence dans la molécule, liaison de VAN DER WAALS entre molécules. Dans les cristaux à anions complexes : liaisons covalentes dans les anions et ioniques entre ces anions et les cations du réseau. Si dans le cas, par exemple, de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (29) qui ont une structure spinelle, ces conditions sont réalisées, ce n'est plus le cas pour les composés qui nous intéressent dans la présente étude. Néanmoins nous appliquerons à titre indicatif cette méthode, sur les sites tétraédriques, afin d'avoir quelques indications plausibles pour les interprétations, puisqu'il est exclu dans le cadre de ce travail, d'aborder des calculs de dynamique du réseau. Il faut donc garder présent à l'esprit que les qualificatifs de "*modos internes*" et "*modos externes*" n'ont de valeur ici que dans la terminologie propre à la méthode, mais pas de sens physique.

Cette méthode pourrait être appliquée sur les sites octaédriques au même titre que sur les sites tétraédriques mais elle se heurte à une difficulté : alors que ces derniers sont isolés entre eux et donc indépendants, les sites octaédriques sont liés entre eux par deux oxygènes. Il y aurait donc redondance du nombre de modes considérés.

Dans le cristal, les entités moléculaires, qu'elles soient neutres ou ioniques, ont une symétrie qui est celle du site occupé par leur centre de masse. La symétrie du site est inférieure ou égale à celle de la molécule à l'état libre et du point de vue de la théorie des groupes, le groupe de site  $G_S$  est un sous-groupe du groupe moléculaire  $G_M$ . D'autre part, le groupe de site est un sous-groupe du groupe facteur  $G_F$  du cristal. Le quotient de l'ordre du groupe facteur par celui du groupe de site est égal au nombre de sites homologues dans la maille cristallographique. La relation entre les mouvements d'une molécule isolée et ceux de la molécule dans le cristal peut être établie en comparant les tables de caractères du groupe moléculaire et du groupe de site.

En définitive, les modes normaux de vibration du cristal doivent correspondre à des représentations irréductibles du groupe ponctuel isomorphe du groupe facteur  $G_F$  du cristal. Il faut donc pouvoir corréler d'une part :

- les représentations irréductibles du  $G_S$  avec celles du  $G_M$ ,
- et d'autre part :
- corréler celles du  $G_S$  avec celles du  $G_F$ .

En d'autres termes, il faut calculer le nombre de fois que la représentation  $\Gamma_S^{(j)}$  du  $G_S$  est contenue dans la représentation  $\Gamma_F^{(i)}$  du  $G_M$  et du  $G_F$ . Soit  $b_{ij}$  ce nombre. On démontre que :

$$b_{ij} = \frac{1}{h} \sum_R n_S(R) \chi_S^j(R) \chi_F^i(R) \quad [2]$$

expression dans laquelle :

- $h$  est l'ordre du groupe de site,
- $n_S(R)$  est l'ordre de la classe correspondant à l'opération de symétrie  $R$  dans le groupe de site,

-  $\chi_S^J (R)$  = caractère de  $J^{\text{ième}}$  représentation irréductible du groupe de site dans chaque classe d'opération R,

-  $\chi_F^i (R)$  = caractère de la  $i^{\text{ème}}$  représentation irréductible du groupe facteur dans chaque classe d'opération R *commune au  $G_F$  et au  $G_S$ .*

Suivant la corrélation cherchée ce facteur peut être remplacé par le facteur :  $\chi_m^i (R)$ .

En ce qui concerne les modes externes, la corrélation s'établira entre le  $G_S$  et le  $G_F$ .

La méthode du site présente l'avantage de pouvoir classer directement les modes internes, s'ils existent. Il est cependant plus prudent, dans un souci de vérification, d'utiliser successivement les deux méthodes.

## II.- APPLICATION AUX SPINELLES.

Les deux méthodes seront appliquées sur le spinelle alumineux  $MgAl_2O_4$  en considérant d'abord le groupe spatial  $Fd3m$ .

La maille cristallographique (maille multiple d'ordre 4) contient huit groupements  $MgAl_2O_4$ . La maille réduite contiendra donc un nombre de groupement égal à :  $\frac{8}{4} = 2$ .

Le groupe ponctuel isomorphe du groupe facteur est le groupe  $O_h$ . Dans la structure, les atomes de magnésium occupent des sites de symétrie  $T_d$ , les atomes d'aluminium des sites de symétrie  $D_{3d}$  et les atomes d'oxygène des sites de symétrie  $C_{3v}$ .

Pour chaque espèce chimique, le nombre d'atomes invariants dans chaque opération de symétrie R du  $G_F$  (ici  $O_h$ ) sera égal au produit du nombre total d'atomes de l'espèce considérée par le rapport de l'ordre de la classe correspondant à l'opération R dans le  $G_S$  sur l'ordre de la classe correspondant à l'opération R dans le  $G_F$ .

## II.A.- Dénombrement.

La considération des atomes invariants suivant les opérations de  $O_h$  conduit donc à l'obtention du caractère  $\chi'_\rho$  (R) associé à l'opération R dans la représentation mécanique  $\Gamma_M$ .

Le tableau II donne le détail des opérations à suivre et présente l'application de la formule [1].

La décomposition de la représentation mécanique  $\Gamma_M$  en ce qui concerne l'ensemble des modes RAMAN et infra-rouge est donc la suivante :

$$\Gamma_M = A_{1g} + E_g + 3T_{2g} + 5T_{1u}$$

Parmi les cinq modes  $T_{1u}$ , quatre seront actifs en infra-rouge et le cinquième correspondra aux trois modes acoustiques de fréquence nulle.

En définitive, le nombre de modes actifs en RAMAN est donné par la décomposition :

$$\Gamma_{M \text{ RAMAN}} = A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$$

On peut remarquer que le résultat serait le même si l'on avait considéré au départ une structure spinelle de type inverse. En effet on aurait eu le même nombre d'atomes dans les mêmes sites, la méthode de dénombrement ne tenant pas compte de la nature des atomes.

## II.B. - Classification possible des modes par la méthode du site :

- Modes internes à  $MgO_4$  :

Le groupe  $G_M$  de l'ion libre  $MgO_4^{6-}$  est le groupe  $T_d$ . Il s'agit donc ici d'un cas particulier où  $G_M = G_S$  et seule reste donc à établir la corrélation entre  $G_S$  et  $G_F$ .

TABEAU II : DENOMBREMENT DES MODES DE VIBRATION DE  $MgAl_2O_4$  [ $Fd\bar{3}m$ ]

Symbole	E	8C <sub>3</sub>	6C <sub>4</sub>	3C <sub>2</sub>	6C' <sub>2</sub>	I	8S <sub>6</sub>	6S <sub>4</sub>	3σ <sub>h</sub>	6σ <sub>d</sub>	Activité	Nombre total de modes	Modes actifs RAMAN + IR	Modes acoustiques
A <sub>1g</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R	1	1	
A <sub>2g</sub>	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	R	0		
E <sub>g</sub>	2	-1	0	2	0	2	-1	0	2	0	R	1	1	
T <sub>1g</sub>	3	0	1	-1	-1	3	0	1	-1	-1		1		
T <sub>2g</sub>	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	R	3	3	
A <sub>1u</sub>	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		0		
A <sub>2u</sub>	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1		0		
E <sub>u</sub>	2	-1	0	2	0	-2	-2	0	-2	0		2	2	
T <sub>1u</sub>	3	0	1	-1	-1	-3	1	-1	1	1	I.R.	5	4	1
T <sub>2u</sub>	3	0	-1	-1	1	-3	1	1	1	-1		2		
Hg (Td)	2	2	0	2	0	0	0	2	0	2		4		
Al (D <sub>3d</sub> )	4	1	0	0	2	4	1	0	0	2		2		
O (C <sub>3v</sub> )	8	2	0	0	0	0	0	0	0	4		4		
U <sub>R</sub>	14	5	0	2	2	4	1	2	0	8				
2 cosθ <sub>R</sub> <sup>2</sup> 1	3	0	1	-1	-1	-3	0	-1	1	1				
h <sub>ρ</sub> x' <sub>ρ</sub> (R)	42	0	0	-6	-12	-12	0	-12	0	48				
U <sub>R</sub> = 1 h <sub>ρ</sub> x' <sub>ρ</sub> (R)	3	0	6	-3	-6	-3	0	-6	3	6				

APPLICATION DE LA RELATION (1)

$$\begin{aligned}
 N_{A_{1g}} &= \frac{1}{48} [(42x^1) + (-6x^1) + (-12x^1) + (-12x^1) + (-12x^1) + (48x^1)] = 1A_{1g} \\
 N_{A_{2g}} &= \frac{1}{48} [(42x^1) + (-6x^1) + (-12x^1) + (-12x^1) + (-12x^1) + (48x^1)] = 0A_{2g} \\
 N_{E_g} &= \frac{1}{48} [(42x^2) + (-6x^2) + (-12x^0) + (-12x^2) + (-12x^0) + (48x^0)] = 1E_g \\
 N_{T_{1g}} &= \frac{1}{48} [(42x^3) + (-6x^1) + (-12x^1) + (-12x^3) + (-12x^1) + (48x^1)] = 1T_{1g} \\
 N_{T_{2g}} &= \frac{1}{48} [(42x^3) + (-6x^1) + (-12x^1) + (-12x^3) + (-12x^1) + (48x^1)] = 3T_{2g} \\
 N_{A_{1u}} &= \frac{1}{48} [(42x^1) + (-6x^1) + (-12x^1) + (-12x^1) + (-12x^1) + (48x^1)] = 0A_{1u} \\
 N_{A_{2u}} &= \frac{1}{48} [(42x^1) + (-6x^1) + (-12x^1) + (-12x^1) + (-12x^1) + (48x^1)] = 2A_{2u} \\
 N_{E_u} &= \frac{1}{48} [(42x^2) + (-6x^2) + (-12x^0) + (-12x^2) + (-12x^0) + (48x^0)] = 2E_u \\
 N_{T_{1u}} &= \frac{1}{48} [(42x^3) + (-6x^1) + (-12x^1) + (-12x^3) + (-12x^1) + (48x^1)] = 5T_{1u} \\
 N_{T_{2u}} &= \frac{1}{48} [(42x^3) + (-6x^1) + (-12x^1) + (-12x^3) + (-12x^1) + (48x^1)] = 2T_{2u}
 \end{aligned}$$



Bien que toutes les corrélations entre groupes ponctuels soient tabulées (20) (30), la marche à suivre pour établir ces corrélations est présentée dans le tableau III en ce qui concerne les modes internes. La multiplicité des traits correspond à la dégénérescence des modes. L'application de relation [2] a été effectuée dans le cas où  $J = A_1$ .

- Modes externes de  $MgO_4$ .

Ces modes externes s'obtiennent en considérant, dans le même diagramme de corrélation, les représentations correspondant aux translations ( $T_x, T_y, T_z$ ) et aux rotations ( $R_x, R_y, R_z$ ).

- Modes externes de Al.

Ces modes s'obtiennent en considérant le diagramme de corrélation  $D_{3d} \rightarrow O_h$  (Tableau III). En toute rigueur il faudrait faire intervenir dans ce diagramme le groupe  $D_{\infty h}$  correspondant au groupe de symétrie de l'atome libre. Seuls les modes de translations seront bien sûr à considérer, et c'est pour cela que nous n'avons fait figurer dans le diagramme de corrélation que les représentations correspondant à ces modes dans le groupe  $D_{3d}$  et les représentations qu'elles engendrent dans le groupe  $O_h$ .

- Remarques et tableau récapitulatif.

En ce qui concerne les modes internes, dont on sait qu'ils doivent laisser fixe le centre de masse, on peut remarquer que la représentation totalement symétrique  $A_1$  du groupe de site engendre les représentations  $A_{1g}$  et  $A_{2u}$  du groupe facteur, le mode  $A_{1g}$  étant seul actif en RAMAN. Cela si-

gnifie donc que les deux groupements  $MgO_4$  seront couplés dans des mouvements laissant Mg fixe, les 4 atomes d'oxygène vibrant en phase dans un mouvement radial. De même le mode  $E_g$  n'impliquera que des mouvements d'oxygène, Mg étant immobile.

Dans les groupes centro-métriques, tels que  $O_h$ , la règle d'exclusion mutuelle implique que les vibrations actives en RAMAN (modes "g") ne le soient pas en infra-rouge (modes "u") et vice-versa. L'aluminium étant, dans le groupe d'espace  $O_h^7$  sur un centre d'inversion, il sera immobile dans tous les modes "g" susceptibles de participer à l'activité RAMAN.

Le tableau récapitulatif des différents modes déduits par la méthode du site est présenté ci-après, mais comme nous l'avons déjà signalé, cette distinction "modes internes"/"modes externes" est à considérer ici avec circonspection car le spinelle  $MgAl_2O_4$  n'est pas plus un "magnésiate d'aluminium" qu'il serait un "aluminate de magnésium". Ces considérations ont le seul mérite de définir les mouvements dans les modes  $A_{1g}$  et  $E_g$  du groupe  $O_h$ .

Comme il a été indiqué au chapitre I, un certain nombre d'auteurs contestent l'appartenance du spinelle  $MgAl_2O_4$  au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m (O_h^7)$  et lui préfèrent le groupe d'espace  $F\bar{4}3m (T_d^2)$ . C'est pourquoi sont présentés dans le paragraphe suivant les résultats des dénombrements des modes de vibration en prenant comme hypothèse l'appartenance au groupe  $T_d^2$ . A titre indicatif, le résultat de ce dénombrement, dans le cas de groupes d'espace de plus basse symétrie, correspondant aux spinelles intermédiaires présentant une répartition ordonnée sur les sites octaédriques, est aussi présenté.

TABLEAU RECAPITULATIF

$O_h$	Modes internes	Modes externes	Total	Activité
$A_{1g}$	$\nu_1$	-	1	RAMAN
$A_{2u}$	$\nu_1$	t	2	-
$A_{2g}$	-	-	-	-
$A_{1u}$	-	-	-	-
$E_g$	$\nu_2$	-	1	RAMAN
$E_u$	$\nu_2$	t	2	-
$T_{1g}$	-	r	1	-
$T_{2u}$	-	t, r	2	-
$T_{2g}$	$\nu_3, \nu_4$	t	3	RAMAN
$T_{1u}$	$\nu_3, \nu_4$	t	4 + (1*)	I.R.

\* : Modes acoustiques.

II.C.- Dénombrements des modes de vibration relatifs aux autres possibilités de groupe d'espace :

La marche a suivre ayant été décrite, seuls seront présentés les résultats pour chaque cas envisagé.

-  $F\bar{4}3m (T_d^2)$   
-----

Dans ce cas aussi la maille réduite contiendra deux groupements,

mais le groupe ponctuel isomorphe du groupe facteur de  $F\bar{4}3m$  est le groupe  $T_d$ .

$T_d$	Modes internes	Modes externes	Total	Activite
$A_1$	2	1	3	RAMAN
$A_2$	0	0	0	-
E	2	1	3	RAMAN
$T_1$	0	3	3	-
$T_2$	4	4	7 + (1*)	I.R.+RAMAN

(1\*) : Modes acoustiques

Le nombre de modes actifs en RAMAN est donné pour la décomposition suivante :

$$\Gamma_M \text{ RAMAN} = 3A_1 + 3E + 7T_2$$

soit 13 modes au total.

- Ordre 1/3 sur les sites octaédriques.

Comme nous l'avons signalé au chapitre I, deux groupes d'espace sont possibles :  $P4_132 (O^7)$  ou  $R\bar{3}m (D_{3d}^5)$  pour lesquels les groupes ponctuels isomorphes du groupe facteur sont respectivement  $O$  et  $D_{3d}$ .

Le nombre de modes actifs en RAMAN est donné par la décomposition suivante :

$$O \rightarrow \Gamma_{M_{RAMAN}} = 6A_1 + 14E + 20T_2$$

soit 40 modes au total.

Le nombre de modes actifs en RAMAN est donné par la décomposition suivante :

$$D_{3d} \rightarrow \Gamma_{M_{RAMAN}} = 4A_{1g} + 5E_g$$

soit 9 modes au total.

- Ordre 1/1 sur les sites octaédriques.

Trois groupes d'espace peuvent correspondre à cet ordre sur les sites octaédriques :  $Im\bar{m}a$  ( $D_{2h}^{28}$ ),  $P4_122$  ( $D_4^3$ ) et  $P\bar{4}m2$  ( $D_{2d}^5$ ) pour lesquels les groupes ponctuels isomorphes du groupe facteur sont respectivement :  $D_{2h}$ ,  $D_4$  et  $D_{2d}$ .

Le nombre de modes actifs en RAMAN est donné par la décomposition suivante :

$$D_{2h} \rightarrow \Gamma_{M_{RAMAN}} = 5A_g + 2B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g}$$

soit 15 modes au total.

Le nombre de modes actifs en RAMAN est donné pour la décomposition suivante :

$$D_4 \rightarrow \Gamma_{M_{RAMAN}} = 9A_1 + 10B_1 + 11B_2 + 21E$$

soit 51 modes au total.

Le nombre de modes actifs en RAMAN est donné par la décomposition suivante :

$$D_{2d} \rightarrow \Gamma_{M_{RAMAN}} = 13A_1 + 6B_1 + 15B_2 + 22E$$

soit 56 modes au total.

- Ordre 1/1 sur les sites tétraédriques.

Le groupe d'espace correspondant à cet ordre est le groupe  $F\bar{4}3m$  ( $T_d^2$ ) pour lequel le groupe ponctuel isomorphe du groupe facteur est le groupe  $T_d$ .

Le nombre de modes actifs en RAMAN est donné par la décomposition suivante :

$$T_d \rightarrow \Gamma_{M_{RAMAN}} = 3A_1 + 3E + 8T_2$$

soit 14 modes au total.

Le dénombrement correspondant à l'ordre 1/2 n'est pas donné car il correspond à une structure de spinelle lacunaire.

III.- COMPORTEMENT VIBRATIONNEL DES SOLUTIONS SOLIDES.

Il a été signalé au paragraphe II-A de ce chapitre, que le passage d'une structure spinelle normale à une structure spinelle inverse, ne modifiait pas le dénombrement puisque l'on retrouve le même nombre d'atomes dans les mêmes sites. Il faut cependant garder présent à l'esprit que, puisque la nature des cations occupant les sites tétraédriques et octaédriques est différente lorsque l'on passe d'une structure normale à une structure inverse, le jeu des constantes de force et des masses respectives de chaque cation entraînera que les modes seront aussi de nature différente par leurs fréquences et les mouvements atomiques impliqués.

Ce raisonnement pourrait être, à priori, appliqué au problème posé par le comportement vibrationnel des solutions solides. Pour certains auteurs, comme WHITE et DE ANGELIS (31), l'apparition d'un nombre de bandes, supérieur à celui prévu par le dénombrement théorique dans les spectres I.R. de termes intermédiaires entre des pôles purs, ne peut donc

être relié qu'à un changement de symétrie due à l'existence d'une répartition ordonnée sur les sites octaédriques ou tétraédriques. Mais le problème de l'inadéquation entre le nombre de modes prévus et le nombre observé peut être envisagé différemment.

Si l'on suppose que la substitution d'un cation par un autre (par exemple Cr par Al dans la série  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ ) ne modifie pas le groupe spatial, il faut considérer que ce groupe ne décrit que la *symétrie moyenne* et qu'à l'échelle atomique, les sites octaédriques étant occupés par des cations différents, les éléments de symétrie ne peuvent plus jouer leur rôle. Or, le dénombrement théorique implique le jeu de ces éléments de symétrie. Ce dénombrement ne peut donc plus être considéré comme valable.

PREUDHOMME et TARTE (32) (33) (34) ont abordé le problème des solutions solides en spectrométrie I.R. Ces auteurs contestent la position adoptée par WHITE et DE ANGELIS. Pour eux, la substitution, au sein d'un même site, de deux cations de nature très différente (comme Al et Cr), peut entraîner un comportement vibrationnel spécifique de chaque cation, correspondant aux liaisons Cr-O et Al-O.

Depuis de nombreuses années, les études expérimentales et théoriques des solutions solides ont intéressé les physiciens. Parmi celles-ci on peut citer celles effectuées par BARKER et SIEVERS (35). Ces auteurs distinguent deux types de comportement dits à "1 mode" et à "2 modes".

- Comportement à "1 mode" :

Dans chaque cas les deux cations qui se substituent sont de nature chimique similaire et de masse très voisine (ex. : Co et Ni dans  $Ni_{1-x}Co_xO$  fig. 9). Les mouvements des cations sont alors très fortement couplés et les fréquences des modes évoluent de façon quasi linéaire entre les deux pôles de la série. Les mêmes types de modes se conservent et évoluent lentement.

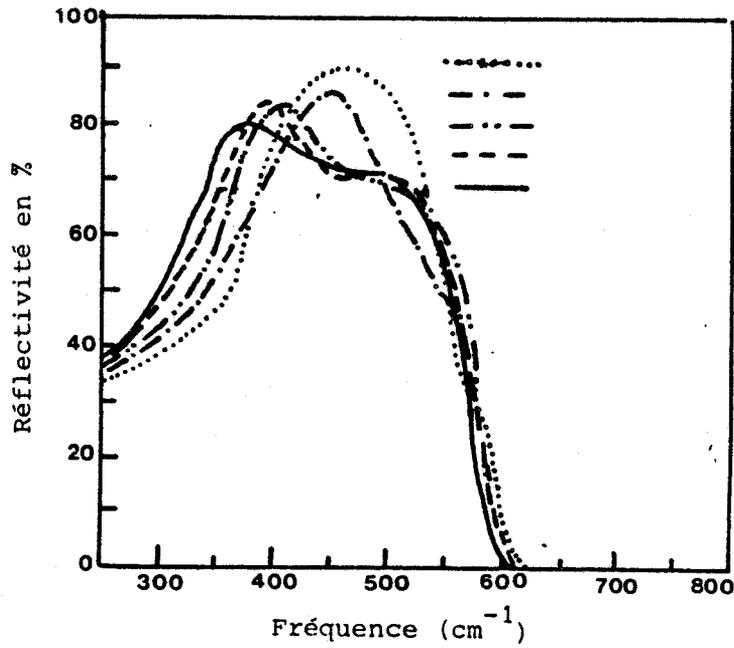
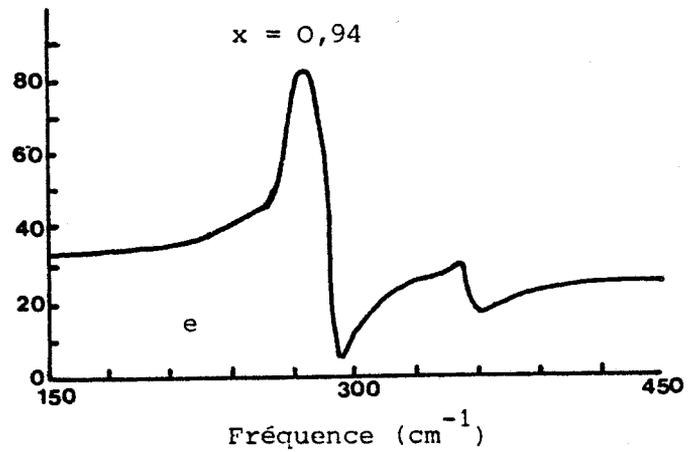
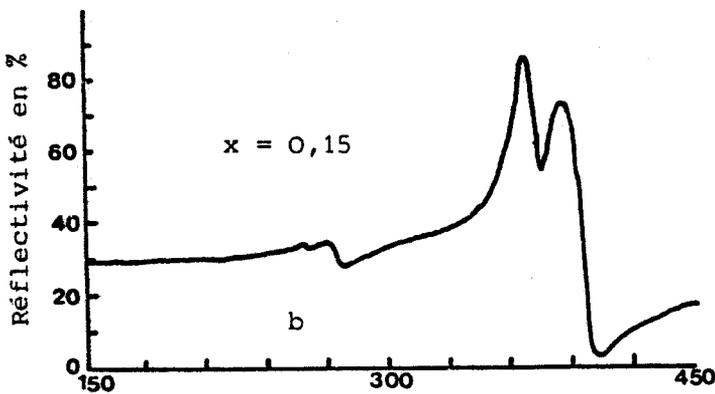
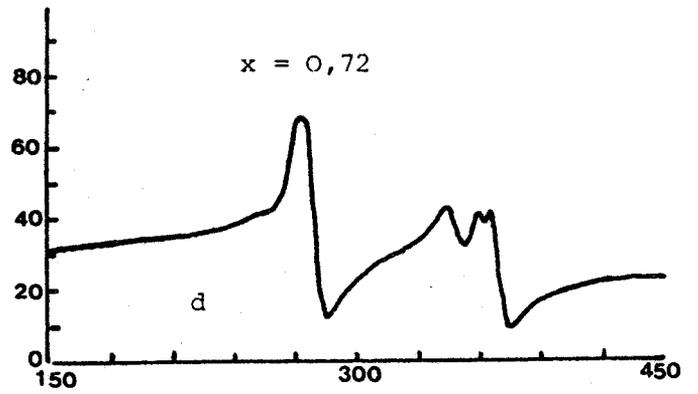
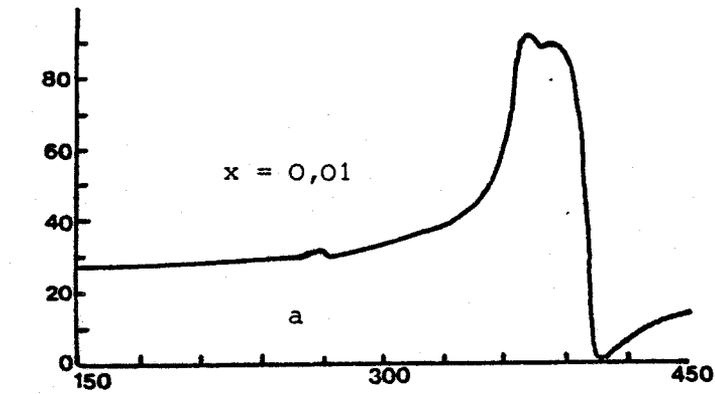


Figure n° 9 : Comportement à "1 mode"

- ..... NiO
- · - · Ni<sub>0,68</sub>Co<sub>0,32</sub>O
- - - Ni<sub>0,50</sub>Co<sub>0,50</sub>O
- - - - Ni<sub>0,26</sub>Co<sub>0,74</sub>O
- Co O



Fréquence (cm<sup>-1</sup>)

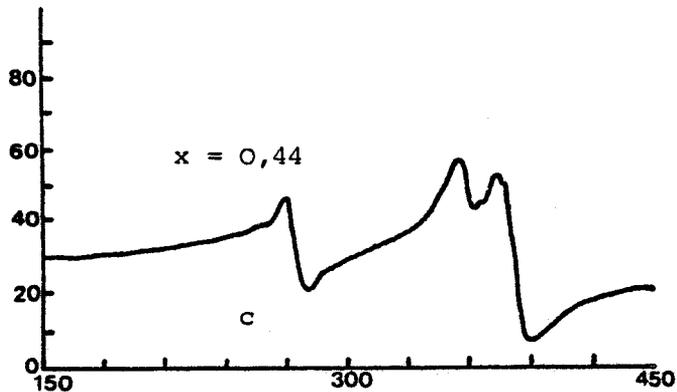


Figure n° 10 : Comportement à "2 modes" pour 5 termes de la série GaP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>.

- Comportement à "2 modes"\* :

Dans ce cas les deux cations qui se substituent ont des masses très différentes et les deux types de modes imposés par chacun des cations coexistent (ex. : P et As dans  $\text{GaP}_{1-x}\text{As}_x$  - fig. 10 a, b, c, d, e). L'intensité des modes correspondant à chaque cation est tributaire de la teneur de ce dernier dans la solution solide, et évolue donc entre les deux pôles de la série.

Entre ces deux types de comportements extrêmes peuvent exister des comportements vibrationnels "intermédiaires", c'est-à-dire que des solutions solides peuvent donner des spectres dans lesquels certains modes évoluent dans un comportement à "1 mode" et d'autres dans un comportement à "2 modes".

---

\* Ce comportement à "2 modes" correspond au concept de "vibrations indépendantes" introduit par P. TARTE.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I

SYNTHESES ET CONTROLES DES TERMES SYNTHETISES

---

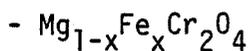
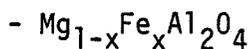
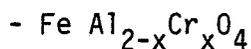
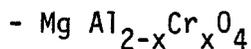
## CHAPITRE I

### SYNTHÈSE ET CONTRÔLE DES TERMES SYNTHÉTISÉS

#### I.- SÉRIES SYNTHÉTISÉES ET MODES OPÉRATOIRES.

##### I.A.- Séries synthétisées.

Les quatre cations majeurs des chromites naturelles étant Mg et Fe pour les cations bivalents, et Al et Cr pour les cations trivalents, les séries synthétisées ont été celles mettant en jeu la substitution Al-Cr le cation bivalent étant soit Mg, soit Fe, et celles mettant en jeu la substitution Mg-Fe, le cation trivalent étant soit Al, soit Cr. On est donc conduit aux quatre séries suivantes :



En outre des termes de la série  $\text{Mg}_{1-\frac{x}{2}} \text{Fe}_{\frac{x}{2}} \text{Al}_{2-x} \text{Cr}_x \text{O}_4$ , dont la composition se rapproche de celle des chromites naturelles, ont été aussi synthétisés.

### I.B.- Modes opératoires.

Tous les produits ont été élaborés à partir de mélange des poudres des oxydes  $MgO$ ,  $FeO$ ,  $Al_2O_3$  et  $Cr_2O_3$  en proportions convenables. COUTURES et *al.* (36) ont montré l'intérêt de l'utilisation de fours solaires pour la synthèse par fusion des oxydes mixtes réfractaires à partir de mélanges d'oxydes. Trois avantages essentiels sont inhérents à cette méthode :

- Les synthèses peuvent être effectuées dans un domaine de température élevé, compris entre 1600 et 2600°C ;

- Les oxydes réfractaires peuvent être préparés en atmosphère contrôlée ;

- Les interactions possibles entre support et échantillons sont supprimées, ces derniers pouvant être traités soit en autocreuset, soit sur sole réfrigérée.

Après homogénéisation ceux-ci ont été fondus soit dans l'air pour les séries ne contenant pas de fer, soit en atmosphère d'argon pour les séries en contenant. Dans les deux cas, les produits sont fondus sur sole réfrigérée dans un four solaire à axe vertical de 2 KW. On obtient en définitive un globule de quelques grammes.

Tous les termes contenant du fer ont en outre été soumis à un recuit à 1200°C sous courant de  $CO_2$  et  $H_2$  en proportion égale pendant 24 à 48 heures, afin de favoriser la réduction du fer trivalent résiduel en fer bivalent.

D'autre part, les courbes liquidus-solidus du système binaire  $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$  ont été établies par J.M. BADIE et J.P. COUTURES au moyen d'un dispositif d'analyse thermique associé à un four solaire d'axe horizontal décrit par COUTURES et *al.* (36). Ce dispositif est représenté figure

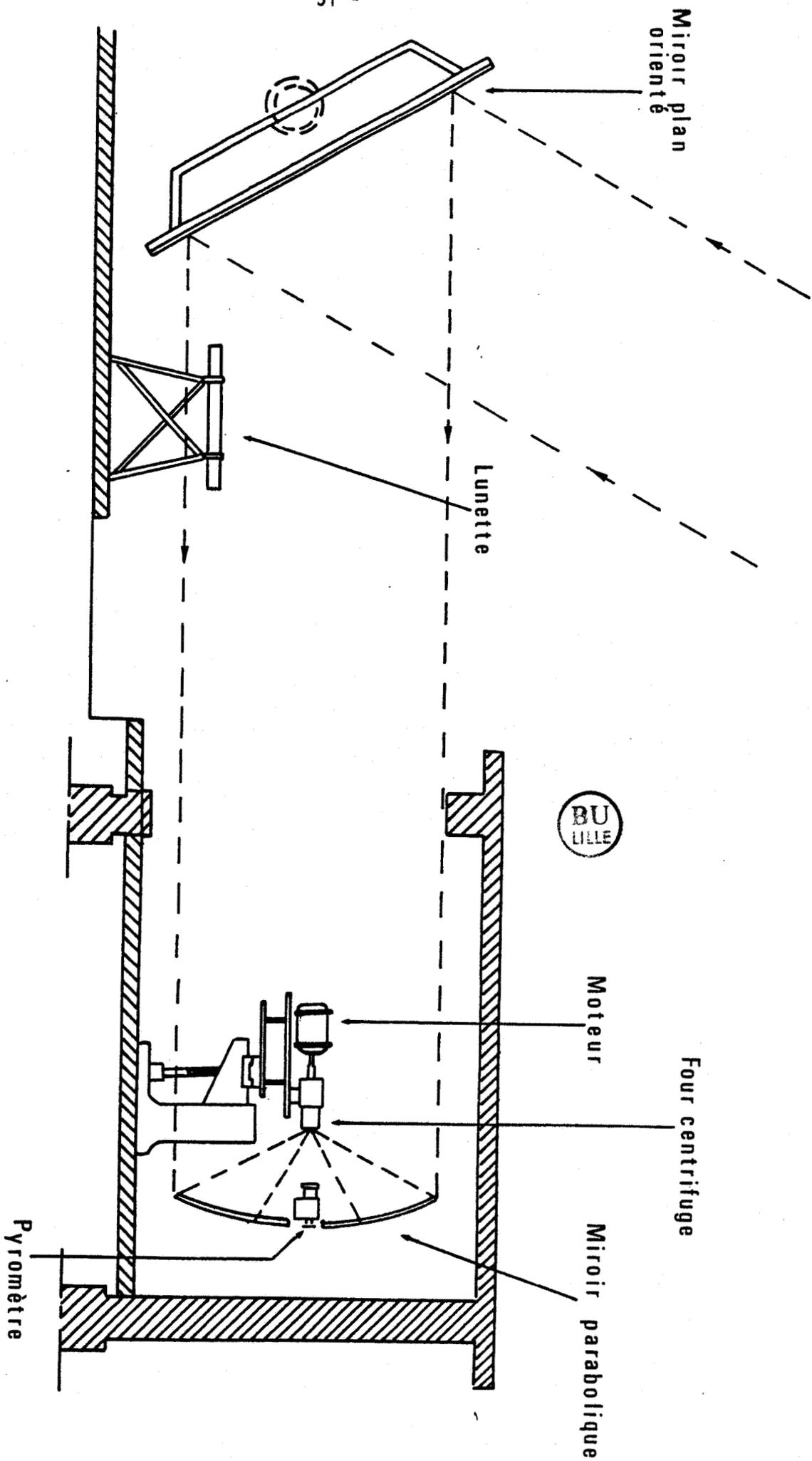


Figure n° 11 : Schéma de l'installation d'analyse thermique sur four solaire à axe horizontal (d'après J.P. COUTURES)

Il et permet de travailler en autocreuset dans des conditions très proches de celles du corps noir (facteur monochromatique apparent :  $\epsilon_{app} \sim 0,98-0,99$ ). Un pyromètre optique travaillant à  $0,65 \mu\text{m}$  ou  $0,81 \mu\text{m}$  permet d'enregistrer des courbes d'analyses thermiques descendantes et donc de déterminer les températures de liquidus et de solidus pour chaque terme de la série  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . La précision est de  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus permettent de tracer les courbes liquidus et solidus en fonction de  $x$ , représentées figure 12. On note l'existence d'un maximum, de coordonnées  $x = 1,75$ ,  $T = 2415^\circ\text{C}$ , température légèrement supérieure à la température de fusion de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ . Le faisceau solidus-liquidus s'élargit dans le domaine de composition riche en  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  laissant prévoir des phénomènes de ségrégations lors du refroidissement.

## II.- CONTROLE DES TERMES SYNTHETISES.

### II.A.- Contrôle chimique.

Les analyses chimiques ont été effectuées sur microsonde électronique de CASTAING (type CAMEBAX) après que les termes des différentes séries aient été inclus dans une résine et polis. Les étalons utilisés pour l'analyse des différents éléments sont les suivants :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le temps de comptage est de 20 secondes, l'intensité du courant incident de 12 nanoampères et la différence de potentiel de 15 kilovolts. Chaque analyse a été précédée d'une observation au microscope métallographique afin de décélérer la présence de domaines polyphasés.

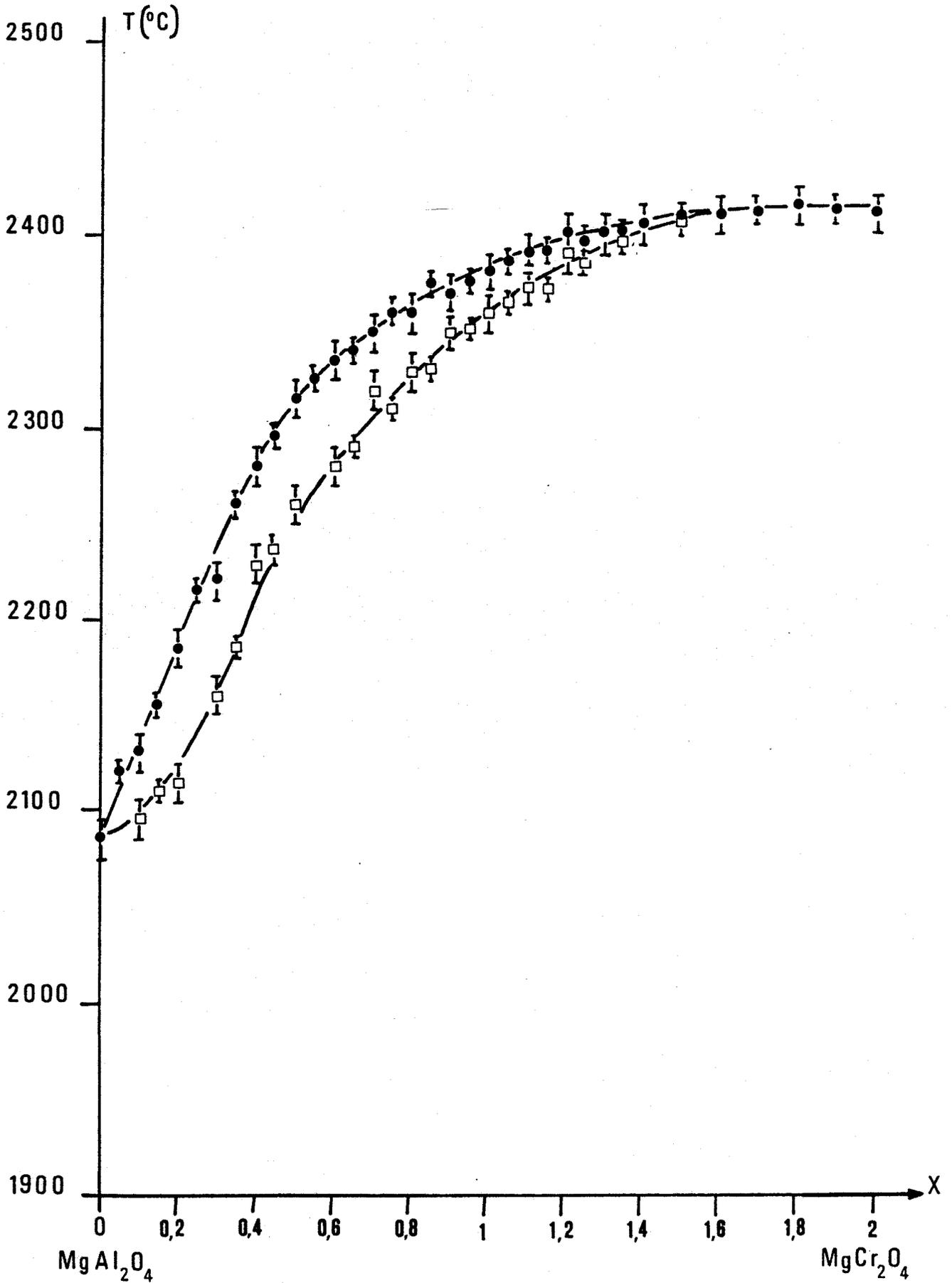


Figure n° 12 : Diagramme de phases MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

TABLEAU N° I : ANALYSES CHIMIQUES QUANTITATIVES DE

12 TERMES DE LA SERIE  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$

X Nominal	% en Poids d'Oxydes			Σ	.Nombre de cations par maille (Z = 8)			Σ	X Calculé	
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Mg	Al	Cr		maximum	minimum
2	22,14	0,03	78,76	100,93	8,34	0,00	15,75	24,09	1,98	
1,80	22,42	5,66	73,09	101,17	8,22	1,64	14,21	24,07	1,78	
1,60	22,67	10,83	67,36	100,86	7,98	3,01	12,58	23,57	1,58	
1,50	22,47	13,12	64,21	99,80	8,33	3,68	12,09	24,10	1,52	
1,40	23,33	16,90	60,08	100,31	8,16	4,69	11,20	24,05	1,40	
1,20	22,38	23,49	54,63	100,50	7,64	6,34	9,89	23,87	1,20	
1	22,04	29,46	48,19	99,69	7,39	7,81	8,58	23,78	1,04	0,94
	21,44	34,04	44,46	99,94	7,06	8,85	7,77	23,69		
0,90	23,65	30,38	47,01	101,04	7,79	7,91	8,21	23,91	1,02	0,84
	22,95	37,02	40,90	100,87	7,38	9,42	6,98	23,78		
0,60	26,00	41,75	33,47	101,22	8,12	10,32	5,55	23,99	0,70	0,51
	25,91	49,00	25,54	100,45	7,95	11,90	4,15	24,00		
0,45	25,73	46,26	27,99	99,98	8,00	11,35	4,64	23,99	0,58	0,42
	25,83	52,44	21,00	99,27	7,89	12,66	3,40	23,95		
0,20	26,79	57,84	15,88	100,51	8,00	13,50	2,49	23,99	0,30	0,16
	27,79	64,30	8,33	100,42	8,03	14,69	1,27	23,99		
0,10	27,84	65,98	6,21	100,03	8,02	15,03	0,94	23,99	0,12	0,09
	28,60	66,49	4,89	99,98	8,22	15,10	0,74	24,06		

- Série  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .

Douze termes de cette série ont été analysés. Les analyses portent sur un grand nombre de points et sur plusieurs zones par échantillon. Ce sont les moyennes de ces analyses qui figurent dans le tableau n° I. Elles font apparaître que les termes pour lesquels  $0,1 < x < 1$ , contiennent deux phases majeures qui encadrent la valeur nominale, phases qui ne peuvent être décelées lors d'un examen microscopique, les échantillons apparaissant optiquement homogènes. Pour ces termes, il est parfois apparu ponctuellement des compositions qui s'écartaient sensiblement plus de la composition nominale. Comme le laisse prévoir la configuration du diagramme de phase de la série, durant le refroidissement, une ségrégation se produit donc dans les termes pour lesquels la teneur en aluminium est supérieure à celle du chrome.

- Série  $\text{FeAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .

Sept termes ont été synthétisés, correspondant aux valeurs suivantes de  $x$  : 0 ; 0,4 ; 0,8 ; 1 ; 1,2 ; 1,6 ; 2.

L'examen optique permet de déceler la présence de deux phases dans quatre de ces termes :

- pour  $x = 0$ ,  $x = 0,4$  et  $x = 0,8$ , dans une matrice homogène apparaît une phase de pouvoir réflecteur inférieur à celui de la matrice et formée de plages aciculaires orientées suivant une symétrie ternaire (photos n° 1 et 2).

- pour  $x = 2$ , la phase contenue dans la matrice a un pouvoir réflecteur supérieur à cette dernière et est formée de plages aux formes irrégulières, sans orientation particulière.

Les analyses chimiques des deux phases présentes dans chacun de ces termes montrent :

- que la phase orientée des échantillons ou l'aluminium prédomine est composée d'alumine  $Al_2O_3$  pour  $x = 0$  et d'une alumine légèrement chromifère pour  $x = 0,4$  et  $x = 0,8$ ,

- que la phase de pouvoir réflecteur élevé, dans le terme représentant le pôle chromifère est composée d'oxyde de chrome  $Cr_2O_3$ .

D'autre part, les analyses chimiques des matrices de ces quatre termes ont révélé la présence abondante de  $Fe^{3+}$ . A la suite de ces observations et de ces analyses, ces termes n'ont pas été retenus pour les études ultérieures. Les analyses chimiques des trois termes restants figurent sur le tableau II.

TABLEAU II

X Nominal	% en Poids d'oxydes			I	Nombre de cations par maille (Z = 8)			I	X Calculé
	FeO	$Al_2O_3$	$Cr_2O_3$		Fe	Al	Cr		
1	37,60	27,45	34,10	99,15	8,27	8,55	7,13	23,95	0,92
1,20	38,39	25,25	36,21	99,85	8,46	7,89	7,59	23,94	0,98
1,60	33,36	11,37	53,98	98,71	7,94	3,81	12,14	23,89	1,52

La présence d'une phase de sesquioxyde dans les termes riches en aluminium ou dans le terme purement chromifère est expliquée par ULMER (37) par un phénomène de substitution des cations bivalents  $Fe^{2+}$  par des cations trivalents  $Al^{3+}$  ou  $Cr^{3+}$  lors de la formation de la phase spinelle. Avant le refroidissement cet excès de cations trivalents se sépare et précipite pour s'exprimer sous forme d'un sesquioxyde non cubique, ce que ULMER traduit par l'équation de réaction :

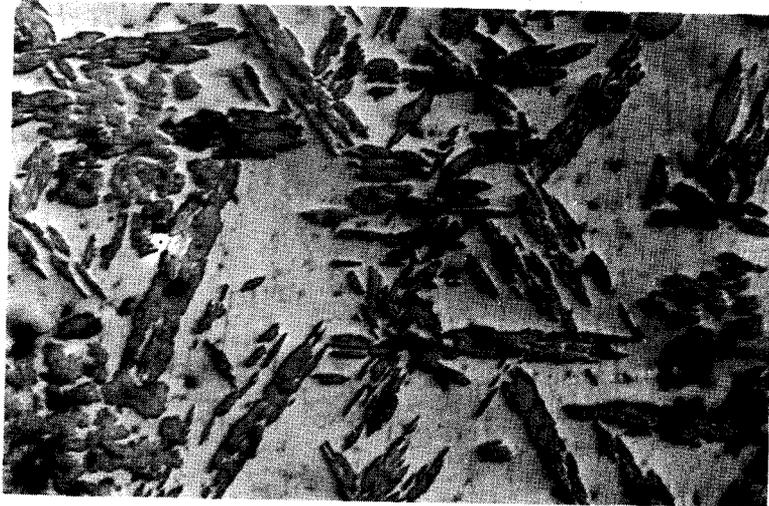
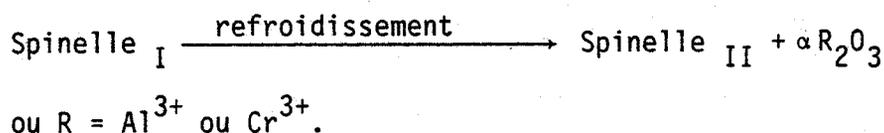


Photo 1 -  $\text{FeAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $x=0,4$ ) -

0,2 mm.

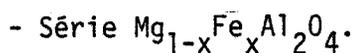


Photo 2 -  $\text{FeAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $x=0,8$ ) -



Il faut en outre remarquer que les recuits qu'ont subi ces échantillons a pu favoriser l'obtention d'une phase sesquioxyde, comme l'ont observé LEJUS (38) d'une part et GRESKOVICH et STUBICAN (39) d'autre part.

Le léger déficit en chrome constaté dans les termes correspondant aux valeurs nominales de  $x = 1$ ,  $x = 1,20$  et  $x = 1,60$  pourrait provenir soit du processus décrit par ULMER, mais la phase sesquioxyde serait exprimée en exsolutions de dimension trop petite pour être décelée sous le faisceau de la microsonde électronique et à fortiori optiquement, soit d'une vaporisation du chrome.



Quatre termes de cette série ont été synthétisés correspondant aux valeurs de  $x$  suivantes :

$$x = 0,8 ; x = 0,6 ; x = 0,5 ; x = 0,2.$$

L'examen au microscope métallographique a révélé que le terme le plus ferrifère de la série ( $x = 0,8$ ) contenait deux phases. En effet, des plages de pouvoir réflecteur inférieur à celui de la matrice qui les entoure apparaissent dans cette dernière et ne présentent aucune orientation particulière. Tous les autres termes sont optiquement homogènes.

L'analyse chimique de l'échantillon le plus ferrifère montre que la matrice est constituée d'une phase spinelle à forte teneur en Fe<sup>3+</sup> (10% en poids d'oxyde) et que l'autre phase est formée d'alumine. Ce terme n'a donc pas été retenu et les analyses des trois autres termes figurent dans le tableau III. Les quantités minimales de Fe<sup>3+</sup> détectées dans ces termes (< 1% en poids d'oxyde) ont été sommées avec les teneurs en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et en Al<sup>3+</sup>.

TABLEAU III

X: Nominal	% en poids d'oxydes			Σ	Nombre de cations par maille (Z = 8)			Σ	X Calculé
	MgO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Mg	Fe	Al		
0,60	10,49	25,10	62,84	98,43	3,41	4,58	15,99	23,98	0,57
0,50	13,14	22,06	65,39	100,59	4,12	3,88	15,99	23,99	0,49
0,20	21,62	7,94	68,89	98,45	6,42	1,33	16,17	23,92	0,17

- Série  $Mg_{1-x}Fe_xCr_2O_4$ .

Trois termes ont été synthétisés correspondant aux valeurs nominales de x suivantes :

x = 0,8 ; x = 0,5 ; x = 0,2.

L'examen optique révèle la présence de deux phases dans chaque terme. Une phase se présente sous forme de plages irrégulières, à fort pouvoir réflecteur, disséminées dans une matrice de pouvoir réflecteur plus faible formant la deuxième phase. La première est particulièrement abondante dans le terme le plus ferrifère.

L'analyse chimique montre que les plages à fort pouvoir réflecteur sont constituées d'un alliage (?) (Fe-Cr) et que la matrice constitue la phase spinelle. Les analyses de cette dernière sont portées dans le tableau n° IV. On constate un écart important entre la composition nominale et la composition calculée pour le terme le plus ferrifère, la règle pour les trois termes étant une teneur en fer inférieure à la teneur nominale.

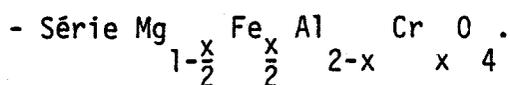
TABLEAU IV

X Nominal	% en Poids d'Oxydes			Σ	Nombre de cations par maille (Z = 8)			Σ	X <sub>Calculé</sub>
	MgO	FeO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Mg	Fe	Cr		
0,8	13,38	9,23	77,54	100,15	5,32	2,06	16,37	23,75	0,28
0,5	12,64	10,14	76,57	99,35	5,09	2,29	16,36	23,74	0,31
0,2	17,89	3,89	78,14	99,92	6,94	0,85	16,09	23,88	0,11

ULMER (40) en étudiant les systèmes FeO - MgO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et FeO - MgO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à 1300°C et sous pression partielle d'oxygène contrôlée (fig. n° 13a et 13b) a montré qu'à l'équilibre, dans les systèmes binaires MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, trois phases peuvent coexister : une phase spinelle (contenant du fer trivalent), une phase métallique et une phase sesquioxyde R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (avec R = Al<sup>3+</sup> ou Cr<sup>3+</sup>). C'est ce qui a été observé en partie dans chacune des deux séries précédemment décrites :

- Dans la série Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, présence de Fe<sup>3+</sup> dans la phase spinelle et existence dans au moins un terme de la phase sesquioxyde.

- Dans la série Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, présence d'une phase métallique Fe-Cr associée à la phase spinelle.



Cinq termes de cette série ont été synthétisés, correspondant aux valeurs nominales de x suivantes :

x = 1,6 ; x = 1,2 ; x = 1 ; x = 0,8 ; x = 0,4.

(d'après G.C. ULMER - 1964)

Figure n° 13a

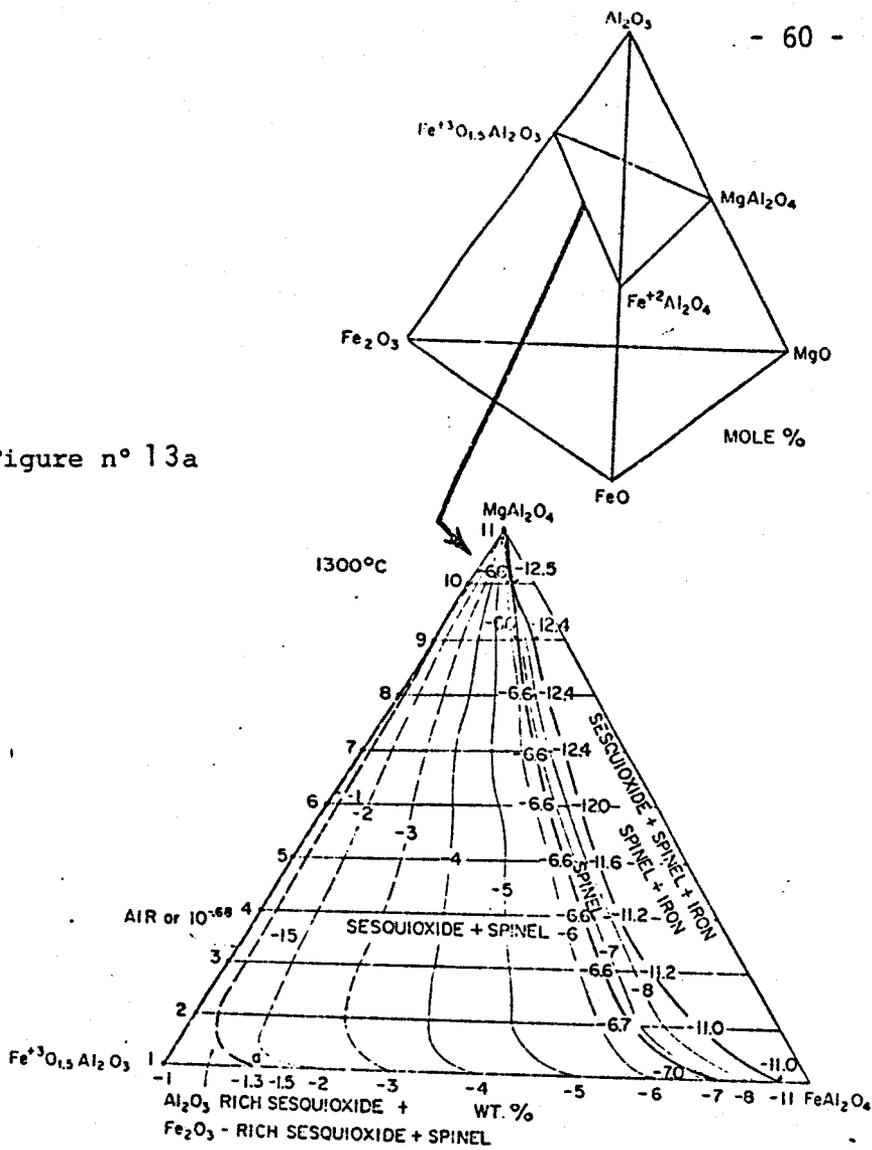


Figure n° 13b

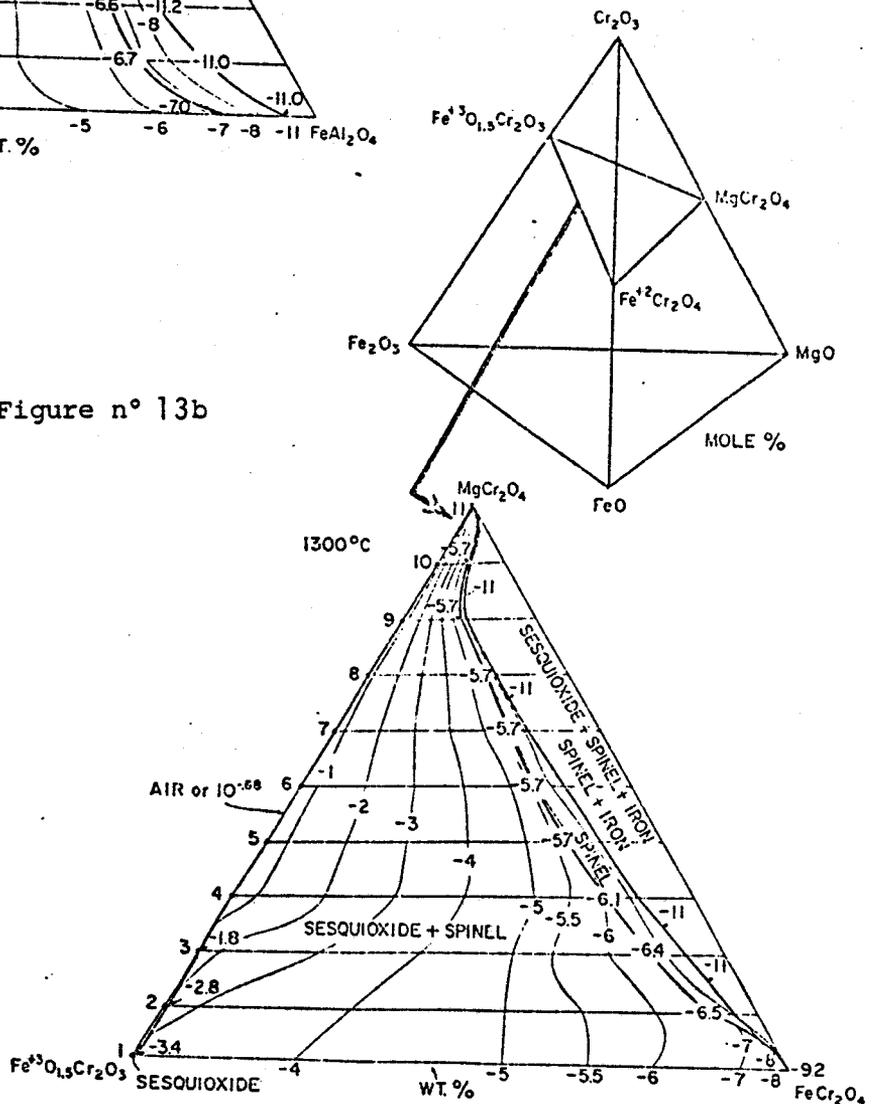


TABLEAU N° V : ANALYSES CHIMIQUES QUANTITATIVES DES 5 TERMES DE LA SERIE  $Mg_{1-\frac{x}{2}}Fe_{\frac{x}{2}}Al_{2-x}Cr_0x_4$

X nominal	% en Poids d'Oxydes					Σ	Nombre de cations par maille (Z = 8)					Σ	Formule structurale calculée
	MgO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Mg	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al	Cr		
1,60	6,50	23,97	3,76	13,92	50,99	99,14	2,60	5,38	0,76	4,40	10,82	23,96	(Mg <sub>0,33</sub> Fe <sub>0,67</sub> )(Fe <sub>0,09</sub> Al <sub>0,55</sub> Cr <sub>1,35</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
1,20	13,07	16,68	2,58	29,45	38,20	99,98	4,65	3,33	0,46	8,30	7,22	23,96	(Mg <sub>0,58</sub> Fe <sub>0,41</sub> )(Fe <sub>0,06</sub> Al <sub>1,02</sub> Cr <sub>0,20</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
1,00	15,01	14,98	0,90	38,80	29,66	99,35	5,12	2,86	0,15	10,46	5,36	23,95	(Mg <sub>0,64</sub> Fe <sub>0,36</sub> )(Fe <sub>0,02</sub> Al <sub>1,31</sub> Cr <sub>0,67</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
0,80	16,90	12,74	2,40	43,66	23,47	99,17	5,60	2,37	0,40	11,44	4,13	23,94	(Mg <sub>0,70</sub> Fe <sub>0,30</sub> )(Fe <sub>0,05</sub> Al <sub>1,43</sub> Cr <sub>0,50</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
0,40	22,68	6,27	0,00	59,80	12,02	100,77	6,80	1,05	0,00	14,18	1,91	23,94	(Mg <sub>0,85</sub> Fe <sub>0,13</sub> )(Al <sub>1,77</sub> Cr <sub>0,24</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>4</sub>

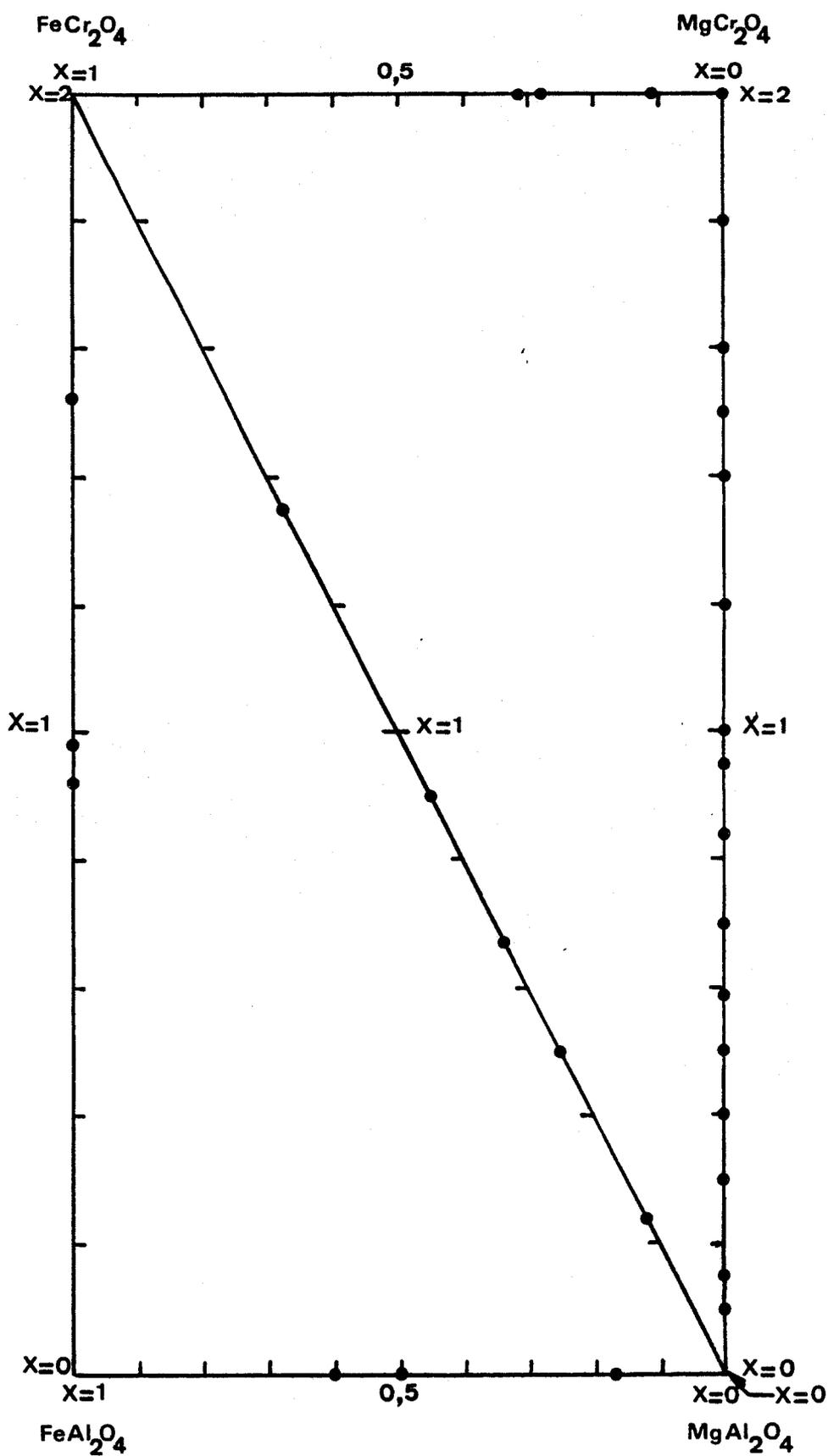


Figure n° 14 : Composition chimique calculée des termes des cinq séries de spinelles synthétiques.

L'examen optique de ces cinq termes ne met en évidence qu'une seule phase.

Les analyses chimiques sont reportées dans le tableau n° V et font toutes apparaître un déficit en chrome et en fer bivalent et corrélativement un excès d'aluminium et de magnésium. On note aussi la présence d'une faible quantité de fer trivalent.

Les termes des cinq séries retenus pour les études ultérieures sont reportés sur le graphique de la figure n° 14 en fonction de leur composition calculée.

#### II.B.- Contrôle radiocristallographique.

Les composés des diverses séries ont été soumis à une étude radiocristallographique afin de déterminer le paramètre  $a_0$ . Cette étude a été menée sur un diffractomètre C.G.R. ; le rayonnement X utilisé est celui fourni par une anticathode de chrome ( $\lambda_{K\alpha Cr} = 2,289\text{\AA}$ ), filtré par un monochromateur à lame de quartz courbée. L'utilisation d'un étalon interne de quartz a permis de s'affranchir des erreurs dues à l'appareillage.

#### - Série $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ .

Le paramètre  $a_0$  a été calculé pour 23 termes de la série à partir de la raie 400 (tableau n° VI). Celle-ci se dédouble pour les termes dont la composition nominale correspond à  $0,2 < x < 0,9$ , montrant ainsi l'existence de deux phases majeures (fig. n° 15 et 16). Si l'on se réfère aux travaux de GRIMES & HILLEARD (41) et aux données A.S.T.M. (42), les résultats obtenus montrent une évolution comparable du paramètre  $a_0$  des termes pour lesquels  $x$  est supérieur à 1, variation conforme à la loi de VEGARD. Aux plus faibles teneurs en chrome les paramètres de chaque phase des composés biphasés, en-

TABLEAU N° VI - VARIATION DU PARAMETRE  $a_0$

de 23 termes de la série  $MgCr_xAl_{2-x}O_4$

Composition nominale en fonction de X	$a_0$ (Å) ( $\Delta a_0 = \pm 0,006$ )	$a_0$ (Å) (1)	$a_0$ (Å) A.S.T.M.
0		8,080	8,080
0,05	8,080		
0,10	8,084		
0,20	8,088 - 8,116		
0,25	8,092 - 8,120		
0,30	8,104 - 8,132		
0,40	8,112 - 8,144		
0,45	8,120 - 8,156		
0,50	8,120 - 8,164	8,151	
0,60	8,140 - 8,176		
0,70	8,144 - 8,188		
0,80	8,168 - 8,192		
0,90	8,187 - 8,211		
1	8,215	8,212	8,212
1,10	8,230		
1,20	8,240		
1,30	8,252		
1,40	8,260		
1,50	8,272	8,272	
1,60	8,284		
1,70	8,296		
1,80	8,307		
1,90	8,320		
2	8,333	8,333	8,333

(1) : N.W. GRIMES, R.J. HILLEARD., (1970) : J. of Physics, C, 3, p. 866-871.

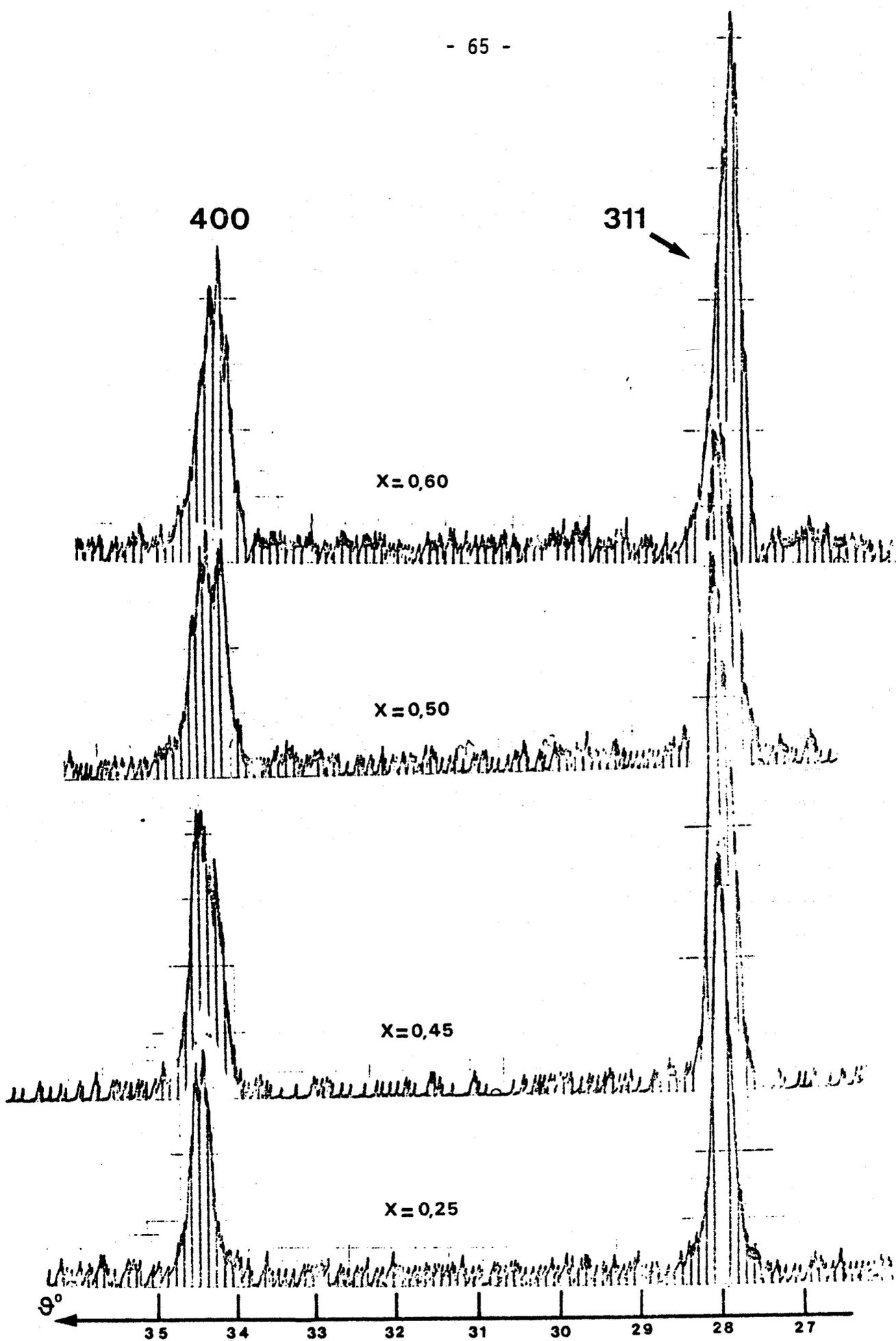


Figure n° 15 : Quatre exemples de diffractogrammes de composés de la série  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  montrant le dédoublement de la raie 400.  
( $\lambda_{\text{K}\alpha}\text{Cr} = 2,289 \text{ \AA}$ )

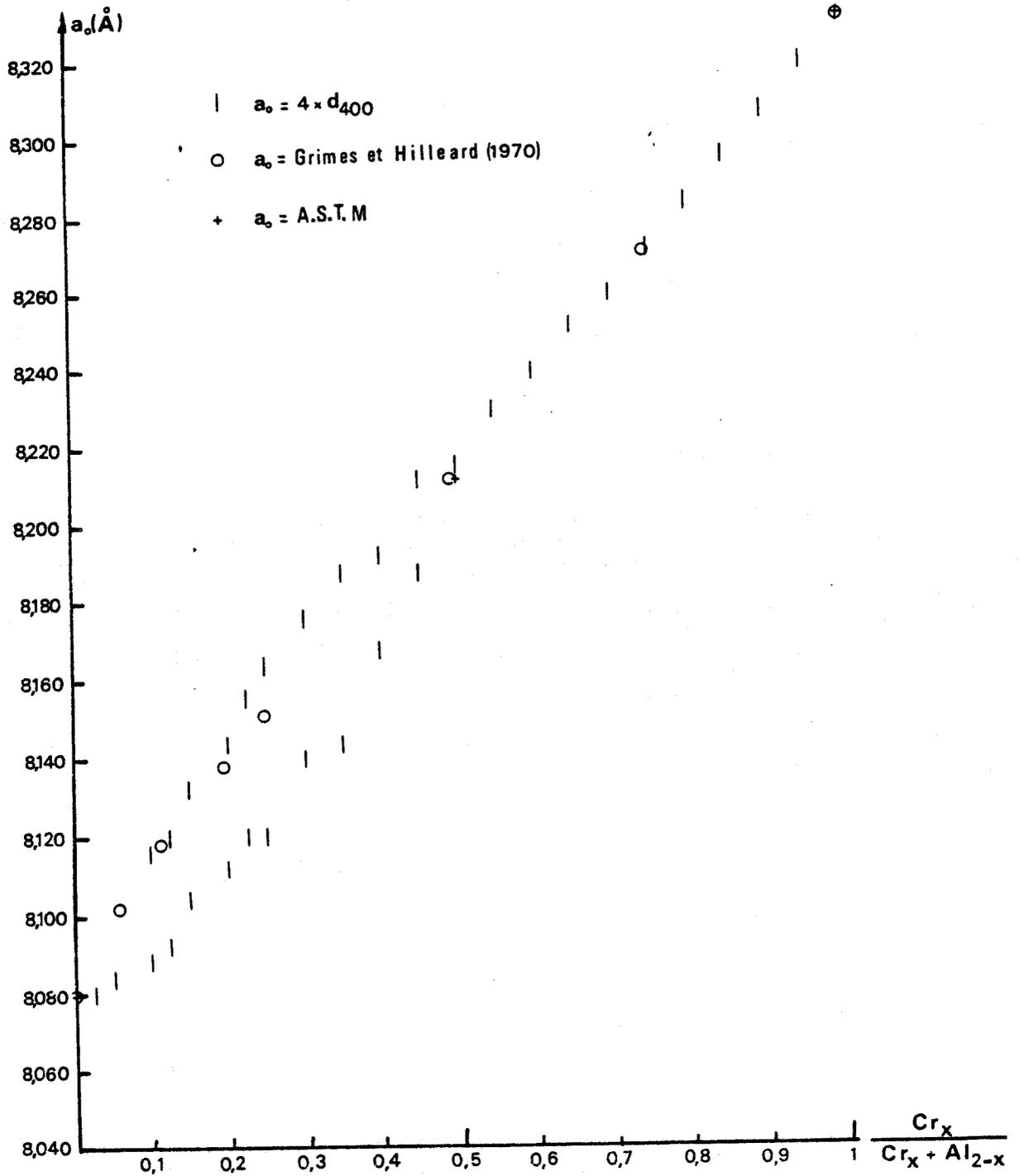


Figure n° 16 : Variation du paramètre  $a_0$  en fonction du rapport  $\frac{Cr_x}{Cr_x + Al_{2-x}}$  dans la série  $Mg(Cr_x Al_{2-x})O_4$ .

cadrent les valeurs déduites de cette loi pour des composés respectant la composition nominale, ce qui confirme les résultats des analyses chimiques mettant en évidence la présence de deux phases majeures et traduit le phénomène de ségrégation se produisant lors du refroidissement.

- Série  $\text{FeAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .

La comparaison entre les valeurs  $a_0$  obtenues expérimentalement et celles de la littérature montre une bonne concordance pour le terme correspondant à  $x = 1$  et une évolution conforme à la loi de VEGARD pour les 3 termes retenus (tableau n° VII et fig. n° 17).

TABLEAU VII

x	0 (1)	0,92	0,98	1 (2)	1,52	2 (1)
$a_0$ (Å) Bibliographie	8,135	-	-	8,280	-	8,378
$a_0$ (Å) expérimental $\pm 0,006 \text{ \AA}$	-	8,284	8,308	-	8,340	-

(1) : D.H. LENDSLEY., (1981) : *Oxide Minerals*, 3, Douglas Rumble, III, Editor

(2) : G.L. CLARK, A. ALLY., (1932) : *Am. Min.*, 17, p. 66-74.

- Série  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  et  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

Les diffractogrammes établis à partir de ces deux séries ne permettent pas de mettre en évidence une variation significative du paramètre  $a_0$ , pour les termes retenus, la différence entre les valeurs  $a_0$  des pôles étant respectivement :

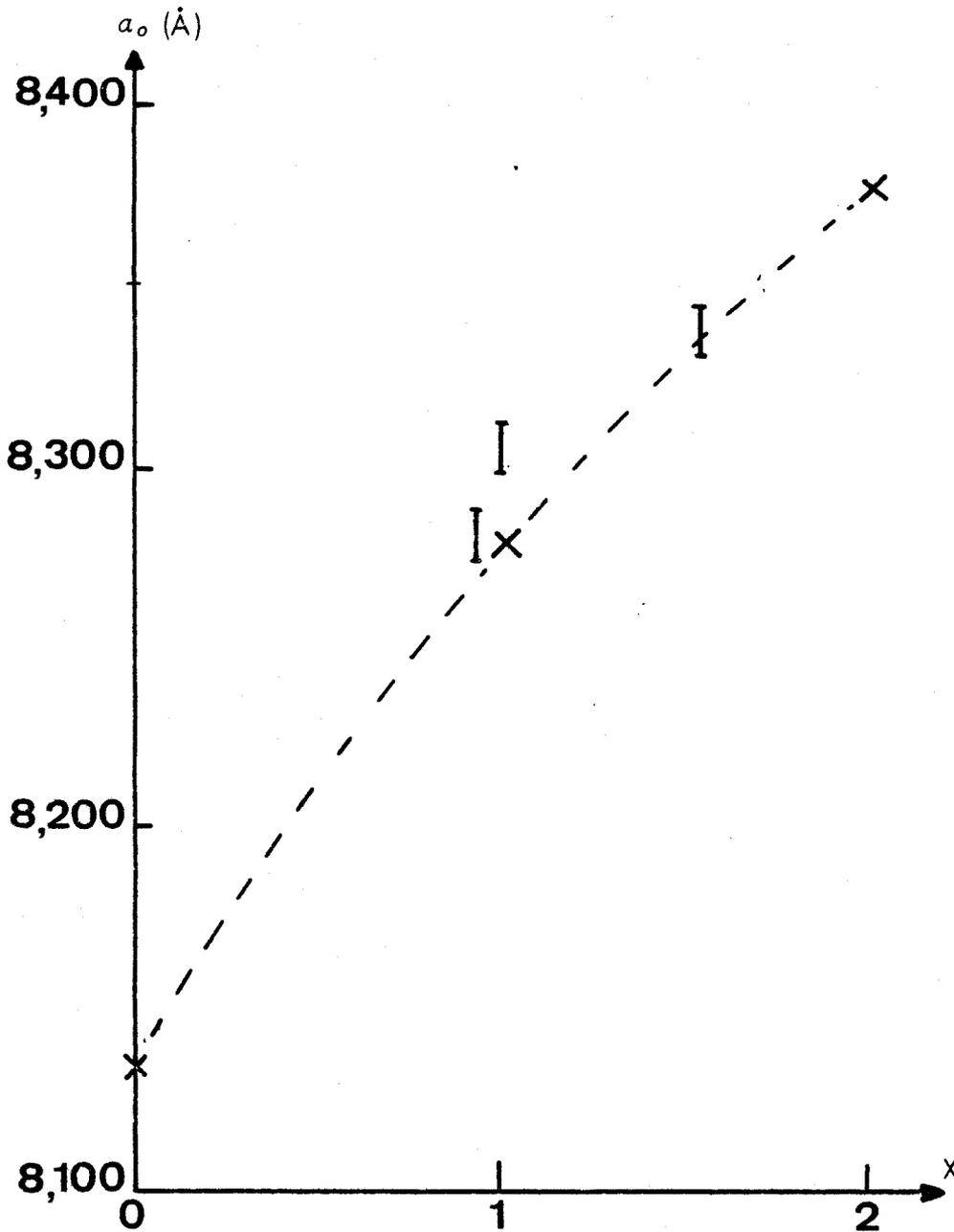


Figure n° 17 : Variation du paramètre  $a_0$  en fonction de  $x$  pour les termes de la série  $\text{FeAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

X Valeurs tirées de la bibliographie

I Valeurs expérimentales de la présente étude

$$a_0 (\text{FeAl}_2\text{O}_4) - a_0 (\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 0,055 \text{ \AA}$$

$$a_0 (\text{FeCr}_2\text{O}_4) - a_0 (\text{MgCr}_2\text{O}_4) = 0,044 \text{ \AA}$$



L'absence des données bibliographiques ne permet pas une étude comparative. Mais il faut noter que le paramètre  $a_0$  des cinq compositions intermédiaires évolue conformément à la loi de VEGARD entre les deux valeurs extrêmes données dans la littérature et correspondant à celles des pôles purs (tableau n° VIII et fig. n° 18). Ce sont les diffractogrammes des termes de cette série qui sont présentés dans la figure n° 19. Aussi bien dans le tableau que dans les figures, la valeur de  $x$  reportée est celle concernant les teneurs calculées en chrome de chaque terme.

TABLEAU VIII

x	0 (1)	0,24	0,50	0,67	0,90	1,35	2 (2)
$a_0$ (Å) ± 0,006 Å	8,080	8,108	8,156	8,188	8,220	8,296	8,378

(1) : N.W. GRIMES, R.J. HILLEARD., (1970) : J. of Physics, C, 3, p. 866-871.

(2) : D.H. LINDSLEY., (1981) : *Oxide Minerals*, 3, Douglas Rumble, III, Editor.

En conclusion de cette étude radiocristallographique, on constate que des variations significatives du paramètre  $a_0$  ont lieu à chaque fois que la substitution intéresse les cations trivalents  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ . La substitution qui met en jeu les cations bivalents  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  n'entraîne quant à elle, qu'une très faible variation du paramètre  $a_0$ . C'est ce que constatent aussi VERWEY et HEILMANN (8) pour qui la variation du paramètre  $a_0$  est avant

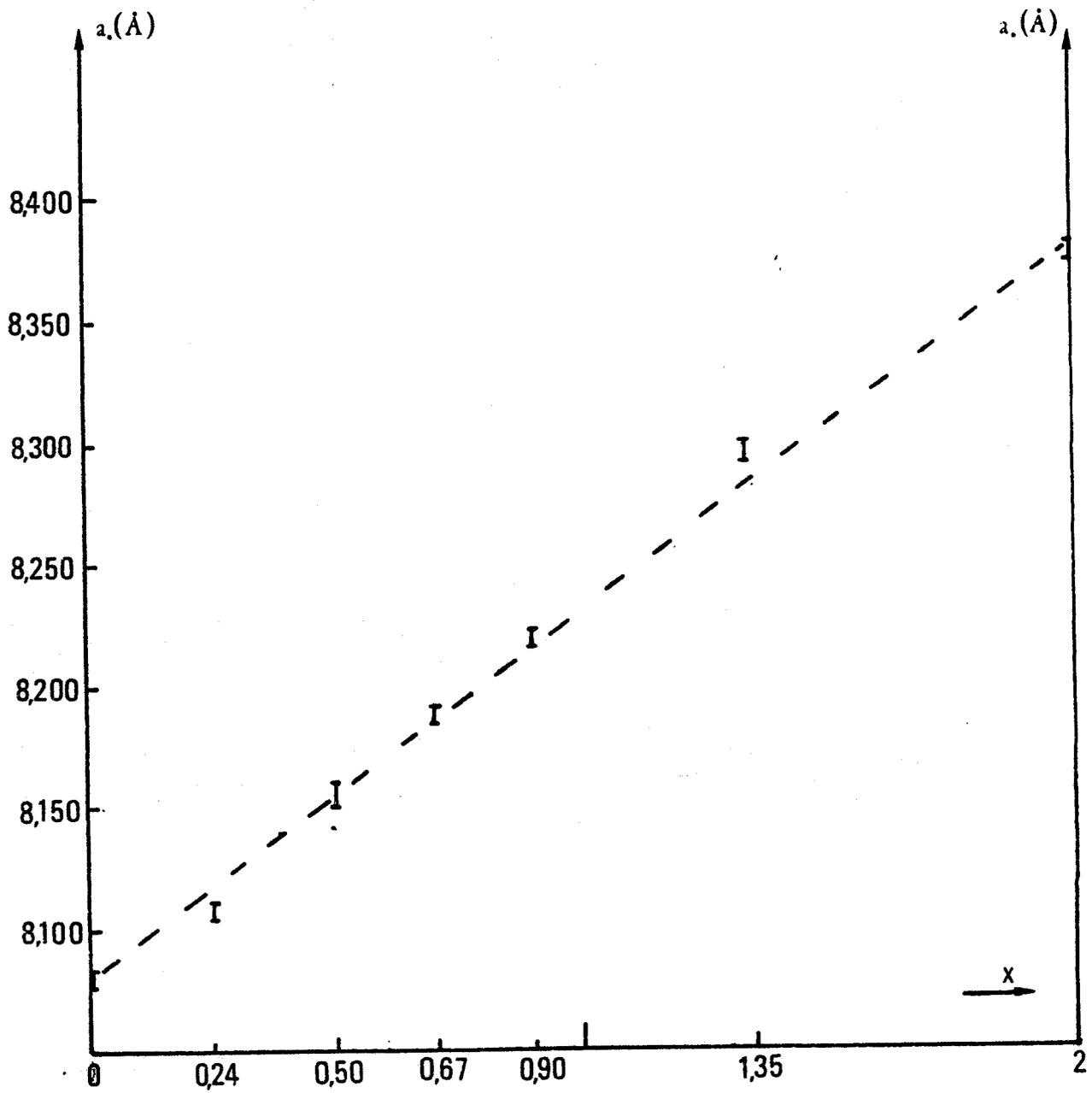
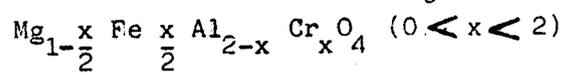


Figure n° 18 : Variation du paramètre  $a_0$  des termes de la série



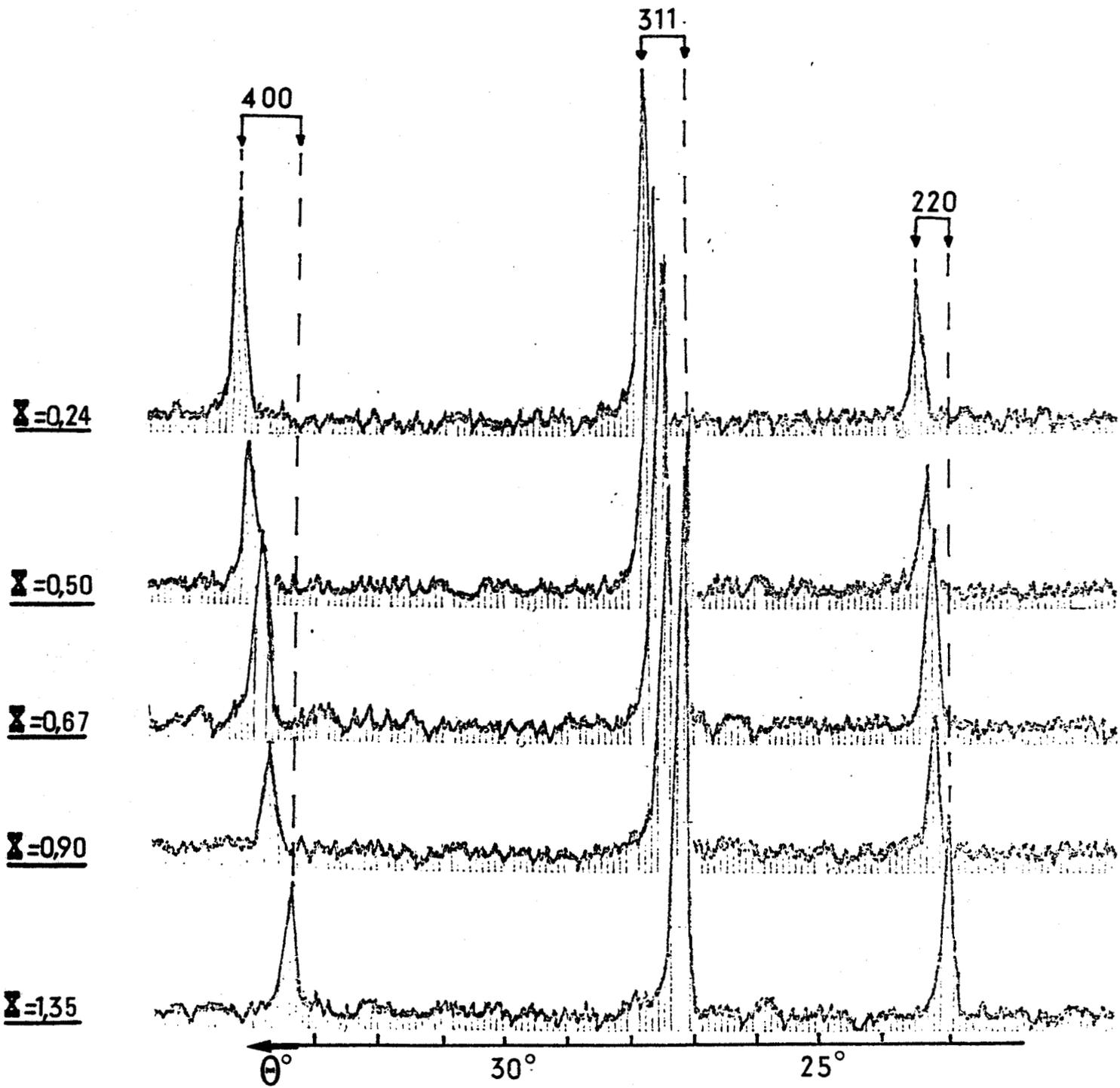
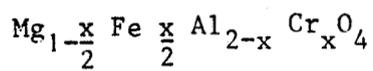


Figure n° 19 : Diffractogrammes des termes de la série



*la valeur du paramètre a<sub>0</sub> est*  
tout tributaire des rayons ioniques des cations trivalents Al et Cr, indépendamment de ceux des cations bivalents.

*scip 11*  
Il faut cependant noter que le respect de la loi de VEGARD n'est pas la règle générale, comme le montrent KATZURA et MUAN à partir de l'étude de la série  $Fe_3O_4 - FeCr_2O_4$ , étude citée par ULMER (37). Dans cette série, il n'y a pas de relation linéaire entre le paramètre  $a_0$  et la composition des différents termes de cette série. C'est aussi le cas pour les termes de la série  $MgCr_2O_4 - MgFe_2O_4$  étudiée par ULMER et SMOTHERS (43), cette non-linéarité étant expliquée par l'existence d'une structure spinelle-normale dans les termes où le chrome prédomine dans la solution solide, et d'une structure spinelle inverse dans les termes où le fer prédomine.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE II

LES CHROMITES NATURELLES

---

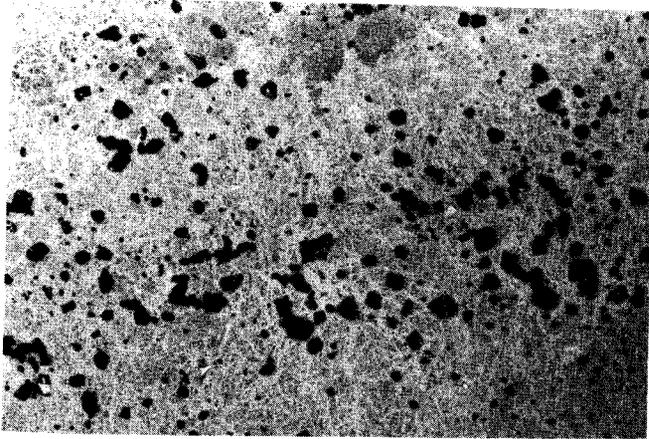


Photo 3 - Litées.

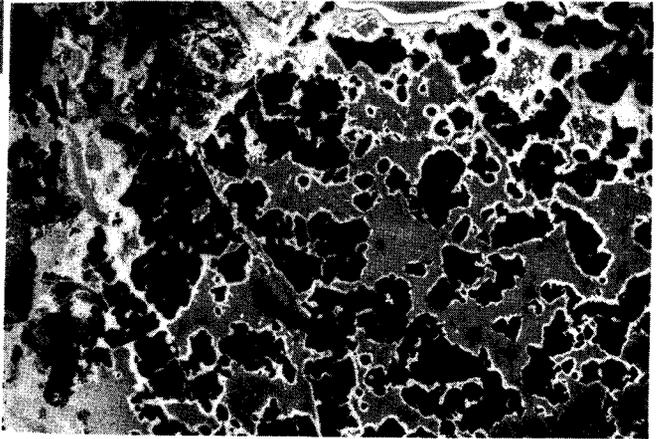


Photo 4 - Disséminées.

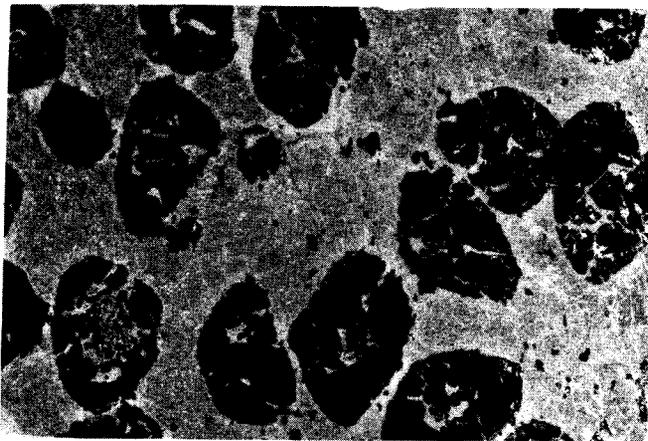


Photo 5 - Nodulaires.

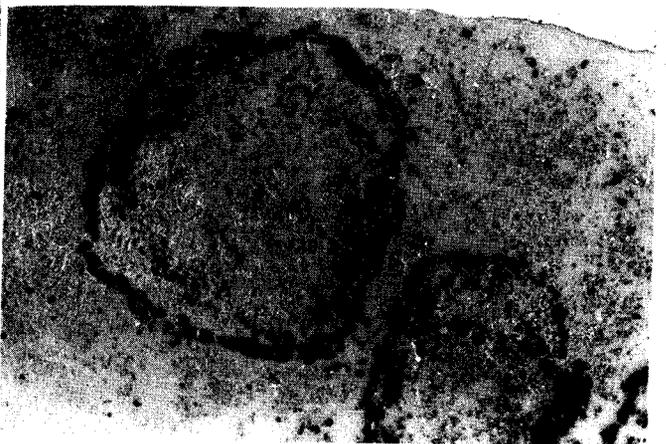


Photo 6 - Orbiculaires.

BU  
LILLE

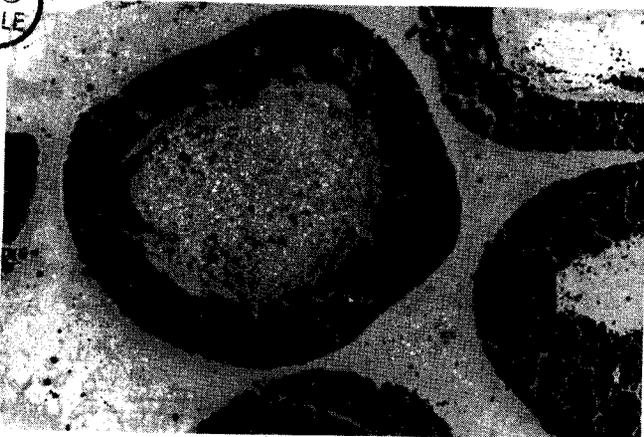


Photo 7 - Orbiculaires.

1 cm.

## CHAPITRE II

### LES CHROMITES NATURELLES

#### I.- ORIGINES ET TEXTURES.

Les chromites naturelles sur lesquelles ont été effectuées ces études sont toutes associées à des roches ultrabasiques : péridotites, dunites, pyroxénolites, harzburgites, qui appartiennent aux divers complexes ophiolitiques suivants :

- Pinde (Grèce),
- Nahlin (Canada),
- Pozanti-Karsanti, Antalya, Hatay, Fethyeh (Turquie),
- Wadi-Tayin (Oman),
- Bulgarie.

Ces chromites présentent des textures fort diverses. Elles peuvent en effet être litées, disséminées dans la roche, nodulaires et plus rarement obticulaires (photos n° 3 à 7). Ces deux derniers types de textures ont donné lieu à différentes interprétations :

- En ce qui concerne les chromites nodulaires JOHNSTON (44) propose une agrégation de grains de chromites libres avant le dépôt. GREENBAUM (45) après avoir observé au coeur de certains nodules des cristaux de chromite dendritiques, fait l'hypothèse d'un processus de cristallisation à partir de dendrites qui par leur développement aboutissent aux nodules dans lesquels

la structure dentritique originelle a disparu. RAGOSHAY et JUTEAU (46) à partir de l'observation de nodules associés à des chromites litées de composition chimique identique, et sans négliger la possibilité d'une formation par différenciation magmatique suivie d'une sédimentation, proposent une origine secondaire : les nodules se formeraient mécaniquement *"à partir des lits de chromite, dont ils se séparent en milieux visqueux et dynamique, par gravité"*.

- En ce qui concerne les chromites orbiculaires, GREENBAUM (45) interprète ce type de texture comme étant dû à un phénomène d'accrétion résultant de roulements lors de glissements par gravité ou par des courants de fond intermittents. RAGOSHAY et JUTEAU (46) suggèrent que ces textures concentriques sont dues à un phénomène de *"double diffusion thermique et chimique, dans des conditions probables de surfusion"*.

## II.- COMPOSITION CHIMIQUE DES CHROMITES NATURELLES.

Les chromites répondent à la formule générale  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) (\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$  et peuvent contenir de faibles quantités de zinc, de titane, de manganèse et de nickel. Le tableau n° I représente les compositions chimiques de tous les échantillons analysés, à l'exception de cinq d'entre eux provenant de Bulgarie, qui figurent sur le tableau n° II en raison de leur chimisme particulier. Les nombres d'atomes par maille pour les cinq principaux cations sont en outre indiqués ainsi que les rapports mettant d'une part en jeu les cations bivalents entre eux, et d'autre part les cations trivalents entre eux. Les échantillons sont reportés par ordre de teneur en chrome décroissante. En plus des étalons ayant servi pour l'analyse chimique des spinelles de synthèses, ont été utilisés les étalons suivants :  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnTiO}_3$ ,  $\text{CaSiO}_3$ . Les conditions expérimentales sont identiques.

TABLEAU N° I : ANALYSES CHIMIQUES QUANTITATIVES DES CHROMITES NATURELLES

Numéro		1	2	3	4	5	6	7 *	8	9 *	10	11 *	12	13	14	15 *	16	17	18	19
Origine		C N	G P	INC	G P	C N	G P	T P.K.	G P	T P.K.	B	T F	T F	G P	B	T A	B	B	O W.T.	T H
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		63,93	63,45	63,10	59,50	59,07	57,81	57,69	57,61	57,57	57,06	55,78	54,37	53,16	52,05	51,82	51,66	50,09	48,85	42,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5,11	4,47	5,60	10,19	8,87	7,99	11,42	12,96	11,06	12,78	13,79	13,52	15,34	16,18	15,97	17,53	11,03	17,48	18,52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2,32	3,62	2,23	0,66	3,06	4,76	3,91	0,91	3,06	1,80	2,46	4,09	2,81	2,71	3,20	2,73	10,25	5,67	4,65
MgO		8,80	7,76	8,97	10,24	9,29	8,23	13,42	11,47	12,52	12,65	13,50	11,24	11,35	11,45	13,07	14,04	9,69	13,96	14,19
FeO		18,86	20,75	18,59	17,09	18,78	20,18	13,55	16,18	14,20	14,38	13,06	16,83	16,86	16,77	14,14	12,80	18,24	13,33	12,50
ZnO		0,03	0,00	0,10	0,23	0,10	0,15	-	-	0,00	0,00	0,07	0,00	0,19	0,00	0,00	0,03	0,36	0,00	0,02
TiO <sub>2</sub>		0,02	0,00	0,05	0,01	0,01	0,01	0,18	0,02	0,12	0,19	0,02	0,01	0,11	0,13	0,10	0,08	0,09	0,20	0,07
MnO		0,35	0,20	0,28	0,27	0,22	0,27	-	0,18	0,11	0,20	0,12	0,22	0,30	0,27	0,00	0,30	0,71	0,10	0,17
NiO		0,00	0,00	0,01	0,04	0,00	0,08	-	0,03	0,07	0,08	0,01	0,08	0,04	0,00	0,00	0,02	0,05	0,00	0,07
SiO <sub>2</sub>		0,03	0,00	0,01	0,05	0,04	0,03	0,03	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03
Σ		99,45	100,25	98,94	98,27	99,43	99,52	100,26	99,36	98,75	99,15	98,81	100,36	100,17	99,58	98,40	99,19	100,51	99,59	98,22
Nombre d'atomes par maille	Cr	13,85	13,80	13,69	12,60	12,55	12,42	11,70	11,84	11,91	11,67	11,33	11,08	10,76	10,54	10,48	10,26	10,45	9,68	9,57
	Al	1,65	1,45	1,81	3,21	2,81	2,56	3,45	3,97	3,41	3,89	4,17	4,11	4,63	4,88	4,82	5,19	3,43	5,16	5,50
	Fe <sup>3+</sup>	0,47	0,75	0,46	0,13	0,62	0,97	0,75	0,17	0,60	0,35	0,47	0,80	0,54	0,52	0,63	0,51	2,03	1,07	0,88
	Mg	3,59	3,18	3,67	4,09	3,72	3,33	5,13	4,44	4,88	4,87	5,16	4,32	4,33	4,37	4,98	5,25	3,81	5,22	5,33
	Fe <sup>2+</sup>	4,32	4,77	4,26	3,83	4,22	4,59	2,91	3,51	3,10	3,11	2,80	3,63	3,61	3,59	3,02	2,68	4,02	2,79	2,63
$\frac{Cr}{Cr + Al + Fe^{3+}}$		0,893	0,904	0,883	0,796	0,817	0,829	0,772	0,748	0,777	0,750	0,730	0,729	0,699	0,683	0,685	0,664	0,752	0,652	0,535
$\frac{Cr + Al + Fe^{3+}}{Cr + Al + Fe^{3+} + Mg}$		0,029	0,047	0,029	0,008	0,039	0,060	0,047	0,010	0,037	0,022	0,029	0,050	0,034	0,032	0,039	0,032	0,127	0,067	0,055
$\frac{Mg}{Mg + Fe^{2+}}$		0,453	0,400	0,462	0,516	0,468	0,420	0,638	0,558	0,611	0,610	0,648	0,543	0,545	0,549	0,622	0,662	0,486	0,651	0,669
$\frac{Mg + Fe^{2+}}{Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+}}$		0,547	0,600	0,538	0,484	0,532	0,580	0,362	0,442	0,389	0,390	0,352	0,457	0,455	0,451	0,378	0,338	0,514	0,349	0,331

TABLEAU N° I (SUITE)

Numéro	20 *	21	22	23	24	25	26	27	28 **		29	30	31	32	33	34 **		35	36	37
									G	P						G	P			
Origine	T P.K.	C N	G P	C N	C N	C N	O W.T.	G P												
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,71	46,43	44,13	42,82	42,76	42,05	41,88	41,06	37,68	35,94	35,03	33,22	32,88	31,95	25,59	21,85	21,32			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,84	22,23	24,61	27,29	25,78	23,26	20,17	26,55	21,27	25,53	30,48	33,88	34,23	32,55	42,40	45,08	46,55			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,07	2,03	3,57	2,04	2,51	4,44	7,86	2,02	9,17	7,69	3,23	2,29	1,95	4,60	2,03	2,07	1,56			
MgO	12,62	13,11	16,65	14,85	14,26	13,12	11,43	14,90	9,04	10,73	13,26	14,76	15,09	14,37	17,26	17,23	17,50			
FeO	16,18	15,05	10,11	13,82	13,88	15,13	17,68	13,60	21,61	19,84	16,32	14,87	13,90	14,50	12,00	12,99	12,01			
ZnO	0,25	0,04	0,00	0,06	0,07	0,02	0,04	-	0,01	0,18	0,05	-	-	-	0,24	0,08	-			
TiO <sub>2</sub>	0,06	0,00	0,08	0,02	0,00	0,24	0,36	0,21	0,58	0,43	0,37	0,35	0,24	0,18	0,03	0,02	0,21			
MnO	0,02	0,11	0,16	0,13	0,21	0,18	0,24	-	0,25	0,24	0,20	0,06	0,18	-	0,17	0,10	0,26			
NiO	0,07	0,03	0,07	0,09	0,10	0,08	0,06	-	0,01	0,18	0,12	0,35	0,03	-	0,13	0,32	0,17			
SiO <sub>2</sub>	0,00	0,02	0,04	0,02	0,05	0,03	0,01	-	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	-	0,04	0,00	0,02			
I	100,82	99,05	99,43	101,13	99,63	98,56	99,62	98,34	99,62	100,76	99,07	99,52	98,51	98,15	98,89	100,77	99,53			
Cr	9,27	9,10	8,36	8,00	8,17	8,25	8,35	7,96	7,60	6,98	6,64	6,13	6,10	6,06	4,49	3,77	3,57			
Al	6,32	6,50	6,94	7,60	7,34	6,80	6,00	7,68	6,40	7,40	8,61	9,33	9,46	9,21	11,11	11,84	12,04			
Fe <sup>3+</sup>	0,38	0,38	0,64	0,36	0,45	0,82	1,49	0,36	1,76	1,42	0,58	0,40	0,34	0,93	0,34	0,34	0,25			
Mg	4,62	4,85	5,94	5,23	5,13	4,85	4,30	5,44	3,44	3,93	4,74	5,14	5,27	5,14	5,72	5,60	5,78			
Fe <sup>2+</sup>	3,32	3,12	2,02	2,73	2,80	3,14	3,71	2,52	4,61	4,08	3,27	2,90	2,72	2,83	2,23	2,37	2,19			
Cr + Al	0,594	0,583	0,546	0,512	0,526	0,548	0,581	0,508	0,542	0,485	0,435	0,396	0,392	0,390	0,287	0,241	0,233			
Fe <sup>3+</sup>	0,024	0,024	0,040	0,023	0,028	0,051	0,094	0,022	0,111	0,090	0,037	0,025	0,021	0,057	0,021	0,021	0,116			
Cr + Al + Fe <sup>3+</sup>	0,581	0,608	0,746	0,657	0,647	0,607	0,537	0,683	0,427	0,490	0,591	0,639	0,659	0,645	0,719	0,702	0,725			
Mg + Fe <sup>2+</sup>	0,419	0,392	0,254	0,343	0,353	0,393	0,463	0,317	0,573	0,510	0,409	0,361	0,341	0,355	0,281	0,298	0,275			

\* Analyses M. Ragoshay (Strasbourg)

\*\* Analyses J.P. Geib (Lille)

C = Canada  
 N = Nahlin  
 G = Grèce  
 P = Pinde  
 H = Hatay  
 T = Turquie  
 P-K = Pozanti Karsanti  
 W-T = Wadi-Tayin  
 O = Oman  
 F = Fethyeh  
 B = Bulgarie  
 Inc = Incornue  
 A = Antalya

TABLEAU N° II : ANALYSE CHIMIQUE QUANTATIVE DES

## MAGNETITES CHROMIFERES DE BULGARIE

Numéro		1	2	3	4	5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		32,89	24,56	19,89	17,41	13,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,94	0,61	0,47	0,27	0,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		33,88	43,58	48,46	50,77	55,21
MgO		3,73	4,85	3,23	3,33	2,42
FeO		25,20	22,48	25,75	25,31	27,21
ZnO		0,09	0,39	0,03	0,07	0,11
TiO <sub>2</sub>		0,43	0,08	0,27	0,20	0,29
MnO		0,37	0,66	0,50	0,37	0,40
NiO		0,08	0,43	0,52	0,49	0,47
SiO <sub>2</sub>		0,00	0,02	0,00	0,01	0,00
Σ		97,61	97,67	99,13	98,23	99,92
Nombre d'atomes par maille	Cr	7,80	5,81	4,71	4,17	3,24
	Al	0,33	0,21	0,16	0,10	0,05
	Fe <sup>3+</sup>	7,64	9,82	10,93	11,57	12,49
	Mg	1,66	2,16	1,44	1,50	1,08
	Fe <sup>2+</sup>	6,32	5,63	6,45	6,41	6,84
$\frac{\text{Cr}}{\text{Cr} + \text{Al}}$		0,960	0,965	0,967	0,976	0,984
$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Cr} + \text{Al} + \text{Fe}^{3+}}$		0,484	0,620	0,691	0,730	0,791
$\frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}}$		0,208	0,277	0,182	0,190	0,136
$\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}}$		0,792	0,723	0,818	0,810	0,864

- 1:** Chromite Alumineuse      **3:** Magnétite Chromifère      **5:** Spinnelle Ferrifère  
**2:** Chromite Ferrifère      **4:** Magnétite Alumineuse      **6:** Spinnelle Chromifère

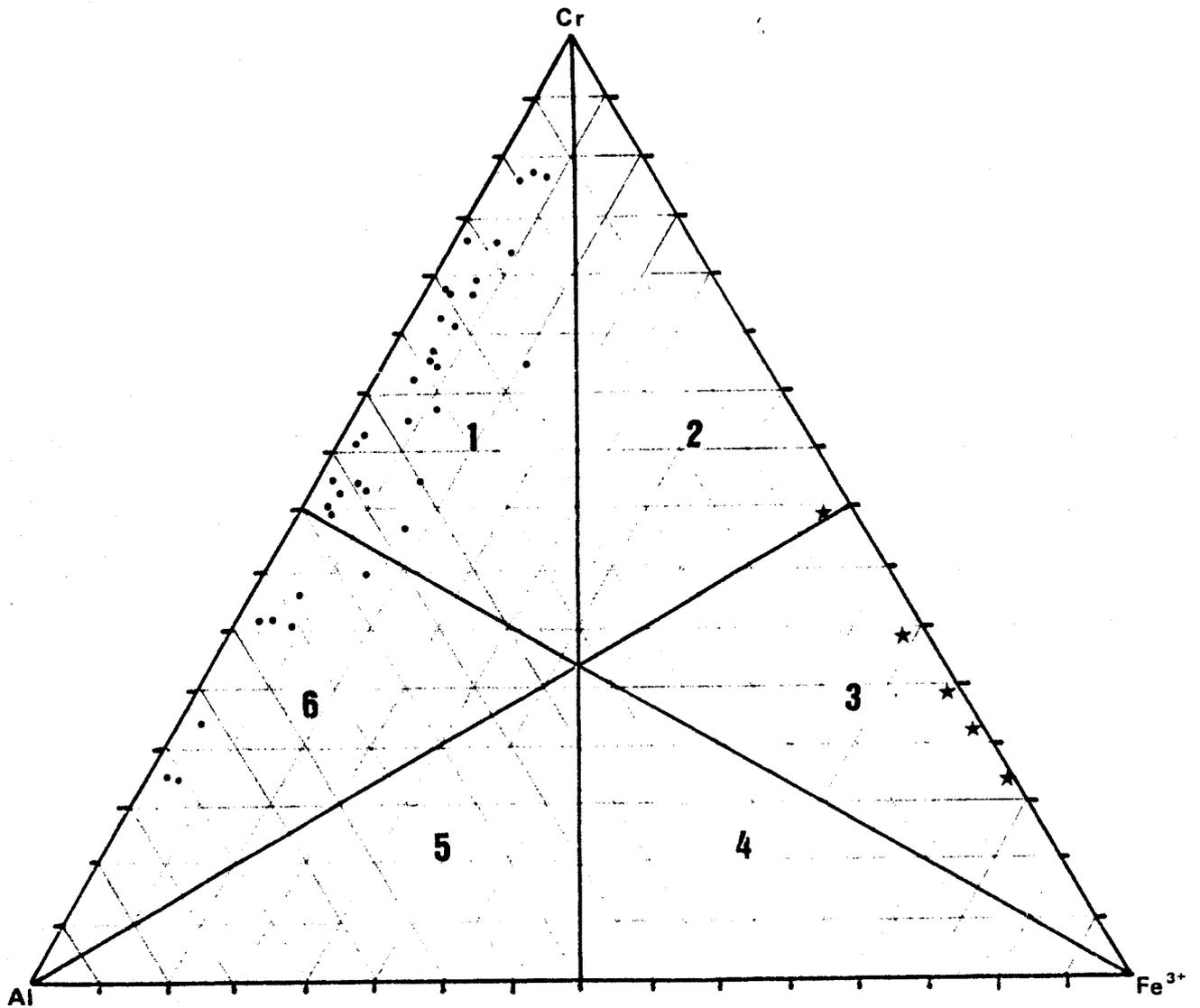


Figure n° 20 : Nomenclature des chromites étudiées, par le report sur le diagramme triangulaire de Stevens, de leurs teneurs en cations trivalents.

L'ensemble de ces analyses est reporté :

a) sur le diagramme triangulaire proposé par STEVENS (16) et qui permet de classer les chromites parmi les six groupes proposés par cet auteur, en ne prenant en considération que le nombre de chaque cation trivalent par maille (fig. n° 20),

b) sur les projections A et B du prisme imaginé par STEVENS, et décrites par IRVINE (47). Ces projections permettent la prise en compte de substitutions entre cations bivalents. Sur la projection B les pôles chromites (s.s) et hercynite sont superposés. Pour respecter la formule structurale à  $8 R^{2+}$  et  $16 R^{3+}$  les longueurs des rectangles A et B sont égales au double des largeurs (fig. n° 21).

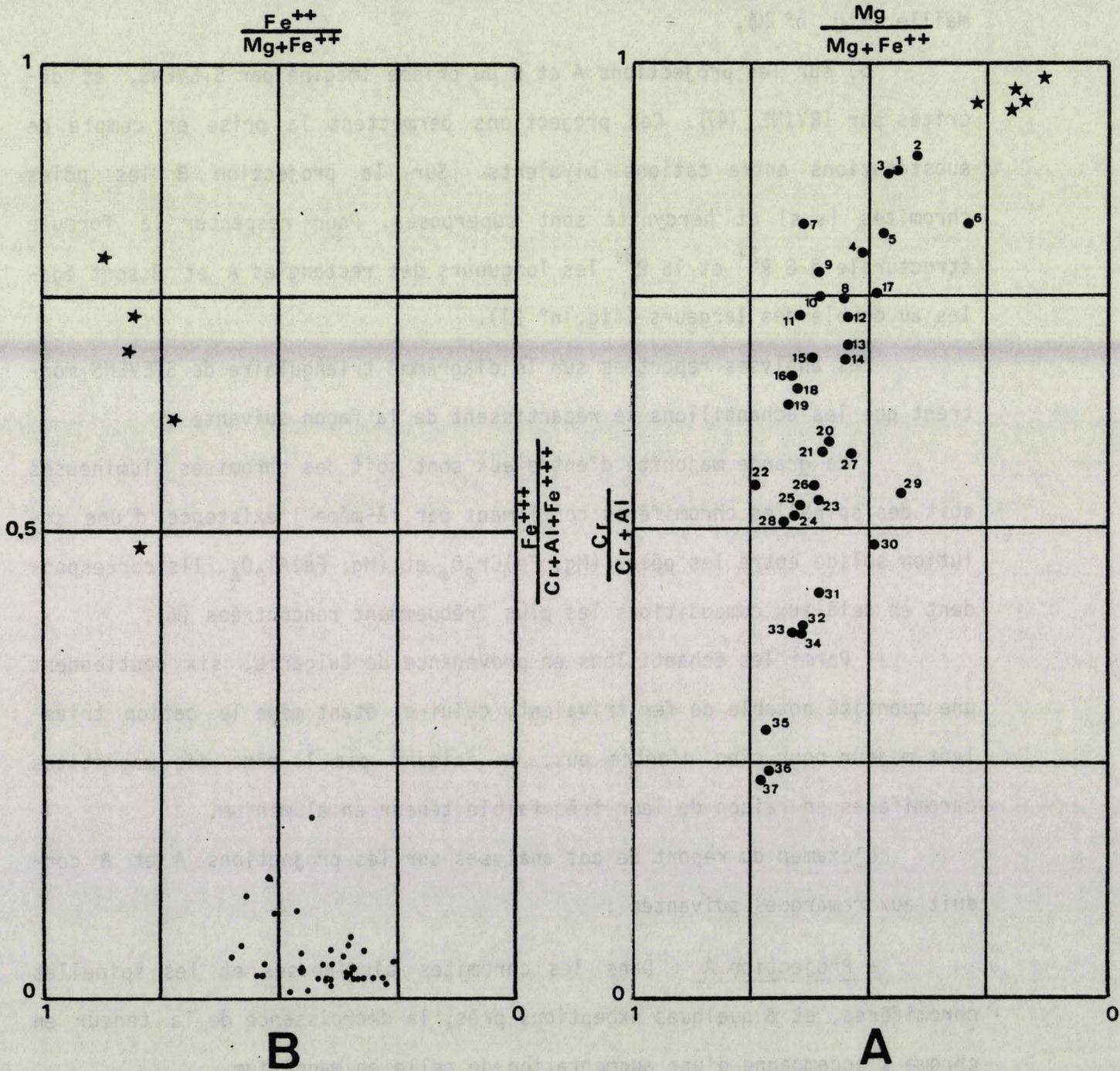
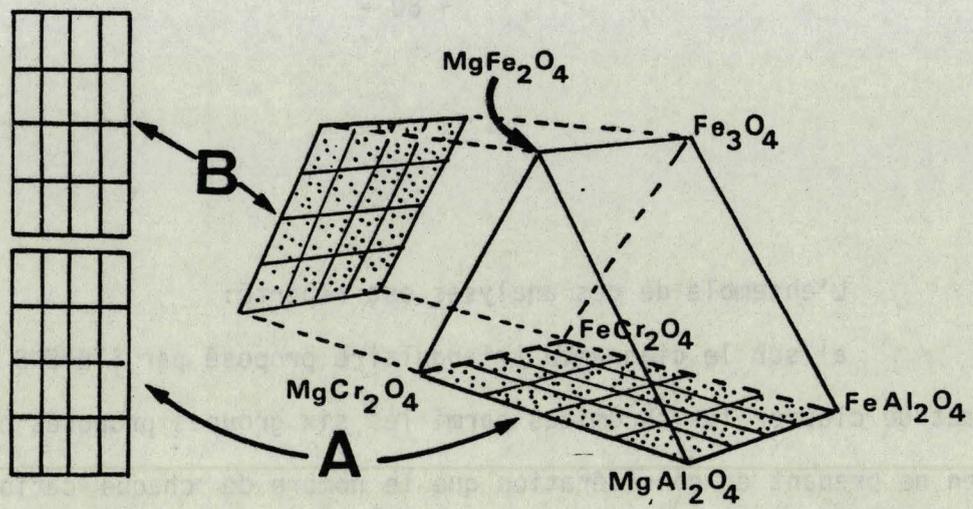
Les analyses reportées sur le diagramme triangulaire de STEVENS montrent que les échantillons se répartissent de la façon suivante :

- La grande majorité d'entre eux sont soit des chromites alumineuses soit des spinelles chromifères confirmant par là-même l'existence d'une solution solide entre les pôles  $(Mg, Fe)Cr_2O_4$  et  $(Mg, Fe)Al_2O_4$ . Ils correspondent en cela aux compositions les plus fréquemment rencontrées (16).

- Parmi les échantillons en provenance de Bulgarie, six contiennent une quantité notable de fer trivalent, celui-ci étant même le cation trivalent majeur pour cinq d'entre eux, en faisant pas là-même des magnétites chromifères en raison de leur très faible teneur en aluminium.

L'examen du report de ces analyses sur les projections A et B conduit aux remarques suivantes :

- Projection A : Dans les chromites alumineuses et les spinelles chromifères, et à quelques exceptions près, la décroissance de la teneur en chrome s'accompagne d'une augmentation de celle en magnésium.



★: Magnétites chromifères.

Figure n° 21 : Report des rapports entre cations bivalents et trivalents dans les deux projections rectangulaires imaginées par Stevens pour toutes les chromites étudiées.

- Projection B : L'ensemble des chromites alumineuses et des spinelles chromifères est caractérisée par de faibles teneurs en fer trivalent, celles-ci variant aléatoirement d'un échantillon à l'autre.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE III

SPECTROMETRIE RAMAN DES SPINELLES DE SYNTHESE ET DES CHROMITES NATURELLES

---

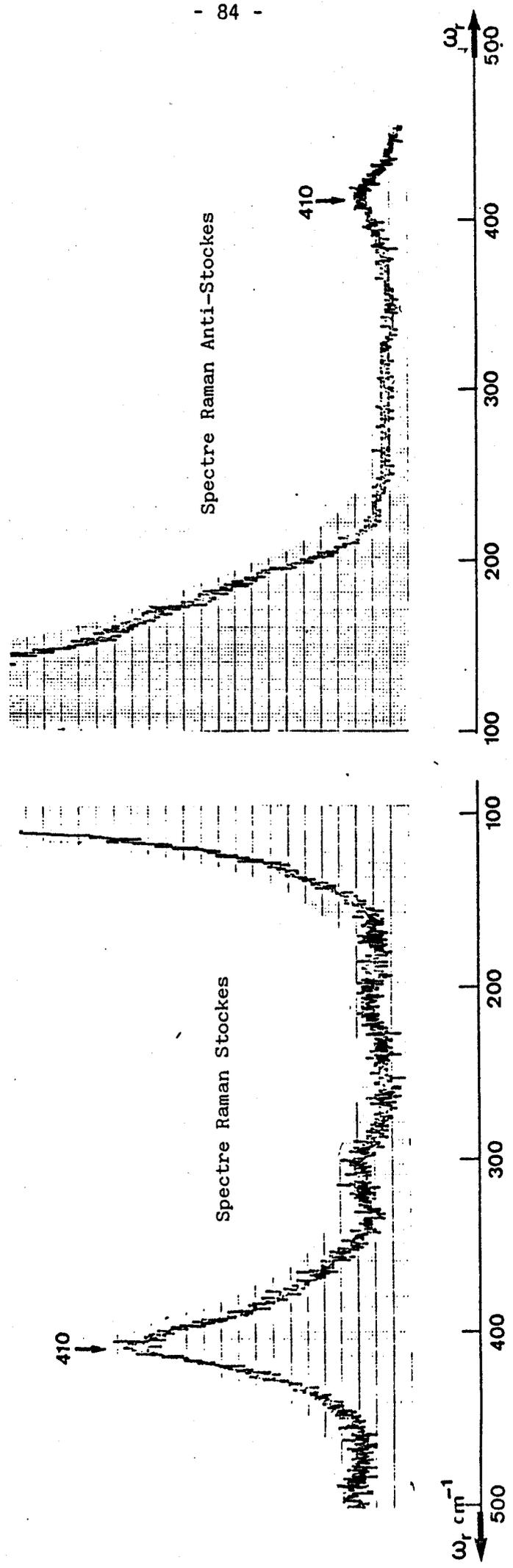


Figure n° 22 : Spectres Raman Stokes et Anti-Stockes d'un composé de la série  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .  
( $\lambda = 514,5\text{ nm}$  ; Laser = 30 mw).

### CHAPITRE III

## SPECTROMÉTRIE RAMAN DES SPINELLES DE SYNTHÈSE ET DES CHROMITES NATURELLES

### I.- CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Tous les spectres ont été établis en utilisant un objectif d'ouverture numérique égale à 0,95 (grossissement x160). La puissance du faisceau laser au niveau de l'échantillon est de l'ordre de 30 mW. La radiation utilisée, émise par un laser à argon ionisé, a pour longueur d'onde 514,5 nm. La résolution spectrale, qui dépend de l'ouverture des fentes du monochromateur, est, pour la longueur d'onde utilisée, de l'ordre de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , pour une ouverture de fente de 500  $\mu\text{m}$ .

L'élévation de température de la zone analysée due à l'irradiance du faisceau a été estimée à partir de l'enregistrement des spectres Stokes et anti-Stokes d'échantillons présentant une bande de basse fréquence assez intense dans leur spectre Stokes, pour que celle-ci présente une intensité notable dans leurs spectres anti-Stokes (fig. n° 22). La relation utilisée est alors :

$$\frac{I_s}{I_a} = \left( \frac{\omega_i - \omega_r}{\omega_i + \omega_r} \right)^4 e^{hc\omega_r/kt} \quad (48)$$



dans laquelle :

-  $I_s$  et  $I_a$  représentent les intensités des raies Stockes et anti-Stockes,

-  $\omega_i$  et  $\omega_r$  représentent respectivement la fréquence absolue de la radiation excitatrice et la fréquence RAMAN des raies Stockes et anti-Stockes.

Cette relation suppose une réponse constante de l'ensemble spectromètre-photomultiplicateur entre  $\omega_r$  Stockes et  $\omega_r$  anti-Stockes. Cette élévation de température n'est jamais supérieure à 75°C.

Ce sont sur les zones analysées à la microsonde électronique, parfaitement repérées par des photographies, qu'ont été réalisées les spectres RAMAN de tous les échantillons.

## II.- RESULTATS.

### II.A.- Spinelles de synthèse.

- Série  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .

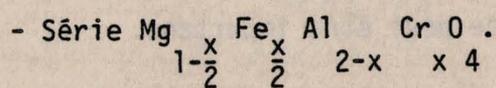
Dans cette série ce sont les spectres correspondant à 13 compositions différentes qui ont été établis. Six des treize spectres sont présentés sur la figure n° 23, et le tableau I récapitule les fréquences RAMAN de leurs différentes bandes. On peut constater d'une part, qu'il existe deux familles de spectres :

- celle qui ne contient pas de bandes de basses fréquences et dans laquelle on trouve généralement 7 bandes. Cette famille correspond à  $1 < x \leq 2$

- celle qui contient des bandes de basses fréquences et dans laquelle on trouve 9, 10 voire 11 bandes. Cette famille correspond à  $1 > x \geq 0,10$ ;



cun phénomène de glissement, compte-tenu de la résolution spectrale admise, et se situe vers  $685 \text{ cm}^{-1}$ .



Les spectres RAMAN ont été établis sur les cinq termes synthétisés dans cette série. Nombres et fréquences des bandes de ces spectres sont notés sur le tableau n° V ci-après, et ces derniers sont présentés sur la figure n° 27. La valeur de x calculée, reportée dans le tableau, est celle qui correspond à la teneur en chrome.

TABLEAU V

x nominal	x calculé	$\omega_r \text{ (cm}^{-1}\text{)}$									
1,60	1,35	-	-	475 (L)	540	-	570 (L)	595	650	695	
1,20	0,90	-	-	490 (L)	535	565	595	620	670	715	
1	0,67	-	-	-	535 (L)	560	605	625	680	725	
0,80	0,50	-	$\frac{380}{(L)} \quad \frac{440}{(L)}$	480 (L)	-	580	615	640	700 (L)	740	
0,40	0,24	310	410 (L)	480 (L)	-	605	630	655	710	755	

Ces résultats entraînent les remarques suivantes :

- ces spectres peuvent présenter 7, 8 voire 9 bandes ;

- que la largeur de certaines bandes dans deux des trois spectres empêche de suivre un quelconque phénomène de glissement de fréquence, pour les bandes de fréquence inférieure à 770 cm. Il apparaît cependant que, si glissement il y a, celui-ci ne peut être important.

- Série  $Mg_{1-x}Fe_xCr_2O_4$ .

Trois termes encore dans cette série, dont le nombre et les fréquences des bandes de leurs spectres sont reportés dans le tableau n° IV ci-après. Les trois spectres sont présentés sur la figure n° 26.

TABLEAU IV

x nominal	x calculé	$r$ (cm <sup>-1</sup> )				
0,8	0,28	450	$\begin{array}{c} 550 \quad \longleftrightarrow \quad 580 \\ (L) \end{array}$		640	687
0,5	0,31	-	$\begin{array}{c} 510 \quad \longleftrightarrow \quad 550 \\ (L) \end{array}$		635	683
0,2	0,11	448	542	-	638	685

L'examen de ces trois spectres, réalisés sur des termes dans lesquels le magnésium prédomine largement sur le fer bivalent, entraîne les remarques suivantes :

- ces spectres présentent au plus cinq bandes, et il n'y a pas de bande de fréquence inférieure à 440 cm<sup>-1</sup> ;

- la bande de haute fréquence, parfaitement définie, ne présente au-

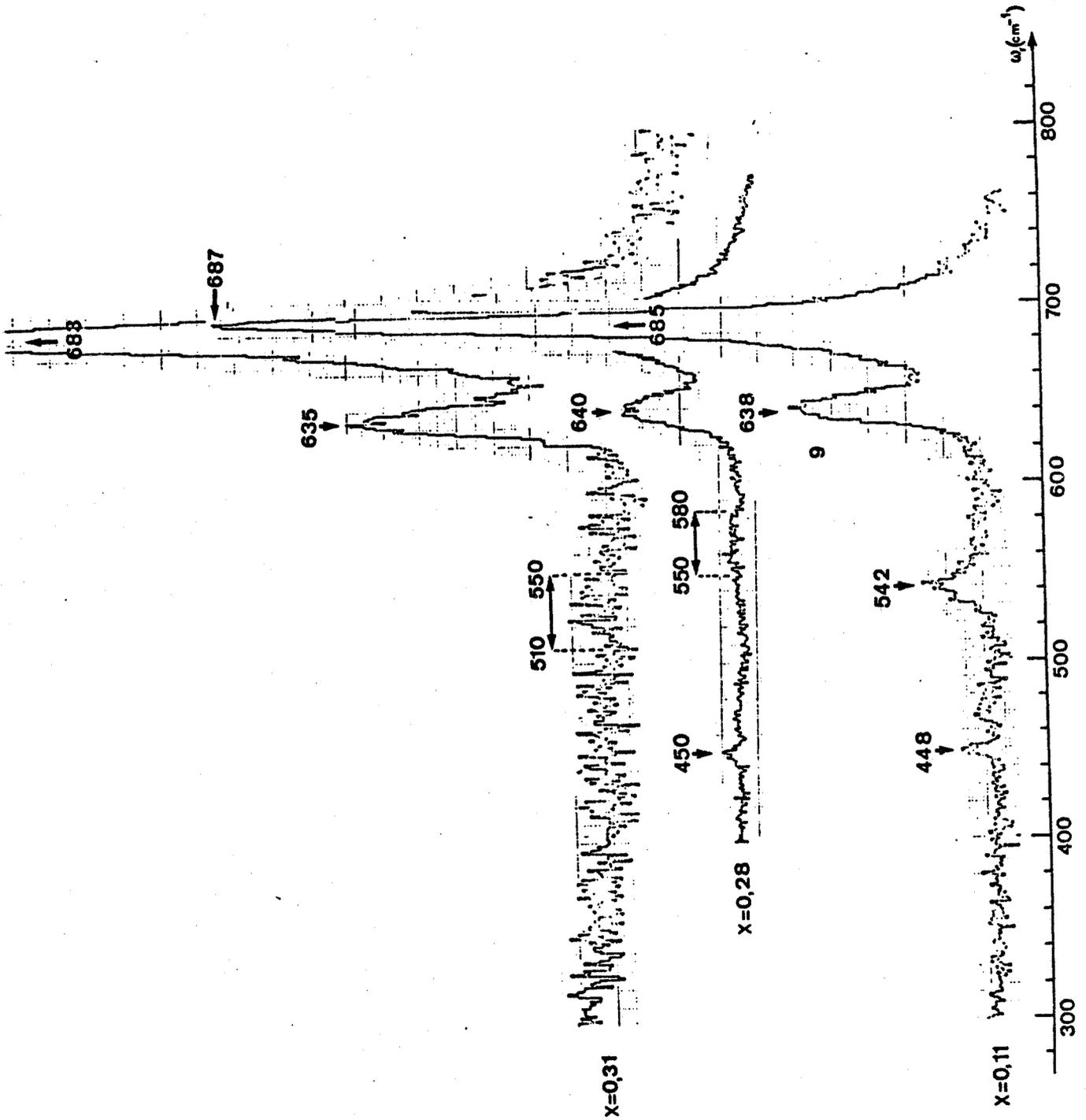


Figure n° 26 : Spectres Raman des trois termes de la série  $Mg_{1-x}Fe_xCrO_4$

- la fréquence de la bande de plus haute fréquence est comprise entre  $716 \text{ cm}^{-1}$  pour le terme le moins chromifère et  $692 \text{ cm}^{-1}$  pour le terme le plus chromifère ;

- l'absence de bande de fréquence inférieure à  $490 \text{ cm}^{-1}$ .

- Série  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ .

Trois termes ont été aussi retenus dans cette série. Le nombre et les fréquences des bandes RAMAN de leurs spectres figurent dans le tableau n° III ci-après. Les spectres correspondant sont présentés dans la figure n° 25.

TABLEAU III

x nominal	x calculé	$\omega_r \text{ (cm}^{-1}\text{)}$							
0,60	0,57	-	-	-	-	(L) 635	675 $\longleftrightarrow$ 700 (L)	725	(L) 770
0,50	0,49	-	-	-	-	(L) 635	680 $\longleftrightarrow$ 715 (L)	740	(L) 770
0,20	0,17	300 $\longleftrightarrow$ 330 (L)	410	(L) 490		610 $\longleftrightarrow$ 660 (L)	720	735	770

Au vu des résultats obtenus dans les trois termes de cette série, on constate :

- que des bandes de basses fréquences apparaissent seulement dans le terme fortement magnésien qui contient au moins 8 bandes ;

- que la bande de plus haute fréquence ne présente aucun phénomène de glissement, se situe à  $770 \text{ cm}^{-1}$ , et qu'elle est mieux définie dans le terme le plus magnésien ;

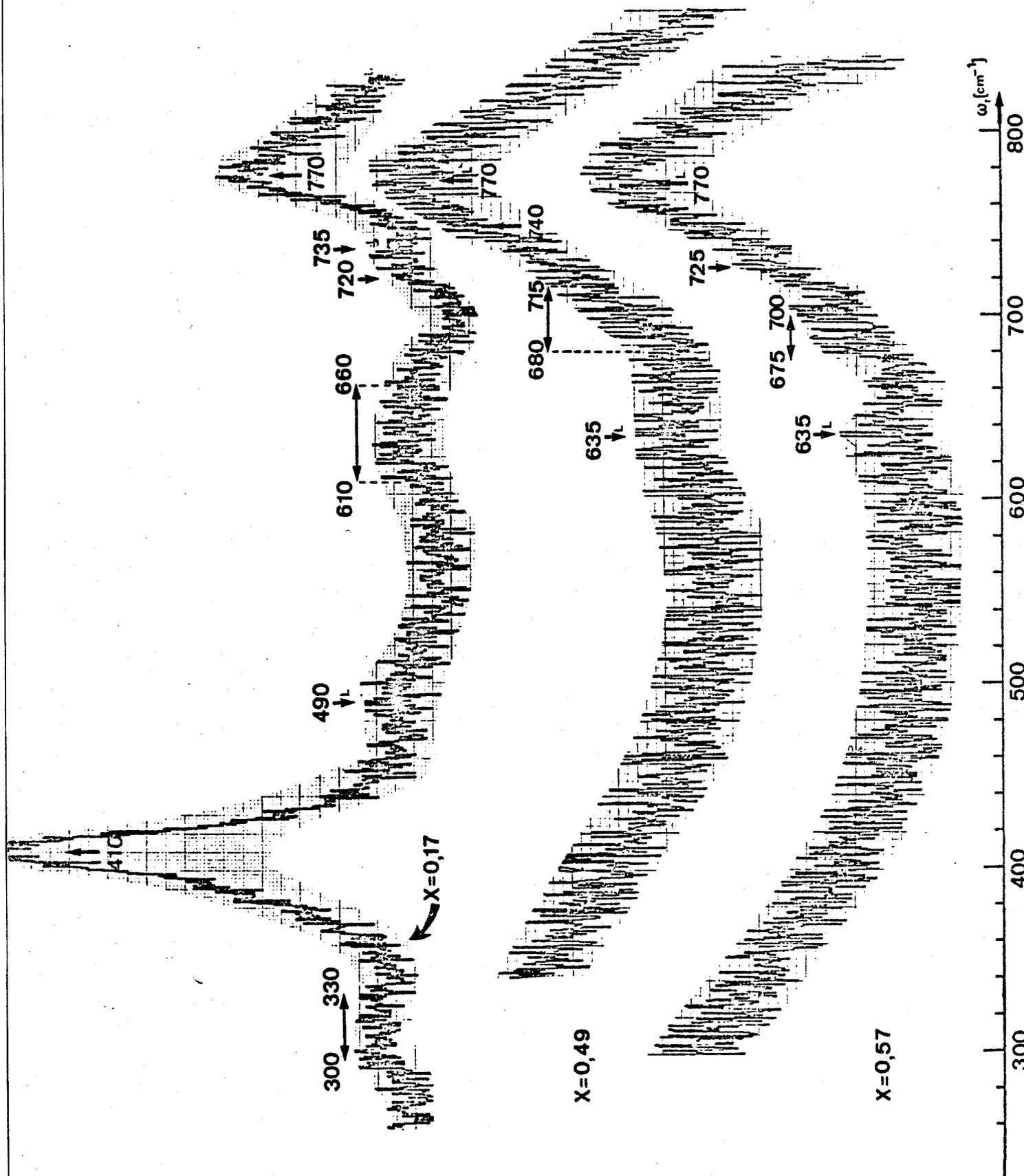


Figure n° 25 : Spectres Raman des trois termes de la série

d'autre part, que dans tous les spectres, les cinq bandes de plus hautes fréquences, décroissent en fréquence avec la teneur en chrome. Ce glissement est particulièrement sensible pour la bande de plus haute fréquence puisqu'il atteint  $85 \text{ cm}^{-1}$ . Par contre, les positions des bandes de basses fréquences de tous les termes se montrent insensibles à la variation de composition. On peut en outre remarquer que la bande située vers  $410 \text{ cm}^{-1}$  est de plus en plus intense, relativement à la bande de plus haute fréquence, lorsque l'on se rapproche du pôle alumineux.

- Série  $\text{FeAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .

Dans cette série, trois termes ont été retenus sur lesquels ont été établis les spectres RAMAN. Le nombre et les fréquences des bandes enregistrés figurent dans le tableau n° II ci-après et les spectres sont présentés sur la figure n° 24.

TABLEAU II

x nominal	x calculé	$\omega_r \text{ (cm}^{-1}\text{)}$						
1	0,92	(L) 490	555	585	600	660	690	716
1,20	0,98	490	(L) 550	580	600	660	690	(L) 710
1,60	1,52	490	(L) 540	(L) 570	595	645	-	692

Dans les spectres RAMAN de ces trois termes de la série  $\text{FeAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  pour lesquels  $x \geq 0,92$ , on constate :

- la présence de 7 ou 8 bandes, dont les fréquences sont comprises entre  $490$  et  $716 \text{ cm}^{-1}$  ;

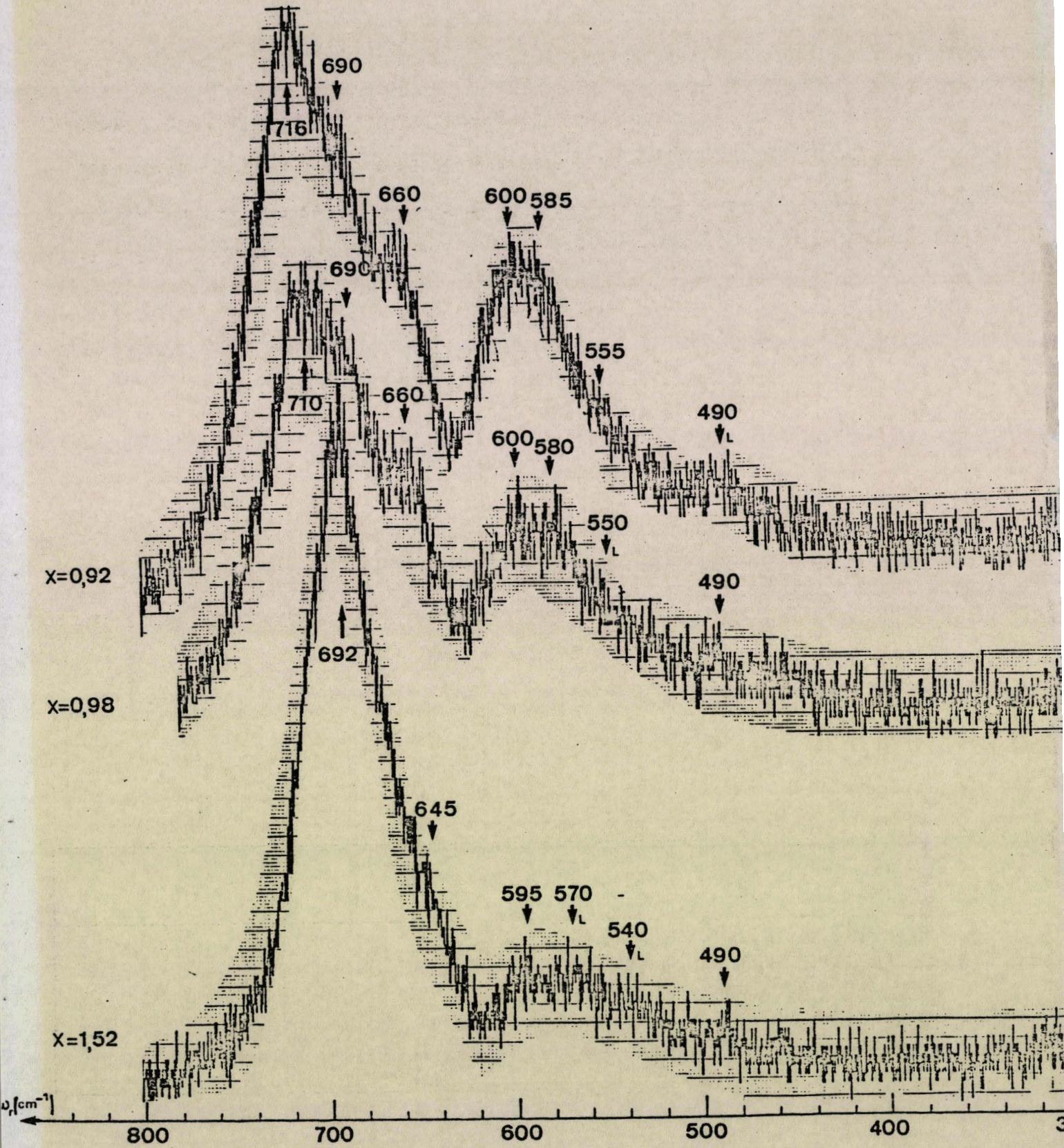


Figure n° 24 : Spectres Raman des trois termes de la série  
 $\text{FeAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

- des bandes de fréquence inférieure à  $480 \text{ cm}^{-1}$  ne sont observées que dans les termes fortement alumineux et magnésiens ;

- on note un phénomène particulièrement marqué de glissement de fréquence pour les cinq bandes de plus haute fréquence. Il peut être compris dans un domaine de  $55, 60$  ou  $65 \text{ cm}^{-1}$  selon les bandes considérées. Ce phénomène est, par contre, compris dans un domaine moins large ( $30 \text{ cm}^{-1}$ ) pour la sixième bande.

#### II.B.- Chromites naturelles.

Les fréquences des bandes RAMAN des spectres de l'ensemble des chromites naturelles figurent sur le tableau n° VI.

Le classement des échantillons ayant été fait à partir des teneurs croissantes en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , et sans entrer dans une analyse détaillée des variations de fréquences d'un terme à un autre en fonction des teneurs de leurs différents constituants (analyse détaillée qui sera faite dans le paragraphe III), quelques constatations peuvent être faites au vu de ce tableau et de la figure n° 28\*.

- la grande majorité des spectres sont des spectres à sept bandes ;  
- quatre d'entre eux présentent une huitième bande de haute fréquence située à  $735$  ou  $740 \text{ cm}^{-1}$  ;

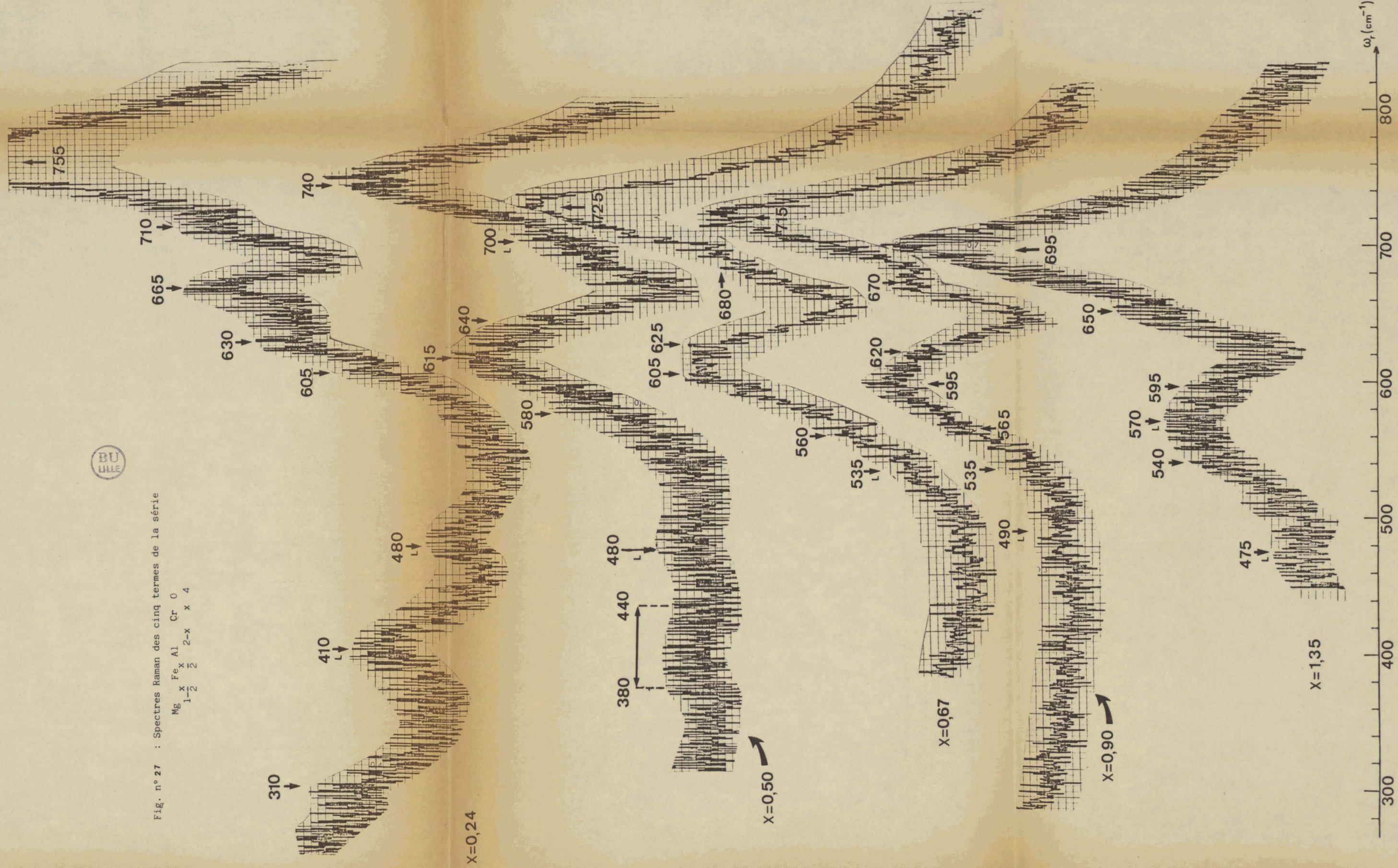
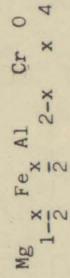
- la première bande, généralement centrée à  $480 \text{ cm}^{-1}$ , est d'intensité faible ;

---

\* Il n'était pas possible de présenter un montage clair des 37 spectres RAMAN. C'est pourquoi seuls onze spectres occupent la figure n° 28. La figure n° 28bis représente le spectre RAMAN de l'échantillon n° 23, spectre enregistré par accumulations (système TRACOR), et sur lequel l'échelle des fréquences est différente de celle des autres enregistrements.



Fig. n° 27 : Spectres Raman des cinq termes de la série



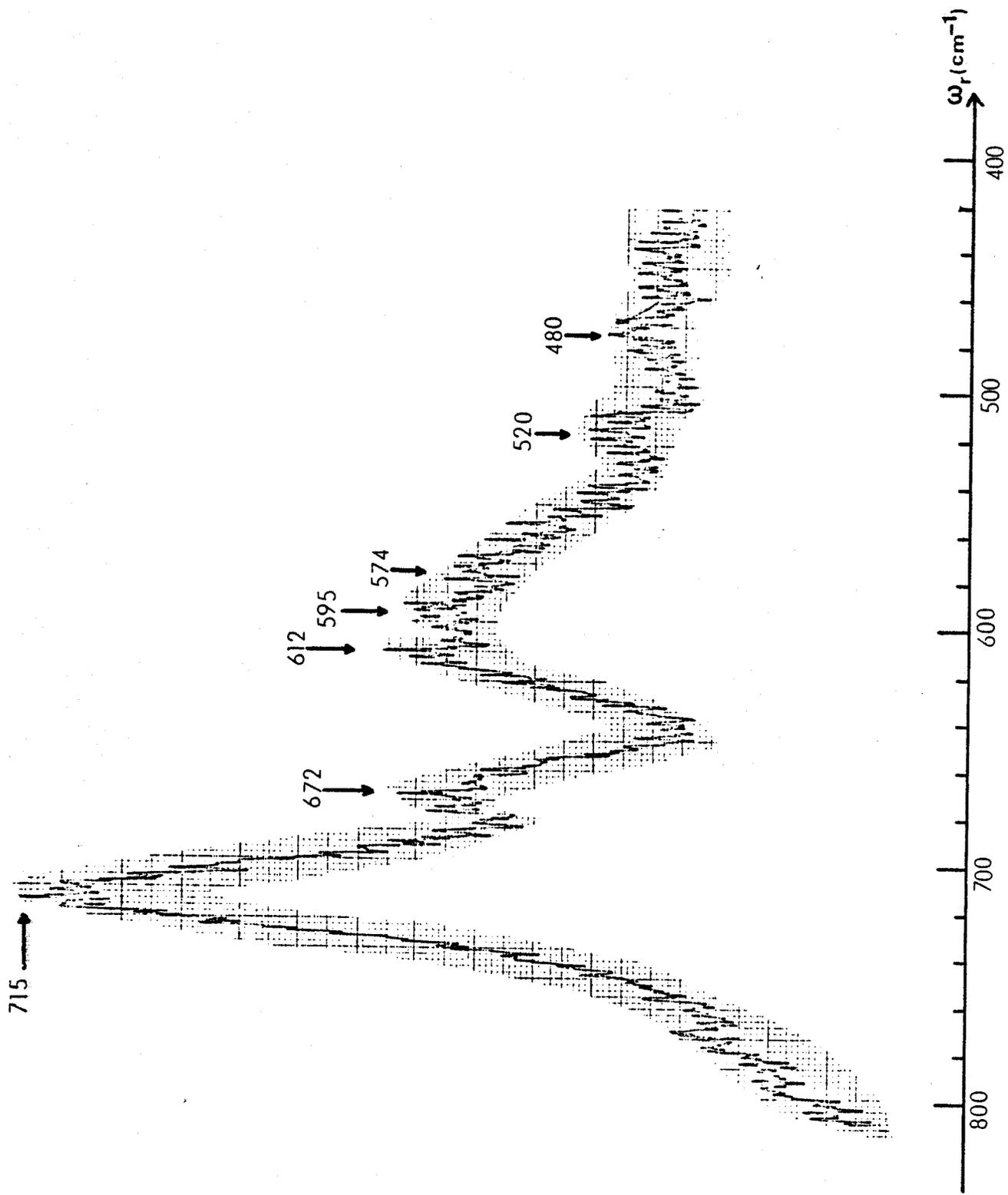


Figure n° 28 bis : Spectre Raman de la chromite naturelle n° 23, obtenu à partir de 33 accumulations.

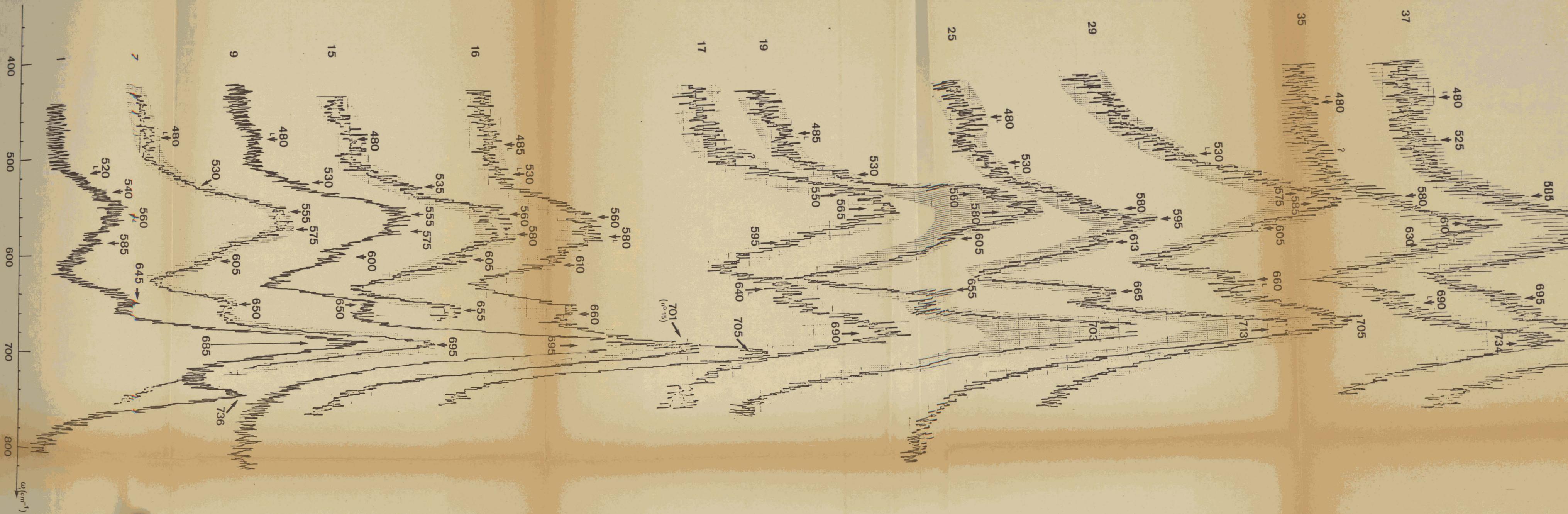


Fig. nº 28 : Spectres Raman de 11 chlorites naturelles

TABLEAU N° VI : FREQUENCES DES BANDES RAMAN OBSERVEES  
DANS 37 CHROMITES NATURELLES (cf. analyses tableau n° I, Chapitre II)

Numéro	$\omega_r$ (cm <sup>-1</sup> )							
1	-	520	540	(L) 560	585	(L) 645	685	736
2	-	520	540	560	590	638	685	
3	?	520	540	565	(L) 595	645	685	735
4	(L) 485	525	555	575	608	650	696	
5	(L) 480	520	550	565	(L) 595	645	695	
6	(L) 480	520	540	(L) 560	595	645	690	735
7	(L) 480	530	555	575	605	650	695	
8	(L) 480	530	560	585	610	650	696	
9	(L) 480	530	555	575	600	650	695	
10	(L) 480	520	550	575	605	655	699	
11	-	525	560	580	(L) 610	655	700	740
12	(L) 480	530	555	575	600	655	698	
13	(L) 480	520	555	575	610	656	701	
14	-	530	555	(L) 590	610	660	704	
15	(L) 480	535	560	580	605	655	701	
16	(L) 485	(L) 530	560	(L) 580	610	660	705	
17	-	?	550	565	595	(L) 640	690	
18	(L) 480	530	555	575	605	655	702	
19	(L) 485	530	560	580	605	655	703	
20	(L) 480	525	560	585	605	660	706	
21	(L) 480	530	555	590	605	660	708	
22	(L) 480	535	570	588	615	665	712	
23	480	520	574	595	612	672	715	
24	(L) 480	530	578	600	(L) 615	666	714	
25	(L) 480	(L) 530	580	595	613	665	713	
26	(L) 490	(L) 525	575	588	608	665	708	
27	(L) 480	520	570	595	-	660	708	
28	(L) 490	(L) 530	570	595	615	670	718	
29	-	(L) 530	575	585	605	(L) 660	705	
30	(L) 480	530	575	590	-	670	710	

TABLEAU N° VI (SUITE) : FREQUENCES DES BANDES RAMAN OBSERVEES  
 DANS 37 CHROMITES NATURELLES (cf. analyses tableau n° I, Chapitre II)

Numéro	$\omega_r$ (cm <sup>-1</sup> )						
31	(L) 480	520	572	598	615	670	715
32	(L) 480	(L) 520	575	595	615	670	720
33	(L) 480	520	575	595	614	670	720
34	(L) 480	(L) 530	575	598	620	668	722
35	(L) 480	?	580	610	630	(L) 690	734
36	(L) 480	(L) 530	585	608	630	694	735
37	(L) 480	525	585	615	630	695	738

- la septième bande est la plus intense et la mieux définie. Cependant, au fur et à mesure que les termes deviennent moins chromifères, le groupe formé par la troisième, quatrième et cinquième bande, voit son intensité augmenter. Cet aspect du problème sera repris ultérieurement plus en détail. On peut aussi noter, pour ces mêmes termes, l'apparition d'une certaine asymétrie dans la septième bande ;

- de la troisième à la septième bande incluse, apparaît un phénomène de glissement de fréquence, ce phénomène se traduisant en première analyse par une augmentation de la fréquence de chacune de ces bandes avec la teneur en  $Al_2O_3$  des échantillons.

En ce qui concerne les spectres des cinq magnétites chromifères (fig. n° 29) ceux-ci sont tout-à-fait semblables entre eux et caractérisés par la présence d'une seule bande intense, située pour l'échantillon le plus chromifère à  $680\text{ cm}^{-1}$ , et à  $685\text{ cm}^{-1}$  pour les quatre autres. La comparaison peut être faite, sur cette même figure, avec le spectre RAMAN d'une magnétite dont l'analyse chimique est reportée en regard de son spectre. Ce dernier présente une bande intense à  $672\text{ cm}^{-1}$  et une bande très large, de faible intensité, comprise entre  $500$  et  $580\text{ cm}^{-1}$ .

	% Pd. d'Oxyde	Nbre d'atomes par maille
FeO	30,32	7,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67,91	15,93
MgO	0,19	0,09
ZnO	0,02	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	0,04
MnO	0,02	0,00
NiO	0,05	0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00
$\Sigma$	98,62	23,97

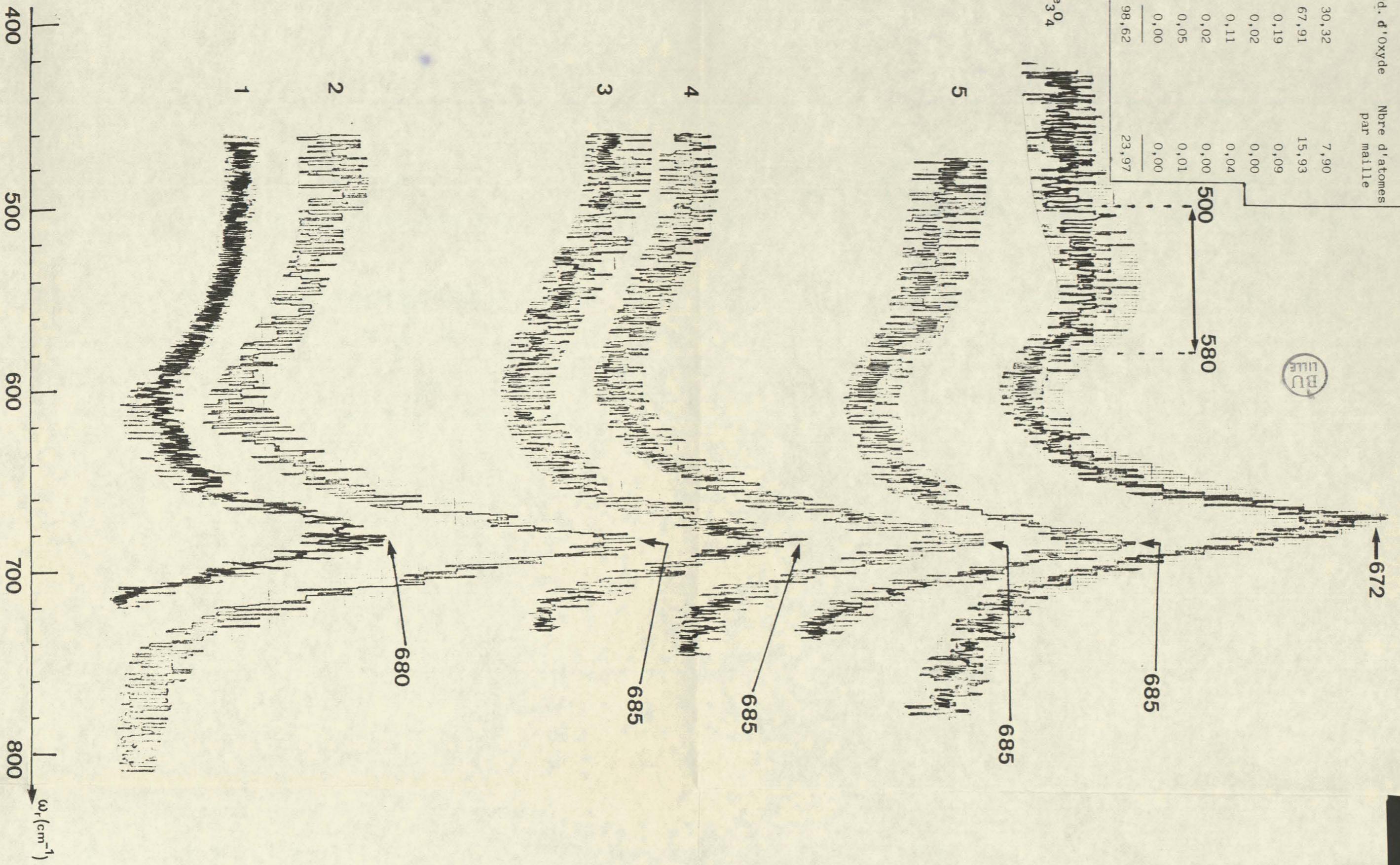


Fig. n° 29 : Spectres Raman des cinq magnétites chromifères de Bulgarie.  
 En haut de la figure, spectre Raman et analyse chimique d'une magnétite étalon

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE IV

INFORMATIONS OBTENUES ET INTERPRETATION DES RESULTATS

---

## CHAPITRE IV

### INFORMATIONS OBTENUES ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

#### I.- INTRODUCTION.

Les résultats obtenus permettent d'aborder les problèmes qui avaient été soulevés à la fin du chapitre "Spectrométrie vibrationnelle des spinelles" (1ère partie, Chapitre III).

Tout d'abord, et sur la base des travaux réalisés par d'autres auteurs, nous considérerons les informations apportées par les spectres des spinelles de synthèse et du spinelle naturel  $MgAl_2O_4$ , et leur interprétation.

Nous verrons ensuite les informations apportées par les spectres de chromites naturelles et leur interprétation à la lumière de celles faites précédemment.

#### II.- INFORMATIONS OBTENUES A PARTIR DES SPINELLES DE SYNTHÈSE ET DU SPINELLE NATUREL $MgAl_2O_4$ .

Si les données concernant la spectrométrie vibrationnelle des chromites naturelles sont inexistantes, par contre, celles concernant les spinelles de synthèse sont nombreuses. Il faut, en outre, remarquer que les

études en spectrométrie infra-rouge sont plus nombreuses et portent sur un plus grand nombre de termes que celles réalisées en spectrométrie RAMAN. Enfin, on peut aussi constater que les termes étudiés sont souvent les pôles de séries et rarement les termes intermédiaires.

Les problèmes concernant la spectrométrie vibrationnelle des spinelles (I.R. et RAMAN) portent sur l'adéquation entre l'aspect théorique (dénombrement des modes actifs) et les résultats expérimentaux qui font parfois apparaître un nombre de bandes supérieur à celui prévu par la théorie. Cette dernière est sous la dépendance du choix du groupe spatial envisagé.

Les études les plus récentes (cf. 1ère partie, Chapitre I) montrent une tendance à opter pour le groupe  $F\bar{4}3m$  au détriment du groupe  $Fd3m$ . La conséquence de ce choix, comme nous l'avons démontré dans le chapitre III de la première partie, est que le nombre de modes actifs en RAMAN passe de 5 à 13 lorsque l'on passe respectivement du groupe spatial  $Fd3m$  au groupe spatial  $F\bar{4}3m$ .

Le spinelle alumineux synthétique  $MgAl_2O_4$  a été étudié en spectrométrie RAMAN par O'HORO et al. (49). Sur ce spinelle obtenu par la méthode de CZOCHRALSKI ces auteurs ont montré l'existence de quatre bandes, une cinquième, d'intensité très faible, située à  $492\text{ cm}^{-1}$  étant obtenue à  $180^\circ\text{K}$ . Les attributions proposées par O'HORO et al. sont les suivantes :

$$A_{1g} : 772\text{ cm}^{-1} \quad E_g : 410\text{ cm}^{-1} \quad T_{2g} : 671, 492, 311\text{ cm}^{-1}$$

Ils signalent en outre la présence d'un pic à  $727\text{ cm}^{-1}$  qu'ils identifient comme un pic à 2 phonons, somme des modes à  $410$  et  $311\text{ cm}^{-1}$ .

Sur un spinelle de même composition, mais naturel, provenant de

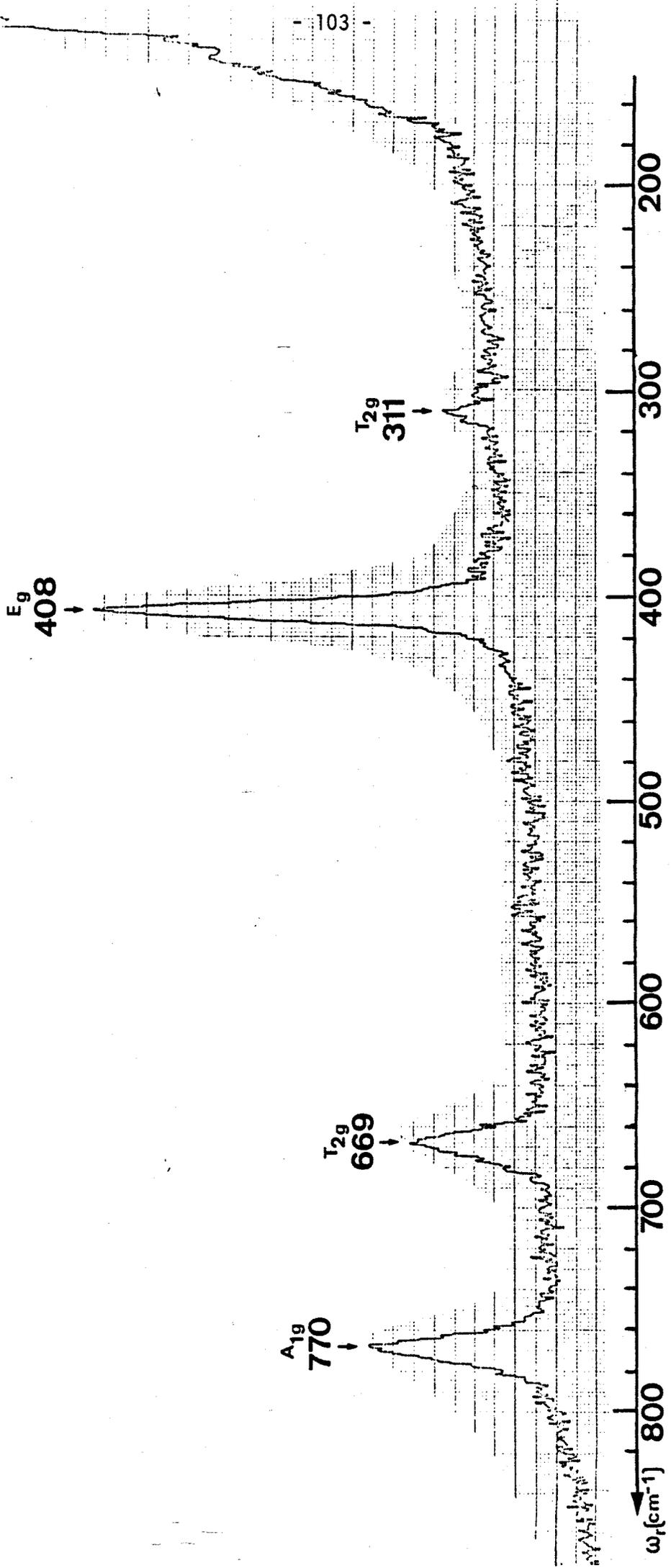


Figure n° 30 : Spectre Raman du spinelle naturel  $MgAl_2O_4$  - ( $\lambda = 514,5\text{ nm}$  ; Laser = 10 mw)

CEYLAN\*, nous avons obtenu, à température ambiante, les mêmes résultats exception faite des bandes situées à 492 et 727  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 30).

Pour analyser les informations contenues dans les spectres des spinelles de synthèses de la présente étude, nous considérerons d'abord les deux séries dans lesquelles se substituent les cations trivalents, puis celles où se substituent les cations bivalents, enfin la série mettant en jeu les deux types de substitutions. Il sera consacré un paragraphe particulier à l'étude du phénomène de surabondance des bandes dans les spectres des termes de certaines séries.

#### II.A.- Séries $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ et $\text{FeAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ :

La première de ces deux séries montre que la substitution du chrome par l'aluminium s'accompagne d'un phénomène de glissement de fréquence, particulièrement marqué pour les deux bandes de plus haute fréquence. Le domaine de variation est de l'ordre de 85  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 31).

Si l'on considère la deuxième série, cette même substitution produit les mêmes effets sur la bande de plus haute fréquence (fig. 32a).

Dans les termes de ces deux séries ayant respectivement des teneurs en chrome et en aluminium peu différentes, la fréquence de la bande de plus haute fréquence est légèrement plus basse pour les termes contenant du fer, que celle de la bande correspondante dans les termes magnésiens. Le glissement de fréquence de cette bande étant relié à la substitution Cr-Al, on

---

\* Je tiens à remercier Monsieur Pierre BARIAND, Conservateur de la collection de minéralogie du Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de Paris VI, qui m'a fourni cet échantillon.

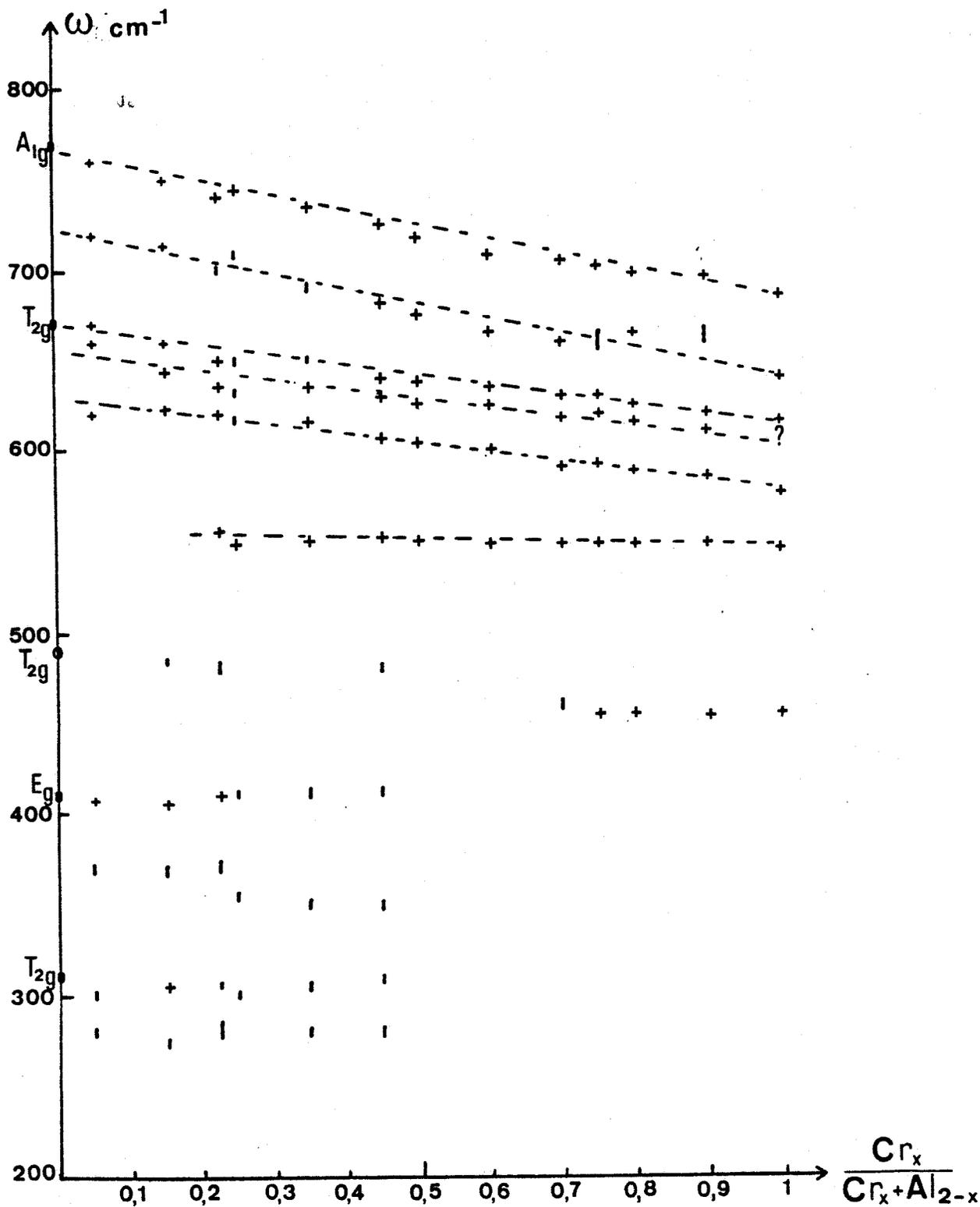
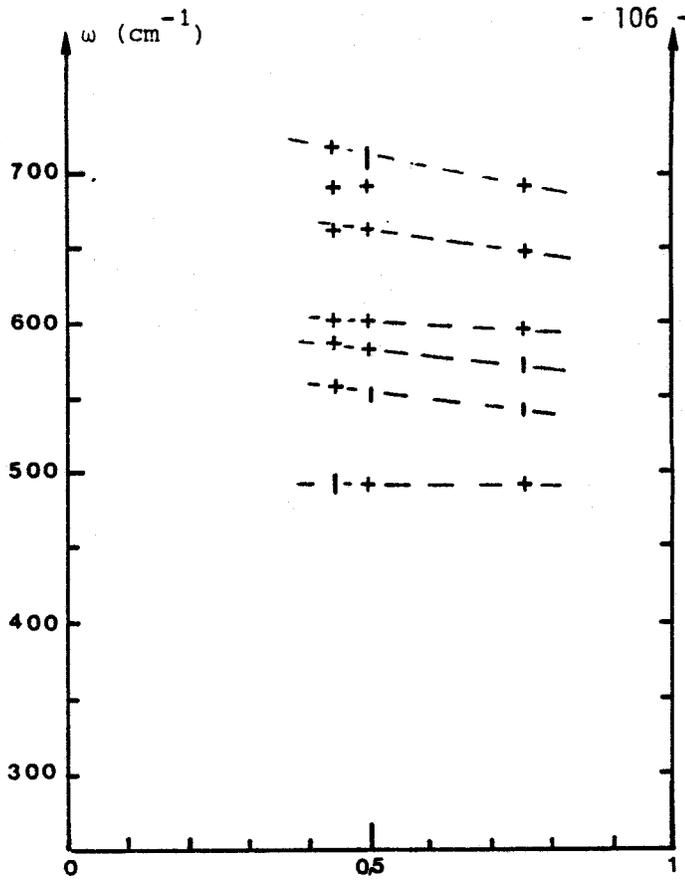
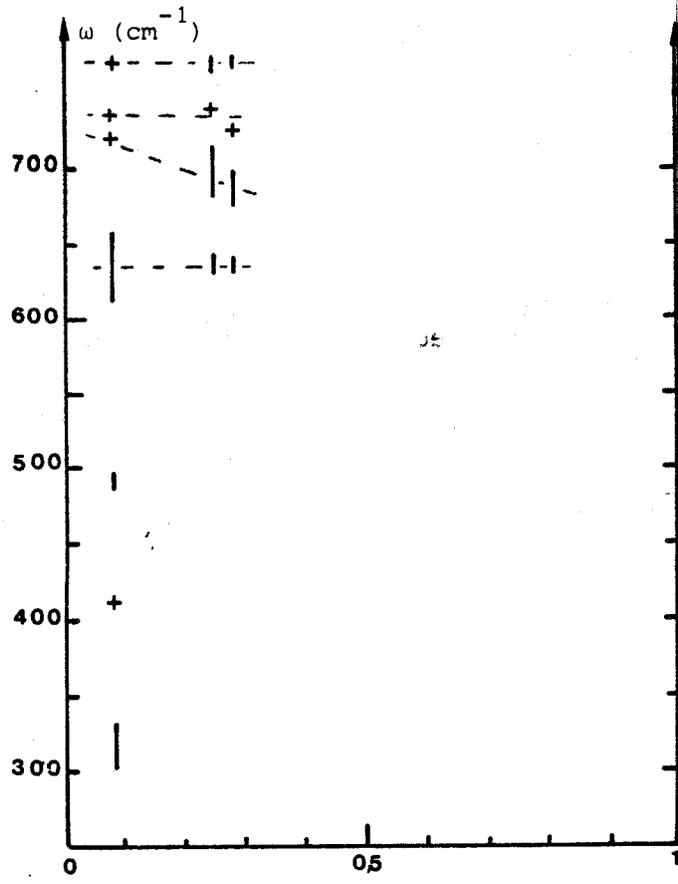


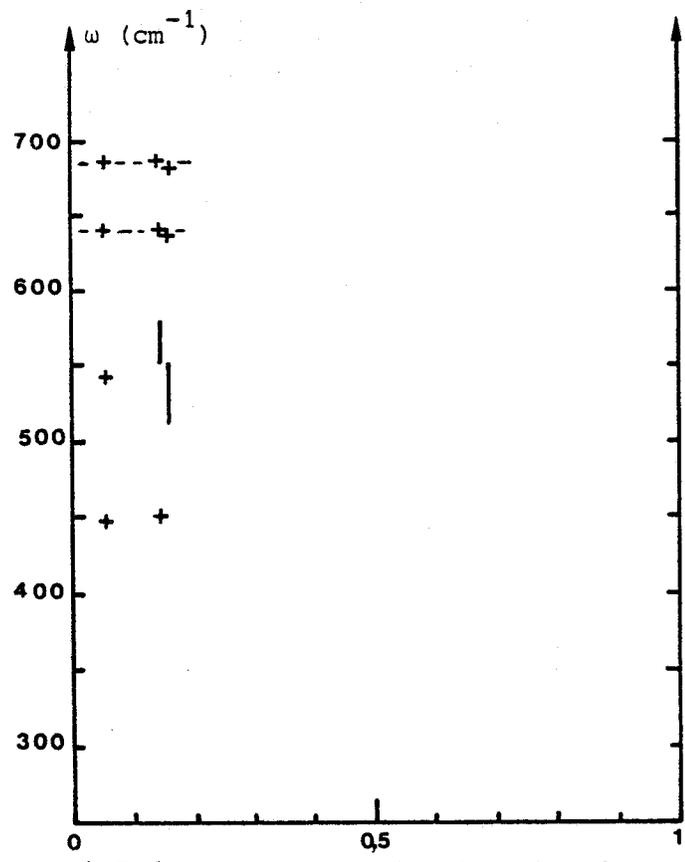
Figure n° 31: Fréquences observées pour 13 termes de la série  $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$  en fonction du rapport  $\frac{\text{Cr}_x}{\text{Cr}_x + \text{Al}_{2-x}}$ . Les traits verticaux indiquent des bandes larges, le symbole o les bandes du spinelle naturel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .



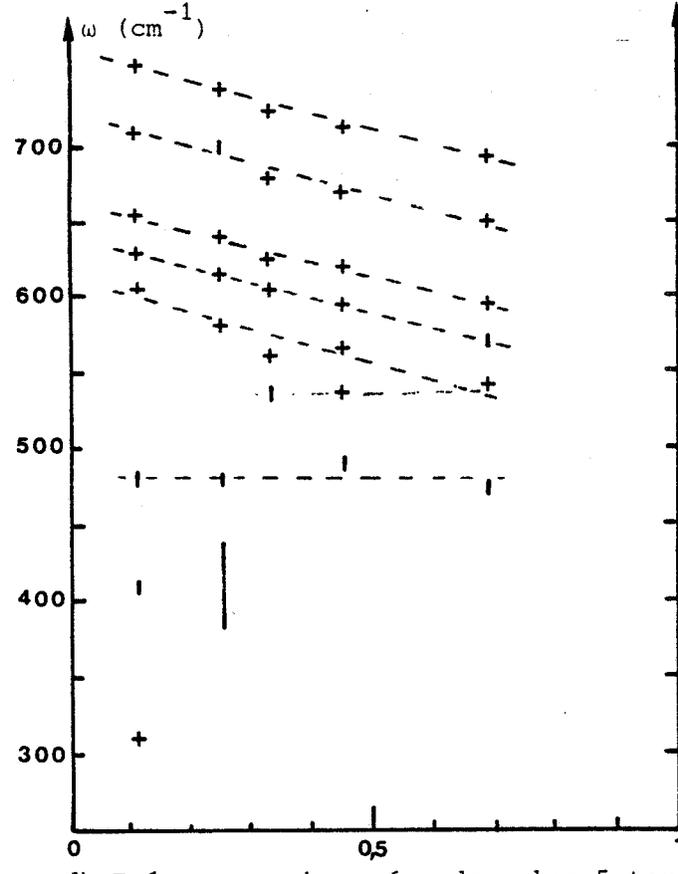
a) Fréquences observées dans les 3 termes de la série  $\text{FeAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  en fonction du rapport  $\text{Cr}_x/\text{Cr}_x + \text{Al}_{2-x}$ .



b) Fréquences observées dans les 3 termes de la série  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  en fonction du rapport  $\text{Fe}_x/\text{Fe}_x + \text{Mg}_{1-x}$ .



c) Fréquences observées dans les 3 termes de la série  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  en fonction du rapport  $\text{Fe}_x/\text{Fe}_x + \text{Mg}_{1-x}$ .



d) Fréquences observées dans les 5 termes de la série  $\text{Mg}_{\frac{1-x}{2}}\text{Fe}_{\frac{x}{2}}\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  en fonction du rapport  $\text{Cr}_x/\text{Cr}_x + \text{Al}_{2-x}$ .

peut de plus noter que la nature du cation bivalent influe sur la position de cette dernière. Ceci est en parfait accord avec le fait que les constantes de forces relatives à Mg-O et Fe-O sont différentes, et respecte la relation de proportionnalité inverse entre fréquence et masse atomique.

Une bande comprise entre 540 et 555  $\text{cm}^{-1}$  dans les termes de la série  $\text{FeAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  et entre 545 et 555  $\text{cm}^{-1}$  dans les termes de la série  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  est toujours présente. Si l'on considère les résultats obtenus par BEATTIE et GILSON (50) sur le composé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (structure corindon), celui-ci est caractérisé par une bande à 551  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande qui pourrait être en rapport avec celle signalée ci-dessus, serait donc à rattacher à la présence de chrome et n'apparaîtrait que lorsque la teneur en chrome est supérieure à la valeur limite  $x = 0,4$ .

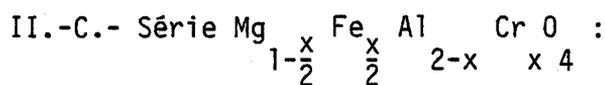
#### II.B.- Série $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ et $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ :

La principale information contenue dans les trois spectres de chacune de ces séries est la position fixe, compte-tenu de la résolution spectrale, de la bande de haute fréquence :

- à 770  $\text{cm}^{-1}$  pour les termes de la série  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  (fig. 32 b),
- comprise entre 683 et 687  $\text{cm}^{-1}$  pour les termes de la série  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  (fig. 32c).

Ceci vient donc à l'appui de l'hypothèse émise dans le paragraphe précédent et concernant le rôle de la substitution Cr-Al dans le phénomène de glissement de la bande de plus haute fréquence. En effet, 770  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la fréquence de la bande de haute fréquence de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et 685  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la fréquence de la bande de plus haute fréquence de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ .

La largeur de certaines bandes dans les termes des deux séries empêche toute considération sur le thème du dénombrement des modes actifs. On peut cependant remarquer que des bandes de basses fréquences n'apparaissent que lorsque l'aluminium est le cation trivalent présent et que la teneur en magnésium est élevée.



Les substitutions intéressant à la fois les cations trivalents et bivalents, les résultats fournis par les spectres des cinq termes de cette série, permettent de tirer les enseignements suivants (fig. 32 d) :

- Sur la base du rôle prépondérant joué par la substitution Cr-Al dans le glissement de la bande de plus haute fréquence, il avait été signalé au paragraphe II-A, que la nature du cation bivalent influait sur la position de celle-ci. Il apparaissait que la présence de fer à la place du magnésium entraînait un abaissement de la fréquence de cette bande pour des termes ayant respectivement les mêmes teneurs en chrome et en aluminium. C'est ce qui semble confirmé par le spectre du terme le plus riche en chrome et en fer de cette série. En effet, la fréquence de  $695 \text{ cm}^{-1}$  pour la bande de plus haute fréquence de ce terme est inférieure à celle, obtenue par extrapolation, du terme de la série  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  de même teneur en chrome et qui serait de l'ordre de  $705 \text{ cm}^{-1}$ .

- Le phénomène d'apparition de bandes de basses fréquences avait été évoqué au paragraphe précédent comme étant tributaire à la fois d'une forte teneur en aluminium et d'une forte teneur en magnésium. Ceci semble être confirmé par les spectres des deux termes les plus riches en ces deux éléments. On peut toutefois remarquer que ces bandes apparaissent pour une

teneur en aluminium nettement plus faible que celle pour laquelle le phénomène se produisait dans la série  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ , et pour une teneur en magnésium nettement plus forte que celle pour laquelle le phénomène se produisait dans la série  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ . On peut donc émettre la conjecture que, dans ce phénomène, le rôle du magnésium est important.

#### II.D.- Interprétation des résultats :

Les deux phénomènes mis en évidence dans les spectres des spinelles de synthèse sont d'une part le phénomène de glissement de fréquence de certains modes et, d'autre part, le phénomène de surabondance de modes par rapport au spectre du spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

S'il est bien démontré au cours de cette étude que le phénomène de glissement de fréquence est à rattacher à la substitution Cr-Al, l'ensemble des deux phénomènes peut être intégré dans un schéma explicatif prenant en compte la possibilité d'existence de deux comportements vibrationnels différents.

Ces deux comportements vibrationnels sont ceux que l'on a appelé : comportement à 1 mode et comportement à 2 modes (cf. 1ère partie, Chapitre II-§III). Les résultats obtenus en particulier sur les termes de la série  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  (fig. 31) servent de base à ce schéma explicatif :

- a) L'évolution en fréquence de l'ensemble des bandes de haute fréquence dans tous les termes de la série vient à l'appui d'un comportement vibrationnel à 1 mode tel que l'illustre la figure n° 9. Ce comportement est en outre le seul qui intéresse les termes dans lesquels la teneur en chrome est supérieure à la teneur en aluminium.

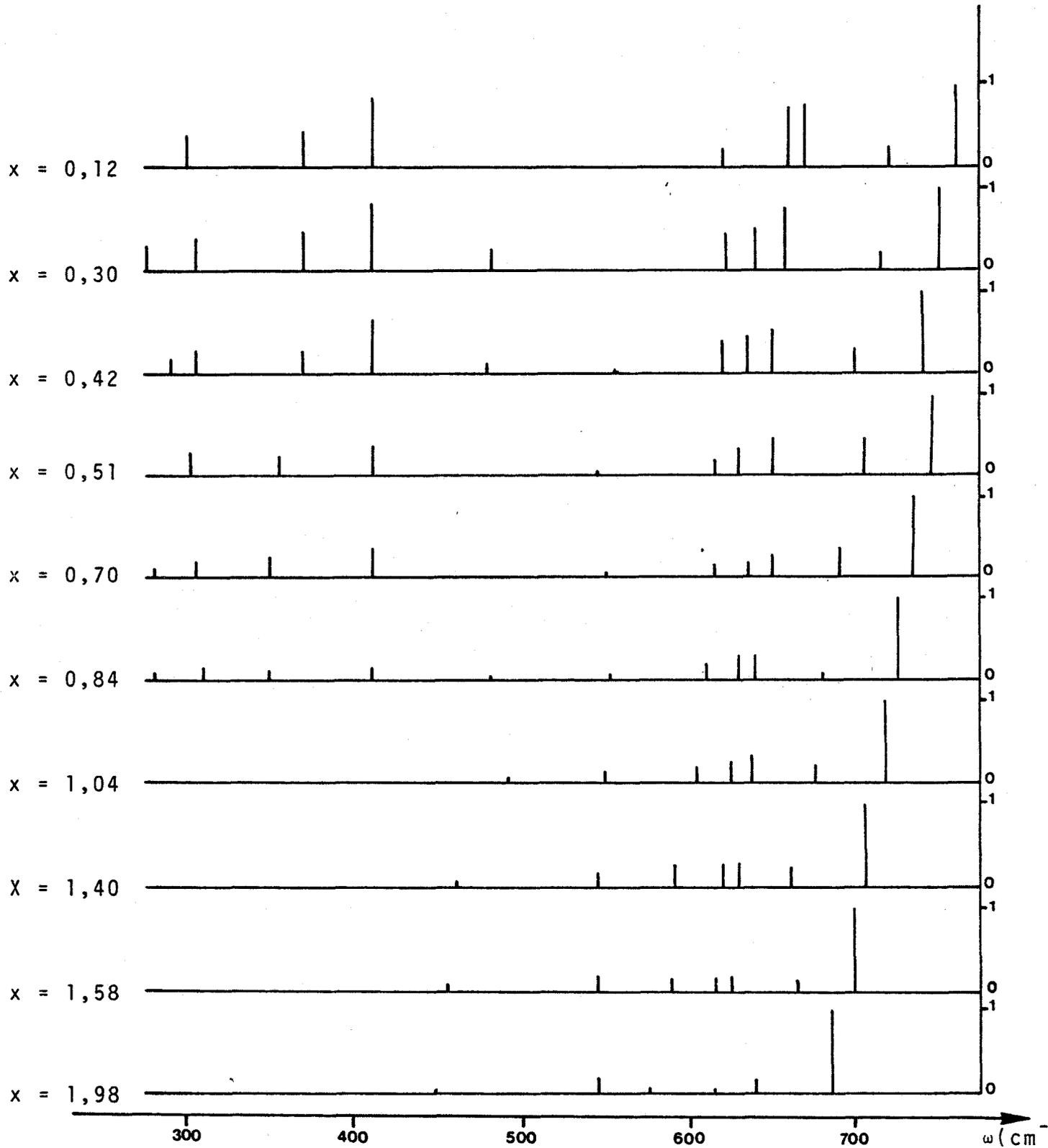


Figure n° 33 : Variations des intensités relatives des bandes RAMAN de 10 des 13 termes de la série  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .

- b) L'apparition de bandes de basses fréquences et dont la fréquence ne varie pas en fonction de la composition, dans les termes pour lesquels la teneur en aluminium est supérieure à la teneur en chrome, vient à l'appui d'un comportement vibrationnel à 2 modes. En effet, dans ces termes, l'intensité des bandes de basses fréquences va croissant au fur et à mesure que la teneur en aluminium augmente, comme le montre la figure n° 33\*. Sur cette dernière, les intensités des bandes sont représentées par des traits verticaux dont la longueur est proportionnelle à celle du trait représentant l'intensité de la bande de plus haute fréquence prise à chaque fois égale à 1. Comme dans ces termes, la variation de fréquence en fonction de la composition persiste pour les bandes de haute fréquence, il y aurait donc là coexistence des deux types de comportement vibrationnel.

On peut, de plus, noter :

- que cette coexistence possible d'un comportement à 1 mode et d'un comportement à 2 modes, concerne aussi les termes fortement alumineux de la série  $Mg_{1-\frac{x}{2}} Fe_{\frac{x}{2}} Al_{2-x} Cr_x O_4$  (fig. 32d),

- qu'un comportement à 2 modes apparaît dans la série  $Mg_{1-x} Fe_x Al_2 O_4$  pour le terme le plus fortement magnésien (fig. 32b),

- que le comportement à 1 mode est le seul qui intéresse les termes de la série  $FeAl_{2-x} Cr_x O_4$ . L'absence, dans cette série, de termes fortement alumineux, semble exclure la possibilité d'existence d'un comportement supplémentaire à 2 modes (fig. 32a),

- enfin, qu'aucun de ces deux comportements n'est à signaler dans les termes de la série  $Mg_{1-x} Fe_x Cr_2 O_4$  (fig. 32c).

---

\* Dans cette figure, surtout utile pour illustrer le comportement à 2 modes, les résultats de 3 des 7 termes dans lesquels le chrome prédomine n'ont pas été indiqués ceci pour des commodités de présentation.

En résumé :

- Seule la substitution Cr-Al est susceptible d'entraîner un comportement à 1 mode, substitution à laquelle le mode de plus haute fréquence  $A_{1g}$  est particulièrement sensible.

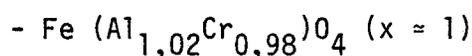
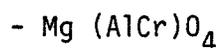
- Lorsque Cr et Al se substituent, l'apparition d'un comportement à 2 modes est tributaire de la prédominance du cation aluminium.

- Lorsque Al est le seul cation trivalent présent, le comportement à 2 modes est tributaire de la forte prédominance de Mg sur Fe.

En plus du comportement à 2 modes, le phénomène de surabondance de modes peut être recherché dans un abaissement de la symétrie d'ensemble ou même locale (11). Une légère distortion de la structure  $Fd3m$  en  $F\bar{4}3m$  peut être insuffisante pour augmenter le nombre de modes actifs en RAMAN observés sur le spinelle  $MgAl_2O_4$ . Par contre, cette distortion, plus accentuée par la substitution du chrome, serait responsable de l'existence de certaines bandes supplémentaires. Ainsi le mode  $T_{2g}$  à  $671\text{ cm}^{-1}$  du spinelle purement alumineux donnerait par "splitting" le triplet qui apparaît dans les autres termes de la série (fig. 31). Cet abaissement de symétrie pourrait aussi expliquer le dédoublement du mode  $E_g$  et celui du mode  $T_{2g}$  respectivement situés à  $410\text{ cm}^{-1}$  et  $311\text{ cm}^{-1}$  dans le spinelle  $MgAl_2O_4$ .

Si l'on veut prendre en considération la possibilité de surstructure, due à un ordre sur les sites octaédriques et tétraédriques, on ne peut se référer qu'à certaines compositions précises dans chacune des séries.

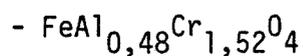
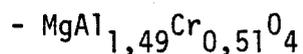
- Ordre 1/1 sur les sites octaédriques : les termes à prendre en compte parmi ceux dont les spectres RAMAN ont été établis sont :



Les nombres de modes actifs en RAMAN prévus par le dénombrement sont, suivant le groupe d'espace choisi, égaux à 56, 51 ou 15. Les spectres

de ces composés ne montrent respectivement que 6 et 7 bandes, ce nombre étant par trop éloigné du nombre prévu théoriquement pour que cette hypothèse soit retenue.

- Ordre 1/3 sur les sites octaédriques : les termes à prendre en considération sont :



Les nombres de modes actifs en RAMAN prévus pour le dénombrement, sont, suivant le groupe d'espace choisi, égaux à 39 ou 9. Les spectres de ces composés montrent respectivement 9 et 6 bandes. La possibilité d'une surstructure qui serait la cause de la surabondance de modes, n'est pas à écarter systématiquement dans ce cas.

Enfin, il reste à considérer le cas d'une surstructure due à un ordre 1/1 sur les sites tétraédriques et qui pourrait concerner les termes de composition  $\text{MgFeAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{MgFeCr}_2\text{O}_4$ . Mais aucun de ces termes n'a été étudié.

Pour terminer cette analyse des résultats fournis par les spinelles de synthèse, on peut signaler que la bande attribuée à un mode à 2 phonons par O'HORO et *al.* (49), bande située à 727 cm dans le spinelle alumineux de synthèse et que pour notre part, nous n'avons pas mise en évidence dans le spinelle alumineux naturel, se retrouve dans tous les termes de la série  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ainsi que dans ceux de la série  $\text{Mg}_{1-\frac{x}{2}}\text{Fe}_{\frac{x}{2}}\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . Elle se situe à la fréquence immédiatement inférieure à celle de la bande de plus haute fréquence. Par extrapolation jusqu'au terme purement alumineux on trouverait bien en effet une fréquence de l'ordre de  $725 \text{ cm}^{-1}$ .

### III.- INFORMATIONS OBTENUES A PARTIR DES CHROMITES NATURELLES.

Tout comme pour les spinelles de synthèse, les informations conte-

TABLEAU n° I

Numéro	$\frac{\text{Cr}}{\text{Cr} + \text{Al}}$	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )
1	0,893	685
2	0,904	685
3	0,883	685
4	0,796	696
5	0,817	695
6	0,829	690
7	0,772	695
8	0,748	696
9	0,777	695
10	0,750	699
11	0,730	700
12	0,729	698
13	0,699	701
14	0,683	704
15	0,685	701
16	0,664	705
17	0,752	690
18	0,652	702
19	0,635	703
20	0,594	706
21	0,583	708
22	0,546	712
23	0,532	715
24	0,512	714
25	0,526	713
26	0,548	708
27	0,581	708
28	0,508	718
29	0,542	705
30	0,485	710
31	0,435	715
32	0,396	720
33	0,392	720
34	0,390	722
35	0,287	734
36	0,241	735
37	0,233	738

nues dans les 37 spectres de chromites naturelles se rapportent d'une part au phénomène de glissement de fréquence et d'autre part, à l'existence d'un nombre de bandes supérieur à celui prévu pour la théorie dans le cas d'un dénombrement effectué sur la base du groupe spatial  $Fd3m$ . Mais des constatations concernant en outre l'intensité des bandes de ces spectres peuvent aussi être faites.

Les problèmes posés pour les magnétites chromifères seront envisagés séparément de ceux évoqués ci-dessus.

### III.A.- Le phénomène de glissement de fréquences.

L'examen des 37 spectres de chromites naturelles montre, que tout comme les spinelles de synthèse, le phénomène de glissement de fréquences se produit, et qu'il intéresse les bandes comprises inclusivement entre la troisième et la septième dans le tableau des fréquences (Tableau n° VI- Chapitre III). En première analyse, ces fréquences croissent en fonction des teneurs en aluminium et en fonction inverse des teneurs en chrome. Avant de procéder à une analyse plus détaillée du phénomène, il est donc nécessaire de comparer les fréquences de la bande de plus haute fréquence en fonction du rapport  $Cr/(Cr + Al)$  (Tableau n° I). Le choix de cette bande s'impose pour cette comparaison car c'est la bande la plus intense et la mieux définie de toutes. Dans les quatre spectres contenant une bande située entre 735 et  $740\text{ cm}^{-1}$  (échantillons n° 1, 3, 6, 11), c'est l'avant-dernière bande qui sera prise en considération.

A la lecture du tableau n° I, on s'aperçoit que la variation du rapport  $Cr/(Cr + Al)$  et celle des fréquences n'est pas régulière et que ces deux paramètres varient brusquement pour certains échantillons. C'est le cas pour les échantillons n° 4, 6, 17, 26, 27, 28, 29 et 30 dont les caractéristiques sont les suivantes (cf. Tableau n° I, Chapitre II).

- Echantillon n° 4 : sa teneur en aluminium croît brusquement et celle en fer trivalent est particulièrement faible. La fréquence de la bande de haute fréquence augmente sensiblement :  $696 \text{ cm}^{-1}$ .

- Echantillon N° 6 : bien que plus pauvre en chrome que le précédent, il l'est aussi en aluminium et ce, au bénéfice du fer trivalent. La fréquence de la bande de haute fréquence chute :  $690 \text{ cm}^{-1}$ .

- Echantillon n° 17 : cet échantillon possède la même caractéristique que l'échantillon précédent, à savoir que la diminution de la teneur en chrome n'est pas compensée par une augmentation de la teneur en aluminium, mais par celle du fer trivalent. Dans ce cas aussi la fréquence de la bande de haute fréquence subit une chute sensible par rapport à celle des échantillons qui précèdent :  $690 \text{ cm}^{-1}$ .

- Echantillons n° 26 et 27 : par rapport aux échantillons qui les précèdent leur teneur en aluminium décroît au bénéfice de celle en fer trivalent. La fréquence de la bande de haute fréquence diminue aussi :  $708 \text{ cm}^{-1}$ .

- Echantillon n° 28 : cet échantillon voit sa teneur en aluminium sensiblement augmenter par rapport aux échantillons 26 et 27 et corrélativement sa teneur en fer trivalent diminuer fortement. La fréquence de la bande de haute fréquence augmente :  $718 \text{ cm}^{-1}$ .

- Echantillons n° 29 et 30 : ces deux échantillons, comme ceux de numéros 26 et 27 sont caractérisés par une forte teneur en fer trivalent (particulièrement l'échantillon n° 29) et la fréquence de leur bande de haute fréquence est inférieure à celle de l'échantillon précédent : respectivement  $705$  et  $710 \text{ cm}^{-1}$ .

De toutes ces constatations il ressort :

- d'une part, que bien que le nombre d'atomes de chrome par maille décroisse régulièrement, la saturation à 16 cations trivalents par maille n'est pas obtenue, pour les échantillons précités, par une augmentation cor-

rélatif du nombre d'atomes d'aluminium, celui du fer trivalent restant à peu près constant, mais par des variations erratiques du nombre d'atomes de ces deux derniers cations ;

- d'autre part, qu'il ne faut pas considérer les seules variations des teneurs en chrome et en aluminium pour expliquer le phénomène de glissement de la bande de haute fréquence, le fer trivalent devant aussi être pris en compte. Il intervient en effet de la même manière que le chrome pour diminuer la fréquence de cette bande. Il s'en suit que ce n'est pas le rapport  $Cr/(Cr + Al)$  qu'il faut considérer lorsque l'on veut étudier la variation de fréquence de la bande de haute fréquence, mais le rapport  $(Cr + Fe^{+3})/(Cr + Al + Fe^{+3})$  (Tableau n° II).

#### II.B.- Intensité relative des bandes.

L'examen de la figure n° 28 sur laquelle sont présentés 11 des 37 spectres montre que le rapport des intensités entre la bande de haute fréquence et la quatrième bande (qui évolue entre 560 et 615  $cm^{-1}$ ) est élevé (de l'ordre de quatre pour l'échantillon n° 1) dans les spectres des échantillons à forte teneur en chrome et qu'il décroît rapidement avec cette dernière. Cependant, pour quatre échantillons, ce rapport est égal à 1, valeur limite. Il s'agit des échantillons 17, 27, 29 et 30 (fig. n° 34). Ces quatre spectres correspondent aux quatre échantillons présentant la plus forte teneur en fer trivalent.

Il semble donc que la diminution de l'intensité de la bande de haute fréquence et corrélativement l'augmentation de celle de la quatrième bande, augmentation que subissent aussi la troisième et cinquième bande qui l'encadrent, soient :

TABLEAU N° II

Numéro	$\frac{\text{Cr} + \text{Fe}^{3+}}{\text{Cr} + \text{Al} + \text{Fe}^{3+}}$	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )
1	0,916	685
2	0,909	685
3	0,886	685
4	0,798	696
5	0,824	695
6	0,838	690
7	0,782	695
8	0,750	696
9	0,785	695
10	0,755	699
11	0,738	700
12	0,742	698
13	0,709	701
14	0,693	704
15	0,698	701
16	0,674	705
17	0,784	690
18	0,675	702
19	0,655	703
20	0,604	706
21	0,593	708
22	0,564	712
23	0,540	715
24	0,523	714
25	0,540	713
26	0,571	708
27	0,621	708
28	0,520	718
29	0,594	705
30	0,531	710
31	0,456	715
32	0,411	720
33	0,405	720
34	0,431	722
35	0,303	734
36	0,257	735
37	0,245	738

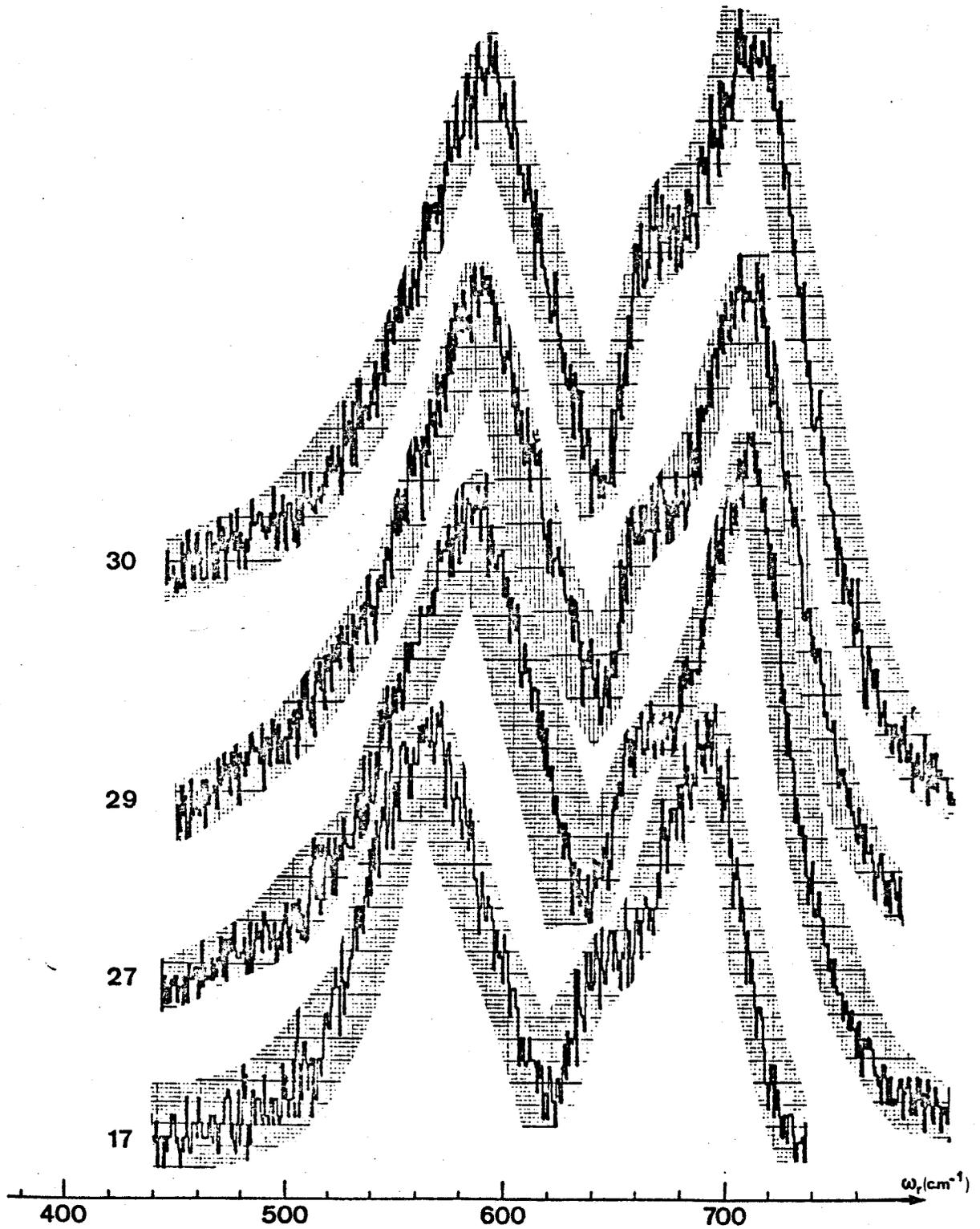


Figure n° 34 : Spectres Raman des quatre échantillons de chromites naturelles montrant l'égalité des intensités entre la bande de haute fréquence et les bandes intermédiaires.

- d'une part liée à la diminution de la teneur en chrome ;
- d'autre part fortement influencées par la teneur en fer trivalent lorsque celle-ci devient importante.

### III.C.- Interprétation des résultats.

Le phénomène de glissement de fréquence qui intéresse toujours cinq des sept ou huit bandes présentes dans les spectres de chromites naturelles, serait à rattacher, tout comme pour les spinelles de synthèse, à un comportement vibrationnel à 1 mode. Bien que les substitutions intéressent dans ce cas aussi bien les cations bivalents que les cations trivalents, ce serait celles qui concernent ces derniers qui induiraient un tel comportement.

Le nombre de bandes et leurs fréquences présentent de grandes analogies avec celui et celles des termes de la série  $Mg_{1-\frac{x}{2}} Fe_{\frac{x}{2}} Al_{2-x} Cr_x O_4$ , termes qui se rapprochent par leur composition des chromites naturelles. Il existe cependant deux différences :

- les bandes de fréquences inférieures à  $480\text{ cm}^{-1}$ , signe d'un comportement vibrationnel à 2 modes, qui apparaissent dans certains termes de la série synthétique n'apparaissent pas ici ;
- aucun terme de cette série synthétique ne présente de bande au-delà de la bande la plus intense.

Mais il faut noter, que les bandes de basses fréquences n'apparaissent que dans les termes de cette série pour lesquels les nombres d'atomes d'aluminium et de magnésium par maille, sont respectivement au moins égaux à 12 et 6. Ces termes, fortement alumineux et magnésiens, n'ont pas leurs équivalents dans la série des 37 chromites naturelles. L'échantillon n° 37 est le seul à approcher une telle composition (12,04 atomes d'aluminium et 5,76 atomes de magnésium par maille).

D'autre part, l'existence d'une bande se situant au-delà de la bande la plus intense, concerne des chromites naturelles à forte teneur en chrome (plus de 11 atomes de chrome par maille). Or, le terme le plus chromifère de la série des spinelles de synthèse précitée, contient moins de 11 atomes de chrome par maille. Il n'en reste par moins vrai que, seules certaines chromites parmi les plus chromifères présentent une huitième bande de haute fréquence.

De l'ensemble des résultats obtenus il s'avère que l'on peut donc corréler la variation de fréquence de la bande de haute fréquence à la valeur du rapport  $(Cr + Fe^{+3}) / (Cr + Al + Fe^{+3})$  pour les chromites naturelles et à celle du rapport  $Cr / (Cr + Al)$  pour les spinelles de synthèses (fig. n° 35) (51), (52).

#### IV.- LES MAGNETITES CHROMIFERES.

Les spectres des cinq magnétites chromifères sont à rapprocher de celui obtenu sur la magnétite  $Fe_3O_4$  (cf. fig. n° 29). La différence entre ces spectres et ceux des chromites naturelles tient au nombre de bandes présentes dans chacun d'eux. Une seule bande, plus une bande large mal définie, située entre 500 et 580  $cm^{-1}$  existent dans la magnétite ou dans les magnétites chromifères, contre sept, voire huit bandes, dans les chromites aluminées et les spinelles chromifères naturels.

VERWEY et DE BOER (53) ont montré en 1936, par des mesures de conductivité électrique, que la magnétite avait une structure de spinelle inverse. Celle-ci fut confirmée par diffraction des neutrons par SCHULL et *al.* en 1951 (54). Il faut donc considérer que la saturation des sites octaédriques non occupés par le chrome se fait d'abord par le fer bivalent. Or, nous pouvons remarquer que la bande présente dans chacun des cinq spectres de ma-

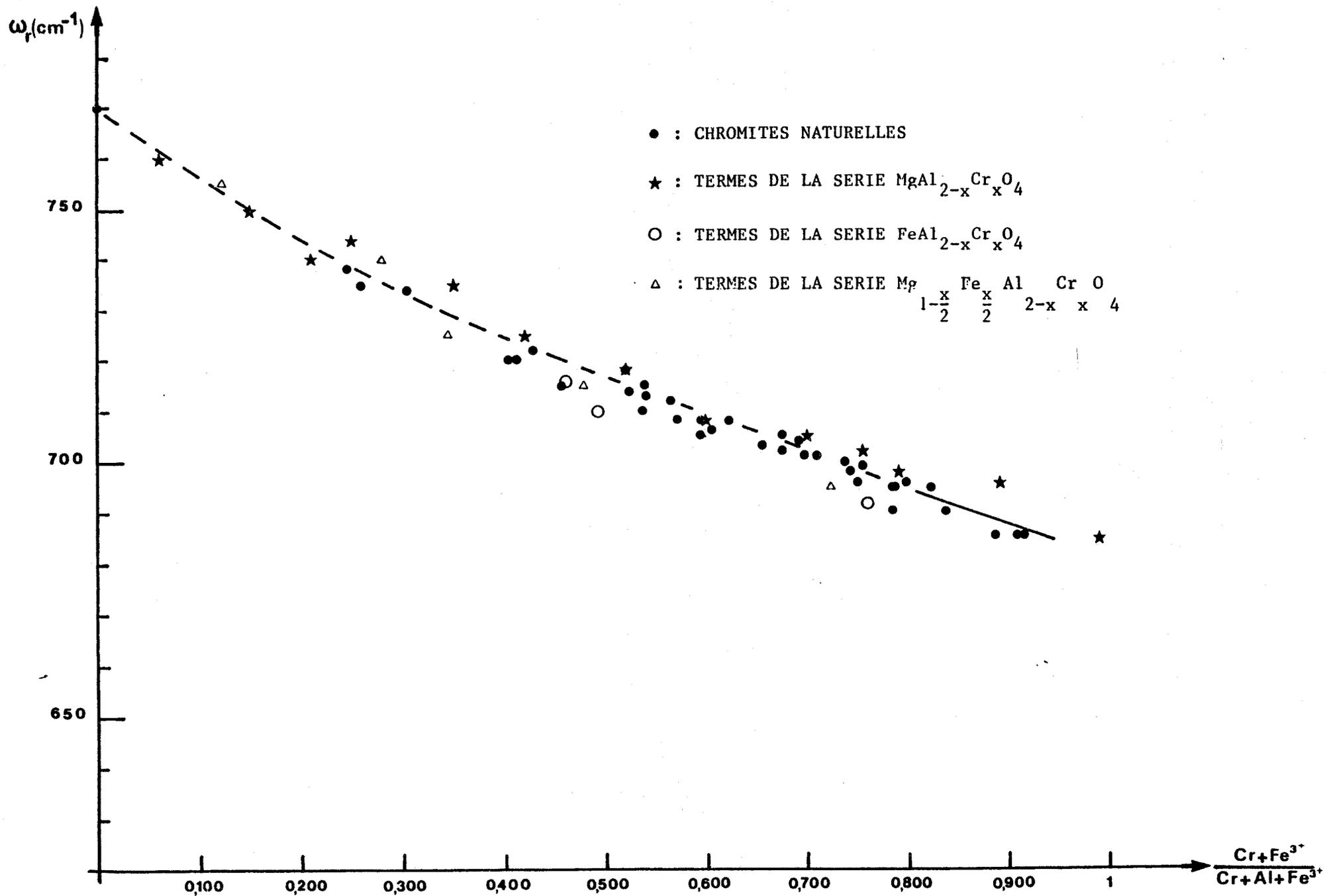


Figure n° 35 : Corrélation entre la fréquence de la bande de haute fréquence et le rapport  $\frac{Cr + Fe^{3+}}{Cr + Al + Fe^{3+}}$  dans les chromites naturelles et les composés des séries synthétiques.

gnétites chromifères ne subit pas de variation significative de fréquence. Dans le paragraphe III.A précédent, l'hypothèse avait été émise que le chrome et le fer trivalent jouaient le même rôle et que c'était la variation des teneurs de l'ensemble de ces deux cations vis-à-vis de celle de l'aluminium qu'il fallait considérer pour expliquer le phénomène de glissement de la bande de plus haute fréquence. Les résultats obtenus sur les magnétites chromifères tendraient donc à prouver que cette hypothèse peut être étendue au fer bivalent lorsque celui-ci occupe les sites octaédriques. Il paraît donc normal, au regard de cette hypothèse, que la fréquence de cette bande soit la même que celle de la bande équivalente des chromites alumineuses naturelles fortement chromifères ou de la magnéso-chromite  $MgCr_2O_4$  synthétique.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE V

CONCLUSIONS

---

## CHAPITRE V

### CONCLUSIONS

Lorsqu'à été entreprise cette étude du comportement vibrationnel de spinelles de synthèse et naturels vis-à-vis de la diffusion RAMAN, le but poursuivi n'était pas uniquement d'apporter des résultats nouveaux ou complémentaires de ceux fournis par d'autres auteurs, mais aussi de tester les possibilités qu'offraient la microsonde RAMAN-Laser comme nouvel outil d'investigation en Minéralogie.

En premier lieu, et en ce qui concerne les spinelles de synthèse et naturels, les résultats obtenus ont permis de montrer d'une part :

- *qu'il existait des fréquences RAMAN particulièrement sensibles à la composition,*
- *que ce phénomène dépendait avant tout de la substitution intéressant les cations trivalents et qu'on pouvait corréler le rapport  $(Cr + Fe^{3+}) / (Cr + Al + Fe^{3+})$  avec la fréquence de la bande de plus haute fréquence,*
- *que les variations significatives des teneurs en cations bivalents dans les chromites alumineuses et les spinelles chromifères naturels contrôlent les variations d'intensité relative entre la bande de haute fréquence et les bandes intermédiaires de leurs spectres,*
- *que les spinelles de synthèses présentent à la fois un comportement*

à 1 mode (modes de fréquence élevée) et à 2 modes (modes de plus basse fréquence),

- qu'un abaissement de symétrie peut expliquer le phénomène de "splitting" de certains modes,

- que le comportement à 1 mode est le seul qui se produise dans les chromites naturelles.

En second lieu, cette étude a permis de mettre en évidence l'apport de ce nouvel outil d'investigation qu'est la M.O.L.E. pour l'étude des minéraux naturels "in situ" :

- la microsonde RAMAN-Laser, par le fait qu'elle permet d'obtenir des informations d'ordre chimique et structural, sur des zones de dimensions comparables à celles analysées par la microsonde électronique de CASTAING, vient donc compléter utilement les techniques de spectrométrie X couramment utilisées en Minéralogie.

Il faut d'autre part noter que des améliorations récentes (détection multicanal) permettent de diminuer considérablement le temps d'enregistrement des spectres.

L'utilisation de la M.O.L.E. semble donc promise à un bel avenir en Minéralogie, en particulier dans le domaine des minéraux constituant des solutions solides pour la mise en évidence du rôle des substitutions cationiques sur leur comportement vibrationnel.

BIBLIOGRAPHIE

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) W.H. BRAGG., (1915) : *The structure of the spinel group of crystals.* Phil. Mag., 30, p. 305-315.
- (2) W.H. BRAGG., (1915) : *The structure of Magnetite and the Spinel.* Nature, 95, p. 561.
- (3) *International Tables for X-Ray Crystallography.* (1965). Kynoch Press, Birmingham, ENGLAND.
- (4) T.F.W. BARTH, E. POSNJAK., (1932) : *Spinel structures : with and without variate equipoints.* Zeit. Krist., 82, p. 325-341.
- (5) J.C. JOUBERT., (1965) : *Contribution à la recherche et à l'étude des surstructures dans les oxydes mixtes du type spinelle. Préparation de composés spinelles lacunaires.* Thèse, Grenoble.
- (6) M.H. BATTEY., (1975) : *Mineralogy for students.* Longman Group Ltd.
- (7) E.J.W. VERWEY, F. DE BOER, J.H. VAN SANTEN., (1948) : *Cation arrangement in spinels.* 16, p. 1091-1092.
- (8) E.J.W. VERWEY, E.L. HEILMANN., (1947) : *Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. I : Cation arrangement in spinels.* J. Chem. Phys., 15, p. 174-180.
- (9) A. MILLER., (1959) : *Distribution of cations in Spinel.* J. Appl. Phys., 30, Suppl. n° 4, p. 245-255.
- (10) A. NAVROTSKY, O.J. KLEPPA., (1967) : *The thermodynamics of cation distributions in simple spinels.* J. Inorg. Nucl. Chem., 29, p. 2701-2714.

- (11) N.W. GRIMES, A.J. COLETT., (1971) : *Correlation of infrared spectra with structural distortions in the spinel series Mg (Cr<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>)O<sub>4</sub>*. Phys. Stat. Sol., (b) 43, p. 591-599.
- (12) N.W. CRIMES., (1973) : *Antiferroelectricity among compounds with spinel structure ?* J. Phys. C : Solid State Phys., 6, p. L78-L79.
- (13) E.J. SAMUELSEN, O. STEINSVOLL., (1975) : *On the space group of spinel*. J. Phys. C : Solid State Phys., 8, p. L427-L429.
- (14) L. HWANG, A.H. HEUER, T.E. MITCHELL., (1973) : *On the space group of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel*. Phil. Mag., 28, p. 241-243.
- (15) A.H. HEUER, T.E. MITCHELL., (1975) : *Further discussion on the space group of spinel*. J. Phys. C : Solid State Phys., 8, p. L541-L543.
- (16) R.E. STEVENS., (1944) : *Composition of chromites of the western hemisphere*. Am. Mineralogist, 29, p. 1-34.
- (17) C. KITTEL., (1962) : *Introduction to solide state physics*. John Wiley and Son, Inc. LONDON.
- (18) J.M. ZIMAN., (1965) : *Principles of the theory of solids*. Cambridge University Press.
- (19) G. TURRELL., (1972) : *Infrared and Raman spectra of crystals*. Academic Press, LONDON.
- (20) H. POULET, J.P. MATHIEU (1970) : *Spectres de vibration et symétrie des cristaux*. Gordon and Breach, Science Publishers.
- (21) C.V. RAMAN, K.S. KRISHMAN., (1928) : *A new type of secondary radiation*. Nature, 121, p. 501.

- (22) J. CABANNES., (1929) : *La diffusion moléculaire de la Lumière*. P.U.F., PARIS.
- (23) R. LOUDON., (1964) : *The Raman effect in crystals*. *Advanc. Phys.*, 13, p. 423-482.
- (24) P. DHAMELINCOURT., (1979) : *Etude et réalisation d'une microsonde moléculaire à effet Raman. Quelques domaines d'application*. Thèse, Université de Lille I.
- (25) S. BHAGAVANTAM, T. VENKATARAYUDU., (1951) : *Theory of groups and its application to physical problems*. Bangalore Press. Bangalore City, INDIA, 2nd ed.
- (26) R.S. HALFORD., (1946) : *Motions of molecules in condensed systems : I Selection rules, relative intensities, and orientation effects for Raman and infrared spectra*. *J. Chem. Phys.*, 14, p. 8-15.
- (27) D.F. HORNING., (1948) : *The vibrational spectra of molecules and complex ions in crystals. I. General theory*. *J. Chem. Phys.*, 16, p. 1063-1076.
- (28) H. WINSTON, R.S. HALFORD., (1949) : *Motions of molecules in condensed systems : V. Classification of motions and selection rules for spectra according to space symmetry*. *J. Chem. Phys.*, 17, p. 607-616.
- (29) R.A. BUSEY, O.L. KELLER, Jr., (1964) : *Structure of the aqueous pertechnetate ion by Raman and infrared spectroscopy. Raman and infrared spectra of crystalline  $K\text{TcO}_4$ ,  $K\text{ReO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . *J. Chem. Phys.*, 41, p. 215-225.
- (30) W.G. FATELEY, F.R. DOLLISH, N.T. McDEVITT, F.F. BENTLEY., (1972) : *Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations : The correlation method*. Wiley-Interscience, John Wiley and Sons, Inc.

- (31) W.B. WHITE, B.A. DE ANGELIS., (1967) : *Interpretation of the vibrational spectra of spinels*. Spectrochimica Acta, 23A, p. 985-995.
- (32) J. PREUDHOMME., (1970) : *Contribution à l'étude des spinelles oxygénés par spectrométrie infrarouge*. Thèse, Université de Liège.
- (33) P. TARTE., (1963) : *Etude infrarouge des orthosilicates et des orthogermanates. III. Structure de type spinelle*. Spectrochimica Acta, 19, p. 49-71.
- (34) J. PREUDHOMME, P. TARTE., (1972) : *Infrared studies of spinels -V : Lithium spinels of the type  $LiXY_4O_8$* . Spectrochimica Acta, 29A, p. 1301-1312.
- (35) A.S. BARKER Jr., A.J. SIEVERS., (1975) : *Optical studies of the vibrational properties of disordered solid*. Reviews of Modern Physics, 47, suppl. n° 2, p. S3-S168.
- (36) J.P. COUTURES, R. BERJOAN, G. BÈNEZECH, B. GRANIER, R. RENARD, M. FOEX., (1978) : *Utilisation des fours solaires de laboratoire pour l'étude à haute température des propriétés physicochimiques des oxydes réfractaires*. Rev. int. hautes Temper. Refract., 15, p. 103-114.
- (37) G.C. ULMER., (1970) : *Chromite spinels*. High Temperatures Oxydes - Part I. Allen M. Alper Editor. Academic Press.
- (38) A.M. LEJUS., (1964) : *Sur la Formation à haute température de spinelles stoechiométriques et de phases dérivées dans plusieurs systèmes d'oxydes à base d'alumine et dans le système alumine-nitrure d'aluminium*. Rev. int. hautes Temper. Refract., 1, p. 53-93.

- (39) C. GRESKOVICH, V.S. STUBICAN., (1968) : *Coherent precipitation in the system magnesium-aluminium oxide-chromium sesquioxide*. J. Am. Ceram. Soc., 51, p. 42-46.
- (40) G.C. ULMER., (1964) : *Ph. D. Thesis*, Penn. State Univ., University Park, Pennsylvania.
- (41) N.W. GRIMES, R.J. HILLEARD., (1970) : *X-ray diffraction studies of the spinel series  $Mg(Cr_xAl_{2-x})O_4$ . I : Lattice parameters and structure*. J. of Physics, C, 3, p. 866-871.
- (42) *Inorganic Index to the Powder Diffraction File.*, (1969) : American Society for Testing and Materials. 1916 Race Street, Philadelphia.
- (43) G.C. ULMER, W.J. SMOTHERS., (1968) : *The system  $MgO-Cr_2O_3-Fe_2O_3$  at 1300°C in air*. J. Am. Ceram. Soc., 51, p. 315-319.
- (44) W.D. JOHNSTON., (1936) : *Nodular, orbicular and branched chromite in northern California*. Econ. Geol., 31, 4, p. 417-427.
- (45) D. GREENBAUM., (1977) : *The chromiferous rocks of the Troodos ophiolite complex, Cyprus*. Econ. Geol., 72, 7, p. 1175-1194.
- (46) M.R. RAGOSHAY, T. JUTEAU (1982) : *Nouvelles observations sur des chromites nodulaires et orbiculaires dans les gisements podiformes ophiolithiques*. C.R. Acad. Sc., Paris, t. 295, série II, p. 225-230.
- (47) T.N. IRVINE., (1965).- *Chromian spinel as petrogenetic indicator. Part. I : Theory*. Can. J. Earth-Sci., 2, p. 648-672.
- (48) D.A. LONG., (1977) : *Raman Spectroscopy*. Mc Graw Hill International Book Company.

- (49) M.P. O'HORO, A.L. FRISELLO, W.B. WITE., (1973) : *Lattice vibrations of  $MgAl_2O_4$  spinel*. J. Phys. Chem. Solids, 34, p. 23-28.
- (50) I.R. BEATTIE, T.R. GILSON., (1970) : *The single-crystal Raman spectra of nearly opaque materials. Iron (III) oxide and chromium (III) oxide*. J. Chem. Soc., A, p. 980-986.
- (51) J.M. MALEZIEUX, J. BARBILLAT, B. CERVELLE, J.P. COUTURES, M. COUZI, B. PIRIOU., (1983) : *Etude de spinelles de synthèse de la série  $Mg(Cr_xAl_{2-x})O_4$  et de chromites naturelles par microsonde Raman-Laser*. Tschermaks Min. Petr. Mitt., 32, p. 171-185.
- (52) B. CERVELLE, J.P. COUTURES, J.M. MALEZIEUX, B. PIRIOU., (1984) : *Cristallographie de chromites : étude sur des produits de synthèse du système  $Mg(Al, Cr)_2O_4$* . Bull. Mineral., 107, p. 627-634.
- (53) E.J.W. VERWEY, J.H. BOER., (1936) : *Cation arrangement in a few oxides with crystal structures of the spinel type*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 4th Ser., 55, p. 531-540.
- (54) C.G. SCHULL, E.O. WOLLAN, W.C. KOEHLER., (1951) : *Neutron scattering and polarisation by ferromagnetic materials*. Phys. Rev., 84, p. 912-921.

OUVRAGES GENERAUX

- J. BARRIOL, J.L. RIVAIL., (1970) : *Spectroscopie de la molécule*. Collection S.U.P., P.U.F.
- F.A. COTTON., (1968) : *Application de la théorie des groupes à la Chimie*. Dunod Editeur.
- W.G. FATELEY, F.A. DOLLISH, M.T. McDEVITT, F.F. BENTLEY., (1972) : *Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations : The correlation method*. Wiley Interscience, John Wiley and Sons, Inc.
- G. HERZBERG., (1945) : *Molecular spectra and molecular structure. II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. Van Nostrand Reinhold Company.
- Th. KAHAN., (1971) : *Théorie des groupes en physique classique et quantique. Tome 2 : Applications en physique classique*. Dunod Editeur.
- H. POULET, J.P. MATHIEU., (1970) : *Spectres de vibration et symétrie des cristaux*. Gordon and Breach, Science Publishers, Inc.
- G. TURRELL., (1972) : *Infrared and Raman spectra of crystals*. Academic Press.



Cette étude entreprise grâce à l'utilisation de la Microsonde Raman-Laser (M.O.L.E.) porte d'une part sur les spinelles de synthèse appartenant aux séries suivantes :  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ ,  $FeAl_{2-x}Cr_xO_4$ ,  $Mg_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ ,  $Mg_{1-x}Fe_xCr_xO_4$ ,  $Mg_{1-\frac{x}{2}}Fe_{\frac{x}{2}}Al_{2-x}Cr_xO_4$ , et d'autre part sur des chromites naturelles de formule générale  $(Mg, Fe^{2+})(Cr, Al, Fe^{3+})_2O_4$  associées à des roches ultrabasiques.

Dans la première partie, après avoir traité de la cristallographie des spinelles, sont abordés les problèmes posés par la spectrométrie vibrationnelle des solutions solides, aussi bien par le biais de la théorie (prévision du nombre de modes normaux de vibration par application de la théorie des groupes) que par celui des résultats expérimentaux obtenus par d'autres auteurs (mise en évidence des comportements à 1 mode et à 2 modes).

Dans la deuxième partie, et avant d'aborder les résultats expérimentaux, ont été précisées les conditions de synthèse ainsi que la composition chimique des produits synthétisés et des chromites naturelles. L'examen des spectres de ces divers spinelles conduit d'une part, à la mise en évidence de fréquences Raman particulièrement sensibles à la composition, les glissements de fréquences observés étant tributaires des substitutions propres aux cations trivalents. La corrélation entre ces deux paramètres permet un dosage rapide de ces cations. D'autre part, sont mis en évidence dans le cas des spinelles de synthèse les deux types de comportements vibrationnels (à 1 mode et à 2 modes), alors que les chromites naturelles ne montrent que le seul comportement à 1 mode. Chez ces dernières, les variations significatives des teneurs en cations bivalents, vont contrôler les variations d'intensité relative entre la bande de haute fréquence et les bandes intermédiaires de leurs spectres Raman.

L'ensemble des résultats obtenus permet, en outre, la mise en évidence du rôle important que pourra jouer la M.O.L.E. comme nouvel outil d'investigation des minéraux naturels "in situ".

MOTS CLES : Microsonde Raman-Laser - M.O.L.E. - Spinelles - Chromites - Solutions solides - Modes de vibration - Théorie groupe - Substitution - Spectrométrie - Spectre Raman.