



HAL
open science

Corrélations entre caractéristiques structurales et spectroscopiques de quelques fluorures et oxyfluorure d'étain et de quelques fluorures d'antimoine

Christine Mirambet

► **To cite this version:**

Christine Mirambet. Corrélations entre caractéristiques structurales et spectroscopiques de quelques fluorures et oxyfluorure d'étain et de quelques fluorures d'antimoine. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1991. Français. NNT: . tel-00163665

HAL Id: tel-00163665

<https://theses.hal.science/tel-00163665>

Submitted on 17 Jul 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 598

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

PAR

Christine MIRAMBET
Maître ès-Sciences

CORRELATIONS ENTRE CARACTERISTIQUES STRUCTURALES ET SPECTROSCOPIQUES
DE QUELQUES FLUORURES ET OXYFLUORURE D'ETAIN ET DE QUELQUES FLUORURES
D'ANTIMOINE

Soutenue le 7 Mai 1991 devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER
J. ETOURNEAU
L. FOURNES
J. GRANNEC
J.C. JUMAS
M. POUCHARD

Président

Examineurs

A mes parents

A François

A Claude

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS à l'Université Bordeaux I.

Que Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de m'avoir accueillie dans son laboratoire et de bien vouloir participer à mon Jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse considération.

Monsieur J.C. JUMAS, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université de Montpellier II, me fait l'honneur de juger ce travail et de participer à mon Jury de thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance et je le remercie pour tous ses précieux conseils.

Monsieur M. POUCHARD, Professeur à l'Université Bordeaux I, me fait l'honneur de juger ce travail et de participer à mon Jury de thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Monsieur J. GRANNEC, Professeur à l'Université Bordeaux I et Monsieur L. FOURNES, Maître de Conférence à l'Université Bordeaux I, ont assuré la direction de cette thèse avec beaucoup de compétence et d'efficacité. Je tiens à les remercier tout particulièrement pour leur aide quotidienne et la gentillesse dont ils ont su faire preuve à mon égard.

Je tiens à remercier vivement Monsieur P. GRAVEREAU qui a participé à la réalisation de ce travail. Sa disponibilité et son aide constante dans le domaine de la cristallographie m'ont été précieuses. Je le remercie pour ses conseils judicieux et pour sa gentillesse.

Qu'il me soit ici permis d'exprimer toute ma reconnaissance à ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail et en particulier :

- > B. DUCOURANT, J. OLIVIER-FOURCADE et R. FOURCADE du Laboratoire de Physicochimie des Matériaux à l'Université de Montpellier II pour les conseils qu'ils m'ont prodigués dans le domaine de la résonance Mössbauer.*
- > J. RAVEZ pour les expériences de mesures diélectriques.*
- > J. SENEGAS pour les études RMN.*
- > J.L. SOUBEYROUX pour les études par diffraction de neutrons.*
- > M. COUZI pour les expériences de diffusion Raman.*

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur L. LOZANO pour son aide précieuse et sa gentillesse.

Mes remerciements vont également à Messieurs J.P. CAZORLA, P. DURAND, B. LESTIENNE, L. RABARDEL, A. TRESSAUD, L. TRUT, J. VILLOT et J.J. VIDEAU ainsi qu'à Mesdames M. CLAVEL et R. DUPEYRON.

Que tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire, notamment Marianne DAVID, en soient très sincèrement remerciés.

Mes remerciements vont également à Messieurs E. HICKEY et K.S. SUH.

A Nathalie RUCHAUD, Catherine ROBIN et Malika HAMADENE sans qui ces trois années n'auraient pas été aussi gaies.

SOMMAIRE

	page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : LES PARAMETRES MÖSSBAUER</u>	4
I.1. Le facteur Lamb-Mössbauer f	5
I.1.1. Généralités sur le facteur f	5
I.1.2. Dépendance thermique du facteur f	6
I.1.3. Détermination expérimentale du facteur f	7
I.2. Le déplacement isomérique δ	10
I.2.1. Variation du déplacement isomérique avec la densité de charge électronique	10
I.2.1.1. Cas du fer	12
I.2.1.2. Cas de l'étain	13
I.2.1.3. Cas de l'antimoine	16
I.2.1.4. Etude du caractère ionocovalent des liaisons à partir de la valeur du déplacement isomérique	18
I.2.2. Variation du déplacement isomérique avec la température	18
I.3. L'éclatement quadrupolaire Δ	20
I.3.1. Les interactions quadrupolaires	20
I.3.2. Eclatements quadrupolaires de quelques composés du fer, de l'étain et de l'antimoine	22
I.3.2.1. Composés du fer	22
I.3.2.2. Composés de l'étain	22
I.3.2.3. Composés de l'antimoine	26
I.4. Le facteur Goldanskii-Karyagin g_{11}	29
I.4.1. Rapport des intensités des raies d'un doublet quadrupolaire	29
I.4.2. Mise en évidence expérimentale de l'effet Goldanskii-Karyagin	31
Bibliographie du Chapitre I	33

<u>CHAPITRE II : FLUORURES D'ETAIN DE STRUCTURE FLUORINE</u>	
<u>OU DERIVANT DE ReO₃</u>	36
II.1. Le système SrF₂-SnF₂	37
II.1.1. Mise en évidence et caractérisation cristallographique des composés du système SrF ₂ -SnF ₂	39
II.1.2. Etude par la méthode de Rietveld du composé SrSnF ₄	39
II.1.2.1. Affinement par la méthode de Rietveld	39
II.1.2.2. Description de la structure et discussion	41
II.1.3. Etude par résonance magnétique du ¹⁹ F du composé SrSnF ₄	48
II.1.3.1. Traitement du signal et résultats expérimentaux	48
II.1.3.2. Discussion	54
II.1.4. Etude par spectroscopie Mössbauer du système SrF ₂ -SnF ₂	54
II.1.4.1. Paramètres Mössbauer à 293 K des différents composés du système SrF ₂ -SnF ₂	54
II.1.4.2. Evolution thermique des paramètres Mössbauer des composés du système SrF ₂ -SnF ₂	56
II.1.4.2.1. Etude du composé SrSnF ₄	56
II.1.4.2.2. Etude du composé SrSn ₂ F ₆	60
II.1.4.2.3. Etude du composé SrSn ₄ F ₁₀	63
II.1.4.2.4. Etude du composé SnF ₂ α	63
II.1.4.3. Paramètres Mössbauer dynamiques des composés du système SrF ₂ -SnF ₂	65
II.2. Les fluorostannates de formule M^{II}Sn^{IV}F₆	68
II.2.1. Etude des transitions structurales dans le composé Sn ₂ F ₆	72
II.2.1.1. Mesures par microcalorimétrie	72
II.2.1.2. Etude par résonance Mössbauer	74
II.2.1.3. Etude par diffraction des neutrons	77
II.2.2. Le composé FeSnF ₆	84
II.2.2.1. Analyse radiocristallographique et étude de la transition structurale	84
II.2.2.2. Etude Mössbauer	84
II.2.2.2.1. Etude Mössbauer sur le noyau ⁵⁷ Fe	88
II.2.2.2.2. Etude Mössbauer sur le noyau ¹¹⁹ Sn	91
Bibliographie du Chapitre II	98

CHAPITRE III : FLUORURES D'ANTIMOINE ET DE
CATIONS DIVALENTS

	102
III.1. Etude par diffraction X à température ambiante des composés des systèmes MF₂-SbF₃ (M = Sr, Ba et Pb)	103
III.2. Determinations structurales des composés M^{II}SbF₅ (M = Sr, Ba)	104
III.2.1. Caractérisations cristallographiques	104
III.2.2. Détermination des structures	105
III.2.3. Affinement des structures	107
III.2.4. Description des structures	108
III.2.4.1. Environnement de l'ion antimoine	108
III.2.4.2. Environnement des ions alcalino-terreux	114
III.2.4.3. Environnement des ions fluor	118
III.3. Etude de la transition de phase dans le composé BaSbF₅	119
III.3.1. Etude par ATD, microcalorimétrie et diffraction X à haute température	119
III.3.2. Etude diélectrique	119
III.4. Etude par résonance Mössbauer	125
III.4.1. Les composés M ^{II} SbF ₅ (M = Sr, Ba)	125
III.4.2. Les composés SrSb ₂ F ₈ , Pb ₂ Sb ₃ F ₁₃ et la solution solide limite Pb _{0,60} Sb _{0,40} F _{2,40}	129
III.5. Etude par spectroscopie Raman des composés SrSbF₅ et BaSbF₅	133
III.5.1. Conditions expérimentales	136
III.5.2. Résultats et discussion	136
Bibliographie du Chapitre III	140

<u>CHAPITRE IV : PARAMETRES MÖSSBAUER DE</u> <u>L'OXYFLUORURE Sn₂OF₂</u>	143
IV.1. Caractérisation cristallographique et description de la structure	144
IV.2. Etude par résonance Mössbauer	144
IV.2.1. Paramètres Mössbauer des composés SnO, Sn ₂ OF ₂ et SnF ₂ α à 293 K	144
IV.2.2. Dépendance thermique des paramètres Mössbauer de l'oxyfluorure d'étain Sn ₂ OF ₂	148
Bibliographie du Chapitre IV	155
<u>CHAPITRE V : CORRELATIONS ENTRE PARAMETRES</u> <u>MÖSSBAUER ET PROPRIETES STRUCTURALES</u>	156
V.1. Corrélations paramètres Mössbauer de l'étain (II) - propriétés structurales	158
V.2. Corrélations paramètres Mössbauer de l'antimoine (III) - propriétés structurales	163
Bibliographie du Chapitre V	170
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	172
ANNEXE I TECHNIQUES EXPERIMENTALES	176
ANNEXE II TABLEAUX D'INDEXATION	185
LISTE DES TABLEAUX	196
LEGENDE DES FIGURES	199

INTRODUCTION

De nombreux composés présentent l'avantage de comporter les deux degrés d'oxydation de l'étain ou de l'antimoine. Depuis plusieurs années, ils ont fait l'objet de multiples études car ils sont fréquemment utilisés comme capteurs, catalyseurs ou semiconducteurs. Le cas de matériaux où intervient un seul degré d'oxydation de l'étain ou de l'antimoine, par exemple le plus faible, n'est pas moins intéressant. En effet, la présence de la paire électronique $5s^2$ pour l'étain (II) et l'antimoine (III) induit parfois des arrangements structuraux originaux et provoque la singularité de certains paramètres. Des relations inusuelles entre propriétés cristallographiques et physiques de ces matériaux peuvent alors être établies.

Au Laboratoire, les études structurales sont fréquemment complétées par des analyses spectroscopiques. Celles-ci permettent d'appréhender la structure fine et hyperfine de l'atome et de conduire ainsi à une connaissance approfondie du matériau. Parmi ces techniques, la résonance Mössbauer tient une place relativement importante. Elle met en évidence des perturbations locales induites par une légère modification de l'environnement du noyau résonnant. La précision de la mesure est grande puisqu'une variation d'énergie du système de l'ordre de 10^{-10} eV peut être détectée. Dans ces conditions, le noyau est souvent considéré comme une sonde locale parfaite.

Etant donné l'intérêt des fluorures et oxyfluorures d'étain ainsi que des fluorures ternaires d'antimoine, nous présenterons dans ce mémoire les résultats correspondant aux analyses structurales et aux mesures thermiques et spectroscopiques de quelques uns de ces composés.

Après avoir rappelé les données théoriques relatives à l'absorption résonnante et aux interactions hyperfines dans les noyaux, nous nous sommes attachés à montrer l'apport de la résonance Mössbauer dans l'étude cristallographique de systèmes contenant du fer, de l'étain ou de l'antimoine.

Nous avons poursuivi ce travail par les caractérisations cristallographiques et spectroscopiques de quelques fluorures d'étain de structure fluorine ou dérivant de ReO_3 .

Il semblait également intéressant d'étendre ces études à d'autres composés fluorés contenant de l'antimoine.

La structure de l'oxyfluorure Sn_2OF_2 étant parfaitement déterminée, il s'avérait indispensable d'approfondir la connaissance de ce composé par la détermination des paramètres Mössbauer. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus pour SnO et $\text{SnF}_2\alpha$ tant sur le plan de la structure que de la covalence des liaisons.

L'établissement de quelques relations entre caractéristiques Mössbauer et propriétés structurales de composés d'étain (II) ou d'antimoine (III) complètera ce travail.

Chapitre I

LES PARAMETRES MÖSSBAUER

Le but de ce chapitre est de montrer l'apport de la résonance Mössbauer à la détermination de données des composés contenant des isotopes Mössbauer tels que le fer, l'étain ou l'antimoine.

Les principaux paramètres Mössbauer sont :

- le facteur Lamb-Mössbauer
- le déplacement isomérique
- l'éclatement quadrupolaire
- le facteur Goldanskii-Karyagin
- le champ hyperfin.

Seuls les quatre premiers paramètres seront interprétés. En effet, aucune étude de composés magnétiques n'ayant été abordée dans ce travail, les données fournies par le champ hyperfin ne seront donc pas examinées.

1.1. LE FACTEUR LAMB-MÖSSBAUER f

1.1.1. Généralités sur le facteur f

Le facteur Lamb-Mössbauer f , appelé également la fraction sans recul, représente la fraction des noyaux qui effectue la transition en émettant ou absorbant un photon doté de toute son énergie. L'effet Mössbauer n'est observé que si le facteur f est suffisamment élevé. Cette condition est généralement remplie si la mesure est effectuée à T relativement basse par rapport à la température de Debye.

Dans le cas du noyau ^{57}Fe , le facteur f présente à 293 K des valeurs voisines de 1 pour des composés bien cristallisés.

Pour le noyau ^{119}Sn , le facteur f est voisin de 0 à 293 K pour certains matériaux ; il augmente cependant rapidement lorsque la température décroît. Dans de nombreux cas, l'étude de ces matériaux doit donc être menée à la température de l'azote liquide.

Pour le noyau ^{121}Sb , le facteur f présente une valeur nulle à 293 K. Pour observer un effet, il est indispensable de maintenir la source et l'échantillon à 4,2 K. Une étude des paramètres Mössbauer en fonction de la température n'est donc pas réali-

sable avec cet isotope.

Compte-tenu des différentes valeurs de la fraction sans recul pour les trois isotopes ^{57}Fe , ^{119}Sn et ^{121}Sb , l'effet Mössbauer sera observé dans les conditions expérimentales suivantes :

- pour le noyau ^{57}Fe , la source est à 293 K, l'échantillon pouvant être étudié en fonction de la température, celle-ci pouvant atteindre des valeurs relativement élevées. Certaines études ont été conduites jusqu'à 650 K.
- pour le noyau ^{119}Sn , la source est maintenue à 293 K ; pour certains matériaux, l'échantillon devra être refroidi à 77 K afin d'observer un effet Mössbauer. Cependant, dans de nombreux cas, une étude en fonction de la température peut être menée jusqu'à des valeurs de l'ordre de 500-600 K.
- dans le cas du noyau ^{121}Sb , la source et l'échantillon sont refroidis à 4,2 K. Seules des mesures à cette température sont possibles.

1.1.2. Dépendance thermique du facteur f

La dépendance thermique de la fraction sans recul est donnée par la relation :

$$f = \exp \left\{ (-3E_r/2k_B\theta_D) \left[1 + 4(T/\theta_D)^2 \int_0^{\theta_D/T} (y dy/e^y - 1) \right] \right\} \quad [\text{I-1}]$$

où $y = \hbar\Omega/k_B T$, θ_D représente la température de Debye, E_r représente l'énergie de recul du noyau et Ω correspond à la fréquence angulaire des oscillateurs harmoniques dans un solide de Debye.

Pour les basses températures ($T \ll \theta_D$), la limite supérieure θ_D/T devient très grande et l'intégrale prend la valeur $\pi^2/6$, d'où :

$$f_{B,T} \approx \exp \left\{ (-3E_r/2k_B\theta_D) \left[1 + (2\pi^2/3)(T/\theta_D)^2 \right] \right\} \quad [\text{I-2}]$$

dans ces conditions, au zéro absolu, le facteur f ne peut être égal à 1 et prend la valeur limite :

$$f_{OK} = \exp (-3E_r/2k_B\theta_D) \quad [\text{I-3}]$$

Aux températures élevées, y est une variable qui conserve une petite valeur. L'intégration et le développement limité conduisent alors à une valeur approximative du facteur f :

$$f_{H.T.} \approx \exp \left((-6E_r/k_B\theta_D)(T/\theta_D) \right) \quad [I-4]$$

La figure 1 représente l'évolution thermique de $\ln f$ pour un solide de Debye. Deux types de variation sont observés :

- > parabolique aux basses températures
- > linéaire pour les températures élevées.

1.1.3. Détermination expérimentale du facteur f

La détermination de la fraction sans recul est un problème relativement difficile à résoudre. Deux méthodes sont généralement employées :

- La première consiste à faire varier la masse de l'absorbeur, la température restant constante. Si l'on suppose la radiation correctement isolée, il s'agit de séparer la fraction résonnante du rayonnement transmis sans recul. Il faut alors comparer les surfaces des spectres obtenus avec la même source pour différentes quantités d'absorbant. Cette méthode est peu précise car on ne peut augmenter dans de grandes proportions les quantités d'absorbant pour rester dans l'approximation de l'absorbeur mince et ne pas déformer le signal.
- La seconde consiste à faire varier la température, la masse de l'absorbeur restant constante. C'est cette seconde méthode que nous avons mise en oeuvre.

Pour les composés à base de fer, les températures de Debye sont généralement supérieures à 400 K. Dans ces conditions, la variation du facteur Lamb-Mössbauer ne devient linéaire qu'au-dessus de températures relativement élevées (Fig. 2). Le calcul de la fraction sans recul ne peut être effectué qu'en utilisant la relation complète [I-1].

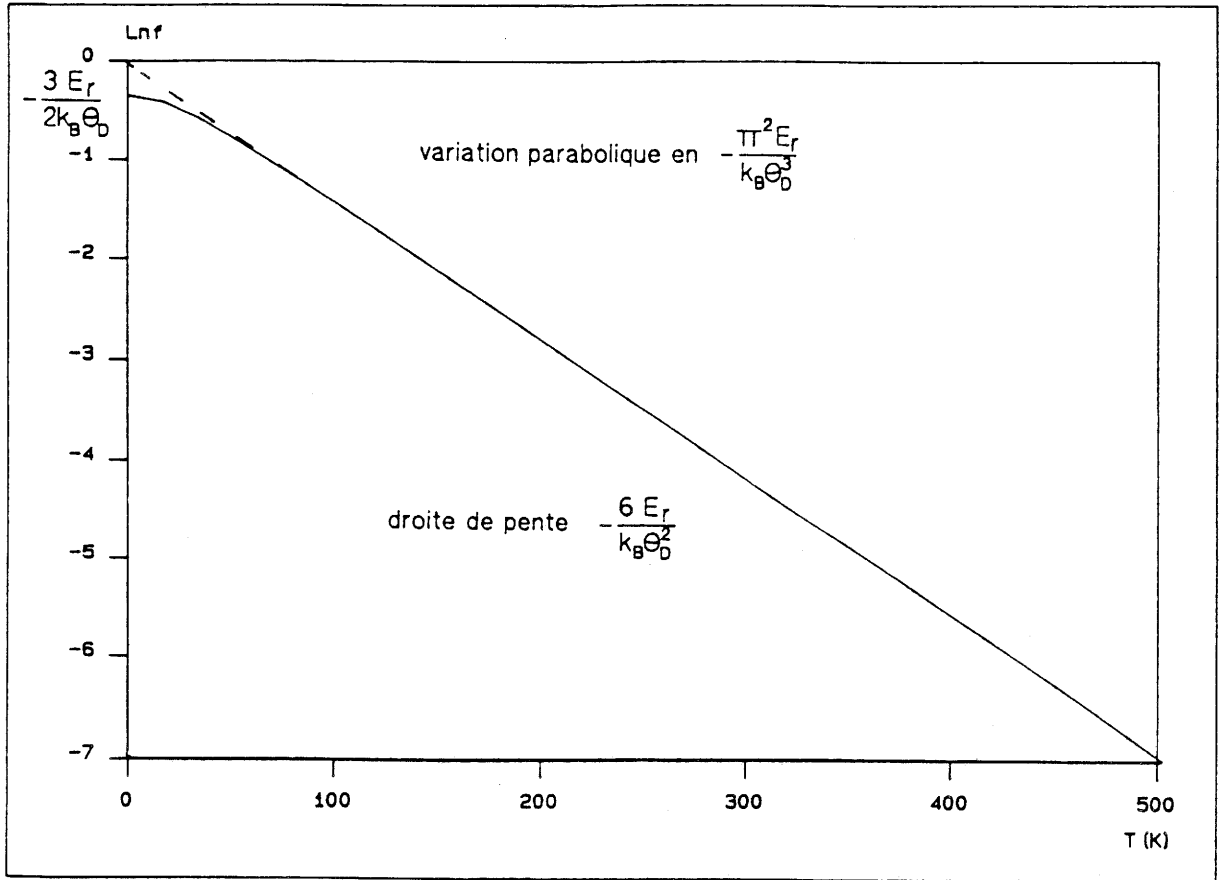


Fig. 1 Variation du coefficient Lamb-Mössbauer en fonction de la température.

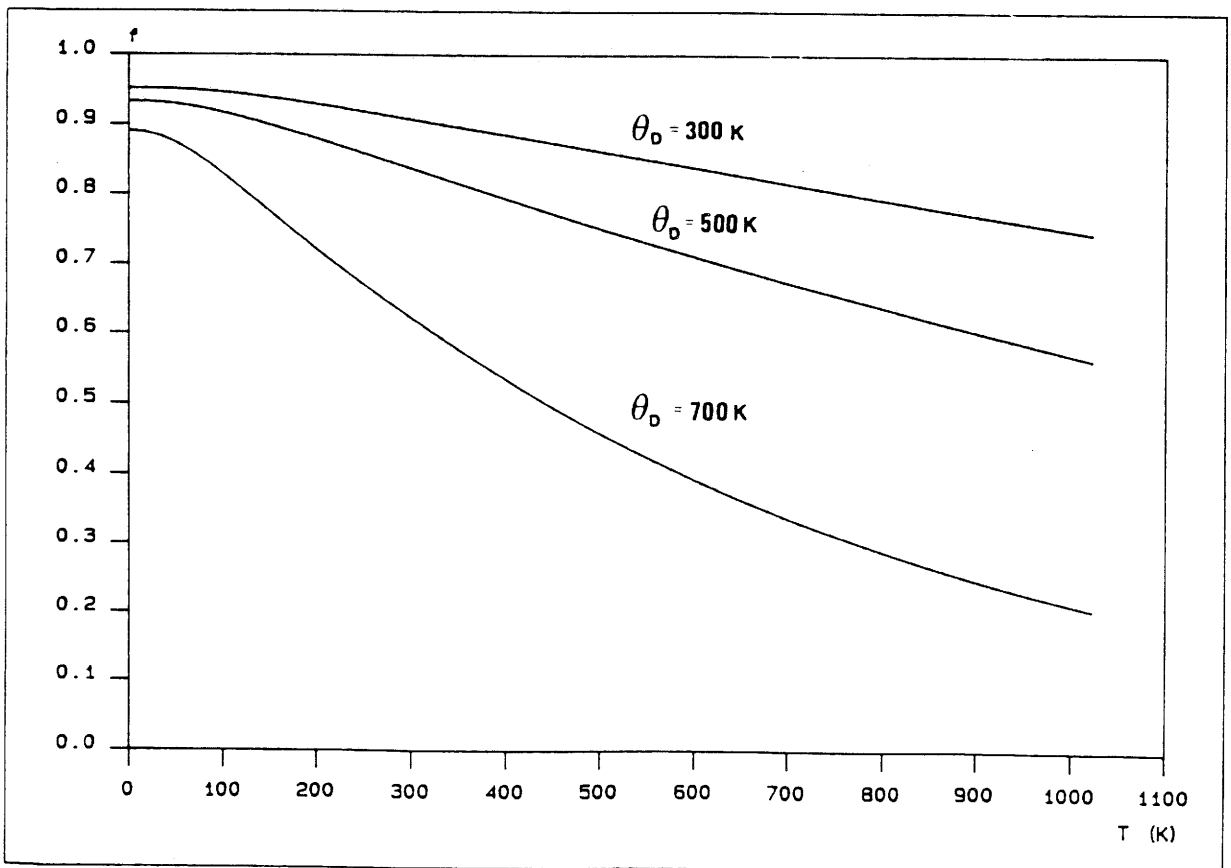


Fig. 2 Dépendance thermique du coefficient Lamb-Mössbauer pour des composés du fer présentant des températures de Debye différentes.

Pour les composés à base d'étain, les températures de Debye θ_D sont de l'ordre de 100 à 200 K. La variation du facteur Lamb-Mössbauer avec la température devient linéaire pour des températures relativement basses. Le calcul de la fraction sans recul f pourra donc être effectué en utilisant une méthode dérivée de l'approximation des hautes températures.

Dans le cas d'un absorbeur mince, l'aire normalisée des absorptions résonnantes varie proportionnellement à f .

$$d\text{Ln}F / dT = d\text{Ln}A / dT \quad [\text{I-5}]$$

En effet, pour un absorbeur mince, l'évolution thermique du logarithme de l'aire mesurée est linéaire dans l'approximation des hautes températures :

$$d\text{Ln}A / dT = - (6E_r / k_B \theta_D^2) \quad [\text{I-6}]$$

On considère généralement que le domaine de validité des hautes températures est défini pour $T > \theta_D/2$. En remplaçant l'énergie de recul E_r dans la relation [I-6] par l'énergie Mössbauer de la transition E_γ , on obtient :

$$d\text{Ln}A / dT = - (3E_\gamma^2 / k_B M c^2 \theta_D^2) \quad [\text{I-7}]$$

où $E_r = E_\gamma^2 / 2Mc^2$, M représentant la masse du noyau.

La détermination de la température θ_D permet alors de calculer le facteur f à partir de la relation :

$$f = \exp (-(3E_\gamma^2 T / k_B M c^2 \theta_D^2)) \quad [\text{I-8}]$$

Plusieurs études des modes de vibrations de réseaux solides ont été réalisées par R.H. Herber et coll. (1-3). Des différences ont été observées entre les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer et notamment par spectroscopie Raman. Herber a donc proposé de remplacer la température de Debye θ_D par une température de réseau θ_M plus directement liée à la notion de masse en mouvement. L'équation [I-7] devient alors :

$$d\text{Ln}A / dT = -(3E_\gamma^2 / k_B M c^2 \theta_M^2) \quad [\text{I-9}]$$

La substitution de la masse M par la masse effective vibrante M_{eff} , et celle de θ_M par la température de réseau correspondante θ'_M dans la relation [I-9] conduit à :

$$d\text{Ln}A / dT = -(3E_\gamma^2 / k_B M_{\text{eff}} c^2 \theta'^2_M) \quad [\text{I-10}]$$

La masse effective vibrante se déduira de la dépendance thermique du déplacement isomérique (relation [I-17]).

A titre d'exemples, quelques valeurs du facteur Lamb-Mössbauer f à 300 K ainsi que les températures de Debye θ_D pour les composés du fer ou les températures de réseau θ_M et θ'_M pour les composés d'étain sont respectivement reportées aux tableaux I et II.

I.2. LE DEPLACEMENT ISOMERIQUE δ

I.2.1. Variation du déplacement isomérique avec la densité de charge électronique

Il existe une relation entre le déplacement isomérique et la densité électronique au niveau du noyau :

$$\delta = (2\pi/3) Z e^2 R^2 (\Delta R/R) (|\Psi_a(o)|^2 - |\Psi_s(o)|^2) \quad [\text{I-11}]$$

où $\Delta R/R$ représente la variation relative du rayon nucléaire entre l'état fondamental et l'état excité et $|\Psi(o)|^2$ la densité électronique au niveau du noyau ($a = \text{absorbeur}$, $s = \text{source}$).

Le signe de la variation du volume des charges nucléaires entre l'état fondamental et l'état excité joue un rôle très important dans l'interprétation de la valeur du déplacement isomérique :

COMPOSE	f_{300K}	θ_D	REF.	
SrFeO _{2,50}	site octa	0,79	425 K	(4)
	site tétra	0,85		
SrFeO ₃	0,86	556 K	(5)	
La ₂ LiFeO ₆	0,90	670 K	(6)	

Tableau I

Facteurs f à 300 K et températures de Debye correspondantes de quelques composés du fer.

COMPOSE	f_{300K}	θ_M	θ'_M	REF.
SnO	0,37	229	193	(3)
SnF ₄	0,45	255	208	(7)
SnF ₂	0,07	139	122	(7)

Tableau II

Facteurs f à 300 K et températures de réseau correspondantes de quelques composés d'étain.

- $\Delta R/R$ est négatif dans le cas du fer et de l'antimoine.
 δ diminue quand $|\Psi|^2$ augmente.

- $\Delta R/R$ est positif pour le noyau d'étain.
Dans ce cas, δ diminue quand $|\Psi|^2$ diminue.

La présence du terme $|\Psi_s(o)|^2$ dans la relation [I.11] oblige à définir le déplacement isomérique par rapport à une source. On peut également s'affranchir de ce terme en calculant le déplacement isomérique par rapport à une substance prise toujours comme absorbeur de référence. Pour un noyau donné, $|\Psi_s(o)|^2$ étant fixé, le déplacement isomérique varie alors proportionnellement avec la densité électronique $|\Psi_a(o)|^2$ au noyau dans l'absorbeur. Cette densité dépend évidemment de l'environnement du noyau Mössbauer. Plusieurs modèles ont été proposés pour relier le déplacement isomérique à la densité électronique :

- Modèle de Walker, Wertheim et Jaccarino en 1961 (8)
- Modèle de Goldanskii en 1963 (9)
- Modèle de Danon en 1966 (10)
- ...

Il est surtout intéressant de connaître la contribution à la densité électronique totale $|\Psi_{ns}|^2$ des électrons des couches externes et plus particulièrement des électrons s. Cette densité électronique $|\Psi_{ns}|^2$ peut varier soit par une modification du nombre d'électrons s, soit par une variation du terme écran, c'est-à-dire en modifiant le nombre d'électrons des couches internes.

1.2.1.1. Cas du fer

Dans le cas du fer, la densité des électrons s au noyau peut être modifiée de deux façons :

- une augmentation de $|\Psi|^2$ qui entraîne une diminution du déplacement isomérique
- une diminution de $|\Psi|^2$ qui conduit à un accroissement de δ .

Le premier phénomène apparaît lorsqu'intervient une diminution du nombre d'électrons 3d conduisant à une augmentation du degré d'oxydation du fer comme le montre la figure 3.

La diminution du déplacement isomérique est également observée lorsqu'il y a une participation des orbitales 4s du fer à la formation d'orbitales moléculaires, ce qui conduit à un accroissement de la covalence des liaisons et/ou une diminution de la coordination du fer. Cet effet peut être illustré par l'exemple du composé $\text{SrFeO}_{2,50}$. Dans cet oxyde, le fer est localisé dans deux sites différents caractérisés par deux déplacements isomériques distincts ($\delta_{\text{octa}} = 0,37 \text{ mm.s}^{-1}$ et $\delta_{\text{tétra}} = 0,21 \text{ mm.s}^{-1}$).

L'électronégativité du ligande joue également un rôle important dans la variation du déplacement isomérique. Pour un site donné, par exemple octaédrique, le déplacement isomérique du fer est plus grand dans les fluorures que dans la plupart des composés oxygénés.

Le second phénomène, c'est-à-dire une diminution de $|\Psi|^2$ conduisant à une augmentation de δ est en revanche possible par don en retour des électrons du métal vers le ligande.

1.2.1.2. Cas de l'étain

Dans le cas de l'étain, Lees et Flinn (11) ont montré qu'il existait une relation directe entre le déplacement isomérique à 293 K et le nombre effectif d'électrons 5s et 5p :

$$\delta = - 0,38 + 3,01 n_s - 0,20 n_s^2 - 0,17 n_s n_p \quad [\text{I-12}]$$

où n_s et n_p représentent les nombres d'électrons 5s et 5p. Cette relation est applicable uniquement lorsque le déplacement isomérique est mesuré par rapport à BaSnO_3 .

On remarque que le déplacement isomérique augmente avec le nombre d'électrons s et qu'il décroît avec le nombre d'électrons p (Fig. 4).

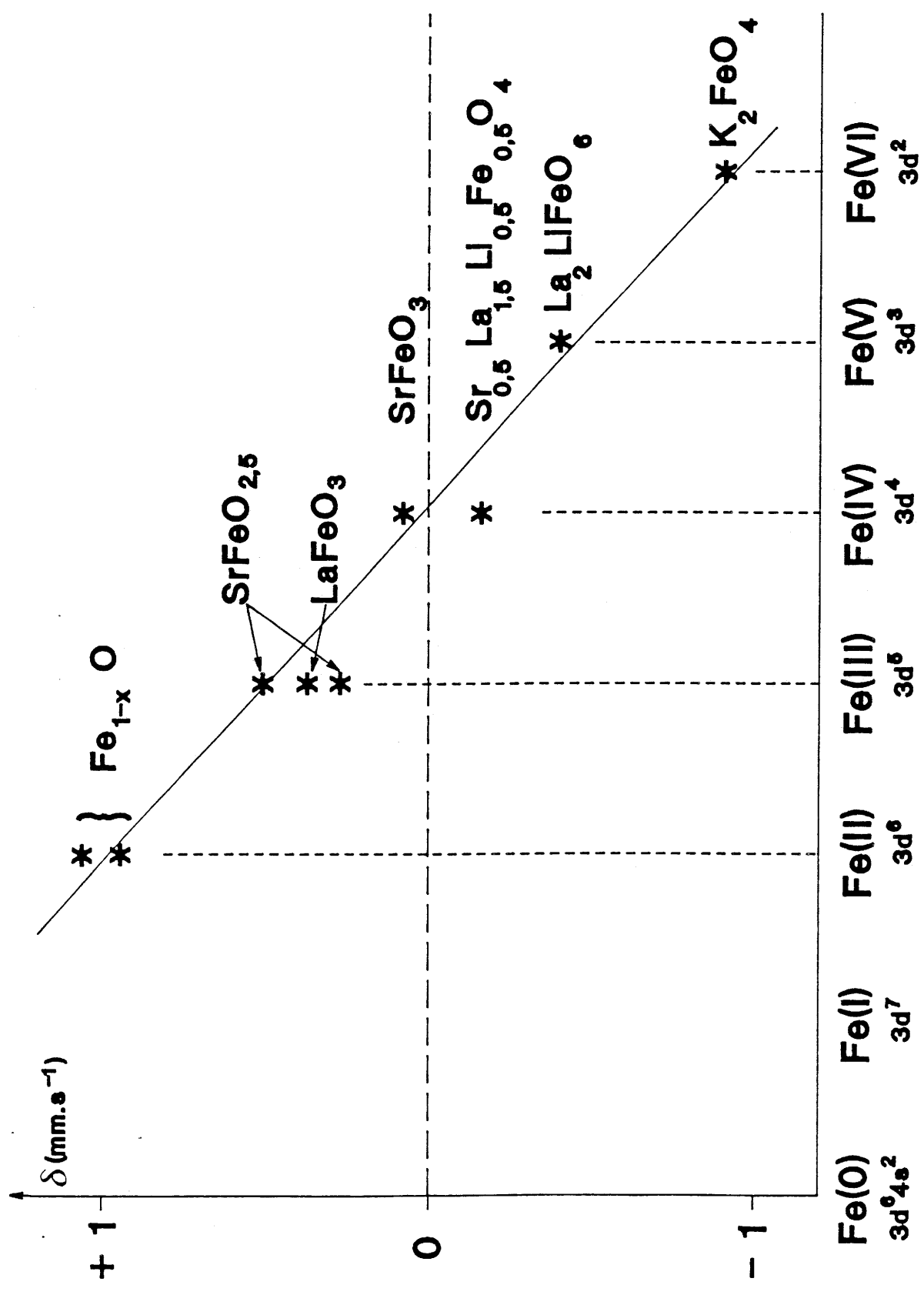


Fig. 3 Evolution du déplacement isomérique à 293 K avec le degré d'oxydation du fer dans les composés oxygénés.

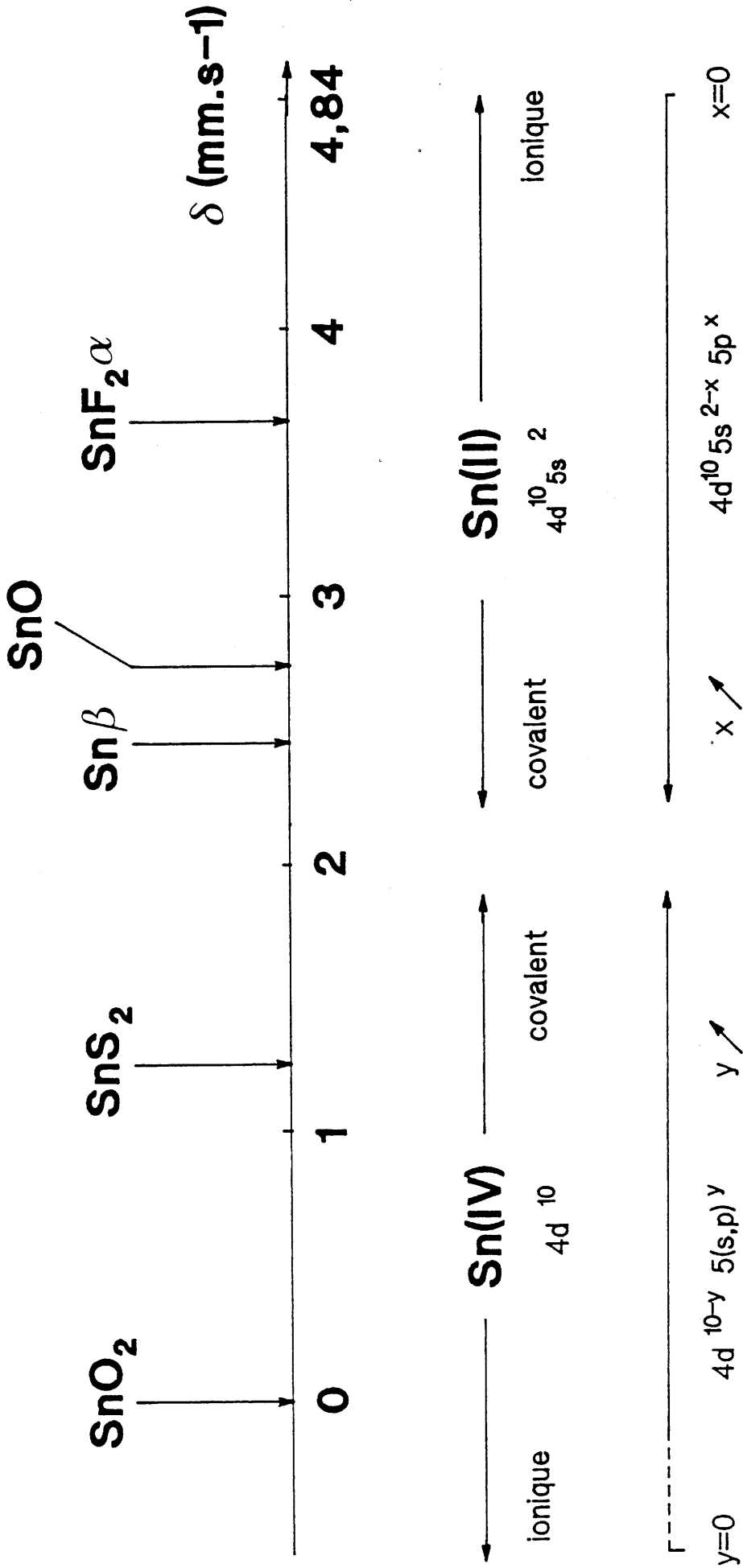


Fig. 4 Evolution du déplacement isomérique pour l'étain en fonction de la configuration électronique à 293 K.

Les déplacements isomériques observés pour l'étain (IV) varient de $1,9 \text{ mm.s}^{-1}$ pour les composés fortement covalents à $-0,4 \text{ mm.s}^{-1}$ pour les composés essentiellement ioniques (Fig. 4).

Une bonne interprétation du déplacement isomérique de Sn(II) utilise un modèle basé sur la perturbation d'un ion stanneux idéal par un effet de champ cristallin.

Un ion Sn(II) isolé ou dans un environnement sphérique ($4d^{10}5s^2$) serait caractérisé par un déplacement isomérique de $4,84 \text{ mm.s}^{-1}$ en accord avec la relation [I-12]. Cette valeur est supérieure à celles qui ont été observées pour les composés d'étain (II). Un ion stanneux non idéal peut présenter un état hybridé $5sp$. Pour une configuration $5s-5p$ à caractère purement covalent, le déplacement isomérique serait égal à $2,26 \text{ mm.s}^{-1}$.

Les déplacements isomériques de l'étain (IV) peuvent également s'exprimer en fonction de la différence d'électronégativité $\Delta\chi_p$ entre l'étain et l'atome qui lui est lié :

$$\delta = 1,92 - 0,795 \Delta\chi_p - 0,1775 (\Delta\chi_p)^2 \quad [\text{I-13}]$$

χ_p : électronégativité dans l'échelle de Pauling.

Cet effet est illustré par la comparaison du déplacement isomérique dans le fluorure d'étain SnF_4 et dans le dioxyde d'étain SnO_2 . La valeur de δ observée dans SnF_4 ($\delta = -0,36 \text{ mm.s}^{-1}$) (12) est inférieure à celle du noyau d'étain (IV) dans SnO_2 ($\delta = 0,0 \text{ mm.s}^{-1}$), résultat en accord avec la différence de caractère ionocovalent de la liaison atome Mössbauer - ligande.

1.2.1.3. Cas de l'antimoine

Pour le noyau ^{121}Sb , les interprétations du déplacement isomérique sont les mêmes que celles élaborées pour l'étain et peuvent s'exprimer aussi bien en fonction de la configuration électronique de l'atome Mössbauer qu'en terme de différence d'électronégativité entre l'atome d'antimoine et le ligande.

Les ions Sn^{2+} et Sb^{3+} d'une part ($4d^{10}5s^2$) et les ions Sn^{4+} et Sb^{5+} d'autre part ($4d^{10}$) présentent respectivement des configurations électroniques identiques. Ce caractère isoélectronique est illustré sur la figure 5 qui représente les déplacements isomériques de quelques composés de l'étain en fonction des déplacements

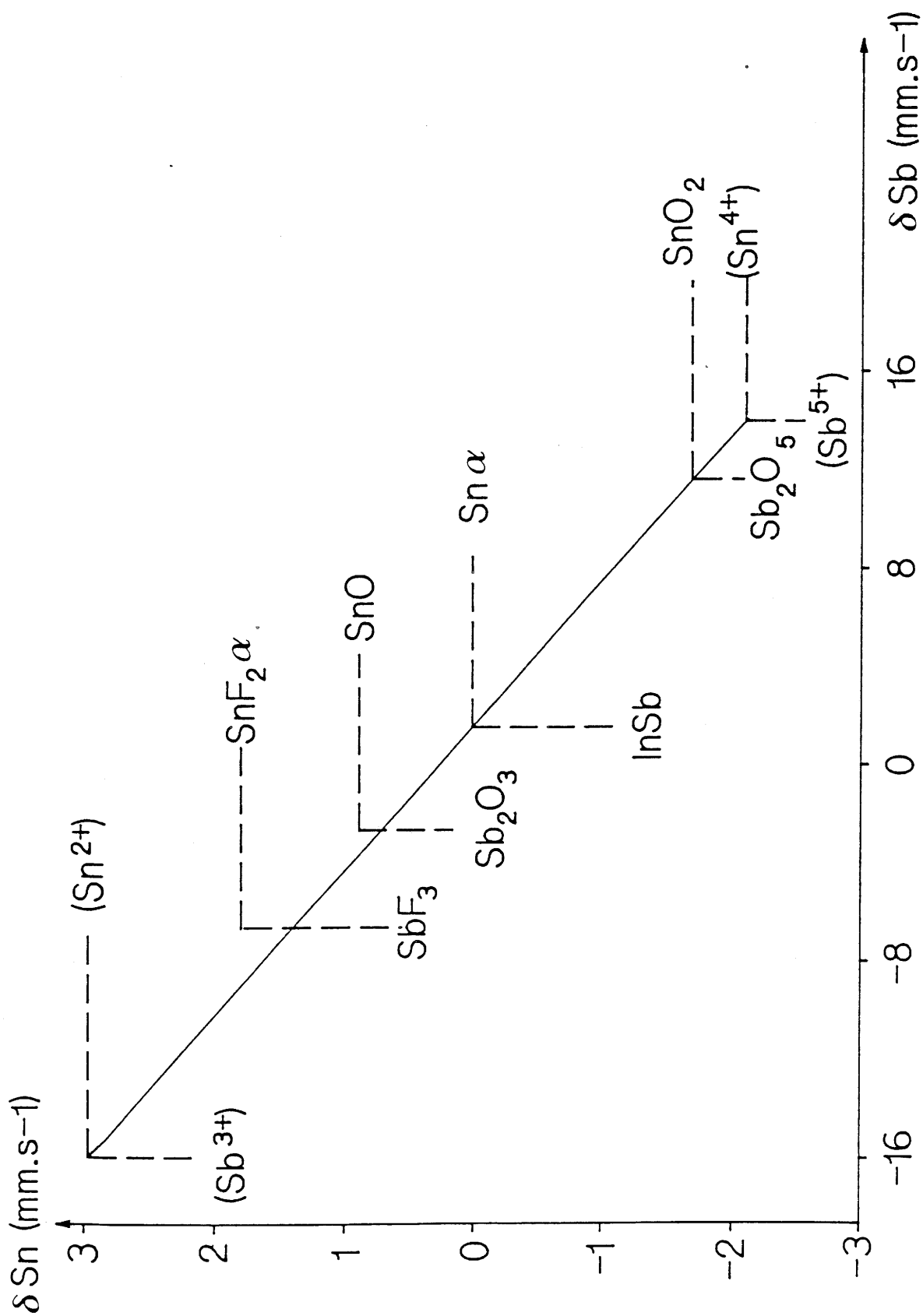


Fig. 5 Comparaison entre les déplacements isomériques des composés isoélectroniques de l'étain et de l'antimoine. Les valeurs entre parenthèses sont des valeurs idéales obtenues par le calcul.

isomériques de composés isoélectroniques de l'antimoine. La corrélation pratiquement linéaire confirme la similitude de comportement entre les ions de l'étain et de l'antimoine.

1.2.1.4. Etude du caractère ionocovalent des liaisons à partir de la valeur du déplacement isomérique

La notion de covalence des liaisons, comme nous l'avons vu précédemment peut être reliée à la valeur du déplacement isomérique. Cette notion peut également s'interpréter en termes de liaisons antagonistes.

Si l'on considère un composé ternaire AMX_n où M représente un isotope Mössbauer, les liaisons antagonistes mises en jeu seront les liaisons A-X et M-X. La valeur du déplacement isomérique précise le caractère ionocovalent de la liaison M-X : une liaison M-X fortement covalente induira pour la liaison A-X un pourcentage d'ionocité plus important ou vice-versa.

1.2.2. Variation du déplacement isomérique avec la température

Le déplacement isomérique est également fonction de la température. Pour une température donnée et un solide de Debye, on a :

$$\delta(T) = \delta_I + \delta_{SOD} \quad [I-14]$$

Le terme δ_I est indépendant de la température et représente la contribution intrinsèque du matériau, c'est-à-dire le déplacement chimique dû à la densité électronique. Le terme δ_{SOD} correspond à l'effet Doppler du second ordre (Second Order Doppler) : δ_{SOD} est proportionnel à la vitesse quadratique du noyau Mössbauer et donc fonction de la température. Pour un solide de Debye, ce terme est donné par la relation :

$$\delta_{SOD} = - (9/16)(E_\gamma k_B / Mc^2) \cdot [\theta_D + 8T (T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} (x^3 dx / e^x - 1)] \quad [I-15]$$

Pour des solides où θ_D est relativement élevée, aucune approximation ne peut être envisagée et la détermination de δ_{SOD} s'effectue à partir de la relation géné-

rale : c'est le cas notamment pour l'isotope ^{57}Fe . Un programme de calcul utilisant l'équation complète [I-15] du déplacement isomérique en fonction de la température permet d'affiner la température de Debye à partir des données expérimentales $\delta = f(T)$.

Dans le cas où θ_D est relativement faible, l'approximation des hautes températures ($T \gg \theta_D$) devient applicable. La variation du déplacement isomérique en fonction de la température peut alors se représenter par un développement limité :

$$\delta(T) = - (3/2)(E_\gamma k_B T / Mc^2) [1 + (1/20)(\theta_D/T)^2 - (1/1680)(\theta_D/T)^4 + \dots] \quad \text{[I-16]}$$

Si l'on néglige les termes d'ordre supérieur, cette relation se ramène à l'équation d'une droite de pente $d\delta/dT$. Dans le cas des composés d'étain, si l'on utilise le modèle d'Herber ainsi que l'approximation des hautes températures, la variation du déplacement isomérique avec la température se représente alors par la relation [I-17] en remplaçant la masse atomique par la masse effective vibrante M_{eff} :

$$d\delta / dT = - (3/2)(E_\gamma k_B / M_{\text{eff}} c^2) \quad \text{[I-17]}$$

Dans ces conditions, la dépendance thermique du déplacement isomérique conduit à :

- ➡ la détermination de la température de Debye dans le cas du fer, par application de la relation [I-15]. La valeur de θ_D est alors introduite dans l'équation [I-1] et permet ainsi de calculer le facteur f à différentes températures.
- ➡ la détermination de la masse effective vibrante M_{eff} , dans le cas de l'étain à partir de l'équation [I-17]. En calculant ensuite le logarithme de l'aire normalisée des absorptions résonnantes en fonction de la température, les températures de réseau θ_M et θ'_M sont déduites des équations [I-9] et [I-10]. On peut alors évaluer le facteur Lamb-Mössbauer f à une température donnée (Eq. [I-8]).

1.3. L'ECLATEMENT QUADRUPOLAIRE Δ

1.3.1. Les interactions quadrupolaires

L'interaction entre le moment quadrupolaire eQ du noyau étudié dans l'état excité et le gradient de champ électrique dû à la distribution asymétrique des charges qui l'entourent donne lieu au couplage quadrupolaire.

Dans le cas des noyaux ^{57}Fe et ^{119}Sn , on observe une transition $3/2 \rightarrow 1/2$, tandis que dans le cas du noyau ^{121}Sb , c'est une transition $7/2 \rightarrow 5/2$ qui intervient.

Pour un noyau de spin I , le niveau énergétique de dégénérescence $2I + 1$ va être modifié par le gradient de champ électrique. Il y aura alors levée de dégénérescence partielle en sous-niveaux doublement dégénérés. Le niveau $I = 3/2$ éclate en deux sous-niveaux correspondant à $m_I = \pm 3/2$, $m_I = \pm 1/2$ et le niveau $I = 7/2$ en quatre sous-niveaux correspondant à $m_I = \pm 7/2$, $m_I = \pm 5/2$, $m_I = \pm 3/2$ et $m_I = \pm 1/2$ (Fig. 6). L'écart entre ces niveaux est appelé éclatement quadrupolaire Δ . Sa valeur s'exprime par la relation :

$$\Delta = 1/2 eQ V_{zz} (1 + 1/3 \eta^2)^{1/2} \quad [\text{I-18}]$$

où V_{zz} est la composante principale du gradient de champ électrique et η le paramètre d'asymétrie.

Le moment quadrupolaire eQ du noyau est de :

- * 0,28 barn pour ^{57}Fe
- * -0,08 barn pour ^{119}Sn
- * -0,29 barn pour ^{121}Sb

V_{zz} se décompose en une somme de deux contributions :

- une contribution provenant des électrons de valence $e_{q_{\text{val}}}$ du noyau étudié
- une contribution prenant en compte l'influence des ions entourant le noyau considéré, appelée contribution de réseau $e_{q_{\text{res}}}$.

V_{zz} s'écrit alors :

$$V_{zz} = e_{q_{\text{val}}} (1 - R) + e_{q_{\text{res}}} (1 - \gamma_{\infty}) \quad [\text{I-19}]$$

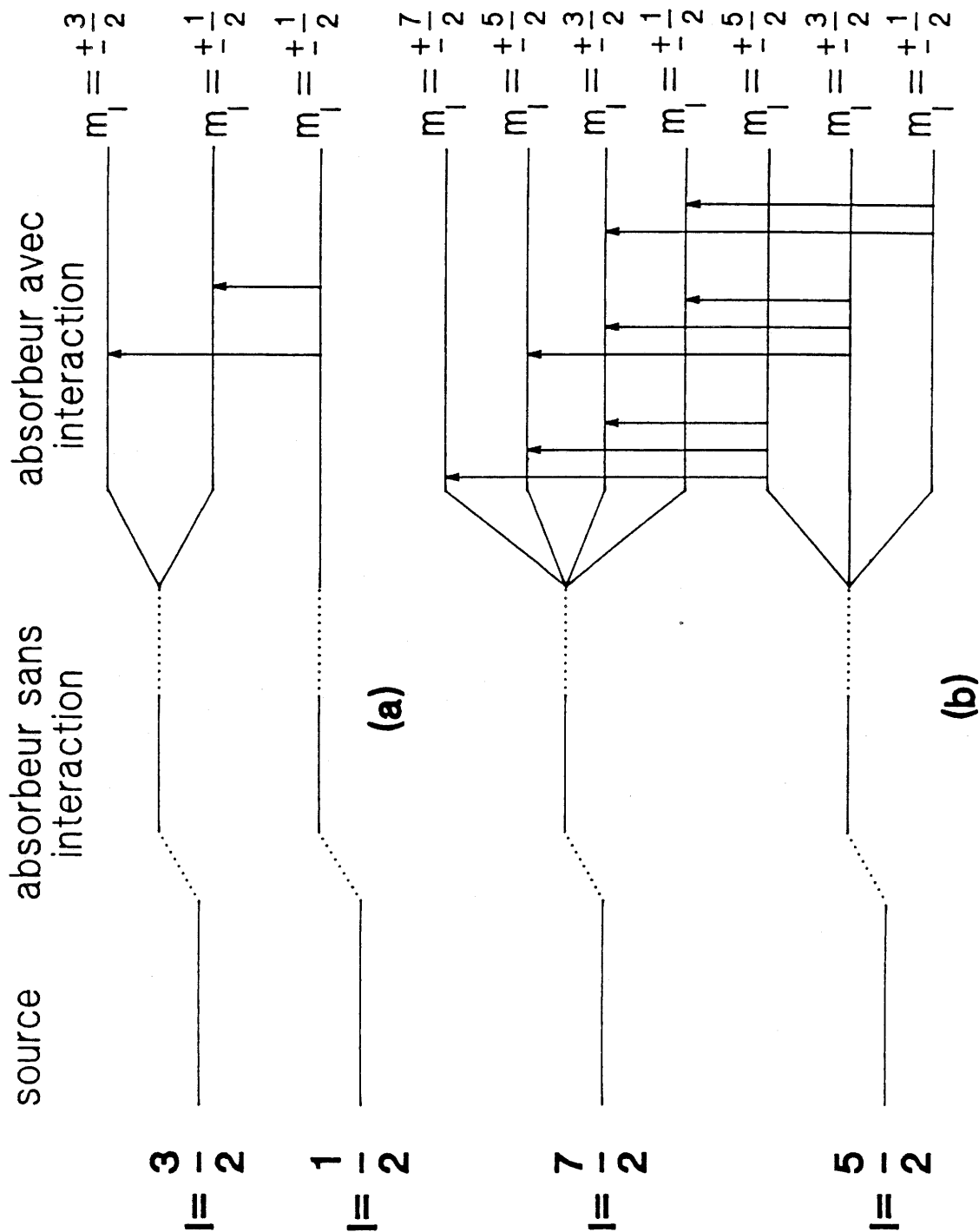


Fig. 6 Levée de dégénérescence des niveaux fondamentaux et excités dans le cas d'interactions quadripolaires.

a - pour une transition $(3/2) - (1/2)$

b - pour une transition $(7/2) - (5/2)$.

où R et γ_∞ sont les facteurs d'anti-écran de Sternheimer (13).

Lorsqu'elle existe, la contribution interne est beaucoup plus forte que la contribution externe car les termes du réseau décroissent dans V_{zz} comme $1/r^3$ et deviennent rapidement très petits devant l'apport des électrons plus proches du noyau résonnant ; enfin les électrons s ou ceux des couches complètes (nd^{10}) ou demi-remplies (nd^5) ne participent pas à l'effet quadrupolaire puisque leur répartition présente une symétrie sphérique.

I.3.2. Eclatements quadrupolaires de quelques composés du fer, de l'étain et de l'antimoine

I.3.2.1. Composés du fer

Dans le cas du fer, pour le noyau de Fe(II), la configuration électronique étant $3d^64s^0$, il est nécessaire de tenir compte des deux contributions (un électron d peut être pris en compte dans la contribution interne). Pour le noyau de Fe (III), seule la contribution externe est considérée car, dans ces conditions, on est en présence d'une couche demi-remplie $3d^5$ où les électrons ne participent pas à l'effet quadrupolaire. Pour le noyau de Fe (II), la contribution interne est très forte face à la contribution externe, l'interaction quadrupolaire peut atteindre des valeurs de l'ordre de 3 à 4 mm.s^{-1} . Pour le noyau de Fe (III), la contribution externe intervient essentiellement et les valeurs observées sont inférieures ou voisines de 1 mm.s^{-1} .

L'éclatement quadrupolaire Δ est donc étroitement lié à la configuration électronique de l'atome résonnant et à la répartition des charges des ions voisins.

A titre d'exemples, quelques valeurs de Δ sont données au tableau III pour quelques composés du fer.

I.3.2.2. Composés de l'étain

Dans le cas de l'étain, des différences importantes apparaissent également dans les interactions quadrupolaires suivant les degrés d'oxydation étudiés.

COMPOSE	$\Delta(\text{mm.s}^{-1})$	REF.
FeF ₂	2,79	(14)
GeFe ₂ O ₄	2,88	(15)
ZnFe ₂ O ₄	0,33	(15)

Tableau III

Quelques exemples d'éclatement quadrupolaire de composés du fer à 300 K.

COMPOSE	$\Delta(\text{mm.s}^{-1})$	REF.
Sn ₇ F ₁₆	0	(12)
Sn ₃ F ₈	0,510	(12)
Sn ₂ F ₆ α	0,680	(12)
Sn ₁₀ F ₃₄	0,995	(12)
SnF ₄	1,82	(12)

Tableau IV

Eclatements quadrupolaires relatifs au noyau d'étain (IV) des composés du système SnF₂-SnF₄ à 293 K.

Pour le noyau d'étain (IV), la configuration électronique étant $4d^{10}$, la contribution due aux électrons de valence peut être négligée. Dans ce cas également, le gradient de champ électrique dû aux ions voisins demeure faible. Pour de nombreux composés d'étain (IV), l'éclatement quadrupolaire est nul ou voisin de zéro. En revanche, le tétrafluorure d'étain SnF_4 présente un éclatement quadrupolaire très élevé signalé par de nombreux auteurs (16-19). Dans le fluorure binaire, en effet, les six atomes de fluor des octaèdres $[\text{SnF}_6]$ ne sont pas équivalents. Cette dissymétrie semble être seule responsable de la valeur très élevée de l'éclatement quadrupolaire pour Sn (IV). A titre de comparaison, les éclatements quadrupolaires relatifs au noyau d'étain (IV) des composés du système $\text{SnF}_2\text{-SnF}_4$ sont donnés au tableau IV.

Pour le noyau d'étain (II), on serait tenté d'envisager une configuration électronique de type $4d^{10} 5s^{2-x} 5p^x$ ($0 \leq x \leq 2$) si l'on prend en considération une certaine hybridation sp. Dans ces conditions, le gradient de champ électrique interne est dû principalement aux couches 5s et 5p incomplètes. Dans ce cas, il faut prendre en compte pour le gradient de champ électrique total aussi bien la contribution de valence que la contribution de réseau. Pour une configuration $5s^{2-x} 5p^x$, le calcul du gradient de champ électrique est pratiquement impossible à réaliser ; on observe cependant un éclatement quadrupolaire généralement élevé.

Une corrélation entre le déplacement isomérique et l'éclatement quadrupolaire a été proposée par Lees et Flinn pour les composés d'étain (II) en considérant toujours l'existence d'une hybridation sp de la couche électronique externe (Fig. 7) (20). Les points expérimentaux se répartissent au voisinage de deux droites (A et B) qui se coupent pour $\delta = 4,84 \text{ mm.s}^{-1}$. Les pentes des deux droites diffèrent d'un facteur 2. L'existence de ces deux droites peut s'interpréter de manière suivante :

- pour la droite A, seul un caractère p_z intervient dans la fonction d'onde de l'ion stanneux,
- pour la droite B, les liaisons sont essentiellement planaires avec des contributions égales de caractère p_x et p_y .

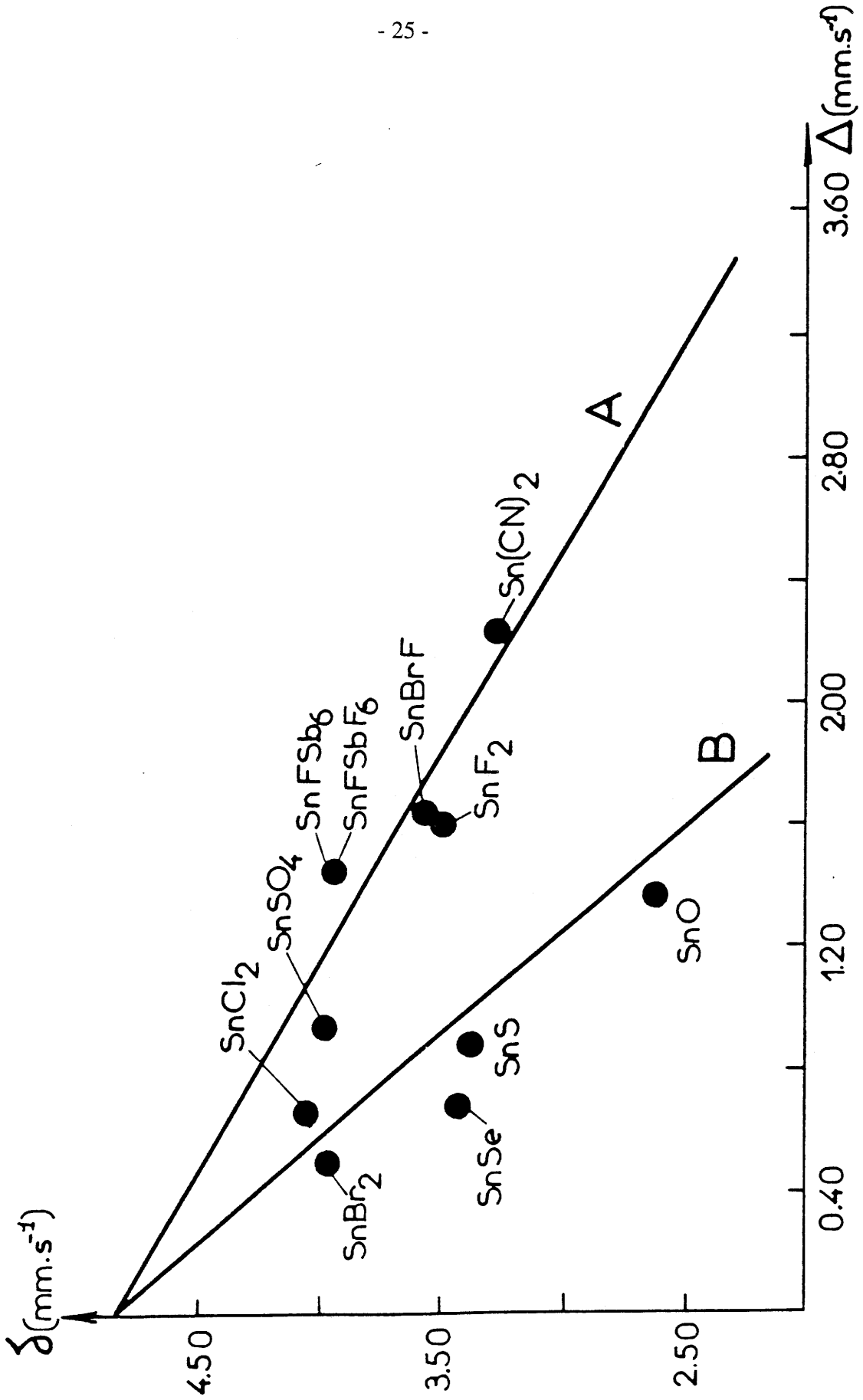


Fig. 7 Evolution du déplacement isomérique avec l'éclatement quadrupolaire de quelques composés stanneux à 293 K.

Dans les composés d'étain (II), la paire libre joue également un rôle important. En effet, en participant à l'environnement de l'étain, elle contribue à augmenter la valeur de l'éclatement quadrupolaire.

A titre d'exemples, quelques valeurs d'éclatement quadrupolaire relatives au noyau d'étain (II) sont rassemblées au tableau V.

1.3.2.3. Composés de l'antimoine

Dans le cas de l'antimoine, l'interprétation des valeurs de l'éclatement quadrupolaire est identique à celle de l'étain puisque les ions Sb^{3+} et Sb^{5+} sont iso-électroniques de Sn^{2+} et Sn^{4+} . Cependant, les composés d'antimoine présentent des effets quadrupolaires plus importants, le moment quadrupolaire du noyau ^{121}Sb étant plus grand que celui de l'étain.

Une étude a montré qu'il était possible de connaître le signe de Δ (22). Un éclatement quadrupolaire positif et important est relié à la dissymétrie de l'environnement et indique l'existence d'une densité électronique p selon l'axe principal du gradient de champ électrique V_{zz} . Un éclatement quadrupolaire négatif correspond à une déficience électronique p selon la direction de V_{zz} .

Tout comme l'étain (II), l'antimoine (III) possède une paire électronique libre qui peut être stéréochimiquement active ou inactive suivant les composés. Selon l'activité de cette paire, la valeur de l'éclatement quadrupolaire sera modifiée.

Pour l'antimoine, il existe également une corrélation entre le déplacement isomérique et l'éclatement quadrupolaire. La figure 8 montre l'évolution des paramètres δ et Δ en fonction du caractère ionocovalent des liaisons dans quelques composés. Plus le composé est covalent, plus la paire libre va devenir stéréochimiquement active, entraînant par là-même une valeur élevée et positive de Δ , ainsi qu'un accroissement du déplacement isomérique.

A titre d'exemples, quelques valeurs de Δ pour les fluorures d'antimoine (III) sont données dans le tableau VI.

COMPOSE	$\Delta(\text{mm.s}^{-1})$	REF.
$\text{SnF}_2\alpha$	1,561	(12)
Sn_7F_{16}	1,312	(12)
Sn_3F_8	1,265	(12)
$\text{Sn}_2\text{F}_6\alpha$	0,493	(12)
$\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$	0	(12)

Tableau V

Eclatements quadrupolaires pour le noyau d'étain (II) des composés du système $\text{SnF}_2\text{-SnF}_4$ à 293 K.

COMPOSE	$\Delta(\text{mm.s}^{-1})$	REF.
SbF_3	19,6	(21)
NaSbF_4	18,6	(21)
Na_2SbF_5	15,4	(21)
K_2SbF_5	14,3	(21)

Tableau VI

Eclatements quadrupolaires de fluorures d'antimoine (III) à 4,2 K.

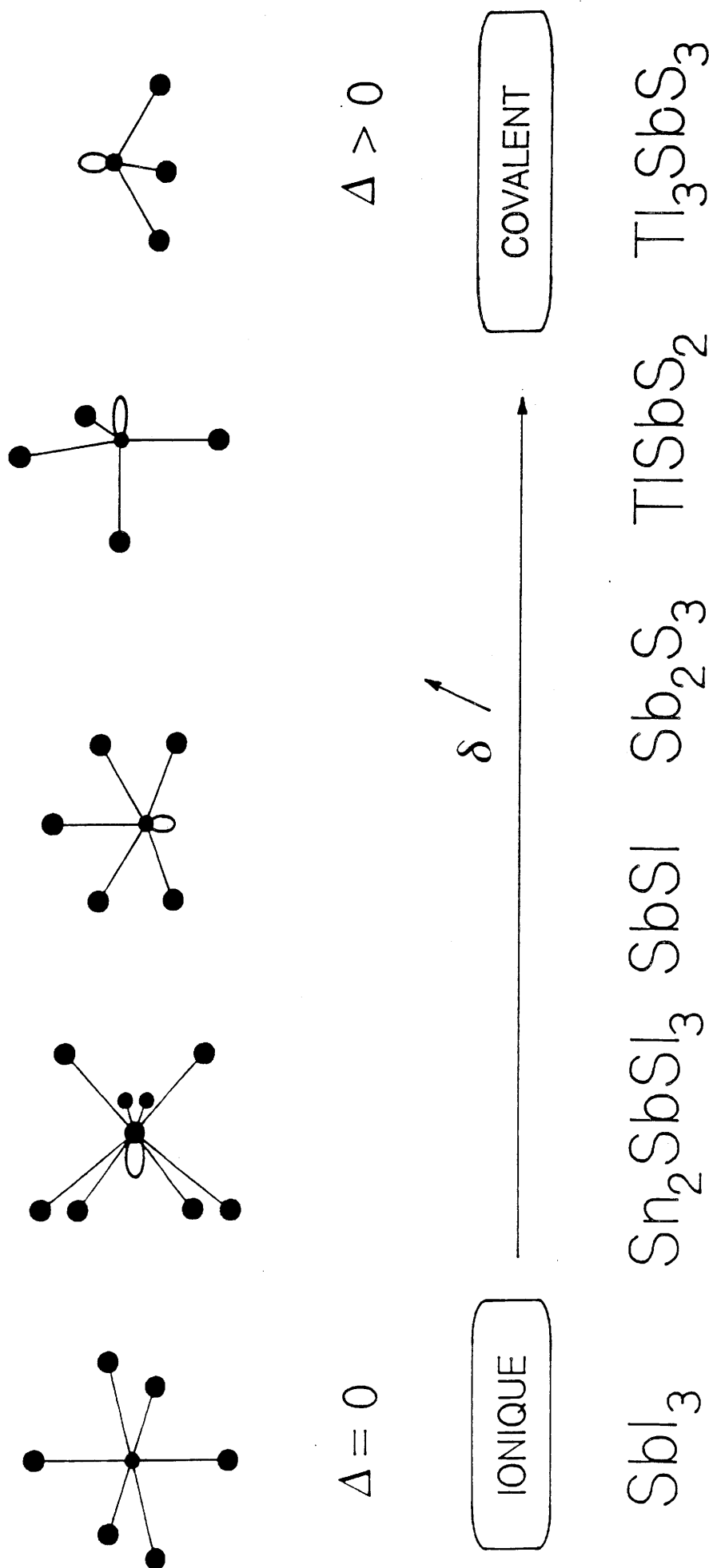


Fig. 8 Schéma d'évolution du déplacement isomérique et de l'éclatement quadrupolaire en fonction du caractère ionocovalent des liaisons dans quelques composés d'antimoine.

I.4. LE FACTEUR GOLDANSKII-KARYAGIN §11

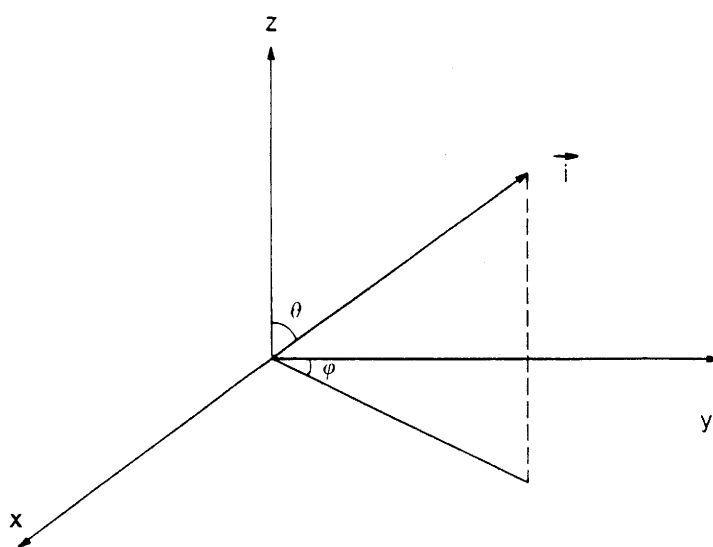
I.4.1. Rapport des intensités des raies d'un doublet quadrupolaire

Sur un spectre Mössbauer, une dissymétrie du doublet quadrupolaire peut être observée dans certains cas. Ce phénomène peut être mis en évidence pour un échantillon polycristallin dans trois circonstances :

- un effet de relaxation magnétique
- un effet de texture du matériau
- un effet Goldanskii-Karyagin dû à une anisotropie du facteur Lamb-Mössbauer

Dans ce travail, aucune étude de composés magnétiques n'a été abordée, de plus les fluorures tridimensionnels analysés n'induisant pas d'effet de texture, seul le troisième cas sera développé.

Dans un solide anisotrope, le facteur f peut s'exprimer en fonction des angles θ et φ formés par la direction du rayonnement γ et le système d'axes principal de l'ellipsoïde de vibration des atomes.



i correspond à la direction du faisceau γ , V_{ZZ} est parallèle à l'axe z , θ représente l'angle entre V_{ZZ} et le faisceau de rayons γ .

L'anisotropie du facteur f entraîne la modification de l'intensité des transitions hyper-

finies. Ainsi, dans le cas d'une poudre, l'intensité d'une transition peut s'exprimer selon la relation :

$$I = (GC)^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\theta, \varphi) \theta_j(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad [I-20]$$

Considérons l'exemple d'un noyau résonnant entre des états de spin 3/2 et 1/2. Pour un échantillon où les noyaux sont orientés au hasard, on peut alors écrire le rapport d'intensité des deux pics sous la forme :

$$(I_{3/2} / I_{1/2}) = \frac{\int_0^{\pi} \exp[-\langle k^2 X^2 \rangle] (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} \exp[-\langle k^2 X^2 \rangle] (5/3 - \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta} \quad [I-21]$$

où $\langle X^2 \rangle$ représente le déplacement quadratique moyen des atomes.

On peut poser $f = \exp(-\langle k^2 X^2 \rangle)$; si f ne dépend pas de θ , le rapport $I_{3/2} / I_{1/2}$ est égal à 1.

Supposons maintenant que le déplacement quadratique moyen $\langle X^2 \rangle$ reçoive une contribution $\langle Z^2 \rangle$ le long de l'axe du gradient de champ électrique différente de la contribution $\langle X^2 \rangle$ dans le plan perpendiculaire à cet axe. En introduisant un coefficient d'anisotropie ϵ tel que : $\epsilon = k^2 (\langle Z^2 \rangle - \langle X^2 \rangle)$, on obtient :

$$\langle k^2 X^2 \rangle = k^2 (\langle X^2 \rangle \sin^2 \theta + \langle Z^2 \rangle \cos^2 \theta) = k^2 \langle X^2 \rangle + \epsilon \cos^2 \theta \quad [I-22]$$

Le rapport d'intensité des pics devient alors :

$$(I_{3/2} / I_{1/2}) = \frac{\int_0^{\pi} \exp[-k^2 \langle X^2 \rangle] \exp[-\epsilon \cos^2 \theta] (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} \exp[-k^2 \langle X^2 \rangle] \exp[-\epsilon \cos^2 \theta] (5/3 - \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta} \quad [I-23]$$

Dans ce cas f dépend de θ et le rapport des intensités des raies n'est plus égal à 1. La partie du coefficient f indépendante de l'angle θ s'élimine dans le rapport et en posant $f(\theta) = \exp[-k^2 \langle X^2 \rangle] \exp[-\epsilon \cos^2 \theta]$, l'expression devient :

$$(I_{3/2} / I_{1/2}) = \frac{\int_0^{\pi} f(\theta) (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} f(\theta) (5/3 - \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta} \quad [I-24]$$

Le rapport $I_{3/2} / I_{1/2}$ est donc une fonction de ε . Si ε est égal à zéro, le rapport est égal à 1 et il n'y a pas d'anisotropie. En revanche, si ε tend vers l'infini :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} (I_{3/2} / I_{1/2}) \simeq 3/5$$

C'est donc bien le paramètre ε qui détermine l'importance de l'effet Goldanskii-Karyagin, lequel se traduira pour un échantillon par une dissymétrie du doublet quadrupolaire. Dans tous les cas, l'effet est d'autant plus visible (ε grand) que la transition nucléaire met en jeu un rayonnement plus énergétique (influence de k^2) et que l'anisotropie du matériau est prononcée. De plus, l'effet Goldanskii-Karyagin est une fonction croissante de la température : en effet, c'est la différence entre les déplacements quadratiques moyens dans les directions principales qui intervient, cette différence augmentant avec la température.

1.4.2. Mise en évidence expérimentale de l'effet Goldanskii-Karyagin

Etant donné que l'effet Goldanskii-Karyagin est dû à une orientation particulière des atomes par rapport à la direction des photons et que cet effet augmente avec la température, deux méthodes expérimentales sont particulièrement adaptées pour mettre en évidence ce phénomène ; elles sont basées sur :

- la modification de l'orientation des atomes en faisant varier l'angle θ ,
- la diminution du déplacement quadratique moyen des atomes en abaissant la température.

Dans ces conditions, le même échantillon est étudié à une température constante, par exemple la température ambiante, lorsque l'angle entre le rayonnement γ et le plan de l'échantillon est égal soit à 90° soit $56^\circ 44'$ (angle magique correspondant aux orientations équiprobables).

Dans une deuxième étape, le même échantillon faisant un angle constant avec le rayonnement γ est étudié à deux températures différentes, par exemple la température ambiante et celle de l'azote liquide.

L'effet Goldanskii-Karyagin est souvent observé sur des composés contenant ^{119}Sn , notamment dans ceux d'étain divalent. La dissymétrie du doublet quadropolaire résulte de l'anisotropie de vibration du noyau d'étain (II) due à l'existence de la paire électronique libre. Pour de nombreux matériaux, la vibration des noyaux est favorisée dans le plan perpendiculaire à l'axe de la paire électronique.

Afin d'illustrer ce phénomène, quelques exemples de facteurs g_{11} relatifs à des composés d'étain (II) sont donnés au tableau VII.

COMPOSE	g_{11}	REF.
$\text{SnF}_2\alpha$	1,18	(23)
$\text{PbSnF}_4\alpha$	1,47	(24)
BaSnF_4	0,99	(24)

Tableau VII

Quelques exemples de facteurs g_{11} relatifs à des composés d'étain (II) à 293 K.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

1. R.H. HERBER, A.E. SMELKINSON, M.J. SIENKO et L.F. SCHNEEMEYER
J. Chem. Phys., 68, 8, 3705 (1978).
2. A.J. REIN et R.H. HERBER
J. Chem. Phys., 63, 2, 1021 (1975).
3. R.H. HERBER
Phys. Rev. B, 27, 7, 4013 (1983).
4. L. FOURNES, Y. POTIN, J.C. GRENIER et P. HAGENMULLER
Rev. Phys. Appl., 24, 463 (1989).
5. T. MOYA
Thèse de l'Université Bordeaux I (1983).
6. G. DEMAZEAU, B. BUFFAT, F. MENIL, L. FOURNES, M. POUCHARD,
J.M. DANCE, P. FABRITCHNYI et P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 16, 1465 (1981).
7. L. FOURNES, J. GRANNEC et Y. POTIN
Hyp. Int., 55, 1137 (1990).
8. L.R. WALKER, G.K. WERTHEIM et V. JACCARINO
Phys. Rev. Letters, 6, 60 (1961).
9. V.I. GOLDANSKII
The Mössbauer effect and its applications to chemistry
At. Energy Rev., 1, 3 (1963).
10. J. DANON
Applications of the Mössbauer effect in chemistry and solid state physics. Tech.
Rept. Ser. Inte. At. En. Ag., 50, 89 (1966).

11. J.K. LEES et P.A. FLINN
J. Chem. Phys., 48, 2, 882 (1968).
12. L. FOURNES, J. GRANNEC, Y. POTIN et P. HAGENMULLER
Sol. Stat. Comm., 59, 12, 833 (1986).
13. R. STERNHEIMER
Phys. Rev., 102, 73 (1956).
14. G.K. WERTHEIM et D.N.E. BUCHANAN
Phys. Rev., 161, 478 (1967).
15. F. VARRET
Thèse de l'Université de Paris VI (1972).
16. Y. CALAGE, L. BENMILOUD et J. PANNETIER
J. de Phys., 39, 1209 (1978).
17. M.J. CORDEY-MAYES
Inorg. Nucl. Chem., 26, 915 (1964).
18. V.I. GOLDANSKII, E.F. MAKAROV, R.A. STUKAN, T.N. SUMAROKOVA,
V.A. TRUKHTANOV et V.V. KHRAPOV
Dokl. Akad. Nauk. SSR, 156, 400 (1964).
19. S.L. RUBY, G.M. KALVIUS, G.B. BEARD et R.E. SNYDER
Phys. Rev., 159, 239 (1967).
20. J.K. LEES et P.A. FLINN
Phys. Letters, 19, 3, 186 (1965).
21. J.G. BALLARD, T. BIRCHALL, R. FOURCADE et G. MASHERPA
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2409 (1976).

22. J.P. DEVORT, J.P. SANCHEZ, J.M. FRIEDT et G.K. SHENOY
J. Phys. C 6, 1235 (1974).
23. T. BIRCHALL, G. DENES, K. RUEBENBAUER et J. PANNETIER
Hyp. Int., 29, 1327 (1986).
24. T. BIRCHALL, G. DENES, K. RUEBENBAUER et J. PANNETIER
(soumis pour publication).

Chapitre II

*FLUORURES D'ETAIN DE
STRUCTURE FLUORINE
OU DERIVANT DE ReO_3*

De nombreux travaux ont permis une connaissance de plus en plus précise de la liaison chimique en mettant en relief les corrélations entre propriétés structurales et physiques. La résonance Mössbauer est notamment un bon moyen pour appréhender correctement ces phénomènes. Plusieurs études ont été menées sur différents types structuraux à base de fluorures d'étain en utilisant le noyau résonnant ^{119}Sn comme sonde locale (1-10). Afin de compléter ces investigations, nous nous sommes intéressés essentiellement à des composés appartenant à deux familles structurales :

- des phases dérivées de la structure fluorine. Celles qui seront étudiées contiennent exclusivement de l'étain divalent. Elles ont été isolées dans le système $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$,
- deux fluorures stoechiométriques de formule générale $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$ dérivant de ReO_3 . Dans l'un d'entre eux, Sn_2F_6 , l'étain est présent à deux degrés d'oxydation. Dans l'hexafluorostannate (de fer) FeSnF_6 , seul le degré d'oxydation maximum apparaît pour l'étain. Ce dernier composé présente en outre l'avantage de contenir deux noyaux résonnants ^{57}Fe et ^{119}Sn qui permettent de réaliser des mesures Mössbauer sur les deux sondes.

II.1. LE SYSTEME $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$

Au cours des études réalisées sur les systèmes $\text{MF}_2\text{-SnF}_2$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ et Pb), la mise en évidence de plusieurs fluorures ternaires a été annoncée (Tableau VIII) (1, 11-17). L'analyse de ces différents travaux fait apparaître, d'une part des désaccords sur l'existence de certaines phases et des divergences sur les paramètres cristallographiques de ces dernières, d'autre part des données structurales incomplètes sur de nombreux composés. Une mise au point s'avérait donc nécessaire. Notre choix s'est porté sur le système $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$ pour lequel l'existence de trois phases SrSnF_4 , SrSn_2F_6 et $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ semblait bien établie.

M Formule générale des composés	Sr	Ba	Pb
MSnF ₄	Quadratique P4/nmm Z = 2 a = 4,1754(8) Å c = 11,448 (2) Å Réf. (11, 12)	Quadratique P4/nmm Z = 2 a = 4,355(1) Å c = 11,2922(3) Å Réf. (13)	Quadratique P4/nmm Z = 2 a = 4,2196(13) Å c = 11,415 (3) Å Réf. (11, 12)
MSn ₂ F ₆	Orthorhombique Z = 4 a = 9,83 (2) Å b = 8,62(2) Å c = 7,17(2) Å Réf. (1)	Orthorhombique Z = 4 a = 15,38(2) Å b = 9,32(2) Å c = 4,31(5) Å Réf. (1)	Réf. (1)
MSn ₄ F ₁₀	Orthorhombique Z = 2 a = 11,62(3) Å b = 4,97(2) Å c = 8,33(2) Å Réf. (1)	Monoclinique Z = 4 a = 10,73(3) Å b = 7,59(2) Å c = 10,73(3) Å β = 68° Réf. (1)	Cubique Fm3m Z = 4/5 a = 5,9541(5) Å Réf. (15)

Tableau VIII

Données cristallographiques des composés MSnF₄, MSn₂F₆ et MSn₄F₁₀ (M = Sr, Ba et Pb).

II.1.1. Mise en évidence et caractérisation cristallographique des composés du système SrF_2 - SnF_2

Les différents fluorures du système SrF_2 - SnF_2 sont caractérisés par analyse radiocristallographique. Les indexations de leurs spectres de diffraction X sont présentées en annexe respectivement aux tableaux A.II.1, A.II.2 et A.II.3.

L'étude complète du système a été effectuée pour tenter d'identifier d'autres compositions entre SrF_2 et SnF_2 : aucune phase nouvelle n'a pu être isolée. Au voisinage de SrF_2 , aucune solution solide de type fluorine n'a par ailleurs été mise en évidence.

II.1.2. Etude par la méthode de Rietveld du composé $SrSnF_4$

Le choix du fluorure $SrSnF_4$ a été guidé par le fait que c'est le seul composé du système SrF_2 - SnF_2 pour lequel nous ayons une hypothèse structurale. En effet, $SrSnF_4$ est isotype de $BaSnF_4$ dont la structure a été déterminée par diffraction de neutrons (13).

II.1.2.1. Affinement par la méthode de Rietveld

En raison de l'hygroscopicité du composé $SrSnF_4$, la caractérisation a été effectuée à l'aide d'une cellule spéciale pouvant être remplie en boîte à gants. Afin de minimiser les effets d'orientation préférentielle qui peuvent nuire à un bon affinement des paramètres structuraux et conduire à des facteurs d'agitation thermique élevés, la partie supérieure du porte-échantillon est remplie sur une épaisseur d'environ 20 μm par tamisage.

L'acquisition des données du diffractogramme de poudre est conduite à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1050 en géométrie Bragg-Brentano. La radiation $K\alpha$ du cuivre utilisée ($K\alpha_2/K\alpha_1 = 0,52$) est isolée au moyen d'un monochromateur graphite. L'enregistrement du diffractogramme est réalisé par une méthode pas à pas de 20 à 120° ($\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ et $t \simeq 40$ s).

L'affinement des paramètres structuraux a été effectué à partir de 119 réflexions en utilisant la méthode des profils de Rietveld (18) à l'aide du programme DBW 3.2S (19). Il est nécessaire dans ce cas de proposer une hypothèse structurale de départ.

Le fond continu est optimisé par un fichier "points de fond". Celui-ci est obtenu soit par une interpolation linéaire, soit par une fonction polynômiale d'ordre 5 en 2θ . Cette dernière méthode a été indispensable dans le cas du composé SrSnF_4 .

Une seule loi de variation de la largeur à mi-hauteur des pics H_k est utilisée pour l'ensemble du diffractogramme (20) :

$$H_k^2 = U \text{tg}^2 \theta_k + V \text{tg} \theta_k + W \quad \text{[II-1]}$$

L'affinement par la méthode de Rietveld dépend, pour une grande part, de la forme de la raie de diffraction choisie. Dans notre cas, les meilleurs résultats ont été obtenus à l'aide d'une fonction Pseudo-Voigt (PV), qui est un mélange de fonction gaussienne (G) et de fonction lorentzienne (L) :

$$\text{PV} = \eta L + (1-\eta)G \quad \text{[II-2]}$$

Le calcul conduit à une valeur de 0,63 (1) pour le coefficient η .

Les facteurs de reliabilité utilisés sont ceux communément employés dans ce type d'affinement :

$$R_I = \frac{\sum_i |I_{i\text{obs}} - I_{i\text{calc}}|}{\sum_i I_{i\text{obs}}} \quad \text{[II-3]}$$

pour les intensités intégrées.

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_{i\text{obs}} - Y_{i\text{calc}}|}{\sum_i Y_{i\text{obs}}} \quad \text{[II-4]}$$

pour les profils.

$$R_{\text{wp}} = \left[\frac{\sum_i w_i (Y_{i\text{obs}} - Y_{i\text{calc}})^2}{\sum_i w_i (Y_{i\text{obs}})^2} \right]^{1/2} \quad \text{[II-5]}$$

avec $w_i = 1 / Y_{i\text{obs}}$ pour les profils pondérés.

Les positions des atomes de baryum, d'étain et de fluor dans le groupe d'espace $P4/nmm$ obtenues pour $BaSnF_4$ (13) servent d'hypothèse pour la détermination structurale de $SrSnF_4$.

L'affinement de la structure est réalisé sur 28 paramètres avec des coefficients d'agitation thermique isotrope pour les atomes Sr et F(1) et anisotrope pour les atomes Sn, F(2) et F(3). Ce calcul conduit aux coefficients de reliabilité $R_p = 0,118$, $R_{wp} = 0,151$ et $R_I = 0,064$ avec un rapport Δ / σ inférieur à 0,03 où Δ représente la variation sur une variable et σ l'écart type sur cette variable.

Les paramètres structuraux obtenus après affinement dans la symétrie quadratique $P4/nmm$ sont les suivants :

$$a = 4,182 (2) \text{ \AA}$$

$$c = 11,486 (3) \text{ \AA}$$

Les principales conditions expérimentales ainsi que les caractéristiques de l'affinement sont rassemblées au tableau IX. Les positions atomiques des atomes de strontium, d'étain et de fluor ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope sont donnés au tableau X.

On observe sur les spectres représentés à la figure 9 une différence nette entre les intensités observées et calculées. Ce phénomène s'explique généralement soit par un effet d'orientation préférentielle, soit par un choix de profil de raies calculées mal adapté à la forme de la raie expérimentale. La seconde raison semble la plus envisageable : en effet, les indexations du spectre de poudre ne permettent pas de mettre en évidence une possibilité d'orientation préférentielle dans une des trois directions principales.

II.1.2.2. Description de la structure et discussion

La structure de $SrSnF_4$ est constituée de couches de pyramides à base carrée (SnF_5) associées en feuillets $(SnF(2) F(3)_2)_n^{n-}$ perpendiculaires à l'axe c (Fig. 10 et 11). Dans un feuillet, chaque pyramide est connectée à quatre autres pyramides par les atomes de fluor F(3). Les pyramides (SnF_5) sont reliées par les atomes de fluor F(2) et F(3) aux polyèdres SrF_{12} .

Le polyèdre de Sn^{2+} peut être considéré comme un octaèdre distordu (SnF_5E^{2-}). Le cation est localisé hors du plan de base de la pyramide formé par les quatre atomes de fluor F(3). La présence de la paire libre $5s^2$ induit un environnement

Diffractomètre	Philips PW 1050
Longueur d'onde	λ : $K\alpha_{Cu}$ ($K\alpha_2/K\alpha_1 = 0,52$)
Domaine angulaire 2θ : pas (°)	20 - 120° 0,02
Programme	DBW3.2S
Groupe d'espace	P4/nmm
Z	2
a (Å)	4,182 (2)
b (Å)	4,182 (2)
c (Å)	11,486 (7)
V (Å ³)	200,90 (3)
Nombre de réflexions	119
Nombre de paramètres affinés	28
Profil de la fonction	Pseudo-Voigt (PV) PV = $\eta L + (1-\eta)G$ $\eta = 0,63$ (1)
Correction du fond	Fonction polynômiale (degré 5 en 2θ)
Fonction de la largeur à mi-hauteur	$H_k^2 = U \text{tg}^2\theta_k + V \text{tg}\theta_k + W$
Valeur finale maximale pour Δ/σ	0,03
$R_p = \frac{\sum Y_{iobs} - Y_{icalc} }{\sum Y_{iobs}}$	0,118
$R_{wp} = [\frac{\sum w_i (Y_{iobs} - Y_{icalc})^2}{\sum w_i (Y_{iobs})^2}]^{1/2}$	0,151
$R_I = \frac{\sum I_{iobs} - I_{icalc} }{\sum I_{iobs}}$	0,064

Tableau IX

Conditions expérimentales et caractéristiques de l'affinement Rietveld pour SrSnF₄.

ATOME	POSITION	x	y	z	B(Å ²)	β ₁₁	β ₂₂	β ₃₃	β ₁₂	β ₁₃	β ₂₃
Sr	2c	1/4	1/4	0,8795 (3)	1,33 (7)						
F1	2a	3/4	1/4	0	1,9 (4)						
Sn	2c	1/4	1/4	0,3576 (2)	2,4	0,038 (2)	0,038 (2)	0,0035 (3)	0	0	0
F2	2c	1/4	1/4	0,175 (2)	12,7	0,23 (2)	0,23 (2)	0,0113 (33)	0	0	0
F3	4f	3/4	1/4	0,715 (2)	18,2	0,57 (3)	0,00 (2)	0,0276 (33)	0	0	0

Tableau X

Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope (ou équivalents) et anisotrope pour SrSnF₄

$$B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j) \beta_{ij}$$

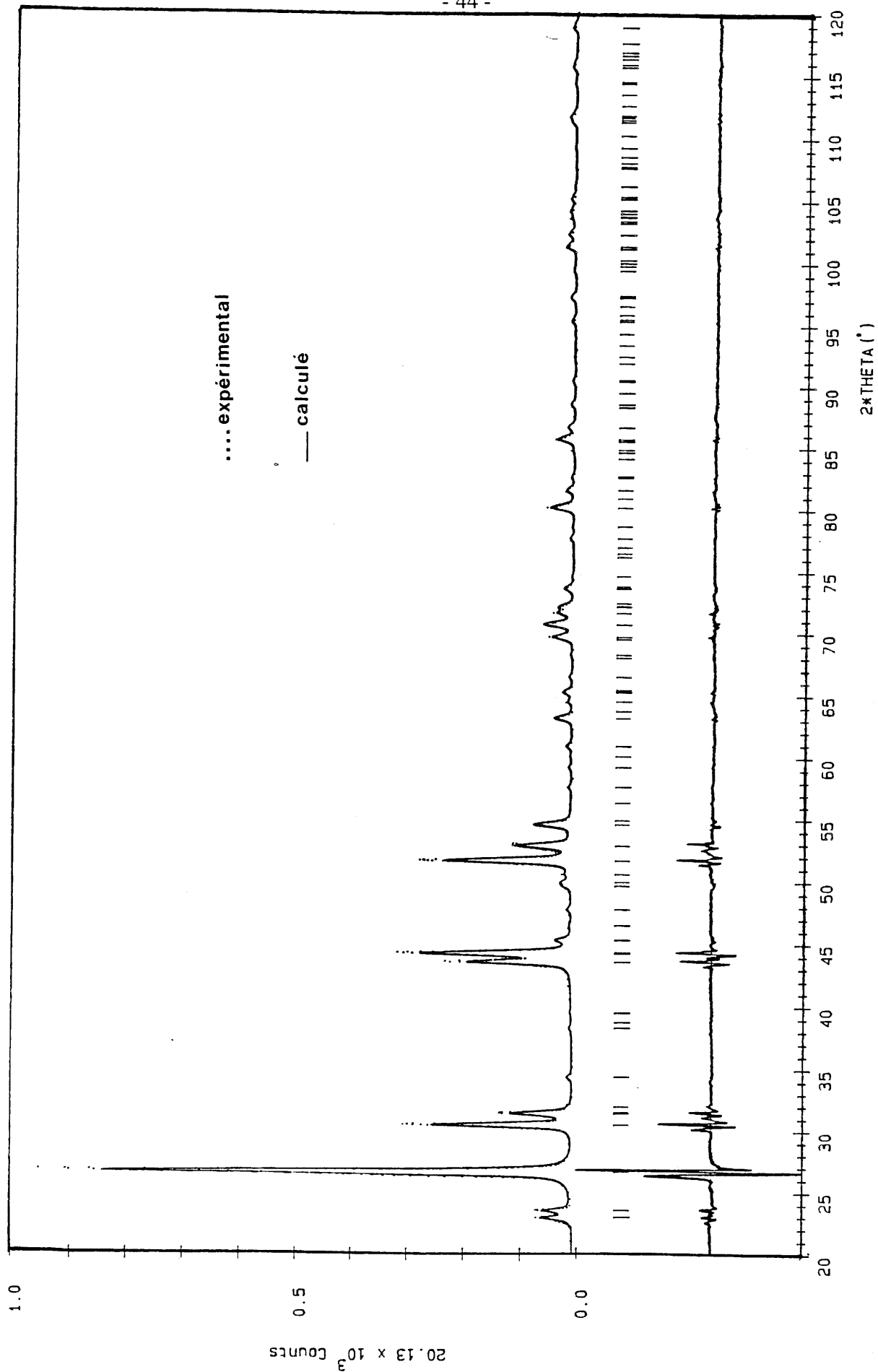


Fig. 9 Spectres expérimental et calculé du composé SrSnF₄ (au-dessous : spectre différence).

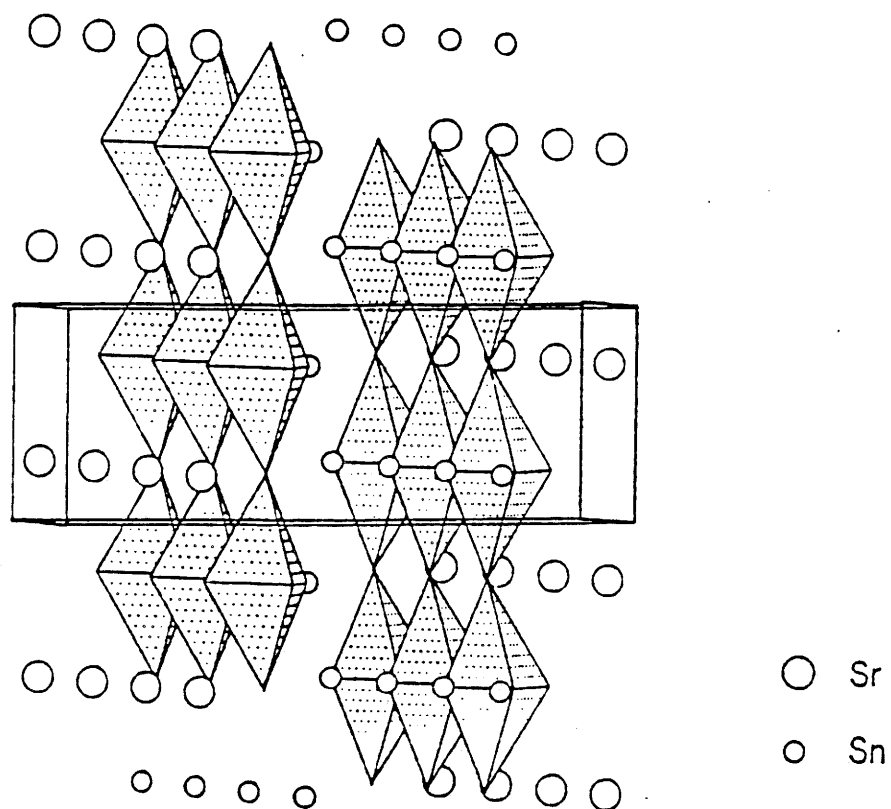


Fig. 10 Représentation tridimensionnelle de la structure de SrSnF₄.

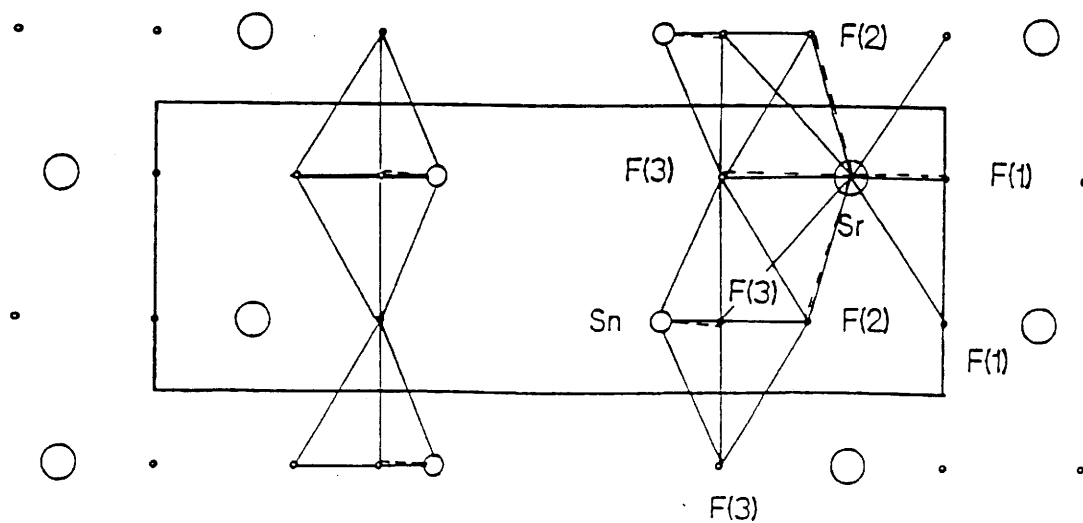


Fig. 11 Projection de la structure de SrSnF₄ selon la direction [100].

particulier qui a déjà été rencontré dans quelques fluorures d'étain comme BaSnF_4 (13) et $\text{SnF}_2\alpha$ (21). La présence de la paire libre E dans la direction axiale entraîne une distorsion de l'octaèdre. La liaison Sn-F(2) est plus courte (2,097 Å) que les liaisons Sn-F(3) (2,251 Å) (Tableau XI). Ceci s'explique certainement par de fortes interactions E-F(3) qui entraînent un raccourcissement de la distance Sn-F(2).

Dans le cas de la structure $\text{SnF}_2\alpha$, l'atome Sn(2) est également localisé dans une pyramide (SnF_5) (21, 22), mais les quatre liaisons formant le plan de base sont toutes différentes. La liaison axiale Sn-F est plus courte que les quatre liaisons équatoriales comme dans le composé SrSnF_4 .

Comme le montre la projection de la structure de SrSnF_4 selon la direction [100] représentée à la figure 11, chaque atome de strontium est entouré de douze atomes de fluor. Quatre de ces atomes sont du type F(1) et sont communs à deux atomes de strontium. Les quatre atomes F(2) sont échangés entre un atome de strontium et un atome d'étain (F(2) en position axiale dans la pyramide (SnF_5)). De même, les quatre atomes F(3) relient un atome de strontium et un atome d'étain (F(3) dans le plan de base de la pyramide (SnF_5)). Les distances interatomiques Sr-F ont été reportées au tableau XI.

Le calcul des facteurs d'agitation thermique isotrope a conduit à des valeurs légèrement élevées pour les atomes d'étain et anormalement grandes pour les atomes de fluor F(2) et F(3). Ce phénomène peut être corrélé à trois effets :

- un profil de raie calculé mal adapté au spectre expérimental obtenu,
- une orientation préférentielle,
- des atomes de fluor mobiles.

Nous avons donc poursuivi l'affinement en considérant des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes des feuilletts $(\text{SnF}(2)\text{F}(3)_2)_n^{n-}$. Le résultat montre une forte agitation thermique du fluor F(2) dans le plan xy donc parallèlement au feuillet de la pyramide. En revanche, pour les atomes de fluor F(3), une forte agitation thermique est observée selon l'axe x, c'est-à-dire suivant les liaisons interpyramidales (Tableau X).

Des résultats analogues avaient été obtenus dans le cas du composé BaSnF_4 (13). Dans ce fluorure, la distance Sn-F(2) est également plus courte (2,029 Å)

Sr-F (1 ⁱ)	4 x 2,508 (1)
Sr-F (2 ⁱⁱ)	4 x 3,023 (9)
Sr-F (3)	4 x 2,818 (9)
Sn-F (2)	1 x 2,097 (8)
Sn-F (3 ⁱⁱⁱ)	4 x 2,251 (8)
F (1) - F (2)	1 x 2,901 (8)
F (1) - F (1 ^{iv})	1 x 2,95726
F (2) - F (3 ⁱⁱⁱ)	4 x 2,44 (2)
F (3) - F (3 ^{iv})	4 x 2,96 (2)
F (2) - Sn - F (3 ⁱⁱⁱ)	68,26 (4)
F (3 ^v) - Sn - F (3 ⁱⁱⁱ)	82,11 (4)
<u>Code de symétrie</u>	
(i) 1/2-x, y, 1+z ; (ii) 1/2+x, 1/2+y, 1-z ; (iii) 1-x, 1-y, 1-z	
(iv) 1-x, 1-y, z ; (v) x, y, 1-z	

Tableau XI

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans SrSnF₄.

que les distances Sn-F(3) (2,282 Å). De plus, les facteurs d'agitation thermique anisotrope ont des valeurs très élevées pour les atomes de fluor F(2) et F(3). L'atome F(2) présente une forte agitation thermique dans le plan xy, alors qu'elle est très prononcée dans le plan yz pour l'atome F(3). Ce phénomène a été expliqué par une conductivité ionique notable de BaSnF₄ de l'ordre de 10⁻²Ω.cm⁻¹ à 500 K et par une énergie d'activation de 0,34 eV en-dessous de 400 K (17).

Pour confirmer l'hypothèse d'une mobilité des atomes de fluor dans SrSnF₄ et expliquer la forte agitation thermique de F(2) et F(3), nous avons entrepris une étude de ce composé par résonance magnétique nucléaire du ¹⁹F. Ce phénomène avait été pressenti par une étude antérieure (23).

II.1.3. Etude par résonance magnétique nucléaire du ¹⁹F du composé SrSnF₄

II.1.3.1. Traitement du signal et résultats expérimentaux

La variation thermique du signal du ¹⁹F dans SrSnF₄ a été suivie de 150 à 410 K. La figure 12 illustre les étapes caractéristiques de cette évolution. La variation thermique de la largeur de raie mesurée à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ est représentée à la figure 13.

A basse température, le signal de RMN du ¹⁹F est constitué de deux raies (P₁ et P₂) caractéristiques de deux types de fluor. Un programme de simulation permet la déconvolution du signal en ses deux composantes (Fig. 14), qui fait apparaître une proportion sensiblement identique des deux types de fluor.

A température croissante et dès 170 K environ, la raie P₁ diminue ; corrélativement, en position médiane, une raie P_m apparaît, caractéristique de fluor mobiles. A son tour, mais à une température supérieure à 170 K, la raie P₂ voit son intensité diminuer au profit de la raie P_m, traduisant également une mobilité du second type de fluor. La figure 15 illustre une étape de cette double mobilité des ions fluor. Un échange s'établit donc entre les deux types de fluor. A 243 K, les proportions respectives de fluor fixes (de type F_A et F_B) et mobiles F_m sont les suivantes :

$\nu = 188,28 \text{ MHz}$

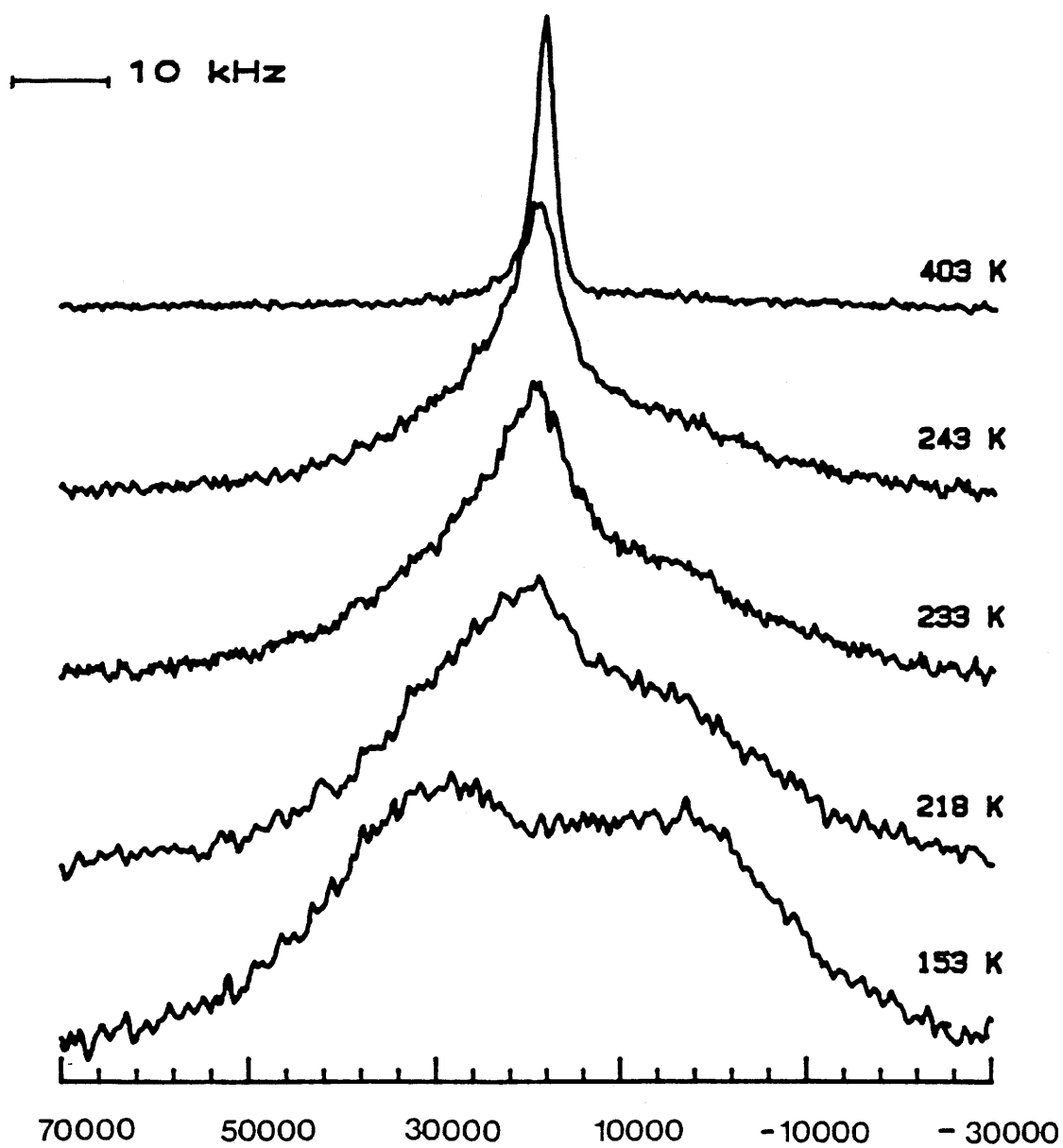


Fig. 12 Spectres RMN de SrSnF₄ à différentes températures.

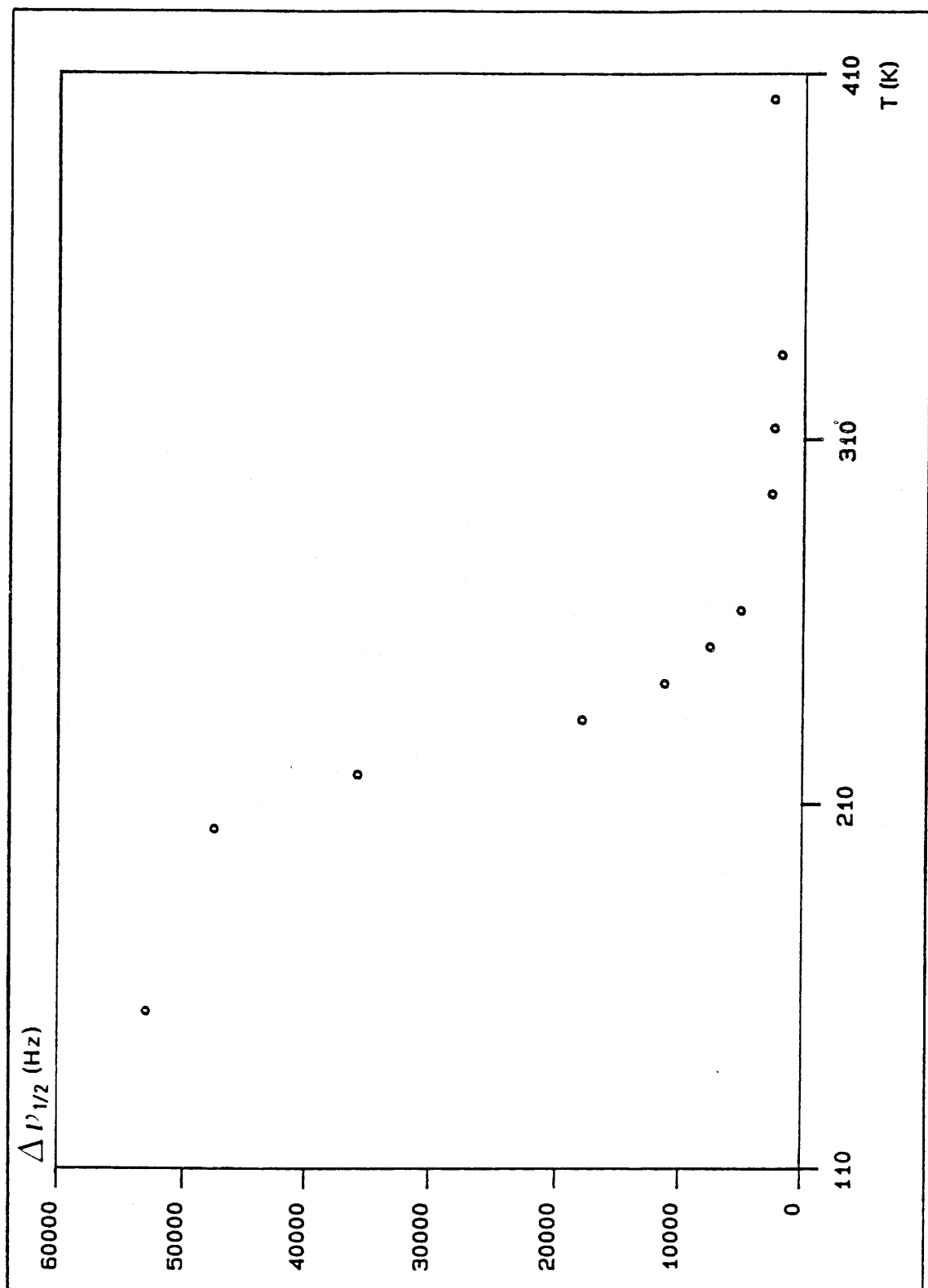


Fig. 13 Variation de la largeur à mi-hauteur $\Delta P_{1/2}$ de la raie RMN en fonction de la température.

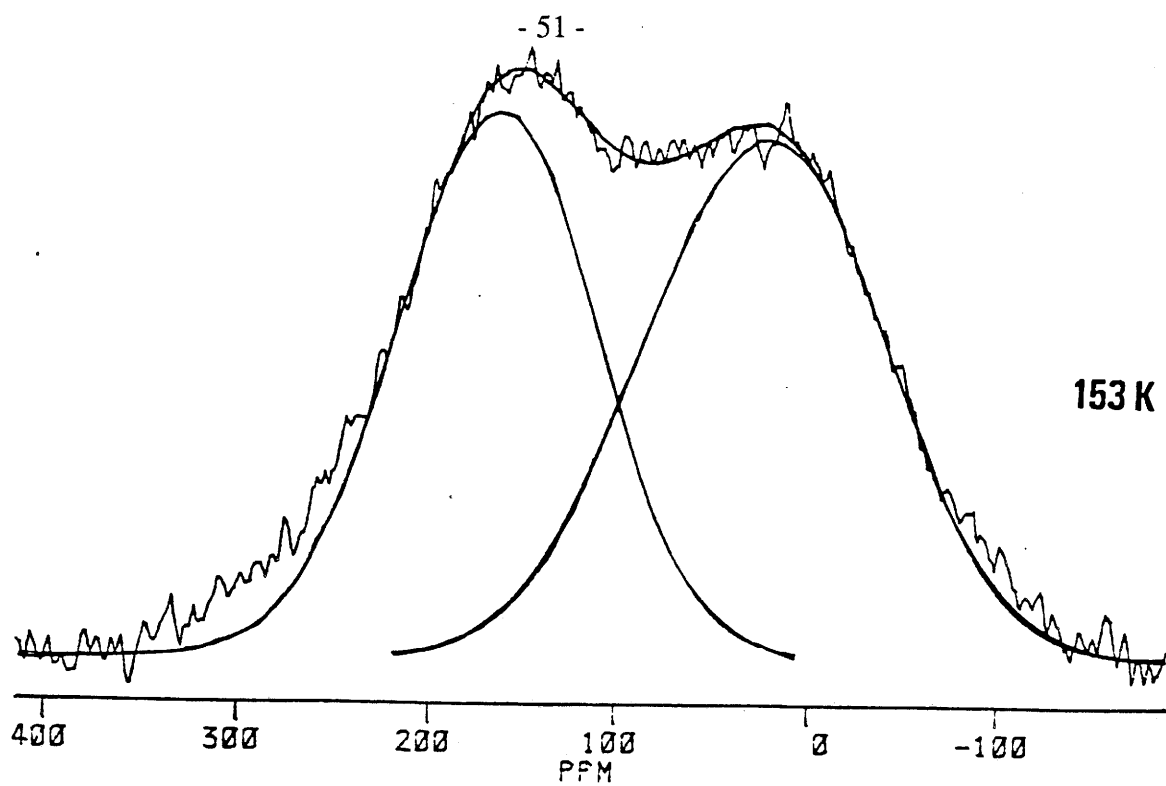


Fig. 14 Déconvolution du spectre RMN du ^{19}F de SrSnF_4 à 153 K.

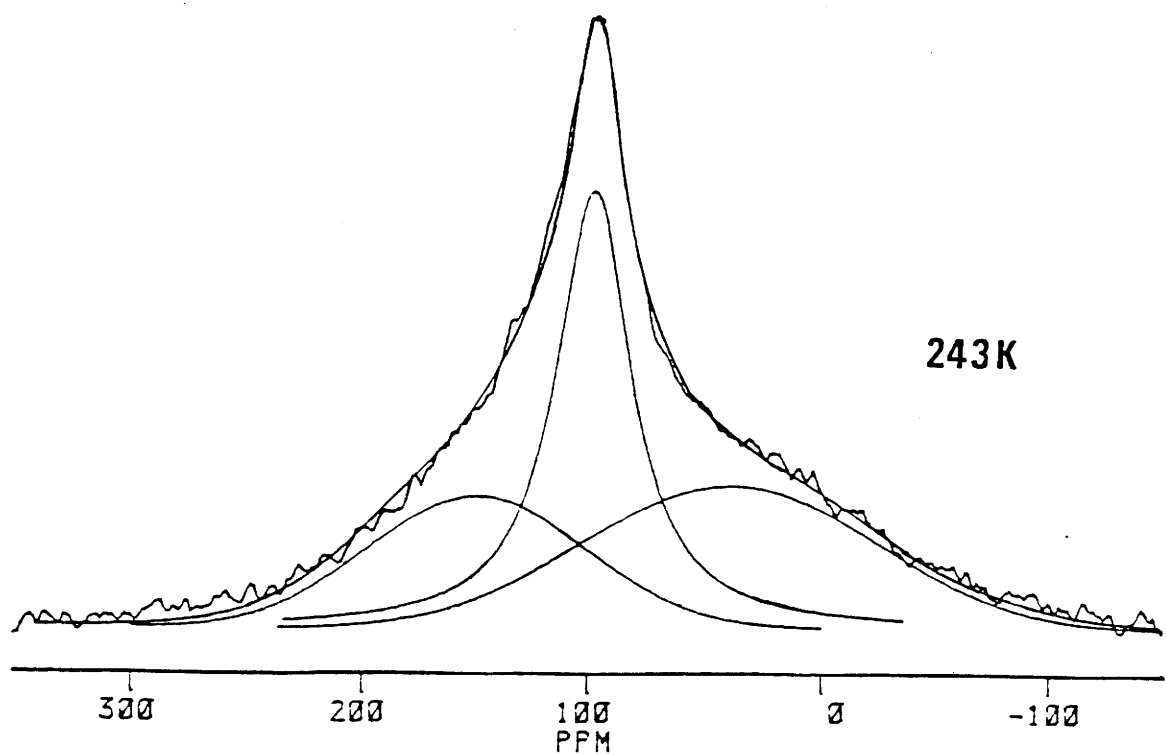


Fig. 15 Déconvolution du spectre RMN du ^{19}F de SrSnF_4 à 243 K.

TYPE DE FLUOR	%	COMPOSANTES ELEMENTAIRES DU SIGNAL
F _A	25	P ₂
F _B	34	P ₁
F _m	41	P _m

Finalement une raie unique subsiste au-dessus d'une température d'environ 320 K. Tous les ions fluor sont alors mobiles et deviennent indiscernables (au sens de la RMN).

La mobilité du fluor peut en outre s'évaluer grâce à la détermination de sa fréquence de saut ν_s . En supposant, comme il est plausible de l'admettre, un comportement thermiquement activé de cette dernière de la forme :

$$\nu_s = \nu_0 \exp(-E_A / kT) \quad [\text{II-6}]$$

on peut extraire l'énergie d'activation moyenne de la mobilité des ions fluor à partir de la variation thermique de ν_s . ν_s se déduit de la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ par l'expression (24) :

$$\nu_s = \frac{\alpha \Delta\nu_{1/2}}{\text{tg}[\pi / 2 (\Delta\nu_{1/2} / \Delta\nu_R)^2]} \quad [\text{II-7}]$$

- * α (généralement de l'ordre de 1) a été pris égal à 1 compte tenu de l'allure gaussienne de la raie à basse température,
- * $\Delta\nu_R$ correspond à la largeur de raie du signal du fluor à basse température (réseau rigide).

La figure 16 représente la variation de $\text{Ln}\nu_s$ en fonction de $1/T$. De la partie linéaire, on déduit une énergie d'activation de $0,22 \pm 0,01$ eV.

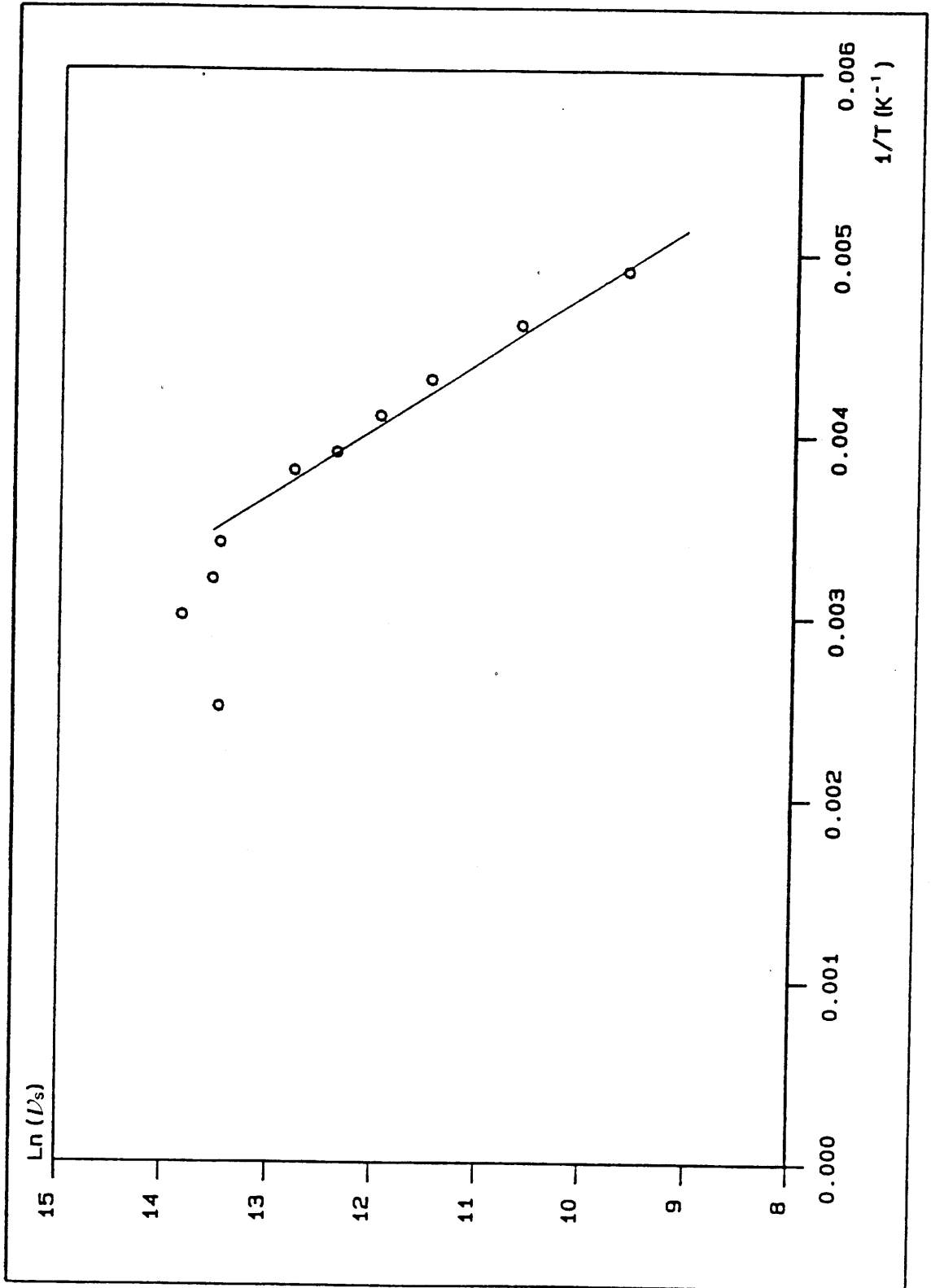


Fig. 16 Variation du logarithme de la fréquence de saut en fonction de l'inverse de la température.

II.1.3.2. Discussion

Il apparaît vraisemblable, à partir de l'examen de la structure (Fig. 10 et 11) et des données cristallographiques, d'identifier les ions fluor du premier type (F_A) les plus mobiles comme étant les ions fluor F(3) qui possèdent la plus grande agitation thermique ($B_{eq} = 18,2 \text{ \AA}^2$). Les ions fluor F_B représentent alors l'ensemble des ions fluor F(2) et F(1). Une partie de ces derniers est mobile au-dessous de 320 K, on peut penser qu'il s'agit des ions fluor F(2) compte tenu de leur grande agitation thermique ($B_{eq} = 12,7 \text{ \AA}^2$).

Enfin, au-dessus de 320 K, l'unicité de la raie de résonance (d'allure lorentzienne) implique une mobilité à leur tour des ions fluor F(1), aboutissant à un échange entre les ions fluor F(1), F(2) et F(3).

L'énergie d'activation déterminée n'est qu'une énergie moyenne correspondant à la mobilité de l'ensemble des ions fluor F(2) et F(3). Cette énergie est la plus faible rencontrée dans les composés $M^{II}SnF_4$ ($M = Sr, Ba$ et Pb) : en effet, dans $PbSnF_4\alpha$, elle est égale à 0,42 eV (16) alors que dans $BaSnF_4$, sa valeur atteint 0,34 eV (17).

II.1.4. Etude par spectroscopie Mössbauer du système SrF_2-SnF_2

II.1.4.1. Paramètres Mössbauer à 293 K des différents composés du système SrF_2-SnF_2

La figure 17 permet de comparer les spectres Mössbauer de $SrSnF_4$, $SrSn_2F_6$, $SrSn_4F_{10}$ et $SnF_2\alpha$ à 293 K. Ils ont tous été déconvolués avec un seul doublet quadrupolaire.

Une dissymétrie du doublet est visible sur les quatre spectres. Cette dissymétrie peut résulter de l'anisotropie de vibration du noyau Mössbauer due à la présence de la paire libre de l'étain (II). L'existence d'un effet Goldanskii-Karyagin peut donc être envisagée. Pour vérifier une telle hypothèse, les spectres des trois composés du système ont été enregistrés à 293 K dans deux conditions :

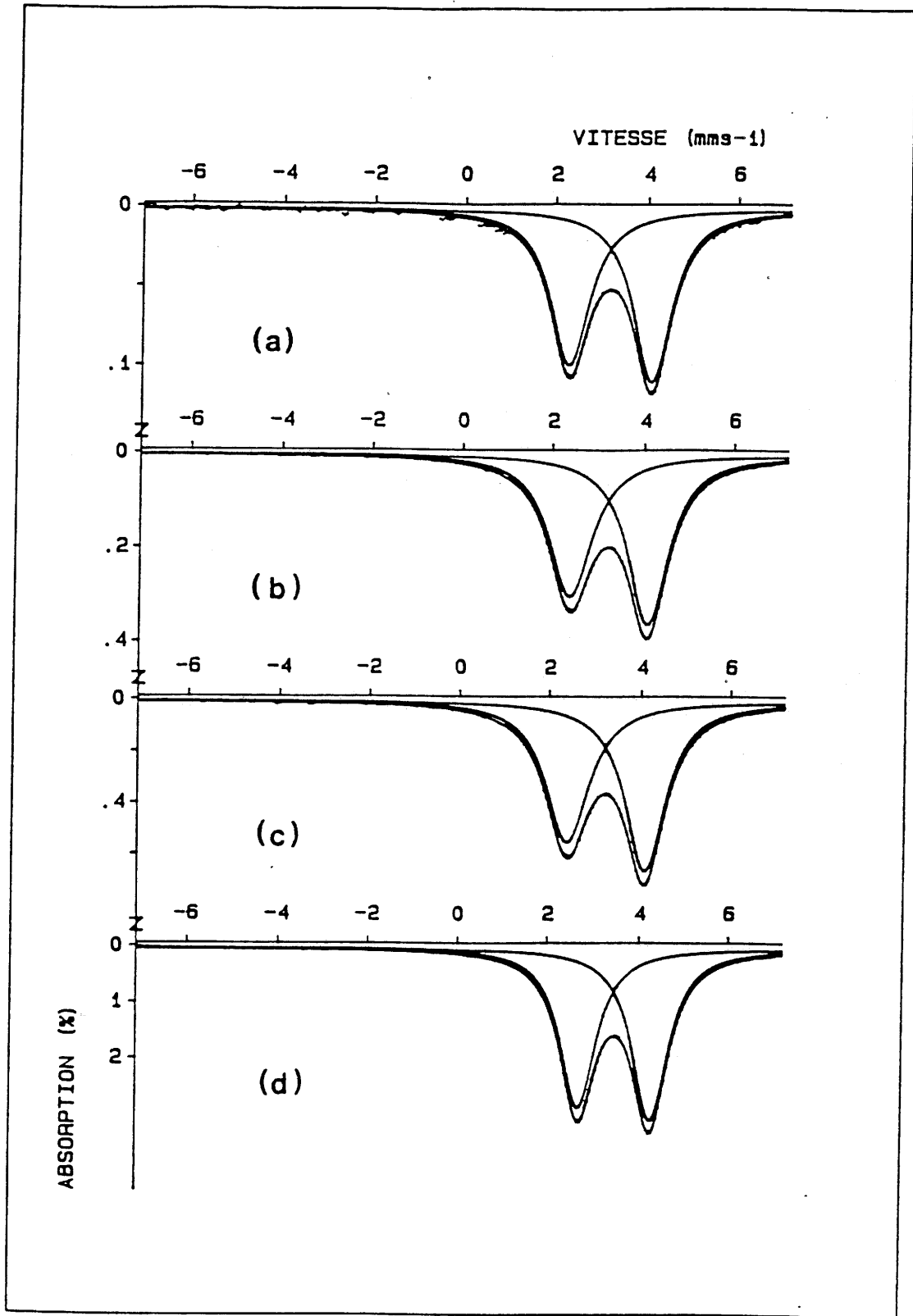


Fig. 17 Spectres Mössbauer à 293 K de SrSnF_4 (a), SrSn_2F_6 (b), $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ (c) et $\text{SnF}_2\alpha$ (d).

- l'angle entre l'échantillon et le faisceau de rayons γ est de 90° ,
- l'angle entre l'échantillon et le faisceau de rayons γ est de $54^\circ 44'$. Le choix de cette valeur déterminée de l'angle permet de tenir compte de toutes les orientations équiprobables.

Le même phénomène reste apparent dans ces deux conditions expérimentales. La dissymétrie du doublet quadrupolaire résulte donc de l'anisotropie de vibration du noyau d'étain qui est due à la présence de la paire libre $5s^2$.

La dissymétrie est d'autant plus prononcée que le rapport atomique Sr / Sn diminue. Ceci tendrait à montrer que le rôle stéréochimique de la paire libre de l'étain (II) serait donc plus important dans le composé $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ que dans SrSn_2F_6 et SrSnF_4 . Il est également intéressant de noter que le rapport Sr / Sn et l'éclatement quadrupolaire évoluent dans le même sens (Fig. 18). Les données Mössbauer rassemblées au tableau XII montrent d'autre part que le rapport Sr / Sn et le déplacement isomérique varient en sens inverse (Fig. 18).

En utilisant les déplacements isomériques mesurés à 293 K pour les quatre composés SrSnF_4 , SrSn_2F_6 , $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ et $\text{SnF}_2\alpha$ ainsi que l'équation [I-12] de Lees et Flinn, le pourcentage de caractère covalent du doublet libre peut être déterminé (Tableau XIII). Les valeurs obtenues montrent que le caractère covalent de la liaison Sn(II) - F et le rapport Sr / Sn augmentent dans le même sens. Le phénomène coïncide ici avec un enrichissement en strontium qui induit alors des liaisons Sn-F antagonistes d'autant plus covalentes.

II.1.4.2. Evolution thermique des paramètres Mössbauer des composés du système SrF_2 - SnF_2

II.1.4.2.1. Etude du composé SrSnF_4

Les spectres Mössbauer du composé SrSnF_4 ont été enregistrés de 4,2 à 383 K, ils sont reportés à la figure 19.

Une régression linéaire effectuée sur les valeurs expérimentales du déplacement isomérique nous a permis d'obtenir la pente de la droite :

$$d\delta / dT = - 2,52 \cdot 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

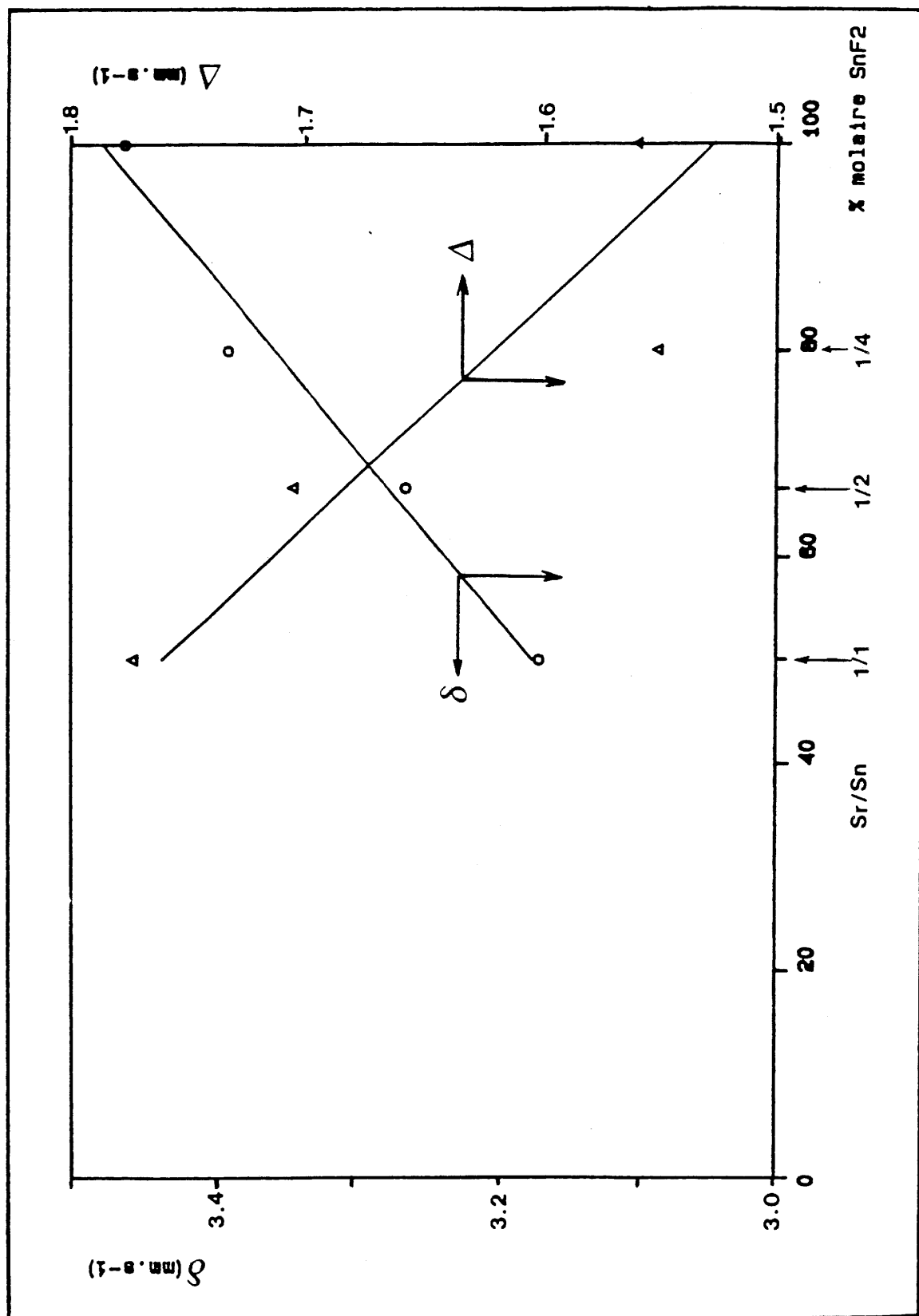


Fig. 18 Déplacement isomérique et éclatement quadrupolaire pour les fluorures du système SrF₂-SnF₂.

	SrSnF ₄	SrSn ₂ F ₆	SrSn ₄ F ₁₀	SnF ₂ α
δ(mm.s ⁻¹)	3,170 (5)	3,263 (4)	3,390 (4)	3,462 (4)
Δ(mm.s ⁻¹)	1,774 (5)	1,706 (4)	1,552 (4)	1,561 (4)
g ₁₁	1,24 (4)	1,28 (3)	1,35 (4)	1,18 (3)

Tableau XII

Caractéristiques Mössbauer des composés SrSnF₄, SrSn₂F₆, SrSn₄F₁₀ et SnF₂α à 293 K.

- δ : déplacement isomérique à 293 K par rapport à CaSnO₃
 Δ : éclatement quadropolaire
 g₁₁ : paramètre Goldanskii-Karyagin.

COMPOSE	CARACTERE p (%)
SrSnF ₄	65
SrSn ₂ F ₆	61,4
SrSn ₄ F ₁₀	56,5
SnF ₂ α	54

Tableau XIII

Caractère p du doublet libre calculé pour les composés SrSnF₄, SrSn₂F₆, SrSn₄F₁₀ et SnF₂α en accord avec l'équation [I-12].

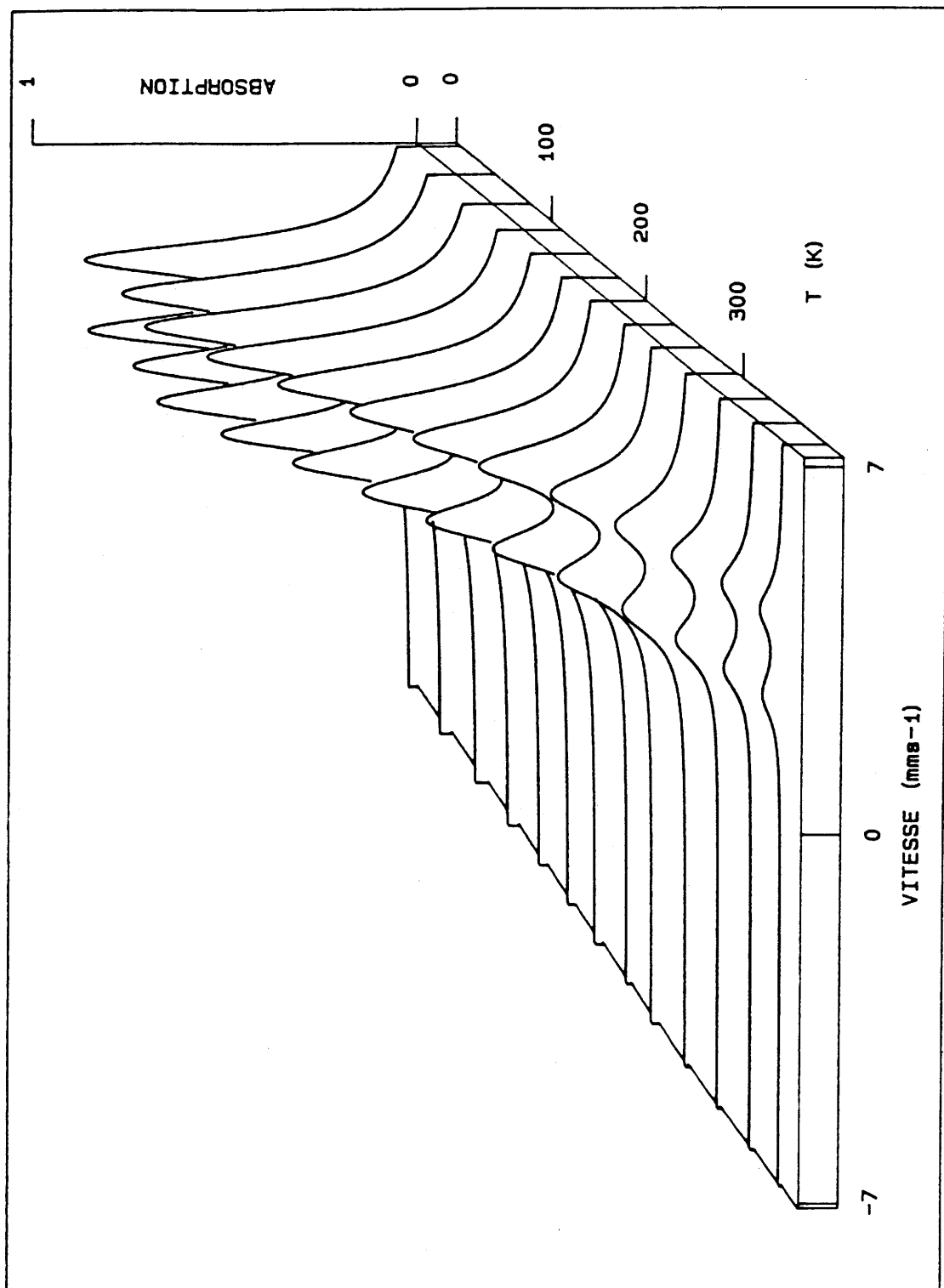


Fig. 19 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé SrSnF₄.

et de calculer la masse effective vibrante correspondante à partir de la relation [I-17] :

$$M_{\text{eff}} = 166 \text{ uma}$$

La variation de la surface des raies Mössbauer normalisées $\text{Ln}[A(\text{TK}) / A(77 \text{ K})]$ en fonction de la température est représentée à la figure 20.a. A partir de la pente de cette droite et des relations [I-9] et [I-10], il est alors possible de déduire les températures de réseau θ_M et θ'_M .

$$\theta_M = 134 \text{ K} ; \theta'_M = 114 \text{ K}$$

La connaissance de ces températures permet de calculer le facteur Lamb-Mössbauer f par intégration des relations [I-5], [I-9] et [I-10].

$$f(293 \text{ K}) = 0,05$$

II.1.4.2.2. Etude du composé SrSn_2F_6

L'étude Mössbauer de SrSn_2F_6 a été effectuée pour $4,2 \leq T \leq 475 \text{ K}$. L'évolution des spectres en fonction de la température est représentée à la figure 21.

La pente de la droite $d\delta / dT = f(T)$ dans le domaine $77 \leq T \leq 473 \text{ K}$ pour le noyau d'étain est égale à :

$$d\delta / dT = - 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Cette valeur permet de déduire la masse effective vibrante :

$$M_{\text{eff}} = 191 \text{ uma}$$

Les températures de réseau déterminées à partir de la pente de la droite $\text{Ln}[A(\text{TK}) / A(77 \text{ K})] = f(T)$ (Fig. 20.b) sont égales à :

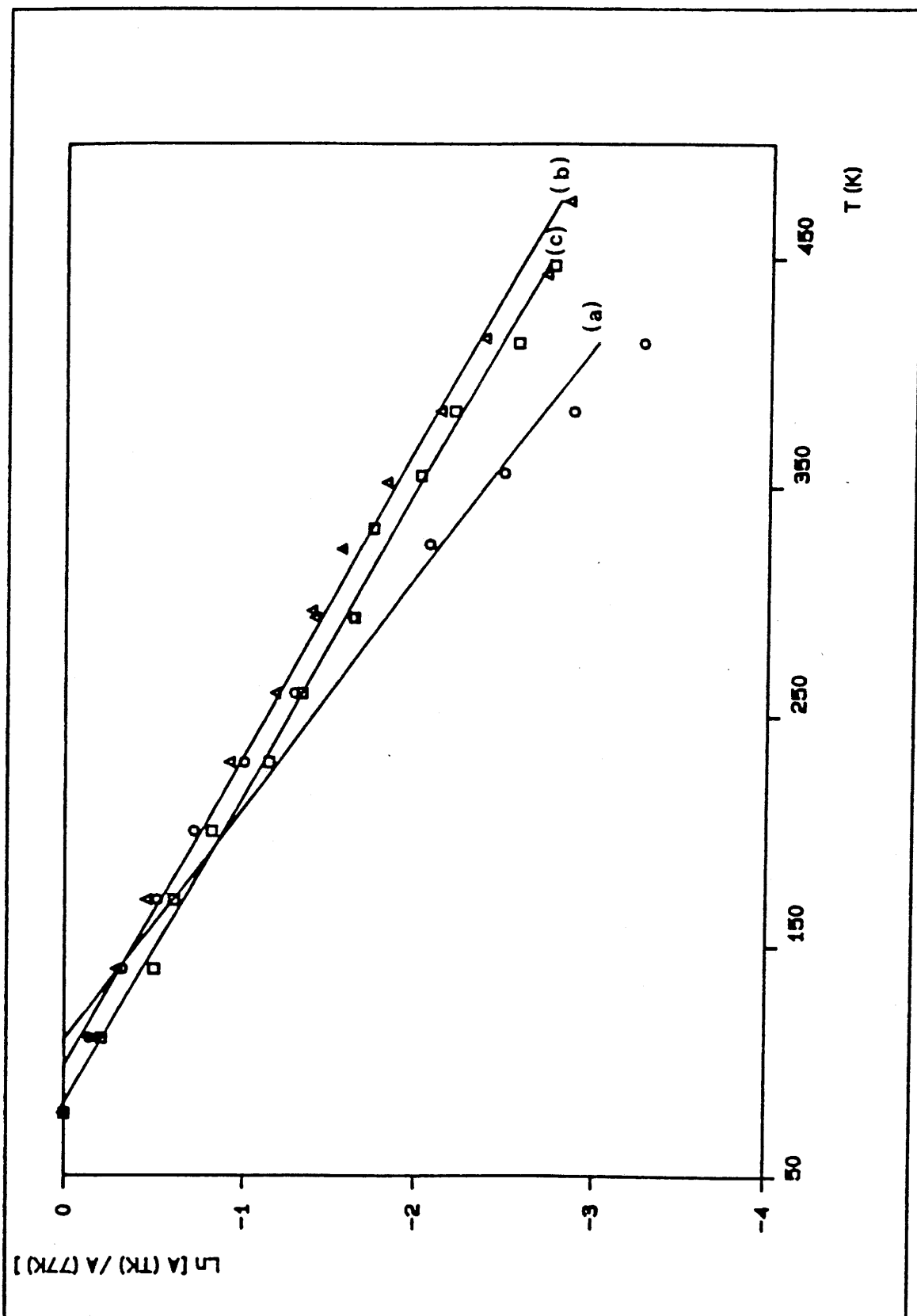


Fig. 20 Dépendance thermique de $\ln[A(TK)/A(77K)]$ pour SrSnF_4 (a), SrSn_2F_6 (b) et $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ (c).

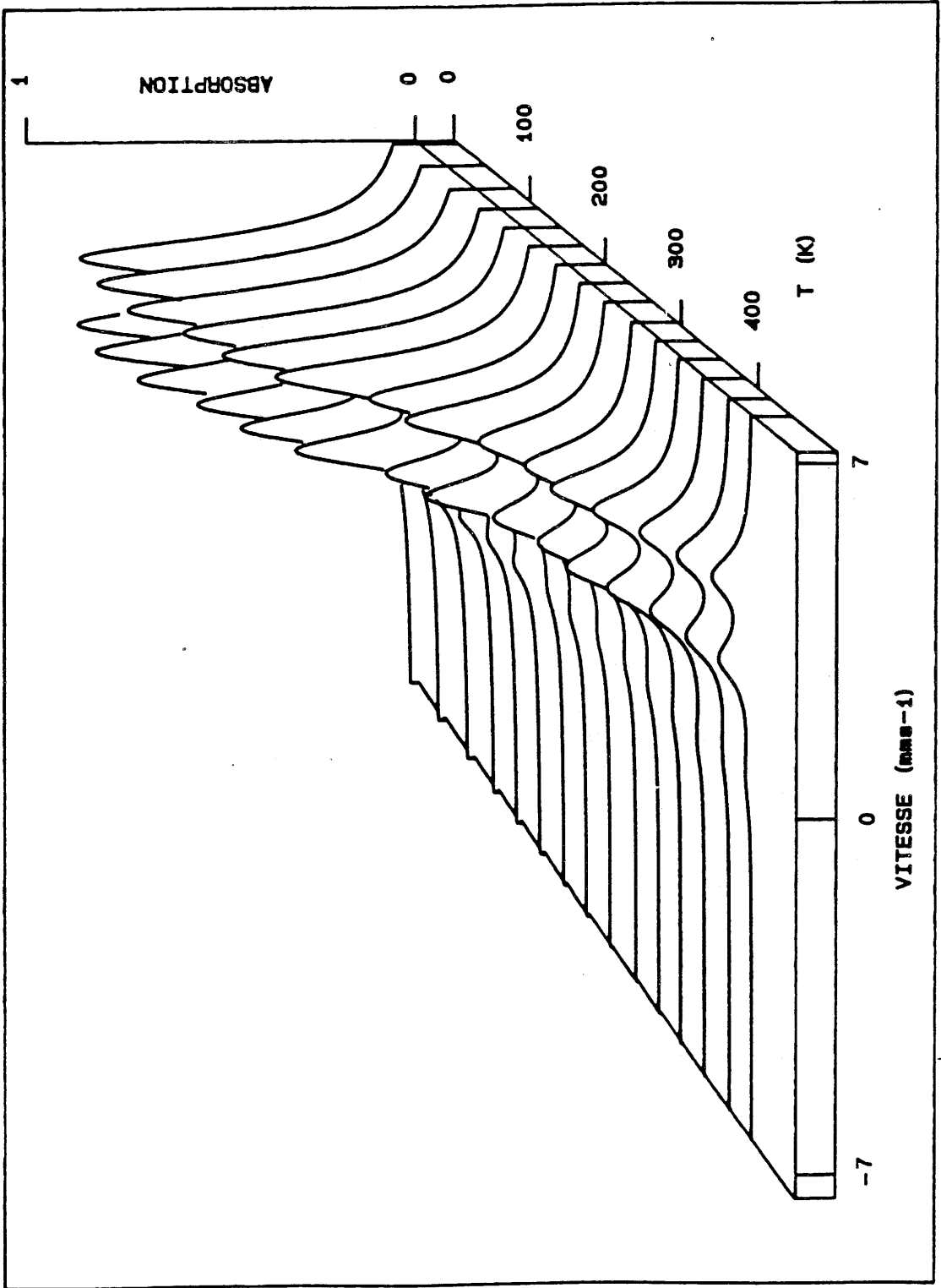


Fig. 21 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé SrSn_2F_6 .

$$\theta_M = 159 \text{ K} ; \theta'_M = 125 \text{ K}$$

Elles conduisent à une fraction sans recul à 293 K :

$$f(293 \text{ K}) = 0,12$$

II.1.4.2.3. Etude du composé $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$

Elle a été réalisée de 4,2 à 413 K. L'évolution thermique des spectres Mössbauer est présentée à la figure 22.

La pente de la droite représentant la variation du déplacement isomérique en fonction de la température a pour valeur :

$$d\delta / dT = - 4,31 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Cette valeur et la relation [I-17] permettent de calculer la masse effective vibrante du noyau d'étain.

$$M_{\text{eff}} = 96 \text{ uma}$$

La variation du logarithme de l'aire résonnante en fonction de la température est représentée à la figure 20.c. La pente de cette droite ainsi que les relations [I-9] et [I-10] conduisent aux températures de réseau suivantes :

$$\theta_M = 155 \text{ K} ; \theta'_M = 172 \text{ K}$$

Dans ces conditions, le facteur Lamb-Mössbauer prend à 293 K la valeur $f = 0,11$.

II.1.4.2.4. Etude du composé $\text{SnF}_2\alpha$

Le difluorure d'étain (II) a fait l'objet de très nombreux travaux (2, 3, 25). Une régression linéaire effectuée sur les valeurs du déplacement isomérique obtenues par T. Birchall et coll. (3) nous a permis de déterminer la pente de la droite :

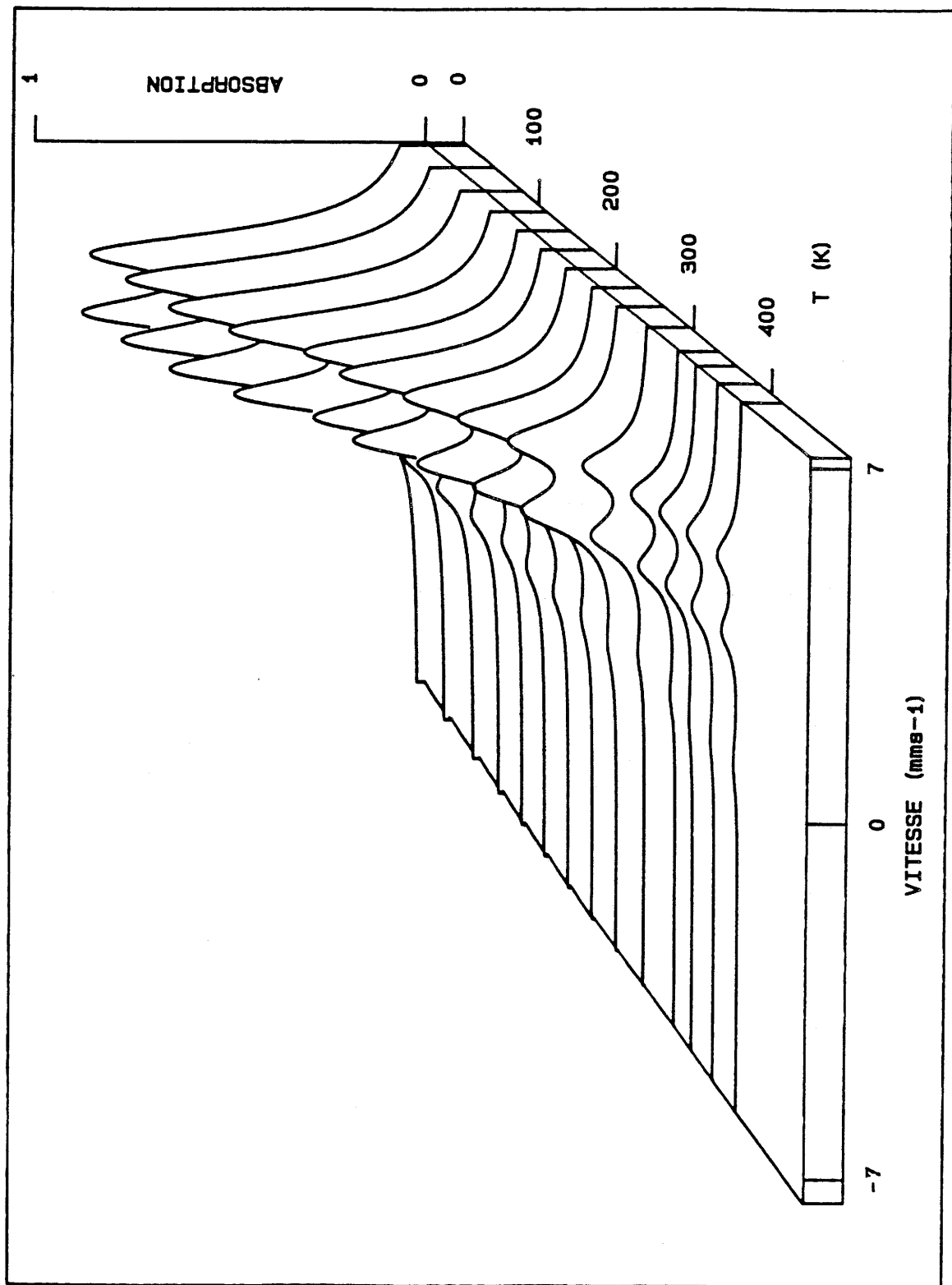


Fig. 22 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$.

$$d\delta / dT = - 2,70.10^{-4} \text{mm.s}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

et de calculer la masse effective vibrante correspondante (relation [I-17]) :

$$M_{\text{eff}} = 154 \text{ uma}$$

Les températures de réseau déduites de la masse effective vibrante et d'une régression linéaire de la fonction $\text{Ln}[A(\text{TK}) / A(77 \text{ K})] = f(T)$ (relations [I-9] et [I-10]) conduisent aux valeurs :

$$\theta_M = 139 \text{ K} ; \theta'_M = 122 \text{ K}$$

A 293 K, la fraction sans recul calculée à partir de ces températures est alors égale à :

$$f(293 \text{ K}) = 0,07$$

II.1.4.3. Paramètres Mössbauer dynamiques des composés du système $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$

Les principaux résultats déduits de l'évolution thermique des paramètres Mössbauer pour les composés du système $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$ sont rassemblés au tableau XIV. La dépendance thermique du logarithme du facteur f pour les quatre composés SrSnF_4 , SrSn_2F_6 , $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ et $\text{SnF}_2\alpha$ est représentée à la figure 23.

Les facteurs f obtenus à 293 K pour les composés SrSnF_4 , SrSn_2F_6 et $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ sont inférieurs à celui déterminé pour le noyau d'étain dans Sn_3F_8 ($f_{293\text{K}} = 0,20$) (6). Dans ce dernier fluorure, la valeur relativement élevée de la fraction sans recul f avait été attribuée à une forte rigidité du réseau due à la présence de ponts fluor $\text{F-Sn(IV)-F-Sn(II)-F}$. Ces valeurs plus faibles du facteur f peuvent s'expliquer par une vibration plus importante du noyau d'étain. Ce dernier, dans les trois composés précédents est vraisemblablement moins lié dans son site et la dissipation d'énergie par vibration de l'atome d'étain (II) est plus importante que dans le cas du noyau Sn dans Sn_3F_8 .

	SrSnF ₄	SrSn ₂ F ₆	SrSn ₄ F ₁₀	SnF ₂ α
dδ / dT (mm.s ⁻¹ .K ⁻¹)	-2,52.10 ⁻⁴	-2,16.10 ⁻⁴	-4,31.10 ⁻⁴	-2,70.10 ⁻⁴
$\frac{d\text{Ln}[A(\text{TK})/A(77\text{K})](\text{K}-1)}{dT}$	-9,88.10 ⁻³	-7,08.10 ⁻³	-7,46.10 ⁻³	-9,3.10 ⁻³
M _{eff} (uma)	166	191	96	154
θ _M (K)	134	159	155	139
θ' _M (K)	114	125	172	122
f(293K)	0,05	0,12	0,11	0,07
f(77K)	0,47	0,58	0,56	0,50

Tableau XIV

Caractéristiques Mössbauer dynamiques des composés
SrSnF₄, SrSn₂F₆, SrSn₄F₁₀ et SnF₂α.

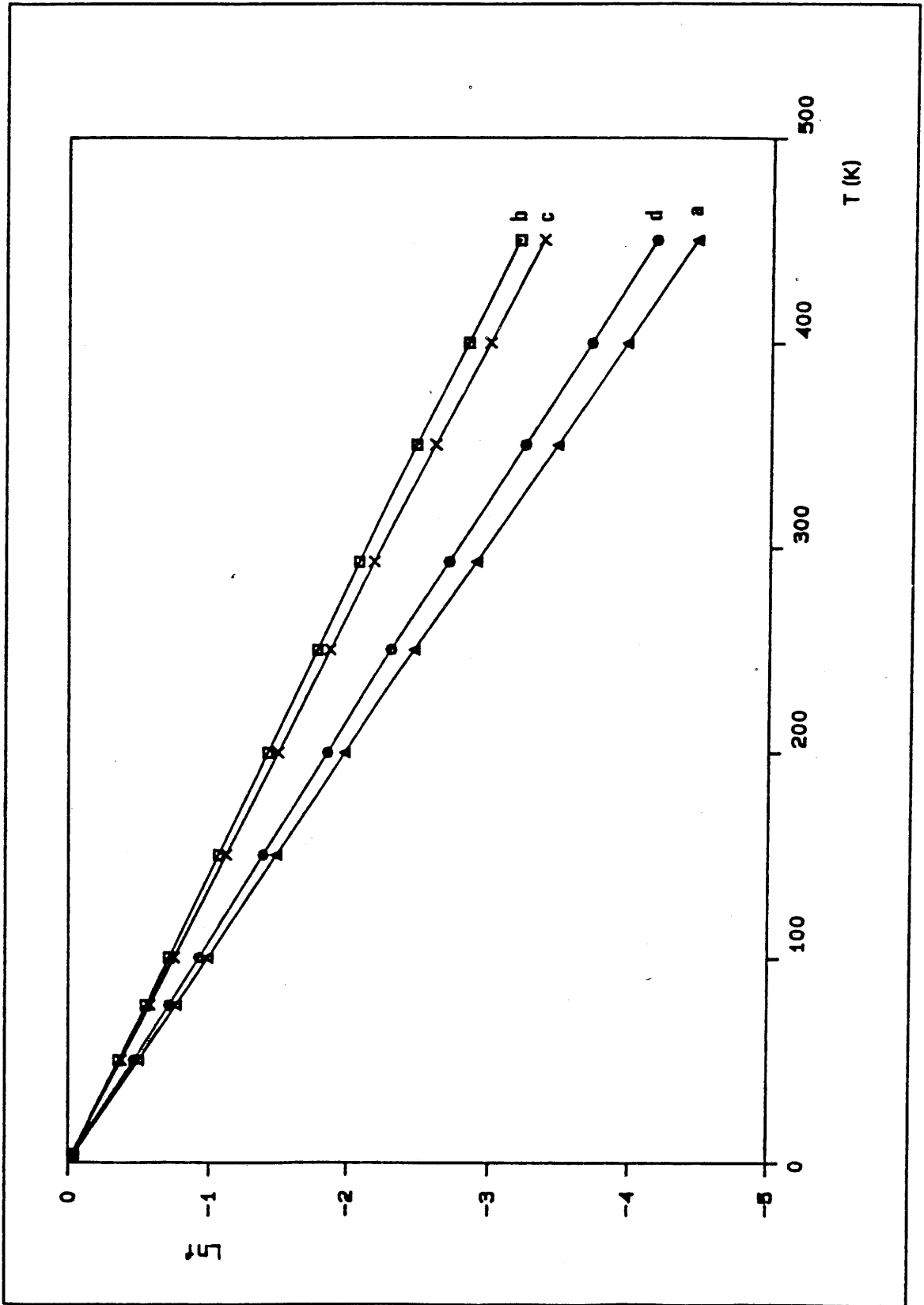


Fig. 23 Variation thermique du logarithme du facteur f pour SrSnF_4 (a), SrSn_2F_6 (b), $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ (c) et $\text{SnF}_2\alpha$ (d).

Considérons à présent le facteur Goldanskii-Karyagin du composé $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ ainsi que sa variation en fonction de la température (Fig. 24). Une régression linéaire permet de décrire correctement l'évolution thermique du facteur g_{11} . Celui-ci est égal à 1 pour $T = 64$ K. Pour des températures inférieures à 64 K, le doublet quadrupolaire devient symétrique, il n'y a donc plus d'anisotropie de vibration des atomes.

Pour le composé $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$, nous avons également représenté la dépendance thermique du rapport $A^+(\text{TK})/A^-(\text{TK})$ où A^+ représente l'aire du pic pour laquelle la vitesse est la plus élevée et A^- l'aire du pic pour laquelle la vitesse est la plus faible (Fig. 25). Un modèle linéaire permet également de décrire cette évolution thermique. Le rapport $A^+(\text{TK})/A^-(\text{TK})$ est égal à 1 lorsque $T = 52$ K, valeur voisine de la précédente ($T = 64$ K). Ceci nous permet de confirmer que le facteur g_{11} et le rapport des aires du doublet quadrupolaire sont étroitement liés.

D'une façon générale, la présence de la paire libre permet au noyau Mössbauer de vibrer préférentiellement dans le plan perpendiculaire à l'axe de cette paire. Un tel comportement est montré notamment pour SrSnF_4 . En effet, l'affinement de la structure fait apparaître une agitation thermique notable dans les plans xy alors que celle-ci est faible suivant l'axe z (Tableau X). Comme le montre le tableau XII, le composé $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ présente un facteur g_{11} à 293 K plus élevé que pour les autres composés du système $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$. Ceci révèle une anisotropie de vibration de l'étain plus importante que dans les autres cas.

II.2. LES FLUOROSTANNATES DE FORMULE $M^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{F}_6$

Les types structuraux rencontrés dans les composés de formule générale $M^{\text{II}}M^{\text{IV}}\text{F}_6$ dépendent de la taille des cations divalent et tétravalent (26-28 et références citées). Lorsque les deux rayons cationiques sont suffisamment petits, ces fluorures ternaires cristallisent à température ambiante essentiellement avec la symétrie rhomboédrique de type LiSbF_6 (groupe d'espace $R\bar{3}$) ou avec la symétrie cubique de type ReO_3 ordonné (groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) (Fig. 26). C'est en particulier le cas de nombreux hexafluorostannates $M^{\text{II}}\text{SnF}_6$ (27-30). La plupart des composés de ce type possèdent par ailleurs deux ou plusieurs variétés allotropiques (26, 27, 31-33).

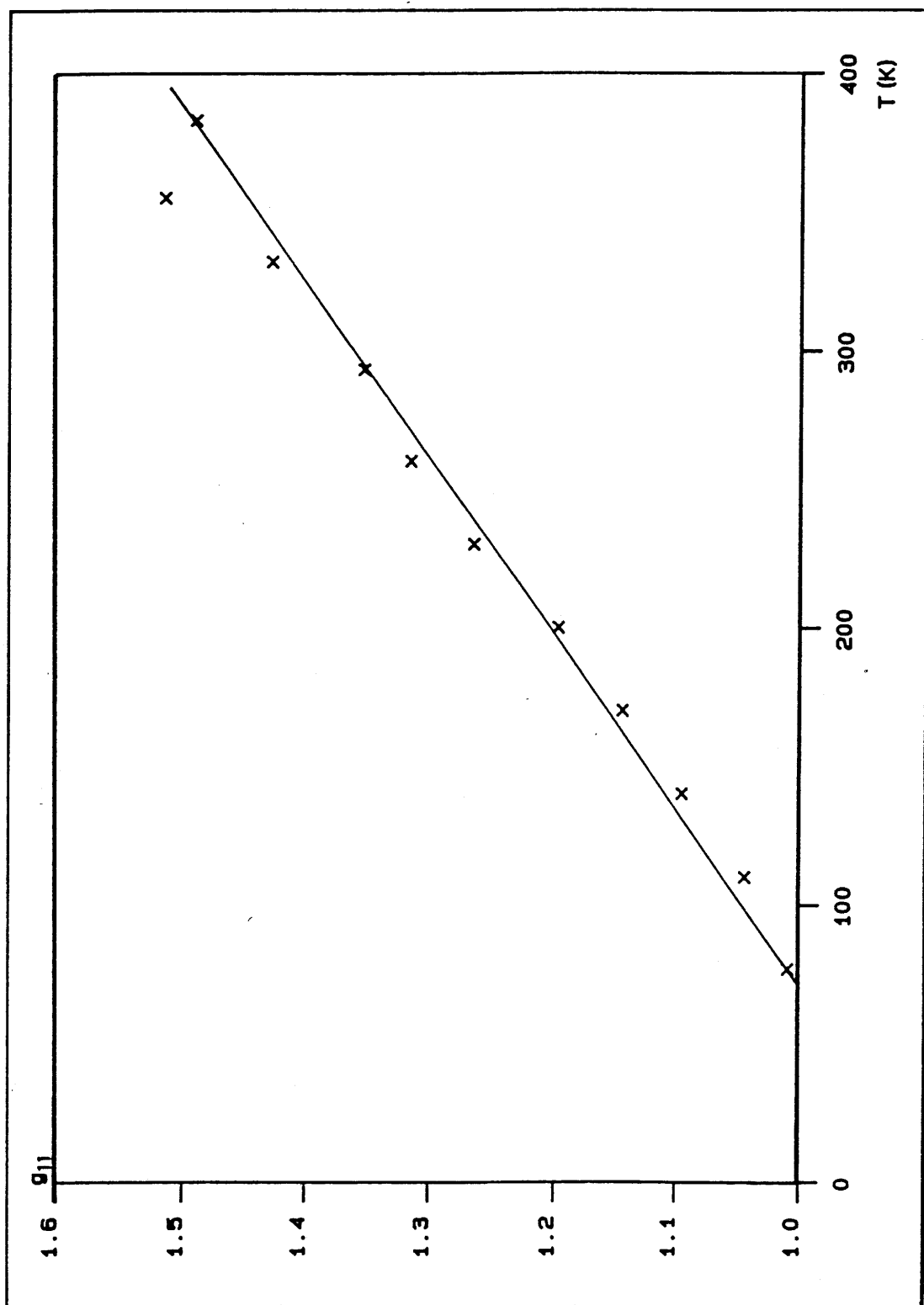


Fig. 24 Dépendance thermique du facteur Goldanskii-Karyagin du composé $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$.

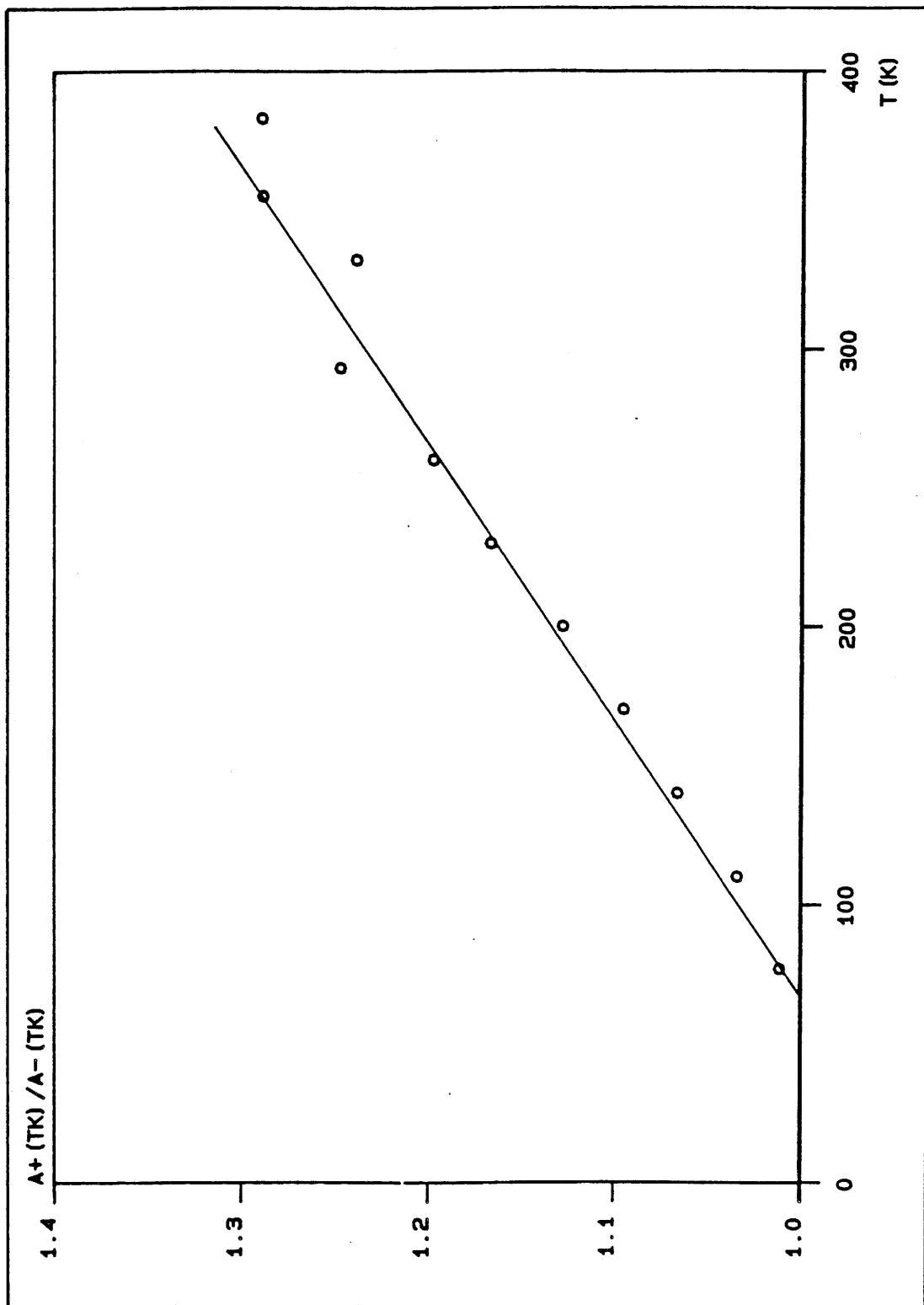


Fig. 25 Variation en fonction de la température du logarithme de $A^+(TK) / A^-(TK)$ du composé $SrSn_4F_{10}$.

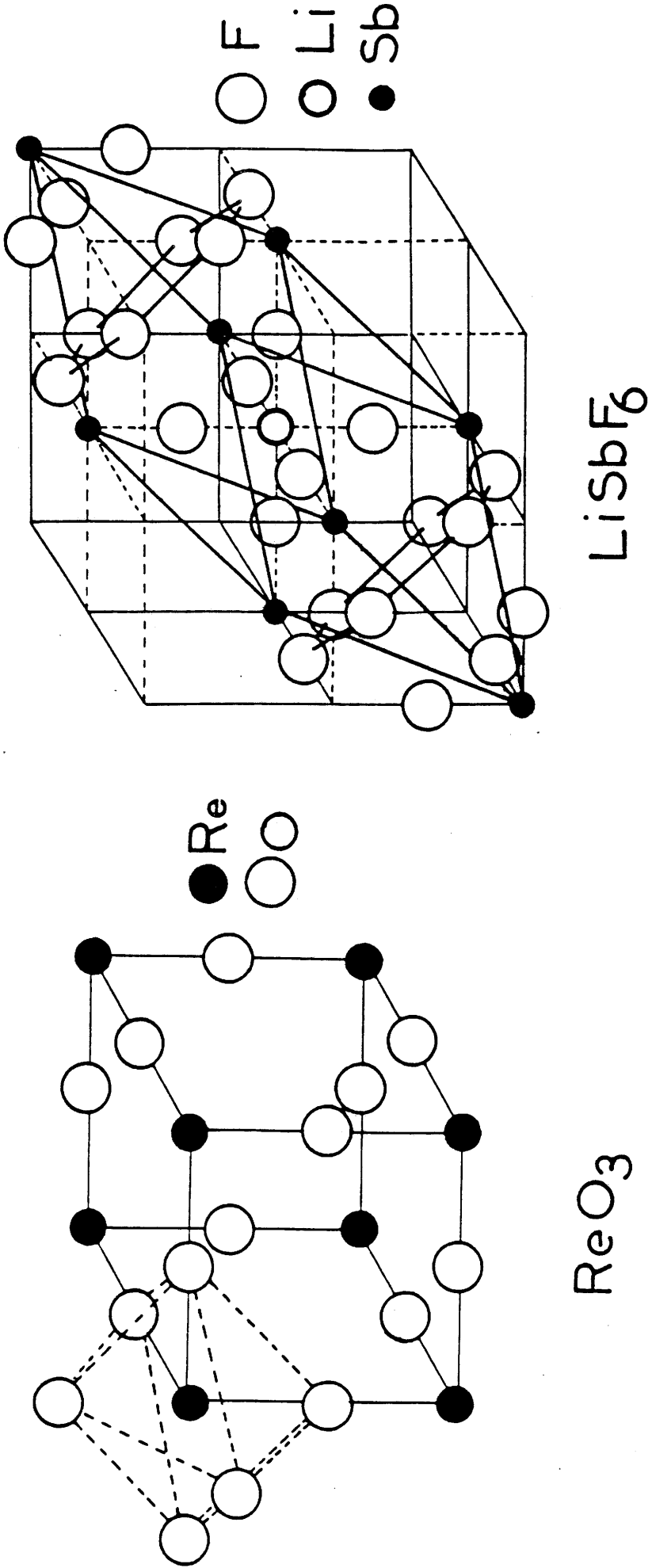


Fig. 26 Types structuraux ReO₃ et LiSbF₆.

Dans le cas de Sn_2F_6 , deux températures de transition avaient été annoncées mais les structures des différentes formes α , β et γ n'avaient pu être déterminées (8). Il était donc indispensable de préciser si un ordre cationique existait entre l'étain (II) et l'étain (IV). Une réponse pouvait être apportée par la diffraction de neutrons.

Pour le fluorostannate FeSnF_6 , seule la forme rhomboédrique de basse température avait été signalée (30). Il nous a semblé intéressant de vérifier si plusieurs variétés allotropiques pouvaient également exister pour ce composé. Ce fluorure présente en outre l'avantage de comporter deux éléments susceptibles d'être étudiés par résonance Mössbauer, rendant ainsi possible la mise en évidence de transitions structurales. De telles caractérisations ont en effet été réalisées par exemple au moyen de la source ^{119}Sn pour le composé Sn_2F_6 (8), soit grâce à la source ^{57}Fe pour les composés FeZrF_6 ou $\text{MZrF}_6 : \text{Fe}^{2+}$ ($M = \text{Cr}, \text{Cu}$) (34, 35). D'autre part, cette technique permettait également d'envisager la détermination d'un certain nombre de paramètres dynamiques du réseau, contribuant ainsi à une meilleure connaissance des liaisons dans le matériau.

II.2.1. Etude des transitions structurales dans le composé Sn_2F_6

II.2.1.1. Mesures par microcalorimétrie

L'étude par microcalorimétrie a été réalisée entre 300 et 523 K afin de confirmer l'existence des trois variétés allotropiques reportées antérieurement (8).

Lorsque la température croît, deux pics endothermiques sont observés. Le pic de plus faible intensité visible au chauffage s'aplatit et disparaît pratiquement au refroidissement (Fig. 27). Ce premier pic apparaît cependant de nouveau immédiatement au cours d'un second cycle de chauffage, mais avec une plus faible intensité. Les données thermodynamiques relatives aux transitions de phases mises en évidence avec une vitesse de chauffage de 90 K par heure sont les suivantes :

Transformations	$\alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \gamma$
T_{tr} (K)	385 ± 8	470 ± 5
ΔH_{tr} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$2,01 \pm 0,08$	$4,29 \pm 0,08$

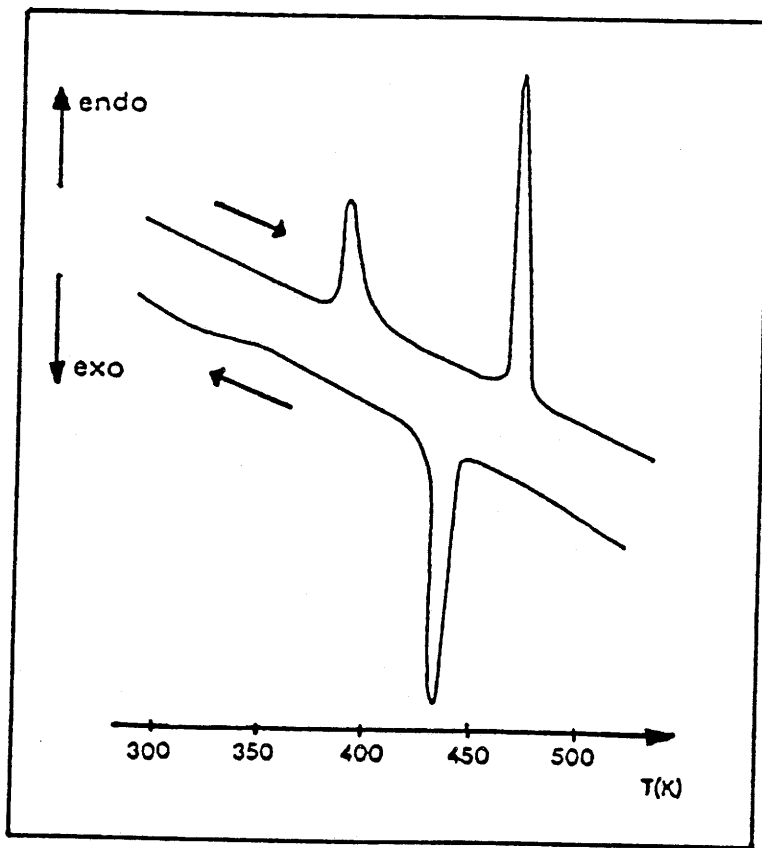


Fig. 27 Diagramme de mesure par microcalorimétrie de Sn_2F_6 .

Au cours du refroidissement, la transformation réversible $\gamma \rightarrow \beta$ ne survient que vers 445 K. De plus, une importante hystérésis est également observée pour la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ ($\Delta T \approx 50$ K) qui commence à 335 K et s'étend sur un large domaine de température.

II.2.1.2. Etude par résonance Mössbauer

Seuls les domaines correspondant aux variétés α et β de Sn_2F_6 ont pu être étudiés. En effet, dans les conditions de mesures Mössbauer, la réactivité de Sn_2F_6 vis-à-vis du porte-échantillon en cuivre entraîne une décomposition du produit étudié dès 450 K. La figure 28 donne les spectres Mössbauer de $\text{Sn}_2\text{F}_6\alpha$ et $\text{Sn}_2\text{F}_6\beta$. La résolution du spectre de $\text{Sn}_2\text{F}_6\beta$ est relativement mauvaise. Pour éviter tout processus de décomposition de l'échantillon, les temps de comptage ont été raccourcis au maximum. La variation thermique de l'éclatement quadrupolaire de Sn(II) et Sn(IV) est représentée à la figure 29. Une discontinuité apparaît lors de la transition $\alpha \rightarrow \beta$.

Lorsque la température augmente, l'environnement de Sn(IV) dans la variété α devient plus symétrique et ne paraît plus évoluer dans la variété β . La symétrie de l'octaèdre (Sn(IV)F_6) semble donc ne plus subir de changement. Toutefois, le domaine de température de notre étude est trop faible pour préciser suffisamment son évolution.

L'environnement de Sn(II) de la variété α subit la même évolution que celle de Sn(IV), mais lors du passage à la variété β l'éclatement quadrupolaire augmente sensiblement. L'environnement de Sn(II) pourrait alors être moins symétrique. T. Birchall et coll. ont signalé un comportement analogue pour SnF_2 . Ils l'ont attribué à des effets stéréochimiques différents du doublet libre dans les deux phases α et γ de SnF_2 (25). La même explication pourrait être envisagée pour Sn_2F_6 .

La variation thermique de l'éclatement quadrupolaire permet donc de confirmer la transformation observée par d'autres techniques. Par contre aucune discontinuité n'apparaît sur la variation thermique du déplacement isomérique à cette température de transition.

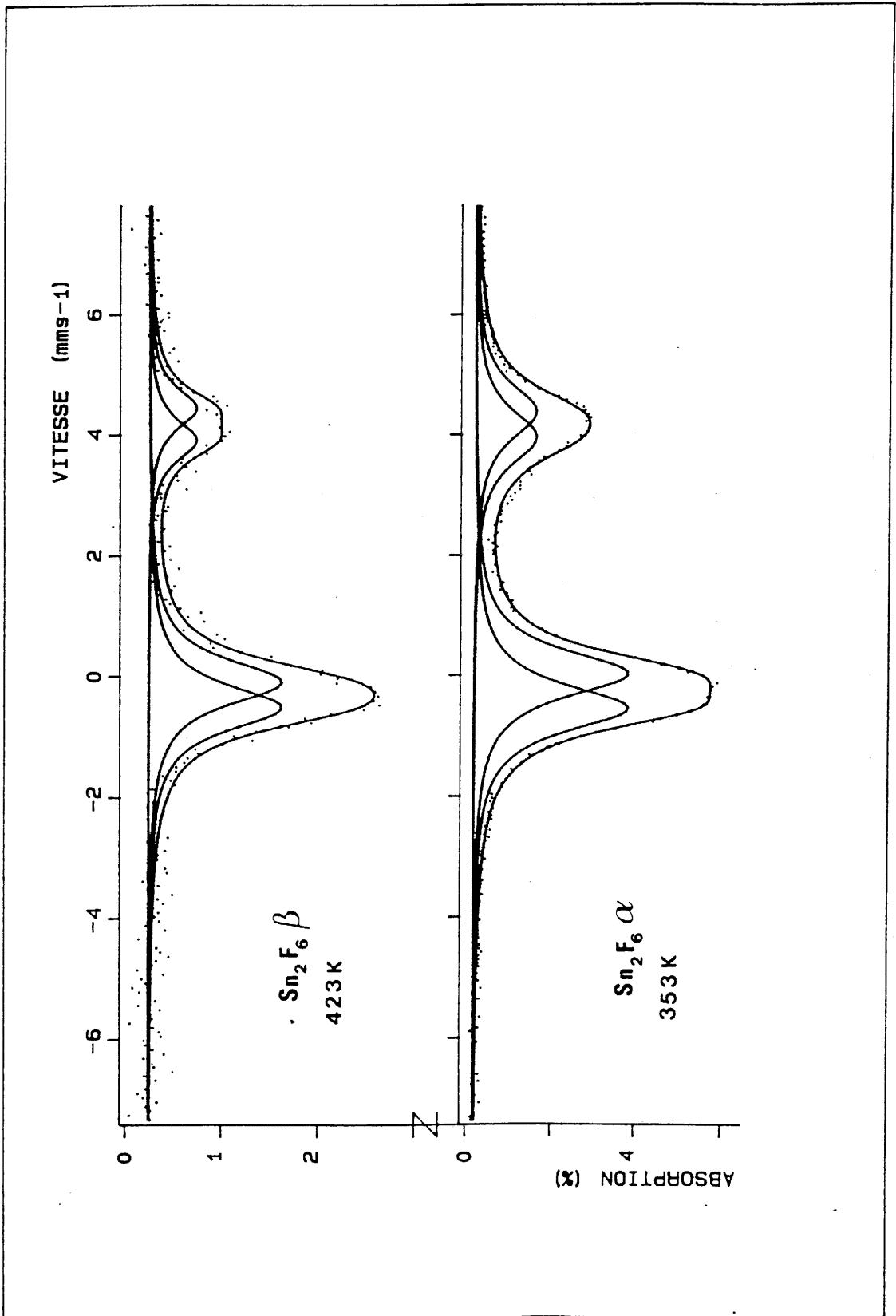


Fig. 28 Spectres Mössbauer de $\text{Sn}_2\text{F}_6\alpha$ à 353 K et $\text{Sn}_2\text{F}_6\beta$ à 423 K.

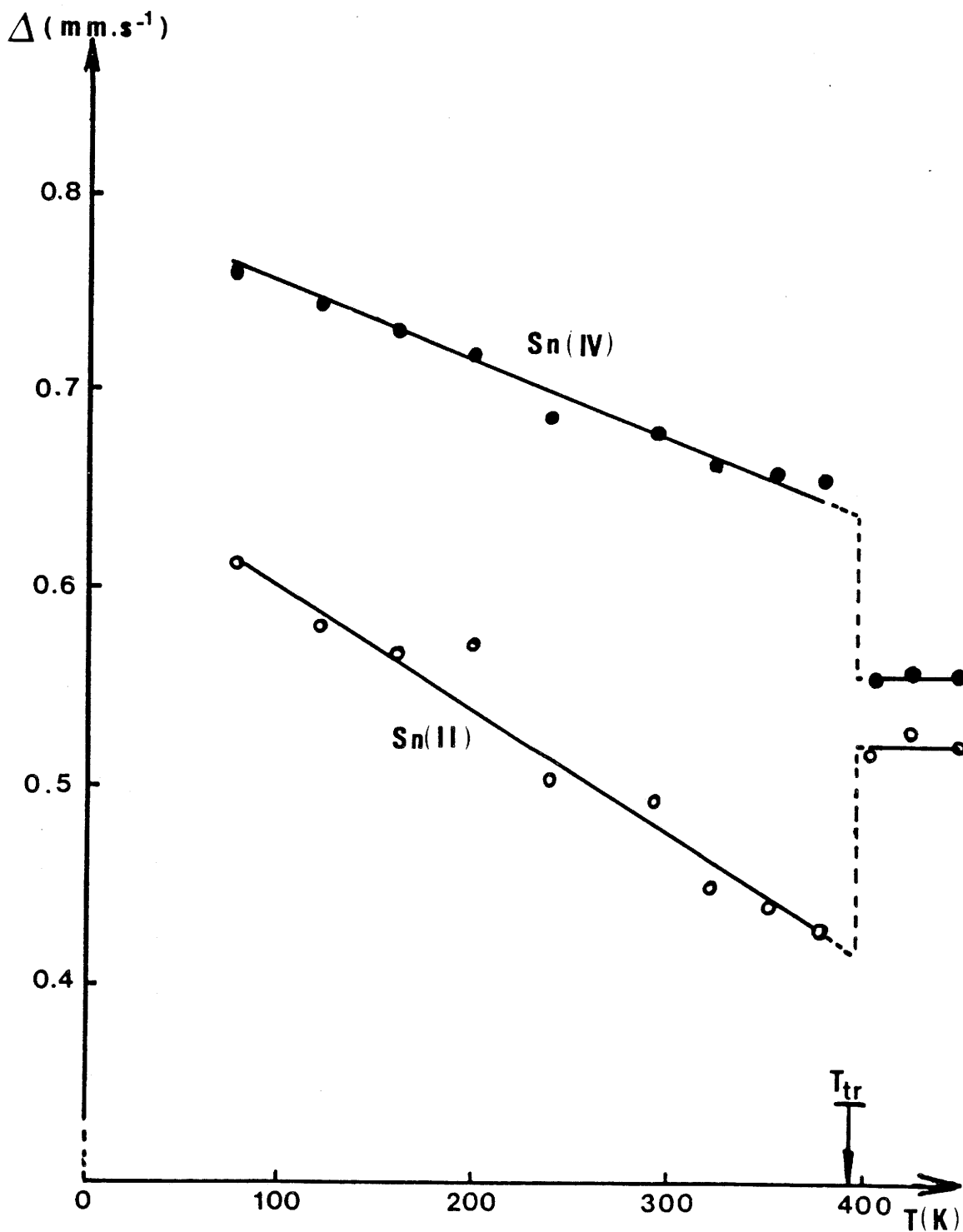


Fig. 29 Variation thermique des éclatements quadrupolaires de Sn (II) et Sn (IV) de Sn_2F_6 .

II.2.1.3. Etude par diffraction de neutrons

Pour réaliser les mesures par diffraction de neutrons sur Sn_2F_6 , l'utilisation d'une quantité importante du produit (≈ 2 g) a été nécessaire. Dans ces conditions, malgré de nombreux recuits suivis de broyages, il n'a pas été possible d'obtenir un produit parfaitement pur. Une analyse quantitative effectuée par résonance Mössbauer montre que l'échantillon contient environ 7 % de Sn_3F_8 . Cette impureté caractérisée sans ambiguïté n'a pas gêné les mesures.

L'évolution en fonction de la température des spectres de diffraction de neutrons est montrée à la figure 30. Les spectres ont été enregistrés par chauffage jusqu'à 497 K puis par refroidissement jusqu'à 350 K.

Au chauffage, les deux transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$ ont été observées respectivement dans les domaines de température $398 \leq T \leq 418$ K et $485 \leq T \leq 493$ K (Fig. 31). Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par microcalorimétrie. En effet, dans cette dernière technique, la température caractéristique est mesurée au début du pic de transition alors qu'en diffraction neutronique, elle est prise en compte quand la transformation est complète, c'est-à-dire lorsque ne subsiste sur le spectre qu'une phase unique.

Les spectres de diffraction de neutrons mesurés à 395, 450 et 497 K sont donnés à la figure 32. La présence de quelques pics d'intensité relativement faible, correspondant à la phase $\text{Sn}_3\text{F}_8\alpha$ apparaissent sur les diffractogrammes.

Le spectre de diffraction neutronique obtenu après refroidissement de 497 à 350 K est donné à la figure 33. Il est remarquable de constater que ce spectre présente davantage de similitudes avec celui obtenu au cours du chauffage à 450 K qu'avec celui enregistré à 395 K (Fig. 32). Un tel comportement peut être corrélé aux résultats observés par microcalorimétrie : il ressortait en effet que, lorsque la température diminuait à partir de 523 K, seule la transition $\gamma \rightarrow \beta$ était visible. Le pic correspondant à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ était très aplati et s'étendait de 335 à 300 K. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant de constater que la variété intermédiaire β existe encore à 350 K au cours du refroidissement. Elle se transforme ensuite très lentement pour donner la phase α à température plus basse.

Comme il a été reporté précédemment, la forme basse température α ne présente aucune analogie avec les autres composés homologues $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$ (8).

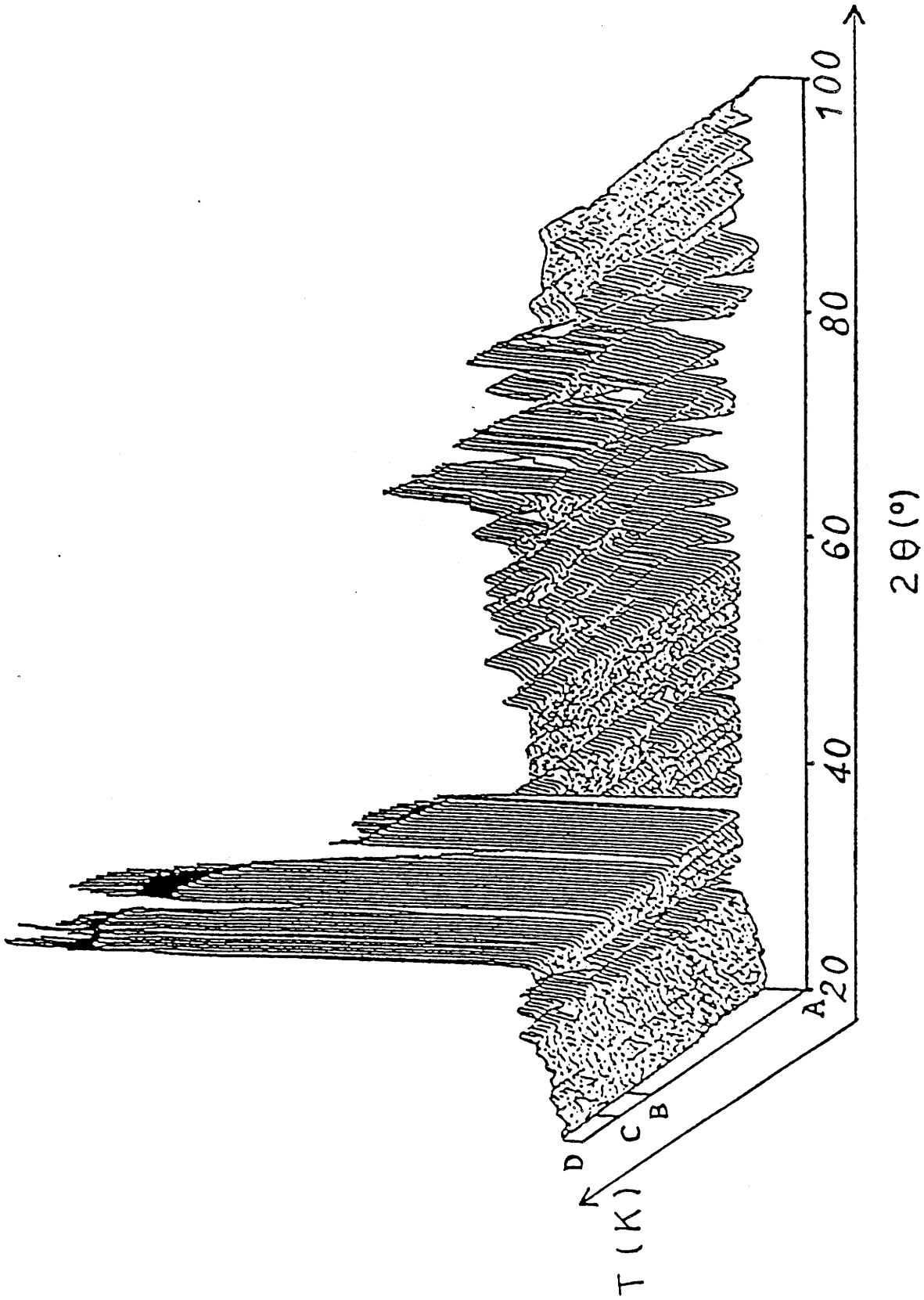


Fig. 30 Evolution thermique des diffractogrammes des neutrons de Sn_2F_6

A → B : Température croissante de 295 à 497 K

B → C : Température constante de 497 K

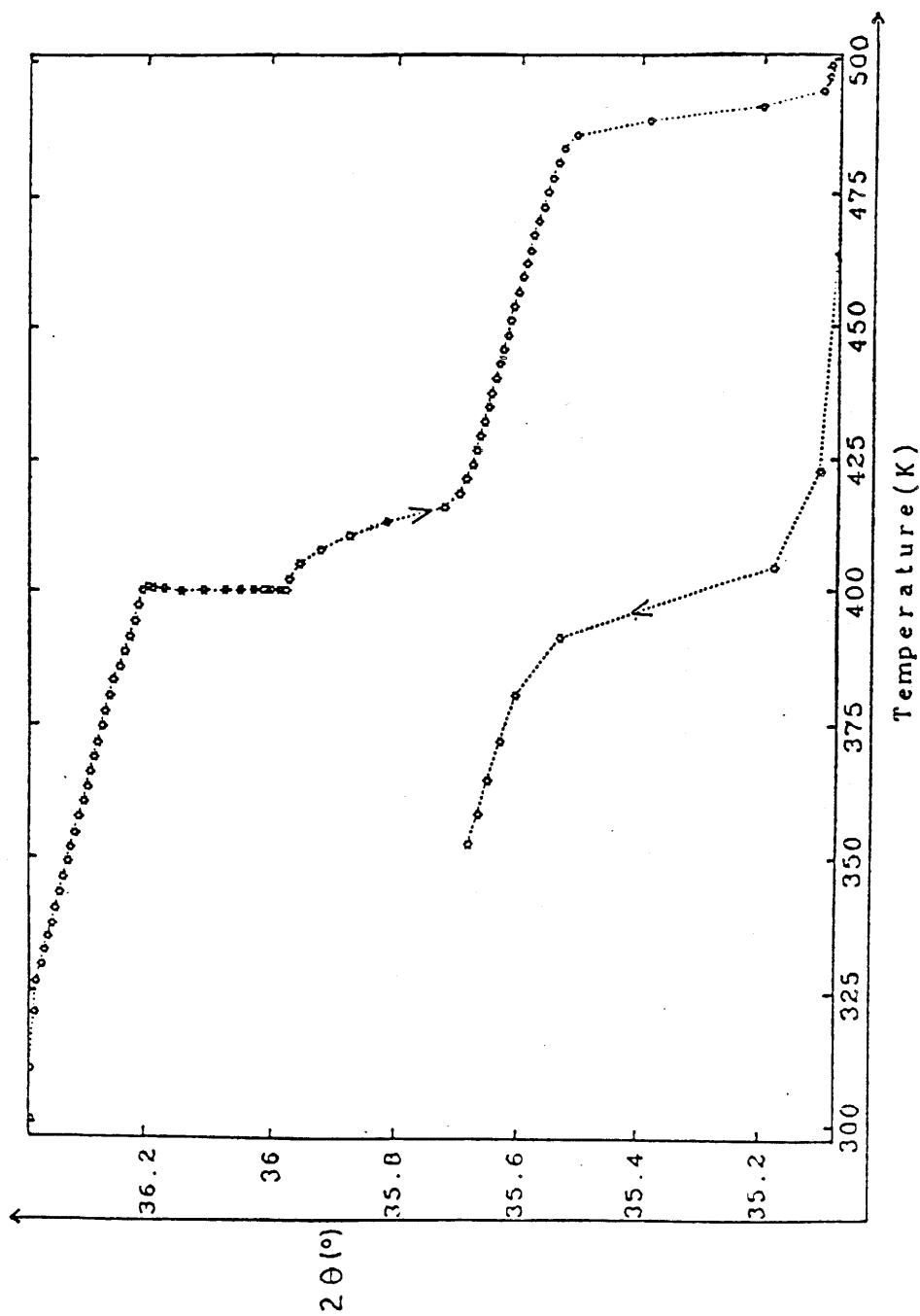


Fig. 31 Dépendance thermique de la position du pic le plus intense montrant les différentes transitions structurales.

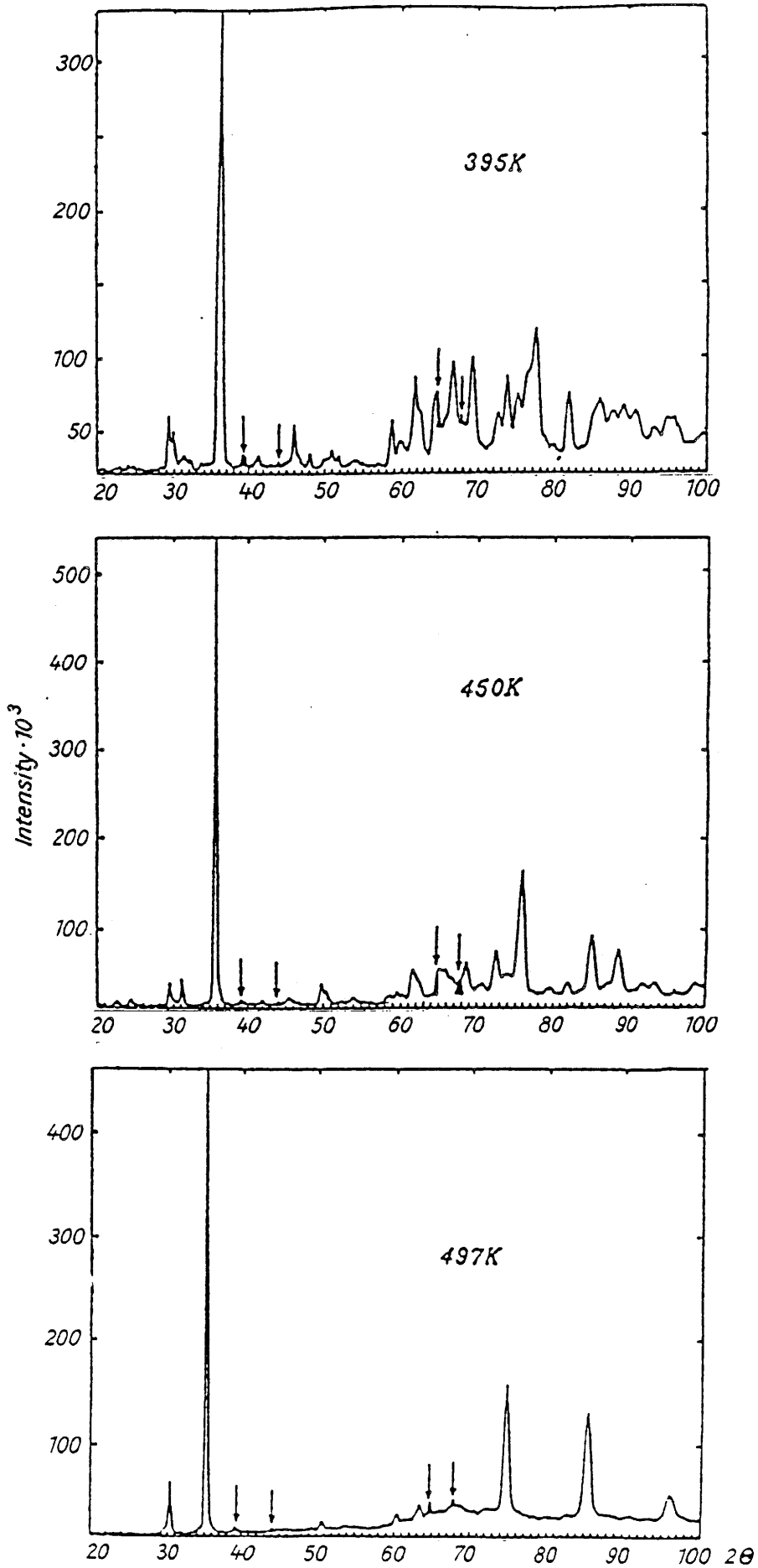


Fig. 32 Spectres de diffraction de neutrons de Sn_2F_6 à diverses températures (flèches : raies relatives à Sn_3F_8).

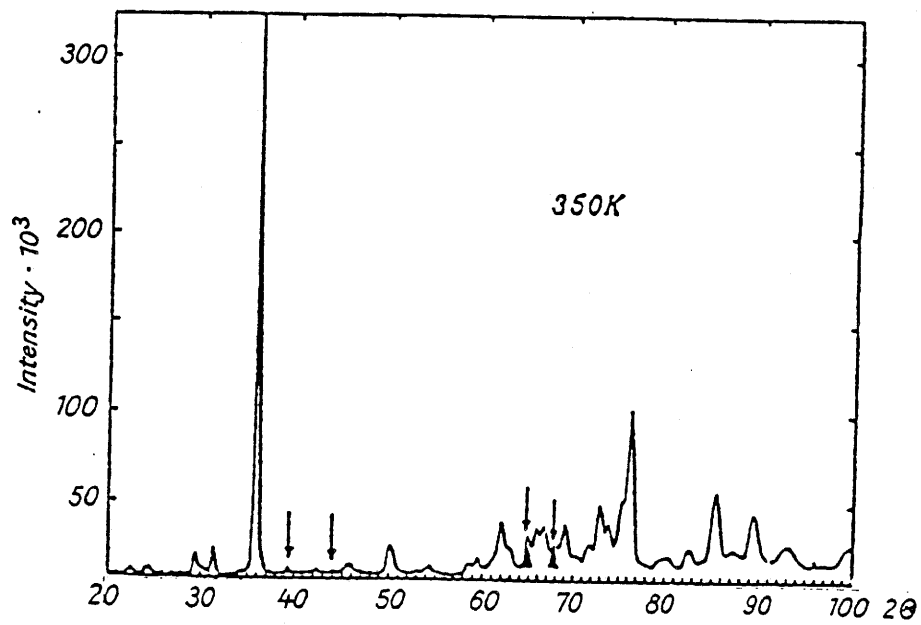


Fig. 33 Spectre de diffraction de neutrons de Sn_2F_6 après refroidissement de 497 à 350 K.

Dans le cas de la variété β , la plupart des raies de diffraction du spectre de poudre peuvent être indexées sur la base d'une symétrie rhomboédrique. En particulier, quelques nouveaux pics apparaissent alors qu'ils n'avaient pas été observés sur le spectre de diffraction X (8) ; ces nouvelles raies ne sont pas compatibles avec le type VF_3 et permettent donc de conclure que la structure dérive du type $LiSbF_6$. A 450 K, les paramètres cristallins, déterminés sur la base du type $LiSbF_6$, sont en très bon accord avec ceux précédemment annoncés dans la symétrie rhomboédrique :

$$\begin{array}{lll} a_h = 5,71(1) \text{ \AA} & a = 8,22(1) \text{ \AA} & \text{dans la maille} \\ & \text{soit} & \text{pseudo-cubique (36)} \\ c_h = 14,73(1) \text{ \AA} & \alpha = 88,0(2) \text{ \AA} & \end{array}$$

La phase γ apparaît au-dessus de 493 K. Le spectre obtenu à 497 K (Fig. 32) a été affiné à partir des programmes de calcul disponibles à l'ILL. Ceux-ci utilisent la méthode de Rietveld (18, 37, 38) et tiennent compte de facteurs d'agitation thermique isotrope pour les cations et les anions.

Les valeurs des longueurs de diffusion sont :

$$b_{Sn} = 0,58 \cdot 10^{-12} \text{ cm et } b_F = 0,565 \cdot 10^{-12} \text{ cm (39)}$$

Dans la gamme de balayage 2θ étudiée, neuf réflexions ont pu être enregistrées. Certaines valeurs de distances réticulaires mesurées sont incompatibles avec le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$: $Sn_2F_6\gamma$ cristallise par conséquent dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.

Les intensités nucléaires observées et calculées sont rassemblées au tableau XV. Les coordonnées atomiques affinées et les facteurs d'agitation thermique sont donnés au tableau XVI. En considérant la localisation des ions fluor dans les positions (24e), le facteur de reliabilité obtenu après affinement par la méthode des moindres carrés est $R = 0,046$. A 497 K, le paramètre de maille calculé est $a = 8,321(4) \text{ \AA}$. Cette dernière valeur est en bon accord avec celle précédemment annoncée par diffraction X ($a = 8,27(1) \text{ \AA}$ à 477 K) (8), dans la mesure où une légère imprécision résultait de la largeur des raies observées à la chambre de diffraction Guinier-Simon.

hkl	2θ (°)	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
111	30,23	21660	22416
002	35,10	201903	206528
022	50,63	4760	5003
113	60,26	3394	8325
222	63,25	10267	11108
004	74,60	88783	89213
133	82,70	8246	2671
024	85,37	103230	106291
224	95,98	28970	27287

Tableau XV

Intensités observées et calculées du spectre de diffraction de neutrons de $\text{Sn}_2\text{F}_6\gamma$ (497 K).

Atomes	Site	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$
Sn (1)	4a	0	0	0	4,2 (1)
Sn (2)	4b	1/2	1/2	1/2	4,2 (1)
F	24e	0,276(3)	0	0	0,1 (1)

Tableau XVI

Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de la forme haute température γ de Sn_2F_6 (497 K).

La structure de la forme γ de Sn_2F_6 est présentée à la figure 34. Deux types d'octaèdres réguliers (SnF_6) apparaissent : l'un relatif à l'atome d'étain en site (4a) conduit à de grandes distances interatomiques, l'autre correspondant au site (4b) donne des distances plus courtes. On peut donc conclure que l'étain (II) est localisé dans les sites (4a) et l'étain (IV) dans les sites (4b). L'ordre cationique est donc établi sans ambiguïté. Les distances $\text{Sn(II)-F} = 2,29 \text{ \AA}$ et $\text{Sn(IV)-F} = 1,86 \text{ \AA}$ sont du même ordre de grandeur que celles reportées pour $\text{Sn}_3\text{F}_8\alpha$ ($2,096 \leq \text{Sn(II)-F} \leq 2,550 \text{ \AA}$) et $\text{Sn(IV)-F} \approx 1,965 \text{ \AA}$ (40).

II.2.2. Le composé FeSnF_6

II.2.2.1. Analyse radiocristallographique et étude de la transition structurale

Le composé isolé après trempe cristallise avec une maille de type LiSbF_6 . Les résultats en système hexagonal sont en excellent accord avec ceux des auteurs précédents (30) : $a = 5,270 \text{ \AA}$, $c = 14,063 \text{ \AA}$. Les données relatives au spectre de poudre de FeSnF_6 sont reportées en annexe au tableau A.II.4.

L'étude par analyse thermique différentielle a permis de mettre en évidence une transformation réversible à $728 \pm 5 \text{ K}$. Ce résultat confirme donc l'existence de deux variétés allotropiques.

Une tentative de caractérisation de la variété haute température par diffraction X s'est avérée infructueuse par suite d'une réaction entre FeSnF_6 et le capillaire de quartz. Il est raisonnable toutefois de penser qu'elle est de type ReO_3 ordonné comme d'autres phases de l'étain (IV), par exemple $\text{M}^{\text{II}}\text{SnF}_6$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Cd}$) (31, 27, 32).

II.2.2.2. Etude Mössbauer

L'étude Mössbauer a été réalisée sur les sources de fer et d'étain. Les spectres relatifs aux deux isotopes sont représentés sur la figure 35 pour les températures 4,2 , 77 et 293 K. Les principaux paramètres Mössbauer relatifs à ces spectres sont rassemblés dans le tableau XVII.

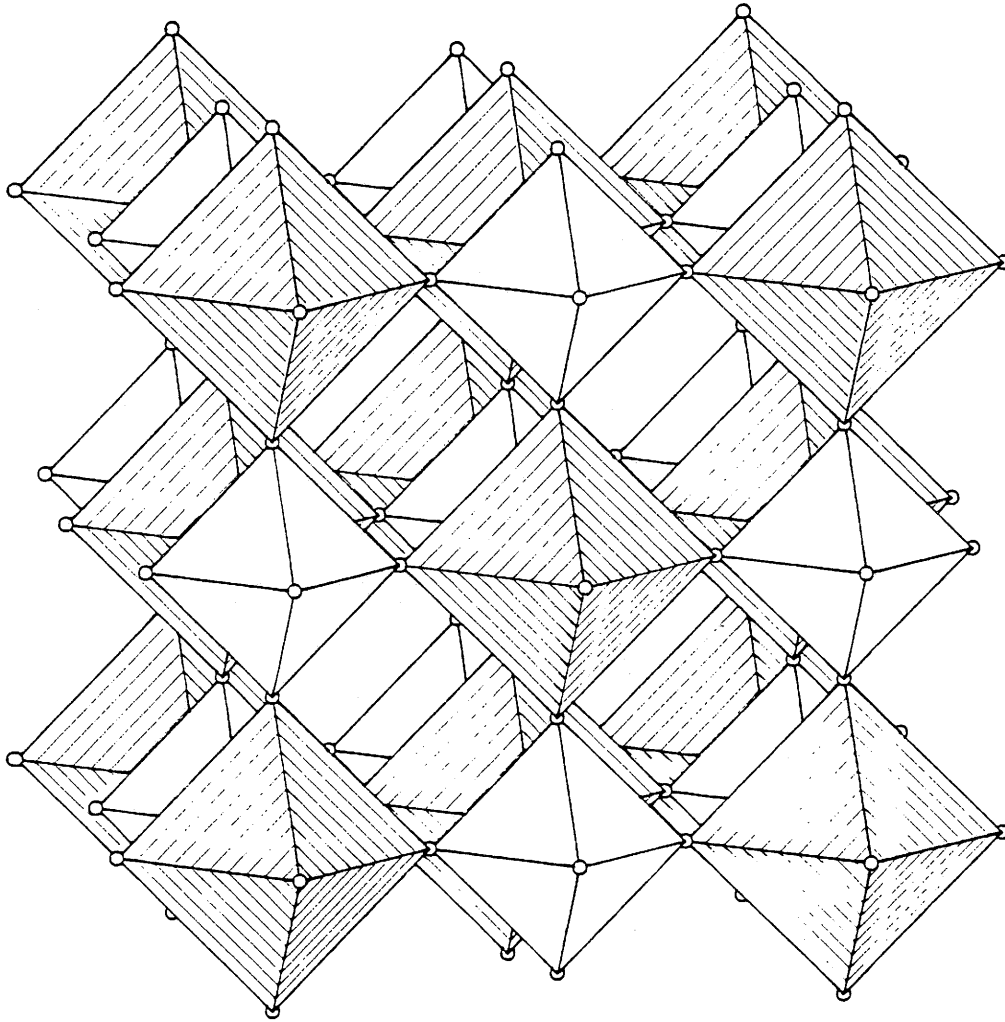


Fig. 34 Structure du composé $\text{Sn}_2\text{F}_6\gamma$.

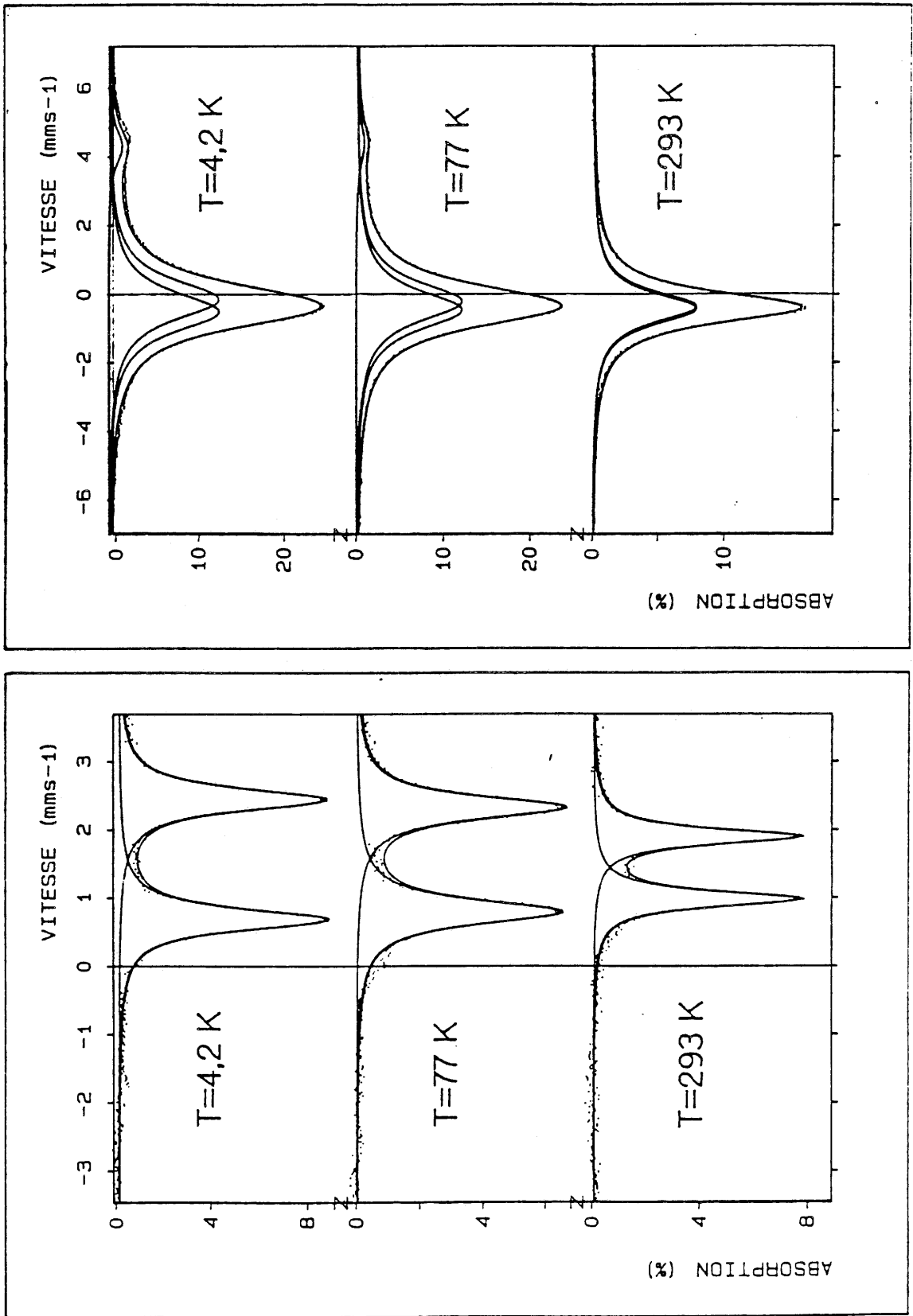


Fig. 35 Spectres Mössbauer relatifs aux noyaux ⁵⁷Fe et ¹¹⁹Sn pour FeSnF₆ à différentes températures.

T(K)	Caractéristiques ^{119}Sn		Caractéristiques ^{57}Fe	
	$\delta(\text{mm.s}^{-1})$	$\Delta(\text{mm.s}^{-1})$	$\delta(\text{mm.s}^{-1})$	$\Delta(\text{mm.s}^{-1})$
4,2	- 0,440	0,517	1,581	1,782
77	- 0,450	0,404	1,578	1,546
293	- 0,515	0,178	1,458	0,976

Tableau XVII

Paramètres Mössbauer du composé FeSnF_6 relatifs à ^{57}Fe et ^{119}Sn .

II.2.2.2.1. Etude Mössbauer sur le noyau ^{57}Fe

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés de 4,2 à 635 K. L'étude en température a été limitée à $T = 635$ K : au-delà de cette température, on observe en effet une décomposition de FeSnF_6 due à la réactivité du produit vis-à-vis du porte-échantillon en cuivre, entraînant une formation importante de fluorure ferreux FeF_2 .

Un bon lissage des spectres expérimentaux a été obtenu en admettant pour les deux raies du fer un doublet quadrupolaire symétrique. L'éclatement quadrupolaire correspondant dénote un écart à la symétrie sphérique de l'environnement du noyau résonnant. On peut donc envisager un site du fer relativement distordu : cette propriété serait en accord avec le type LiSbF_6 observé par diffraction X qui correspond à un ordre cationique au sein d'une phase ReO_3 .

Le déplacement isomérique déterminé à 293 K est caractéristique des composés du fer (II), la valeur de δ obtenue est supérieure à celle trouvée pour le fluorure FeF_2 ($\delta_{\text{FeF}_2} = 1,37 \text{ mm.s}^{-1}$) (41). De plus, l'éclatement quadrupolaire pour FeSnF_6 est très inférieur à celui existant dans le cas de FeF_2 ($\Delta = 2,79 \text{ mm.s}^{-1}$) (41).

Le déplacement isomérique δ de la raie d'absorption Mössbauer est donné par la relation [I.14]. Pour un solide de Debye, δ s'exprime par la relation [I.15].

Pour le composé FeSnF_6 , un programme de calcul utilisant l'équation [I.15] a permis d'obtenir une courbe lissée à partir des points expérimentaux (Fig. 36). La valeur de la température de Debye déduite de cette courbe est $\theta_D \simeq 400$ K. La variation du déplacement isomérique en fonction de la température $d\delta/dT$ mesurée sur la partie rectiligne de la courbe, c'est-à-dire pour $T > 400$ K est égale à $7,16 \cdot 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pour les composés à base de fer, les températures de Debye sont généralement supérieures à 400 K. Dans ces conditions, la variation du facteur Lamb-Mössbauer ne devient linéaire qu'au-dessus de températures relativement élevées. Le calcul de la fraction sans recul dans l'approximation d'un solide de Debye isotrope ne peut être effectué qu'en utilisant la relation complète [I.1]. En reportant dans cette équation la température de Debye obtenue précédemment, on peut calculer les valeurs de f à diverses températures. A 300 K, par exemple, $f = 0,76$ (Fig. 37).

La variation thermique de l'éclatement quadrupolaire a également été étudiée. Une étude analogue réalisée sur le composé FeZrF_6 par J. Pebler et coll. (34) avait permis de mettre en évidence une transition de phase vers 212,3 K. Au-delà de cette température l'éclatement quadrupolaire s'annulait. La variété basse température de

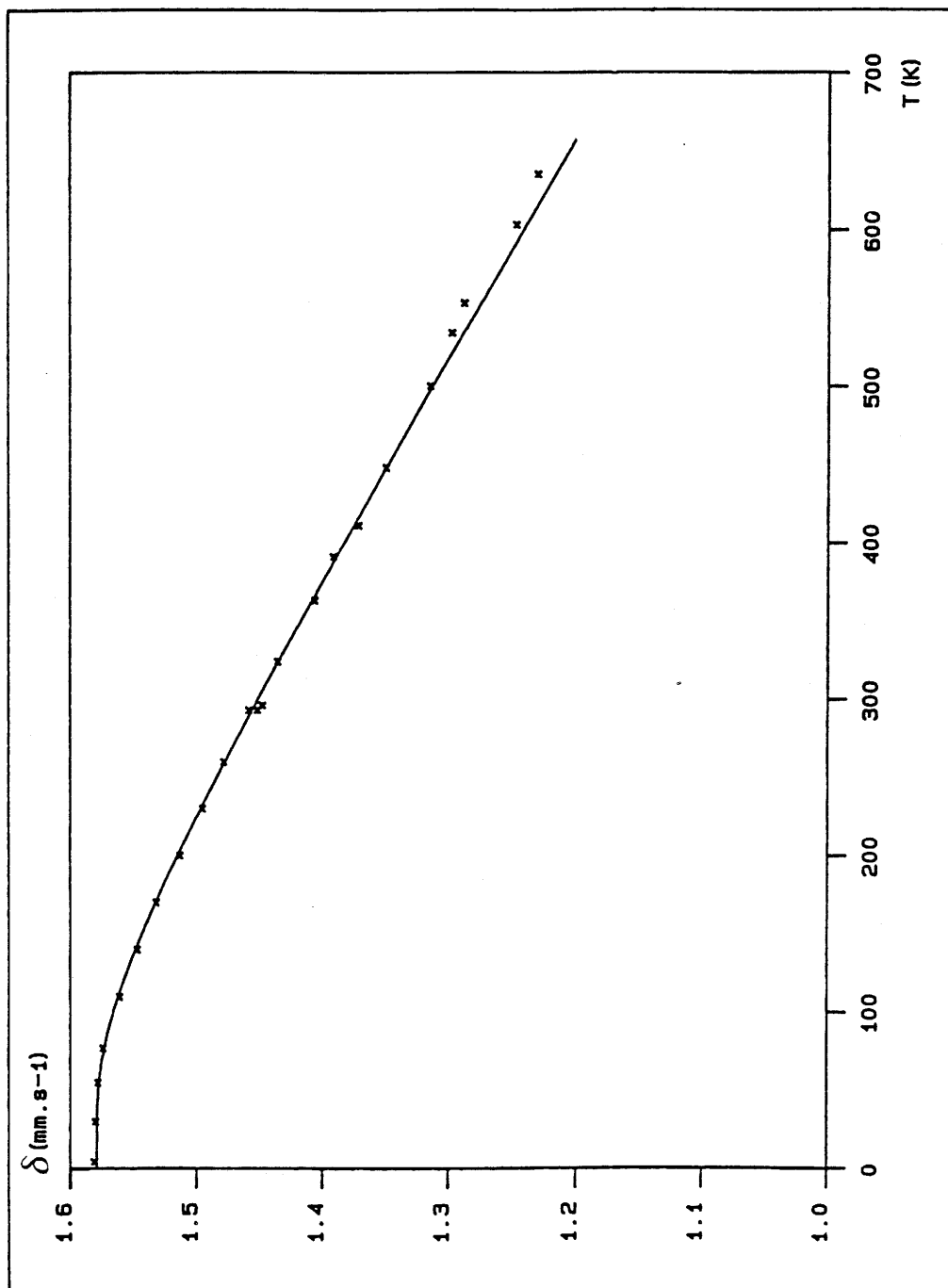


Fig. 36 Variation du déplacement isomérique relatif au ^{57}Fe de FeSnF_6 en fonction de la température.

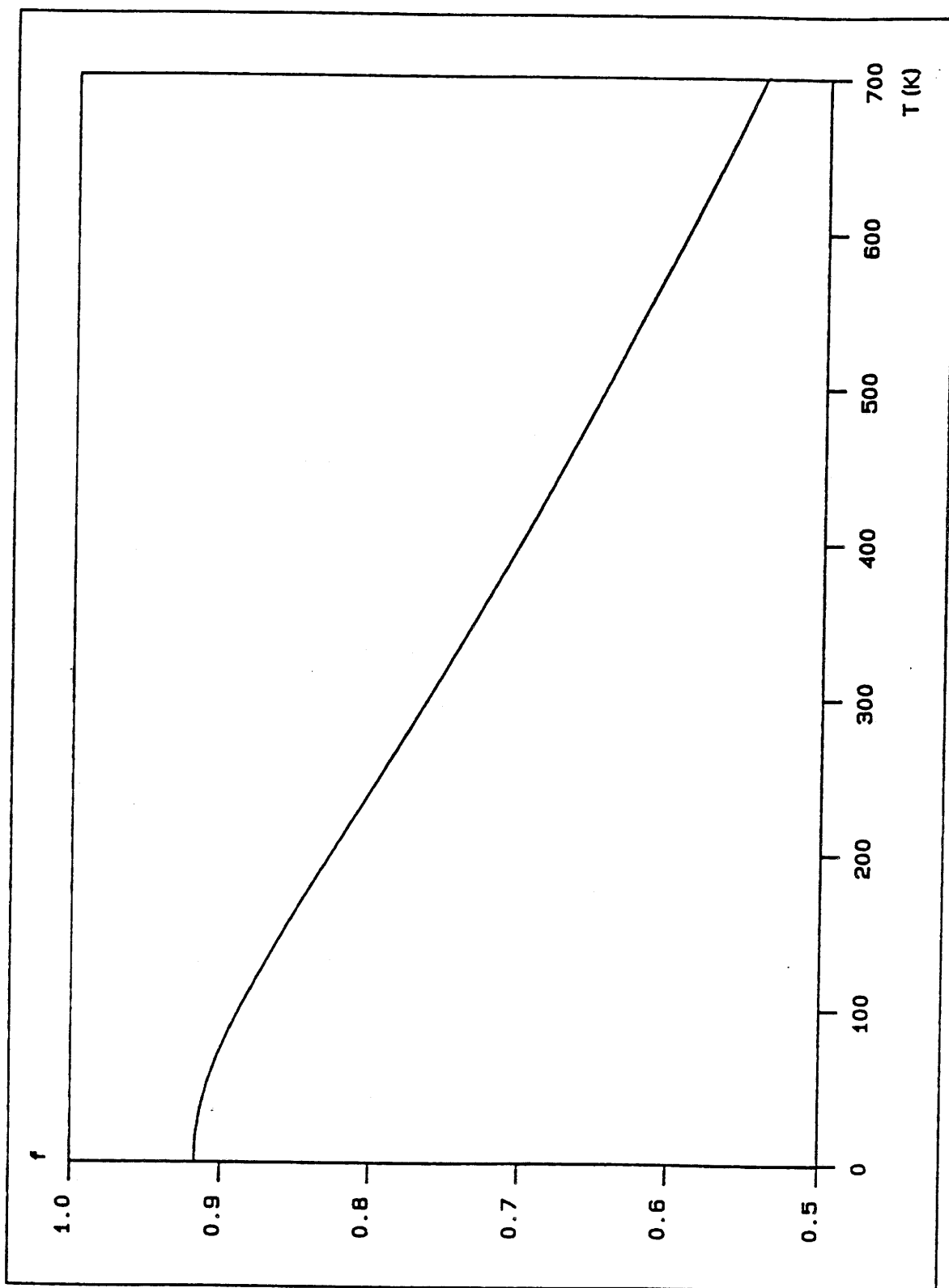


Fig. 37 Variation du facteur f relatif au ^{57}Fe de FeSnF_6 en fonction de la température.

FeZrF_6 était de type LiSbF_6 , celle de haute température cristallisait dans une maille cubique de type ReO_3 ordonné. La figure 38 montre la variation thermique des spectres Mössbauer relatifs au noyau ^{57}Fe . On observe une coalescence des deux pics du doublet quadrupolaire à haute température. L'éclatement quadrupolaire diminuant fortement avec la température, il semble donc que le site occupé par le noyau de Fe devienne de plus en plus symétrique.

L'impossibilité d'étudier FeSnF_6 au-delà de 635 K n'a pas permis d'observer un spectre Mössbauer constitué d'une raie unique. Pour pallier à cet inconvénient, une courbe indiquant la dépendance thermique de l'éclatement quadrupolaire $\Delta = f(1/T)$ a été tracée en utilisant la forme polynômiale de Δ calculée à partir des valeurs expérimentales (Fig. 39). Ce modèle mathématique montre qu'il doit exister une température pour laquelle l'éclatement quadrupolaire devient nul. La valeur de 753 ± 40 K est obtenue par le calcul. Plusieurs modèles mathématiques ont été envisagés, mais seul le modèle utilisant la forme polynômiale $\Delta = f(1/T)$ a permis d'obtenir un accord acceptable avec la température de transition observée par analyse thermique différentielle. L'hypothèse envisagée selon laquelle la variété de haute température de FeSnF_6 est de type ReO_3 ordonné semble donc confirmée puisque dans ce cas le site occupé par l'atome de fer a une symétrie sphérique, et conduit donc à un éclatement quadrupolaire nul. On peut cependant penser, en raison du pic d'ATD observé, qu'une discontinuité de Δ se produit au moment de la transition, même si celle-ci est faible. L'extrapolation de Δ qui est très approximative devrait donc conduire à une température quelque peu supérieure à celle que donne la mesure thermique.

II.2.2.2.2. Etude Mössbauer sur le noyau ^{119}Sn

Les spectres Mössbauer relatifs au noyau ^{119}Sn ont été enregistrés de 4,2 à 635 K. Un bon lissage des spectres expérimentaux a été effectué en utilisant pour la raie de l'étain un doublet quadrupolaire.

L'éclatement quadrupolaire observé implique un écart à la symétrie sphérique ; la valeur de Δ déterminée à 293 K pour FeSnF_6 ($\Delta = 0,178 \text{ mm.s}^{-1}$) est très inférieure à celle trouvée pour le tétrafluorure d'étain SnF_4 ($\Delta = 1,82 \text{ mm.s}^{-1}$) (5, 9). L'étude de l'éclatement quadrupolaire en fonction de la température a également été effectuée. Elle montre que Δ décroît lorsque la température croît et semble même devenir nul à 477 K. Ce résultat tend à confirmer que le site occupé par l'étain (IV)

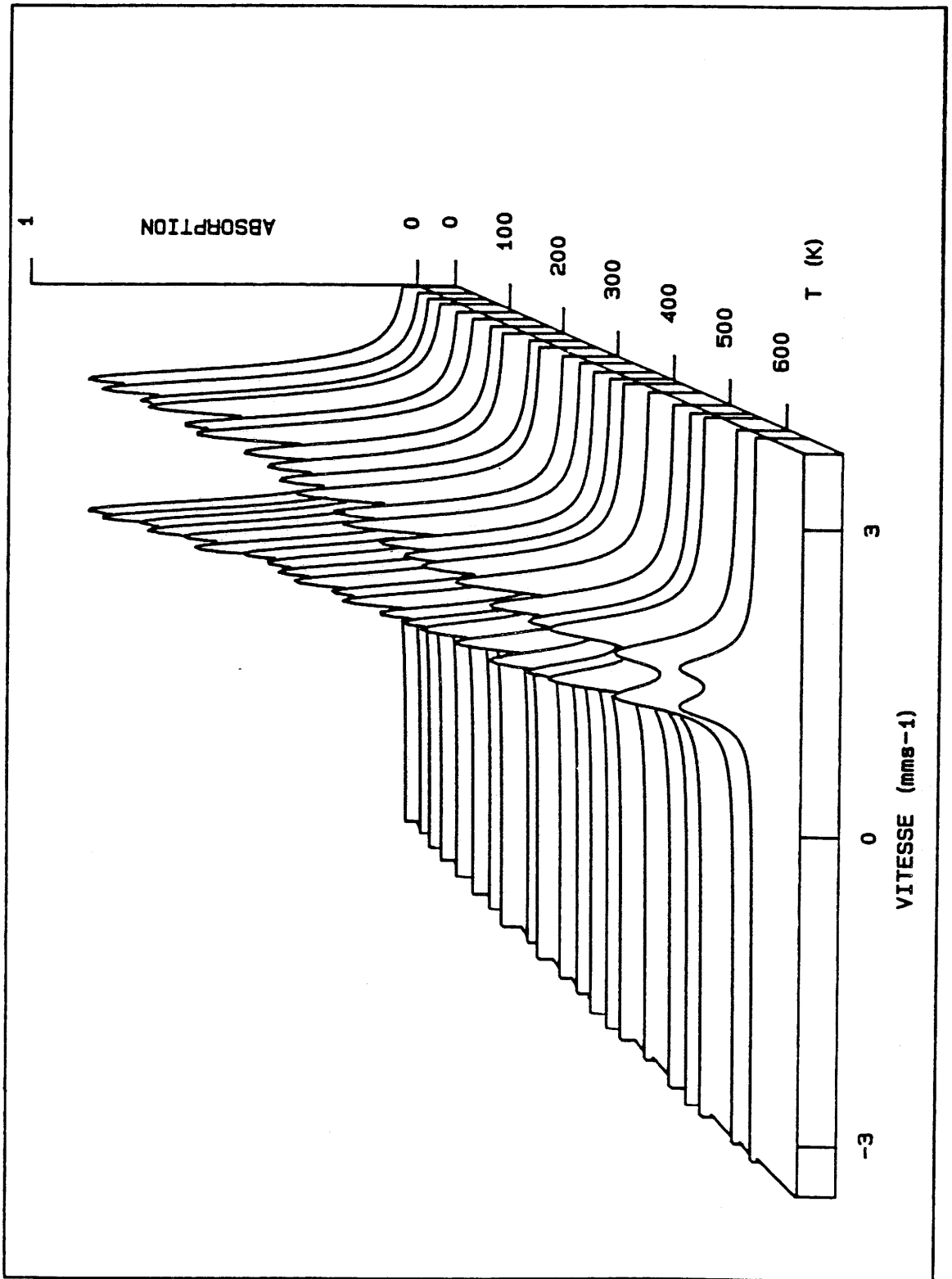


Fig. 38 Dépendance thermique des spectres Mössbauer de FeSnF₆ relatifs au noyau ⁵⁷Fe

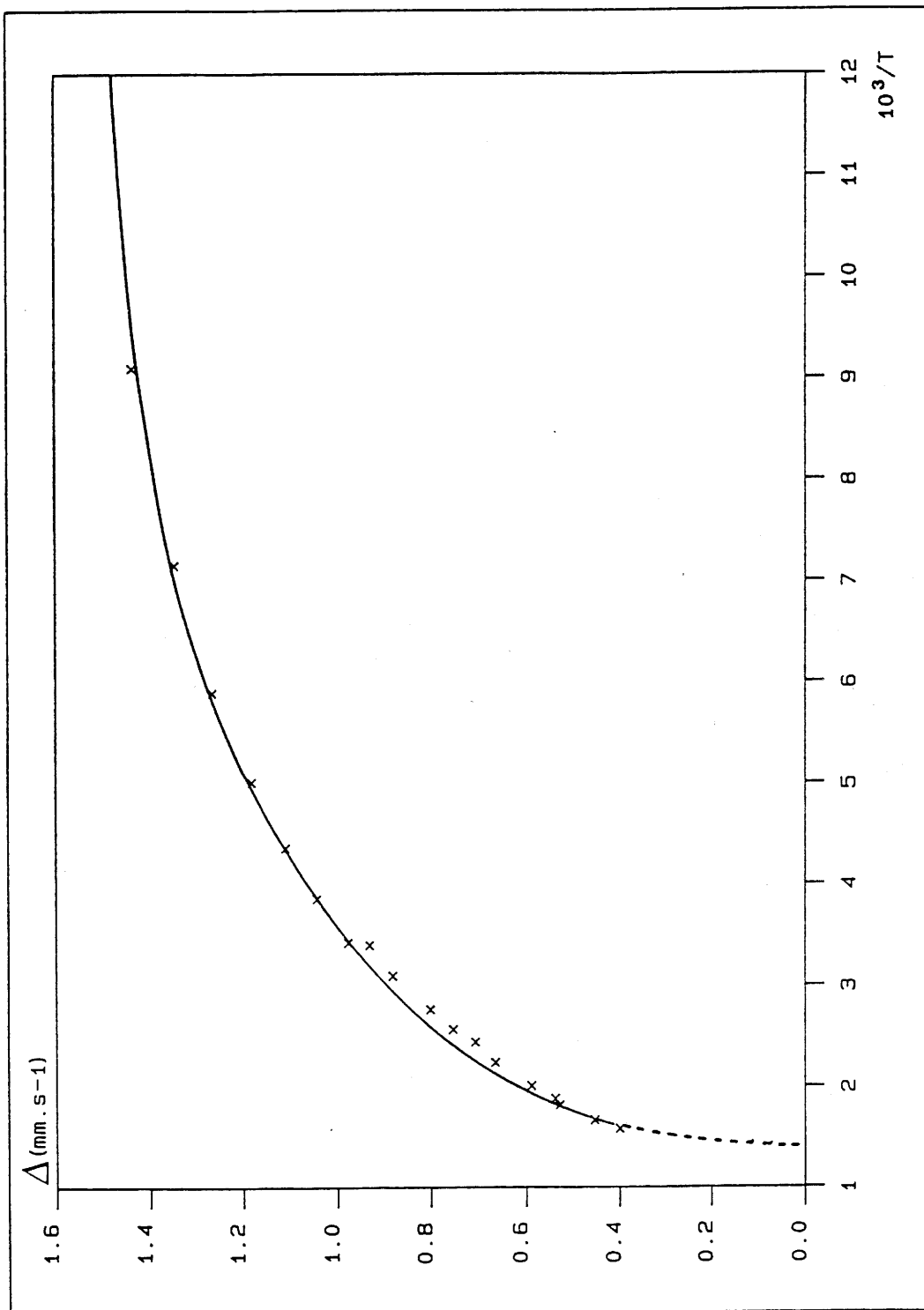


Fig. 39 Evolution en fonction de l'inverse de la température absolue de l'éclatement quadrupolaire relatif au noyau ^{57}Fe du composé FeSnF_6 .

devient de plus en plus symétrique. Il faut toutefois signaler que pour de nombreux composés d'étain tétravalent, l'éclatement quadrupolaire est pratiquement nul bien que l'environnement de l'atome d'étain (IV) ne présente pas à proprement parler de symétrie sphérique.

Le déplacement isomérique déterminé à 293 K pour le composé FeSnF_6 correspond à la valeur $\delta = -0,515 \text{ mm.s}^{-1}$ qui caractérise bien un composé d'étain (IV); cette valeur est inférieure à celle obtenue pour le fluorure SnF_4 ($\delta_{\text{SnF}_4} = -0,359 \text{ mm.s}^{-1}$), ce qui implique, comme on pouvait le prévoir en raison de la compétition avec la liaison Fe-F, une ionicité plus importante de la liaison Sn-F.

Dans l'approximation des hautes températures pour les composés de l'étain, la variation du déplacement isomérique avec la température est linéaire. On peut donc calculer $d\delta/dT$ en effectuant une régression linéaire sur les valeurs expérimentales (Fig. 40).

La valeur obtenue pour le fluorostannate FeSnF_6 est $d\delta/dT = -2,87 \cdot 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La masse effective vibrante M_{eff} peut alors être déduite de la dépendance thermique du déplacement isomérique en utilisant la relation [I.17]. Le calcul conduit à $M_{\text{eff}} = 144 \text{ uma}$.

Pour un absorbeur mince, l'aire normalisée des absorptions résonnantes A varie proportionnellement à la fraction sans recul f (equ. [I.5]). A partir de la variation de la surface des pics Mössbauer normalisée en fonction de la température (Fig. 41) et des relations [I.5], [I.9] et [I.10], il est possible de déduire les températures de réseau θ_M et θ'_M qui valent respectivement 258 et 235 K. La connaissance de θ_M et θ'_M permet alors de calculer f à une température donnée.

Les principaux résultats sont rassemblés au tableau XVIII. A titre de comparaison, ceux relatifs au tétrafluorure d'étain SnF_4 y sont également reportés (5, 9). Une incontestable similitude entre les caractéristiques Mössbauer dynamiques de FeSnF_6 et SnF_4 apparaît. La masse effective vibrante du noyau d'étain est cependant plus importante dans le cas de SnF_4 . Ce résultat montre que le noyau d'étain vibre plus aisément dans SnF_4 que dans FeSnF_6 . Cette propriété se traduit par une température de réseau correspondante plus faible dans SnF_4 . Les valeurs des facteurs f sont toutefois identiques : 0,45 à 293 K et 0,81 à 77 K. Il en résulte donc que le noyau d'étain se comporte de manière analogue vis-à-vis des deux réseaux bien que les structures soient différentes.

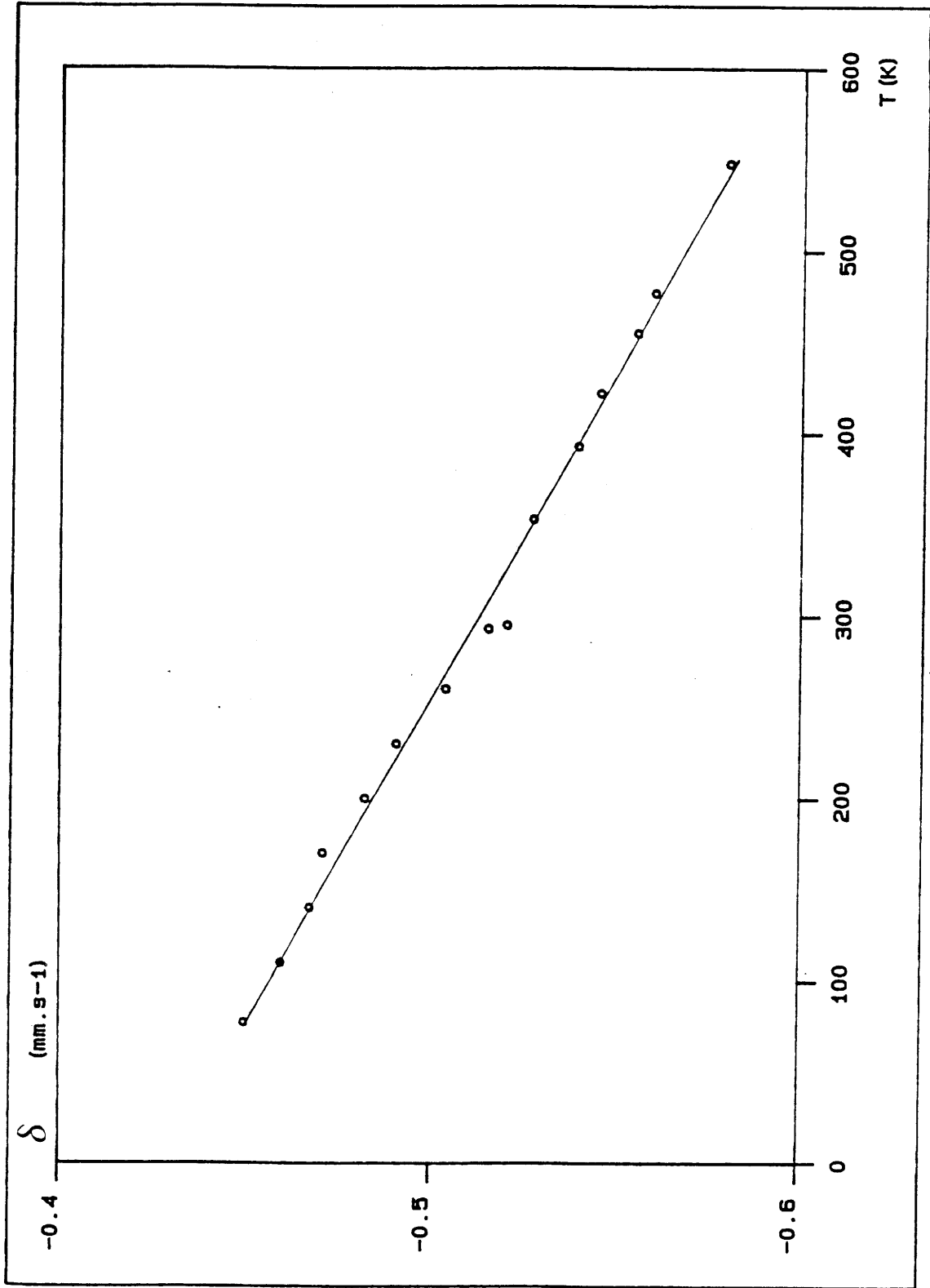


Fig. 40 Dépendance thermique du déplacement isomérique relatif au noyau ^{119}Sn du composé FeSnF_6 .

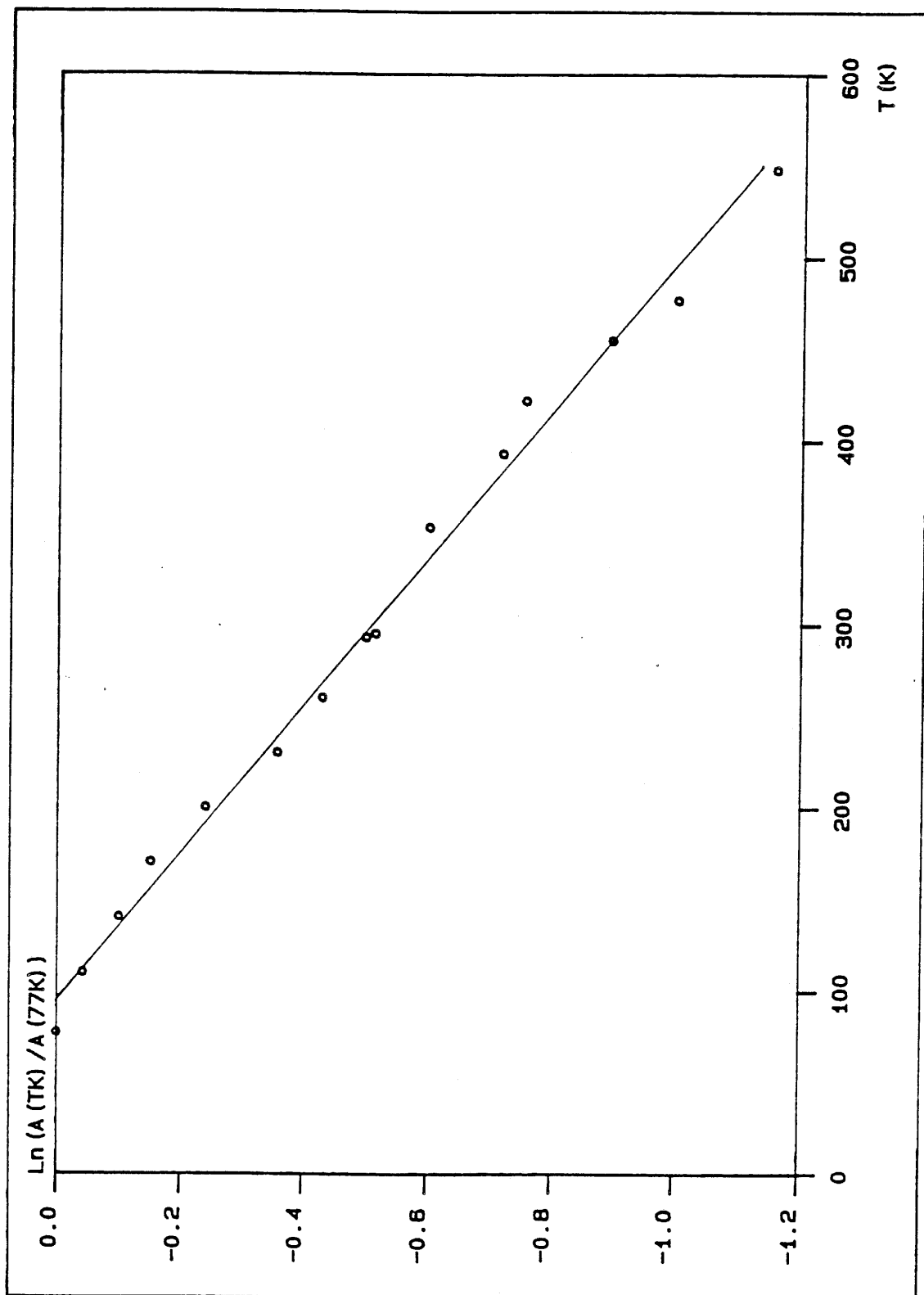


Fig. 41 Variation de $\ln[A(TK) / A(77K)]$ avec la température pour FeSnF_6 relativement à ^{119}Sn .

	FeSnF ₆	SnF ₄ Réf. (5, 9)
$d\delta / dT$ (mm.s ⁻¹ .K ⁻¹)	- 2,87.10 ⁻⁴	- 2,30.10 ⁻⁴
$\frac{d\text{Ln}[A(TK)/A(77K)](K-1)}{dT}$	- 2,67.10 ⁻³	- 2,70.10 ⁻³
M _{eff} (uma)	144	180
θ_M (K)	258	255
θ'_M (K)	235	208
f(293K)	0,45	0,45
f(77K)	0,81	0,81

Tableau XVIII

Caractéristiques Mössbauer dynamiques relatives au noyau ¹¹⁹Sn des composés FeSnF₆ et SnF₄.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1. J.D. DONALDSON et B.J. SENIOR
J. Chem. Soc. (A), 1821 (1967).
2. T. BIRCHALL, G. DENES, K. RUEBENBAUER et J. PANNETIER
J. Chem. Soc., Dalton trans., 12, 2296 (1981).
3. T. BIRCHALL, G. DENES, K. RUEBENBAUER et J. PANNETIER
Hyp. Int., 29, 1327 (1986).
4. T. BIRCHALL, G. DENES, K. RUEBENBAUER et J. PANNETIER
Hyp. Int., 29, 1331 (1986).
5. L. FOURNES, J. GRANNEC, Y. POTIN et P. HAGENMULLER
Sol. State Comm., 59, 12, 833 (1986).
6. L. FOURNES, J. GRANNEC, B. LESTIENNE, Y. POTIN et P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 21, 1247 (1986).
7. L. FOURNES, P. LAGASSIE, Y. POTIN, J. GRANNEC et P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 21, 999 (1986).
8. J. GRANNEC, L. FOURNES, P. LAGASSIE, P. HAGENMULLER et
J.C. COUSSEINS
Mat. Res. Bull., 25, 815 (1990).
9. L. FOURNES, J. GRANNEC et Y. POTIN
Hyp. Int., 55, 1137 (1990).
10. J. GRANNEC, P. LAGASSIE et L. FOURNES
Mater. Letters, 2, 1, 33 (1989).

11. G. DENES, J. PANNETIER et J. LUCAS
C.R. Acad. Sc. Paris, 280, 831 (1975).
12. J. PANNETIER, G. DENES et J. LUCAS
Mat. Res. Bull., 14, 627 (1979).
13. T. BIRCHALL, G. DENES, K. RUEBENBAUER et J. PANNETIER
(soumis pour publication).
14. G. PEREZ, S. VILMINOT, W. GRANIER et L. COT
Mat. Res. Bull., 15, 587 (1980).
15. G. DENES
J. Solid State Chem., 74, 343 (1988).
16. J.M. REAU, C. LUCAT, J. PORTIER, P. HAGENMULLER, L. COT et
S. VILMINOT
Mat. Res. Bull., 13, 877 (1978).
17. G. DENES, T. BIRCHALL, M. SAYER et M.F. BELL
Sol. Stat. Ionics, 13, 213 (1984).
18. H.M. RIETVELD
J. Appl. Cryst., 2, 65 (1969).
19. D.B. WILES et R.A. YOUNG
J. Appl. Cryst., 14, 149 (1981).
20. G. CAGLIOTI, A. PAOLETTI et F.P. RICCI
Nucl. Instrum. Methods, 3, 223 (1958).
21. G. DENES, J. PANNETIER, J. LUCAS et J.Y. LE MAROUILLE
J. Solid State Chem., 30, 335 (1979).

22. R.C. Mc DONALD, H. HO-KUEN HAU et K. ERIKS
Inorg. Chem., 15, 4, 762 (1976).
23. A.V. CHADWICK, E.S. HAMMAM, D. VAN DER PUTTEN et J.H. STRANGE
Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat., 15, 303 (1987).
24. N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL et R.V. POUND
Phys. Rev., 73, 79 (1948).
25. T. BIRCHALL, G. DENES, K. RUEBENBAUER et J. PANNETIER
J. Chem. Soc., Dalton trans., 2, 1831 (1981).
26. D. BABEL dans "Structures and Bonding", Springer-Verlag, Vol. 3, 1 (1967).
27. D. REINEN et F. STEFFENS
Z. anorg. allg. Chem., 441, 63 (1978).
28. D. BABEL et A. TRESSAUD dans "Inorganic Solid Fluorides", P. Hagenmuller
Ed., Academic Press, chapitre 3 (1985).
29. P.J. MOEHS et H.M. HAENDLER
Inorg. Chem., 7, 2115 (1968).
30. R. HOPPE, V. WILHELM et B. MULLER
Z. anorg. Chem., 392, 1 (1972).
31. H.W. MAYER, D. REINEN et G. HEGER
J. Solid State Chem., 50, 213 (1983).
32. P. LAGASSIE
Thèse de l'Université Bordeaux I (1985).
33. V. RODRIGUEZ, M. COUZI, A. TRESSAUD, J. GRANNEC, J.P. CHAMINADE
et J.L. SOUBEYROUX
J. Phys. : Condens. Matter., 2, 7373 (1990).

34. J. PEBLER, D. REINEN, K. SCHMIDT et F. STEFFENS
J. Solid State Chem., 25, 107 (1978).
35. C. FRIEBEL, J. PEBLER, F. STEFFENS, M. WEBER et D. REINEN
J. Solid State Chem., 46, 253 (1983).
36. J.M. MOREAU, C. MICHEL, R. GERSON et W.J. JAYMES
Acta Cryst., B26, 1425 (1970).
37. A.W. HEWAT
Harwell Report AERE-R, 7350 (1973).
38. C.J. HOWARD
J. Appl. Cryst., 15, 615 (1981).
39. Tables of Coherent Neutron Scattering Amplitudes M.I.T. Ed. (1972).
40. B. FRLEC, D. GANTAR et I. LEBAN
Vestn. Slov. Kem. Drus., 26, 421 (1979).
41. G.K. WERTHEIM et D.N.E. BUCHANAN
Phys. Rev., 161, 478 (1967).

Chapitre III

***FLUORURES D'ANTIMOINE
ET
DE CATIONS DIVALENTS***

La configuration électronique identique de l'étain (II) et de l'antimoine (III) $[4d^{10}5s^2]$ conduit pour la plupart de leurs composés à des caractéristiques physicochimiques très voisines. Les études effectuées sur les fluorostannates ont donc été étendues à quelques fluoroantimoniates.

Les nombreux travaux consacrés aux fluorures ternaires de Sb^{3+} avec des cations monovalents (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ et NH_4^+) ont fait apparaître une grande diversité de type de coordination pour l'antimoine (1-16). La paire électronique libre $5s^2$ intervient pratiquement dans tous les cas. Dans ces conditions, la géométrie du polyèdre de l'antimoine peut se décrire en accord avec la théorie des répulsions des paires électroniques des couches de valence de Gillespie et Nyholm (V.S.E.P.R.).

Les résultats relatifs à la cristallographie des fluoroantimoniates d'éléments divalents étaient fragmentaires et concernaient essentiellement les composés du plomb (II) (17). Il s'avérait indispensable de les compléter sur le plan de la liaison chimique. Ces mêmes investigations ont été poursuivies par une étude approfondie des systèmes inédits MF_2-SbF_3 ($M = Sr, Ba$).

III.1. ETUDE PAR DIFFRACTION X A TEMPERATURE AMBIANTE DES COMPOSES DES SYSTEMES MF_2-SbF_3 ($M = Sr, Ba$ et Pb)

La synthèse des divers composés a été effectuée en tube scellé de platine entre 200°C et 300°C suivant les fluorures de départ. Les réactions ont été suivies de trempe.

L'analyse radiocristallographique des produits obtenus a permis de mettre en évidence :

- > d'une part, trois nouveaux composés : $SrSbF_5$, $SrSb_2F_8$ et $BaSbF_5$,
- > d'autre part, le domaine de solution solide de composition $Pb_{1-x}Sb_xF_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,40$) et le composé $Pb_2Sb_3F_{13}$ déjà signalés antérieurement (17).

Les spectres de poudre des quatre composés $SrSbF_5$, $SrSb_2F_8$, $BaSbF_5$, $Pb_2Sb_3F_{13}$ et de la solution solide limite cubique $Pb_{0,60}Sb_{0,40}F_{2,40}$ sont reportés dans l'annexe II (tableaux A.II.5, A.II.6, A.II.7, A.II.8 et A.II.9).

III.2. DETERMINATION STRUCTURALE DES COMPOSES $M^{II}SbF_5$ ($M = Sr, Ba$)

Seules les structures des composés $MSbF_5$ ($M = Sr, Ba$) ont pu être déterminées. Pour $SrSb_2F_8$, l'étude n'a pu être menée à bien en raison de la mauvaise qualité des cristaux isolés quel que soit le mode de préparation envisagé. L'obtention de cristaux de $Pb_2Sb_3F_{13}$ n'a pas été possible, ce fluorure se décomposant à 573 K avant la fusion.

$SrSbF_5$ et $BaSbF_5$ fondent de manière congruente respectivement à 739 et 857 K. Dans les deux cas, des monocristaux incolores ont été préparés par refroidissement lent (3°C/heure) jusqu'à 130°C des phases fondues.

Les cristaux de $SrSbF_5$ obtenus se présentent sous la forme de blocs parallélépipédiques, ceux de $BaSbF_5$ sont sphériques.

III.2.1. Caractérisations cristallographiques

Les études sur films (Läue, Weissenberg, chambre de précession de Buerger) font apparaître une symétrie orthorhombique pour les deux composés. Les règles d'extinction observées, correspondant aux réflexions : $k = 2n+1$ pour $0kl$ et $l = 2n+1$ pour $h0l$, impliquent les groupes d'espace $Pbcm$ et $Pbc2_1$.

Les paramètres de maille ont été évalués avec les clichés de Weissenberg et de cristal tournant. Ils ont été affinés à partir des données des diffractogrammes de poudre (avec le silicium comme étalon interne) par la méthode des moindres carrés. En utilisant 25 réflexions uniques pour $SrSbF_5$ et 28 réflexions pour $BaSbF_5$, nous avons obtenu les valeurs suivantes :

$SrSbF_5$	$a = 4,378(1) \text{ \AA}$	$b = 8,853(3) \text{ \AA}$	$c = 11,233(4) \text{ \AA}$
$BaSbF_5$	$a = 4,676(1) \text{ \AA}$	$b = 9,313(2) \text{ \AA}$	$c = 11,213(3) \text{ \AA}$

Les masses volumiques ont été déterminées par la méthode de la poussée hydrostatique. Les masses volumiques expérimentales sont en accord avec les masses volumiques calculées pour quatre groupements formulaires par maille :

Composé	$\rho_{\text{exp.}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	$\rho_{\text{calc.}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$
SrSbF ₅	4,60(5)	4,64
BaSbF ₅	4,77(5)	4,82

III.2.2. Détermination des structures

Deux monocristaux transparents et incolores, un de forme assimilable à un parallélépipède (30 x 40 x 60 μm) pour SrSbF₅, le second sphérique (90 μm de diamètre) pour BaSbF₅, ont été utilisés pour le relevé des intensités diffractées.

L'enregistrement des intensités a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD4 Enraf Nonius utilisant le rayonnement monochromatique $K\alpha_1$ du molybdène ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Les réflexions ont été mesurées grâce à un balayage ω - 2θ . Les principales conditions d'acquisition des données cristallines sont rassemblées au tableau XIX.

Des réflexions de contrôle, deux dans le cas de SrSbF₅ [$(\bar{4}20)$ et (522)], trois dans le cas de BaSbF₅ [$(\bar{2}06)$, $(\bar{2}\bar{2}0)$ et (412)], enregistrées toutes les 100 réflexions ont fait apparaître une fluctuation d'intensité au plus égale à 5,6 % et 4,5 % respectivement pour SrSbF₅ et BaSbF₅ sans aucune variation systématique.

Les corrections de Lorentz-polarisation ont été appliquées aux 2698 réflexions non nulles de SrSbF₅ et aux 4055 réflexions non nulles de BaSbF₅ à l'aide du programme SHELX 76 (18).

Les corrections d'absorption ont été négligées compte tenu de la faible amplitude des coefficients de transmission $0,481 < T_{\text{SrSbF}_5} < 0,495$ et $0,418 < T_{\text{BaSbF}_5} < 0,435$.

Les moyennes des réflexions équivalentes ont permis d'extraire 596 réflexions indépendantes pour SrSbF₅ et 914 réflexions indépendantes pour BaSbF₅ telles que $(I / \sigma(I)) > 3$ avec $\sigma(I) = |I_T + I_F|^{1/2}$ où I_T et I_F correspondent respectivement à l'intensité totale et à l'intensité du fond continu.

	SrSbF ₅	BaSbF ₅
Couleur du cristal	Incolore	Incolore
Forme et taille du cristal (μm)	Parallélépipède 30x40x60	Sphère r ≈ 45
(sin θ / λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,81	0,81
Domaine du facteur de transmission	0,481 < T < 0,495	0,418 < T < 0,435
Domaine de l'indice	h -7 → +7	-7 → +7
	k -14 → +14	-14 → +14
	l 0 → 11	0 → 17
Monochromateur	Graphite	Graphite
Balayage	ω-2θ	ω-2θ
Largeur de balayage (°)	0,90+0,35 tgθ	0,80+0,35 tgθ
Ouverture du compteur (mm)	2,50+4,30 tgθ	2,00+4,60 tgθ
ΔI / I (%) pour les réflexions de contrôle	5,6	4,5
Nombre de réflexions mesurées	3019	4470
Nombre de réflexions indépendantes avec I > 3σ (I)	596	914
Nombre de paramètres affinés	37	37
Schéma de pondération	1/σ ² (F _o)	1/σ ² (F _o)
Paramètre d'extinction secondaire F _c = F(1-10 ⁻⁴ xF ² / sin θ)	92(2)x10 ⁻⁴	14,3(9)x10 ⁻⁴
R	0,028	0,015
R _w	0,035	0,022
R _{int}	0,016	0,017
Valeur finale maximale pour Δ/σ	0,001	0,002
Densité électronique résiduelle (eÅ ⁻³)	1,4 près de Sb	1,6 près de Ba

Tableau XIX

Principales conditions d'acquisition des données et de l'affinement des structures de SrSbF₅ et BaSbF₅.

III.2.3. Affinement des structures

Tous les calculs sont effectués à l'aide du programme SHELX 76 (18). Les coefficients de diffusion des ions ainsi que les termes de correction de dispersion anormale sont déduits des Tables Internationales de Cristallographie (19).

La détermination de la structure est effectuée dans le groupe centrosymétrique Pbcm par la voie classique de la méthode de l'atome lourd. La déconvolution de la fonction de Patterson permet de formuler une hypothèse sur les sites des atomes Ba et Sb, ce qui conduit au coefficient de reliabilité $R = 0,17$. Les atomes de fluor sont ensuite localisés par synthèses de Fourier successives.

L'accord entre les facteurs de structure calculés (F_c) et observés (F_o) est contrôlé par trois coefficients R , R_w et R_{int} qui sont déterminés selon les relations suivantes :

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum F_o} \quad \text{[III.1]}$$

$$R_w = \left[\frac{\sum w (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w F_o^2} \right]^{1/2} \quad \text{[III.2]}$$

$$R_{int} = \frac{\sum (\sum |F_o - \bar{F}_o|)}{\sum F_o} \quad \text{[III.3]}$$

avec $\bar{F}_o = \sum F_o / 8$

L'affinement des structures, avec des coefficients d'agitation thermique isotrope pour tous les atomes conduit aux coefficients de reliabilité :

➤ pour SrSbF_5

$$R = 0,028$$

$$R_w = 0,035$$

$$R_{int} = 0,016$$

avec un rapport d'extinction secondaire $x = 92(2) \cdot 10^{-4}$ et un rapport $\Delta(\text{variation sur une variable}) / \sigma(\text{écart type sur cette variable})$ inférieur à 0,001.

➤ pour BaSbF_5

$$R = 0,015$$

$$R_w = 0,022$$

$$R_{int} = 0,017$$

avec un rapport d'extinction secondaire $x = 14,3(9) \cdot 10^{-4}$ et un rapport $\Delta(\text{variation sur une variable}) / \sigma(\text{écart type sur cette variable})$ inférieur à 0,002.

Les densités électroniques résiduelles sont de l'ordre de $1,6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ au voisinage des atomes de Ba dans BaSbF_5 et de $1,4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ au voisinage des atomes de Sb dans SrSbF_5 .

Les principales conditions d'affinement des structures sont rassemblées au tableau XIX.

Un affinement dans le groupe non centrosymétrique $\text{Pbc}2_1$ n'a pas permis d'améliorer les résultats : les calculs ont alors été menés à partir du groupe centrosymétrique Pbcm . Il faut cependant préciser que les composés étudiés peuvent cristalliser dans l'un ou l'autre des deux groupes spatiaux cités, l'analyse radiocristallographique ne permettant pas de faire un choix décisif.

Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope dans le groupe Pbcm pour SrSbF_5 et BaSbF_5 respectivement sont donnés au tableau XX, les distances interatomiques et les angles de liaison au tableau XXI.

III.2.4. Description des structures

Le réseau tridimensionnel des fluoroantimoniates est un arrangement de fluoroanions $(\text{SbF}_5)^{2-}$ indépendants et de cations M^{2+} ($\text{M}^{2+} = \text{Sr}, \text{Ba}$). Les figures 42a et 42b représentent les projections de la structure respectivement suivant $[100]$ et suivant $[001]$. La cohésion entre anions $(\text{SbF}_5)^{2-}$ est assurée par les polyèdres de coordination MF_{10} des cations.

III.2.4.1. Environnement de l'ion antimoine

La géométrie du site $(\text{SbF}_5\text{E})^{2-}$ est octaédrique. L'atome d'antimoine se situe à l'extérieur d'une pyramide à base rectangulaire constituée de cinq atomes de fluor. La paire électronique libre E pointe vers le sixième sommet de l'octaèdre. Ce type d'environnement a été signalé également dans les composés M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Tl}$) et KSbF_4 . Il a été observé à la fois pour SrSbF_5 et BaSbF_5 . La distance séparant l'atome d'antimoine du plan de base de la pyramide est sensiblement la même pour les deux fluorures : $0,51 \text{ \AA}$ dans SrSbF_5 et $0,50 \text{ \AA}$ dans BaSbF_5 .

La figure 43 représente l'environnement fluoré de l'antimoine. Comme on pouvait s'y attendre, l'octaèdre $(\text{SbF}_5\text{E})^{2-}$ est fortement déformé par la présence de la

	Position	Symétrie du site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)
a) <u>SrSbF₅</u>						
Sr	4c	2..	0,0084 (1)	1/4	0	0,826 (17)
Sb	4d	..m	0,3890 (1)	0,0537 (1)	1/4	0,839 (17)
F(1)	4d	..m	0,0758 (10)	0,2124 (5)	1/4	1,56 (15)
F(2)	8e	1	0,4793 (7)	0,7011 (4)	0,1118 (4)	1,96 (12)
F(3)	8e	1	0,0878 (8)	0,9870 (4)	0,1140 (4)	1,81 (12)
b) <u>BaSbF₅</u>						
Ba	4c	2..	0,02762 (5)	1/4	0	0,853 (5)
Sb	4d	..m	0,40594 (6)	0,04943 (3)	1/4	1,016 (5)
F(1)	4d	..m	0,1184 (6)	0,2040 (3)	1/4	1,48 (5)
F(2)	8e	1	0,4573 (4)	0,6873 (3)	0,1148 (2)	2,16 (5)
F(3)	8e	1	0,1189 (6)	0,9856 (2)	0,1174 (2)	2,09 (5)

Tableau XX

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope pour SrSbF₅ (a) et BaSbF₅ (b).

Distances (Å) et angles de liaison (°)	M = Sr	M = Ba
Sb-F(1)	1 x 1,963(4)	1 x 1,970(3)
Sb-F(2 ⁱ)	2 x 2,108(4)	2 x 2,087 (2)
Sb-F(3 ⁱⁱ)	2 x 2,103(4)	2 x 2,090(2)
F(1)-F(2 ⁱ)	2 x 2,493(5)	2 x 2,502(3)
F(1)-F(3 ⁱⁱ)	2 x 2,514(5)	2 x 2,520(3)
F(2 ⁱ)-F(2 ⁱⁱⁱ)	1 x 3,106(8)	1 x 3,032(4)
F(3 ⁱⁱ)-F(3 ^{iv})	1 x 3,055(8)	1 x 2,974(4)
F(2 ⁱ)-F(3 ⁱⁱ)	2 x 2,680(8)	2 x 2,731(4)
F(1)-Sb-F(2 ⁱ)	75,4(1)	76,1(1)
F(1)-Sb-F(3 ⁱⁱ)	76,3(1)	76,7(1)
F(2 ⁱ)-Sb-F(2 ⁱⁱⁱ)	94,8(2)	93,2(1)
F(2 ⁱ)-Sb-F(3 ⁱⁱ)	79,1(1)	81,7(1)
F(3 ⁱⁱ)-Sb-F(3 ^{iv})	93,2(2)	90,7(1)
M-F(1)	2 x 2,843(1)	2 x 2,867(1)
M-F(2 ⁱ)	2 x 2,515(3)	2 x 2,672(2)
M-F(2 ^v)	2 x 2,606(3)	2 x 2,793(2)
M-F(3 ⁱⁱ)	2 x 2,494(4)	2 x 2,649(2)
M-F(3 ^{vi})	2 x 2,680(4)	2 x 2,825(2)
<M-F>	2,628	2,761

Code de symétrie

(i) 1-x,y-1/2,z ;

(ii) x,y-1,z ;

(iii) 1-x,y-1/2,1/2-z ;

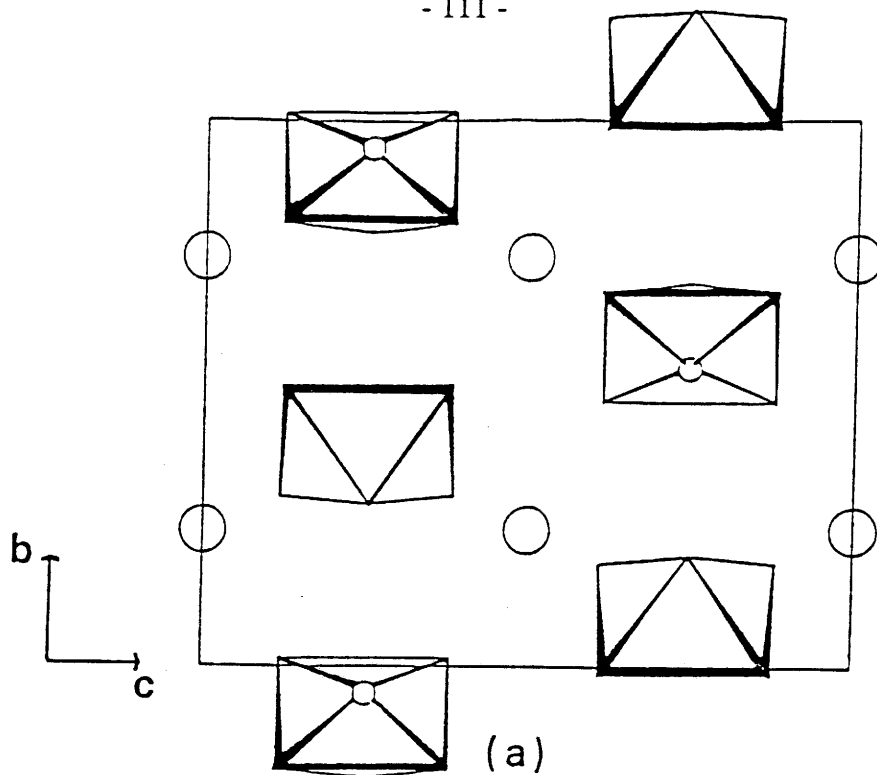
(iv) x,y-1,1/2-z ;

(v) -x,y-1/2,z ;

(vi) -x,1-y,-z.

Tableau XXI

Distances (Å) et angles de liaison (°) dans MSbF₅ (M = Sr, Ba).



○ M (Sr, Ba)

○ Sb

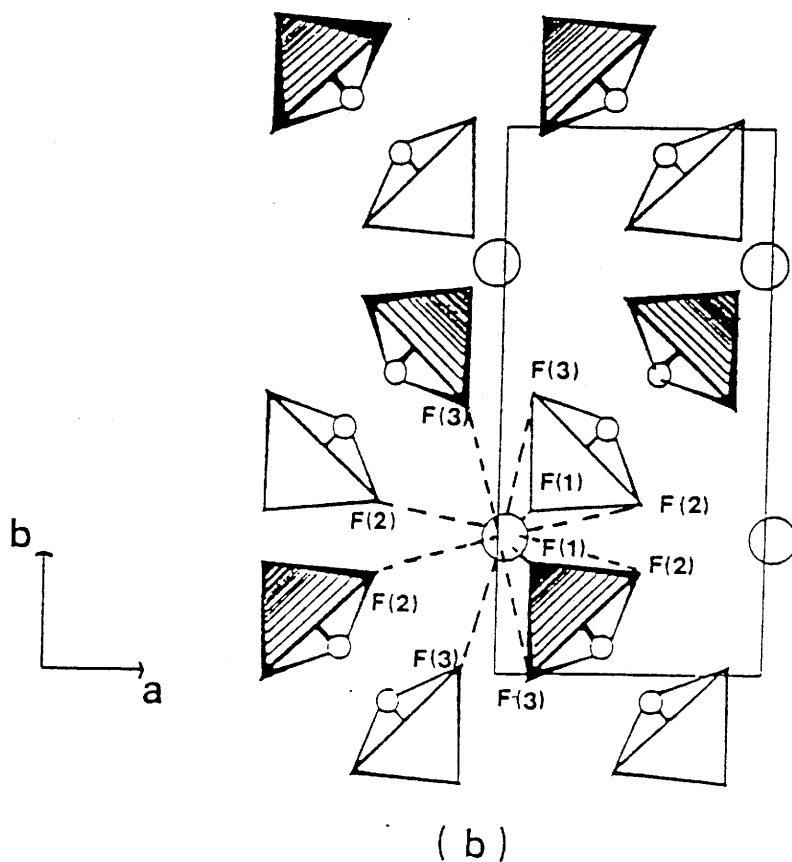


Fig. 42 Projections de la structure $MSbF_5$ ($M = Sr, Ba$) selon $[100]$ (a) et $[001]$ (b).

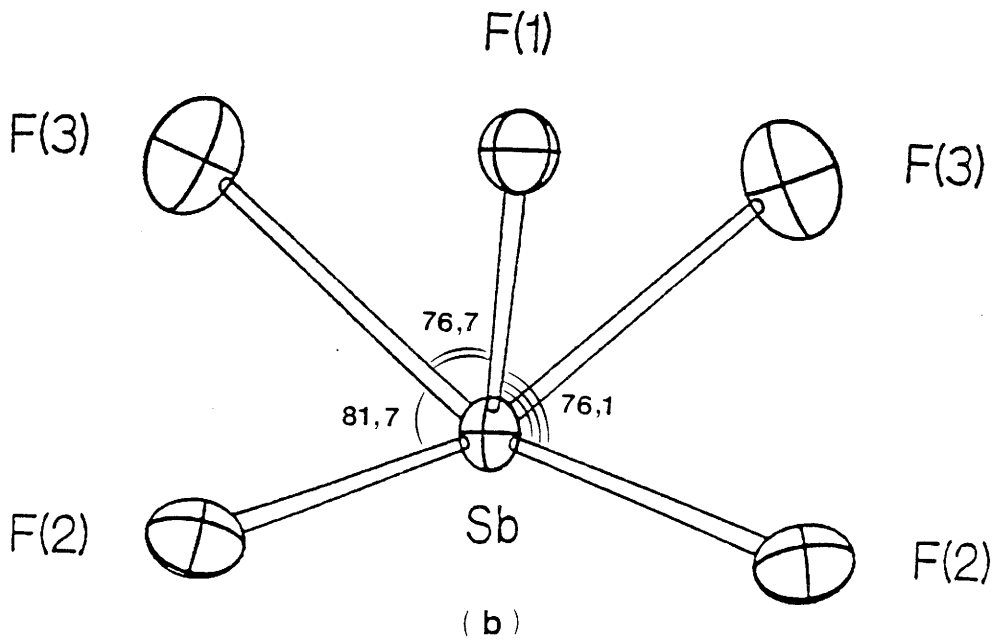
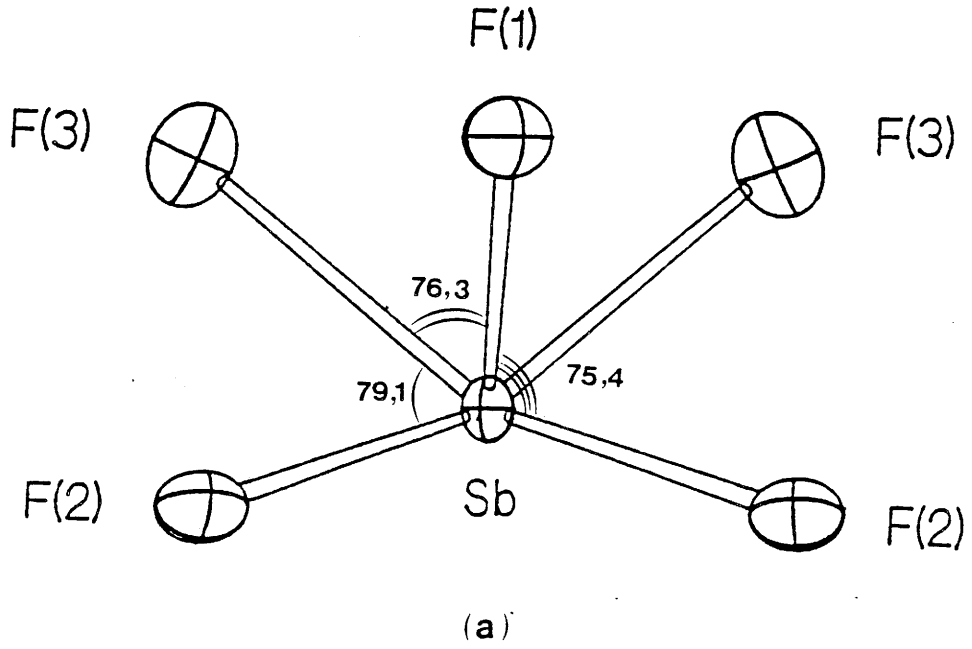


Fig. 43 Angles de liaison dans l'environnement de l'antimoine dans SrSbF_5 (a) et dans BaSbF_5 (b).

paire électronique libre dans une direction axiale. Les interactions de répulsion E-F(2) et E-F(3) sont les plus fortes étant donné la proximité de la paire électronique libre des ions fluor F(2) et F(3). Ces interactions entraînent une longueur de liaison axiale Sb-F(1) inférieure aux distances équatoriales Sb-F(2) et Sb-F(3).

SrSbF ₅	Sb-F(1) = 1,963 Å	Sb-F(2) = 2,108 Å Sb-F(3) = 2,103 Å
--------------------	-------------------	--

BaSbF ₅	Sb-F(1) = 1,970 Å	Sb-F(2) = 2,087 Å Sb-F(3) = 2,090 Å
--------------------	-------------------	--

Pour la même raison, les angles F_{eq}(2)-Sb-F_{ax}(1) et F_{eq}(3)-Sb-F_{ax}(1) sont inférieurs à 90° (Fig. 43) :

SrSbF ₅	F(2)-Sb-F(1) = 75,4° F(3)-Sb-F(1) = 76,3°
--------------------	--

BaSbF ₅	F(2)-Sb-F(1) = 76,1° F(3)-Sb-F(1) = 76,7°
--------------------	--

Dans toutes les structures déterminées antérieurement, la géométrie de l'arrangement des doublets de liaison et de la paire électronique libre autour de l'antimoine peut être décrite d'une manière générale suivant une coordination 7 de type

octaèdre monocapé 3.3.1. plus ou moins perturbé. Cet environnement est constitué de trois fluor de type F_A , de trois fluor de type F_B et de la paire électronique E qui pointe suivant l'axe ternaire de l'octaèdre. Les liaisons Sb- F_A sont plus courtes que les liaisons Sb- F_B . Suivant les cas, les déformations font évoluer la géométrie autour de Sb soit vers une bipyramide trigonale AX_4E comme le montre la figure 44, soit vers un octaèdre AX_5E représenté sur la figure 45 (20). C'est ce dernier cas qui doit être pris en compte dans les composés $MSbF_5$ pour suivre l'évolution des trois liaisons Sb- F_B situées de part et d'autre de la paire électronique libre de l'antimoine. Si l'une des distances Sb- F_B croît, il se produit simultanément un raccourcissement des deux autres distances Sb- F_B et un basculement de la paire électronique libre. Quand un des trois fluor F_B n'appartient plus à l'environnement de l'antimoine, la paire électronique prend alors la position vacante dans l'octaèdre. L'angle entre les deux liaisons qui se raccourcissent (F_B -Sb- F_B) se ferme du fait de l'augmentation des interactions E- F_B : il prend alors une valeur inférieure à 90° :

- $79,1^\circ$ pour $SrSbF_5$ (Fig. 43a)
- $81,7^\circ$ pour $BaSbF_5$ (Fig. 43b).

III.2.4.2. Environnement des ions alcalino-terreux

Comme le montre la figure 46, chaque ion alcalino-terreux est entouré de dix ions fluor formant un cube bicapé distordu 4.4.1.1.. Une telle coordination n'est pas habituelle pour les cations Sr^{2+} et Ba^{2+} dans les fluorures bien qu'il n'existe pas d'environnement type pour ces derniers. Dans la plupart des cas, en effet, les coordinations les plus fréquemment rencontrées pour Sr^{2+} et Ba^{2+} sont égales à 8, 9 ou 12 (21-25). Le polyèdre MF_{10} est distordu, mais cette distorsion est moins prononcée que dans ces nombreux autres composés fluorés (21-25).

Les ions alcalino-terreux assurent une forte cohésion entre les groupements $(SbF_5E)^{2-}$ puisque les distances F(2)-F(2) et F(3)-F(3) interpyramidales sont plus courtes que les distances F(2)-F(2) et F(3)-F(3) intrapyramidales. Les valeurs ci-après ont été déterminées :

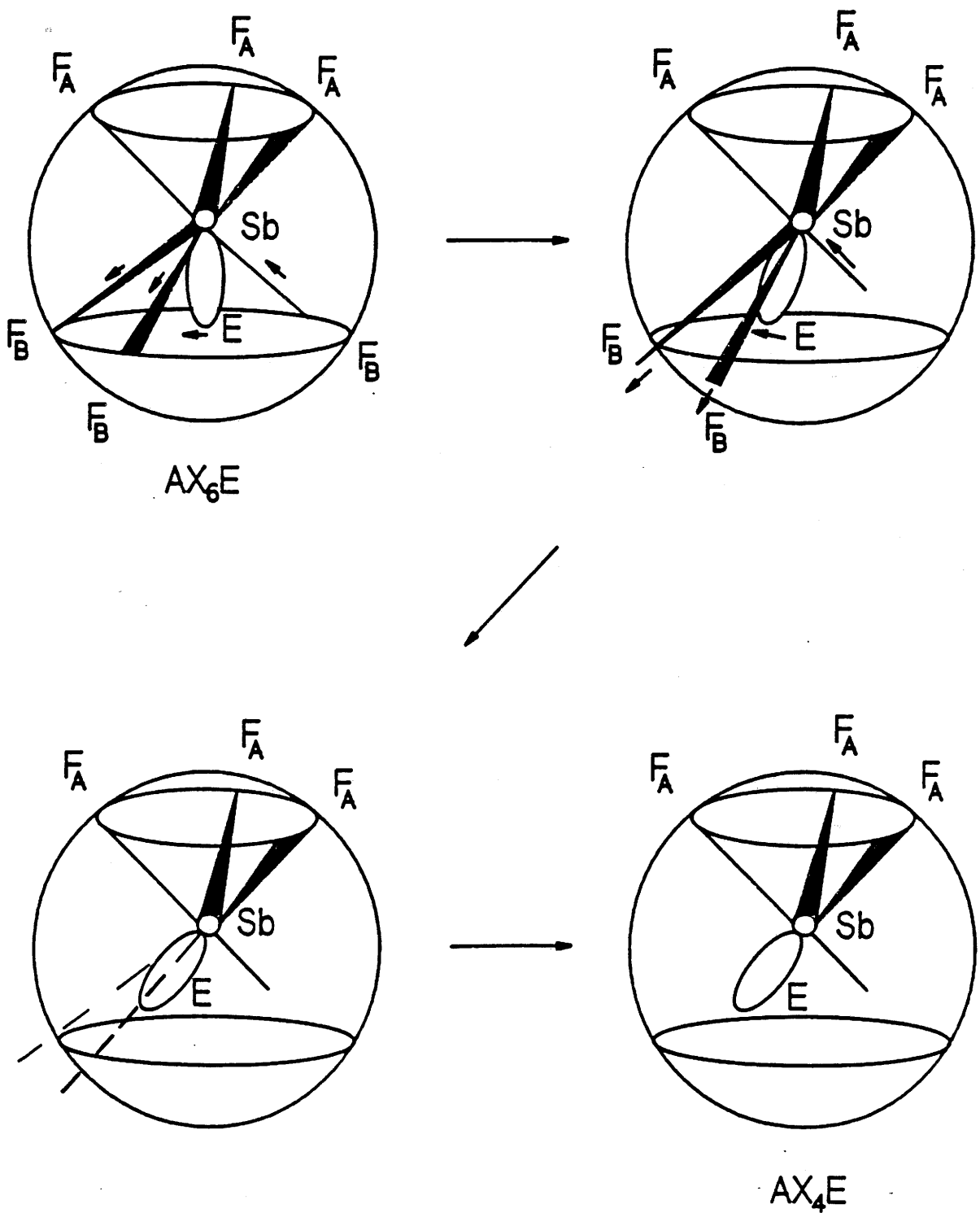


Fig. 44 Mécanisme d'évolution de l'octaèdre monocapé AX_6E à la bipyramide trigonale AX_4E [d'après (20)].

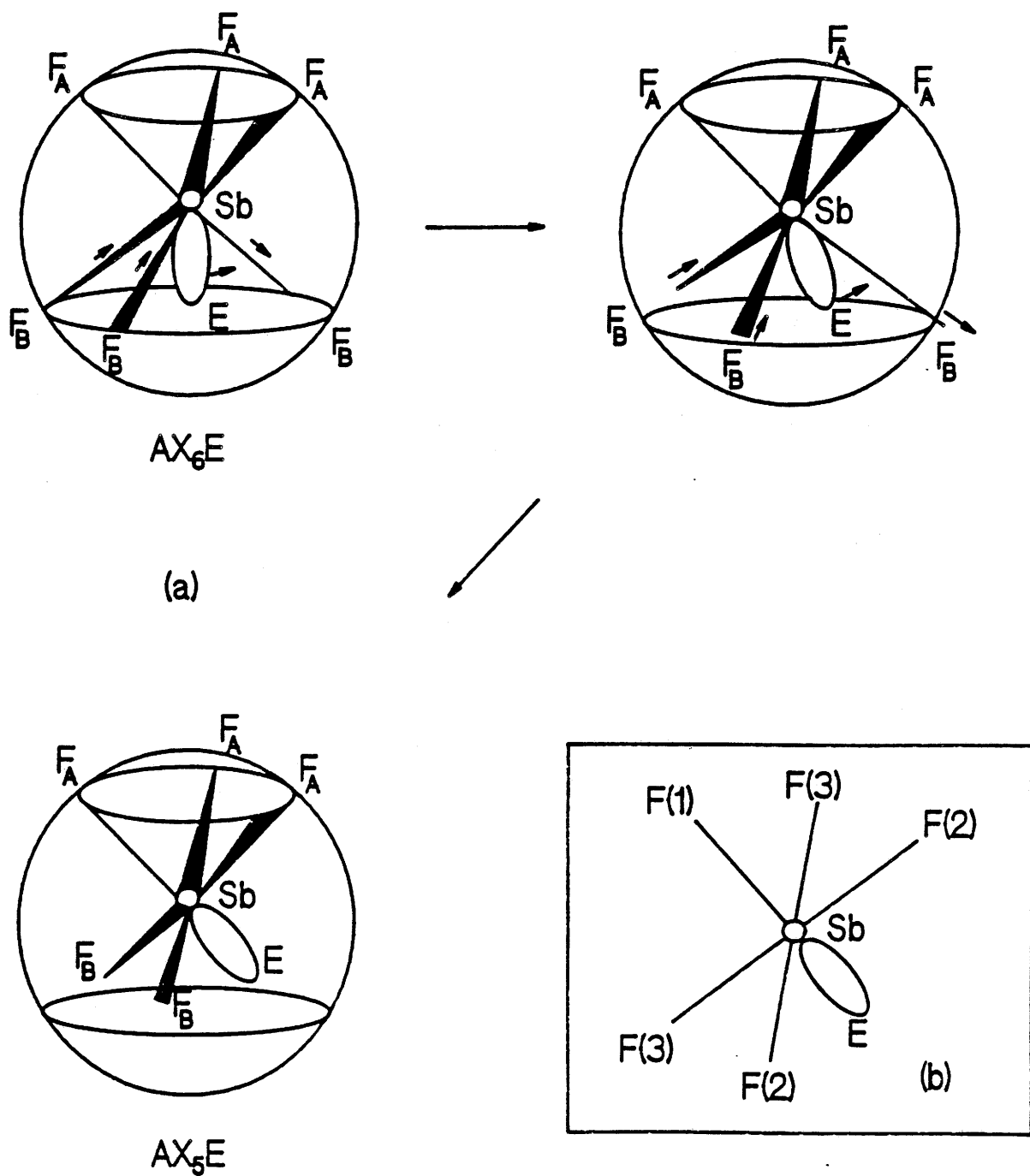


Fig. 45 Mécanisme d'évolution de l'octaèdre monocapé AX_6E à l'octaèdre AX_5E (a) [d'après (20)].

Environnement de l'antimoine dans $MSbF_5$ ($M = Sr, Ba$) (b).

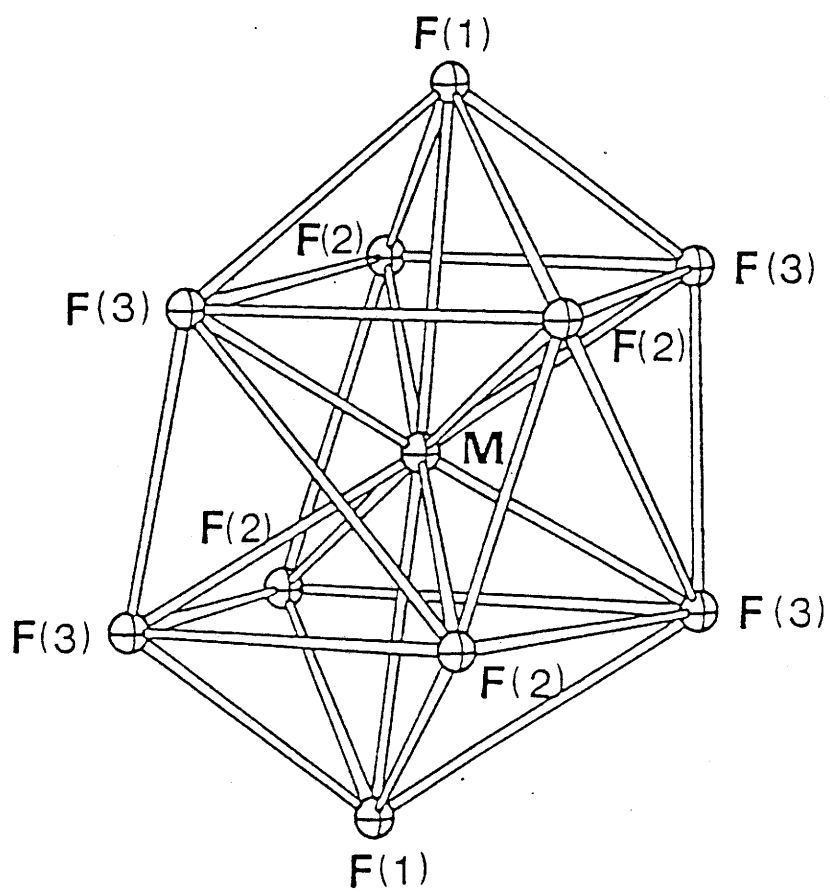


Fig. 46 Environnement des ions alcalino-terreux dans les composés MSbF₅ (M = Sr, Ba).

pour SrSbF ₅	}	F(2)-F(2) interpyram. = 2,656 Å
		F(2)-F(2) intrapyram. = 3,106 Å
		F(3)-F(3) interpyram. = 2,684 Å
		F(3)-F(3) intrapyram. = 3,055 Å
pour BaSbF ₅	}	F(2)-F(2) interpyram. = 2,827 Å
		F(2)-F(2) intrapyram. = 3,032 Å
		F(3)-F(3) interpyram. = 2,870 Å
		F(3)-F(3) intrapyram. = 2,974 Å

La structure montre que deux pyramides (SbF₅) partagent une face (F(1), F(2), F(3)) avec le polyèdre MF₁₀ alors que quatre autres pyramides sont liées par un seul de leurs sommets F(2) ou F(3) à ce polyèdre (Fig. 46 et 42.b).

III.2.4.3. Environnement des ions fluor

Chaque ion F⁻ est connecté à trois cations (un ion Sb³⁺ et deux ions M²⁺). Chaque ion F(1) est relié à l'alcalino-terreux suivant z tandis que les ions F(2) et F(3) le sont suivant x et y respectivement. Cet environnement des ions F⁻ permet de calculer la valence électrostatique du fluor :

$$v.e = (1 \times 3/5) + (2 \times 2/10) = 1$$

Les résultats identiques obtenus pour les trois types d'ions F⁻ [F(1), F(2) et F(3)] confirment bien l'effet antagoniste observé dans les distances interatomiques : à la relation Sb-F(1) < Sb-F(2,3) correspond M-F(1) > M-F(2,3).

III.3. ETUDE DE LA TRANSITION DE PHASE DANS LE COMPOSE $BaSbF_5$

III.3.1. Etude par ATD, microcalorimétrie et diffraction X à haute température

L'étude par ATD réalisée de 293 à 933 K a permis de mettre en évidence deux pics endothermiques lorsque la température croît (Fig. 47). Le premier caractéristique d'une transition de phase apparaît à 649 ± 5 K ; le second à 857 ± 5 K correspond à la fusion de $BaSbF_5$. Au cours du refroidissement (à partir de 933 K), la solidification a lieu à 747 ± 5 K et la transition de phase réapparaît à 495 ± 5 K. Les écarts observés entre la montée et la descente en température semblent être dûs à une vitesse de refroidissement très rapide.

Une analyse par microcalorimétrie effectuée de 293 à 723 K a permis de confirmer les résultats obtenus par ATD. La température de transition est observée à 658 ± 5 K au chauffage et à 652 ± 5 K au refroidissement.

Une tentative de caractérisation de la variété haute température par diffraction X a été entreprise de 293 à 673 K. Une transition semble apparaître vers 640 K ; cependant, en raison d'une réaction entre $BaSbF_5$ et le capillaire de quartz, le spectre de la variété haute température n'a pu être obtenu.

III.3.2. Etude diélectrique

Les mesures ont été effectuées en chauffant de 293 à 723 K sur une céramique préalablement frittée à 763 K en tube d'or scellé sous argon sec. La compacité de la pastille ainsi réalisée n'excède pas 70 % alors que la même méthode de frittage donne des compacités supérieures à 80 % pour la plupart des fluorures.

Les études ont été conduites sous hélium sec pour des fréquences égales à 100 et 1000 Hz (Fig. 48 et 49). Lorsque la fréquence est égale à 100 Hz, un maximum de la constante diélectrique relative réelle ϵ_r' et un minimum des pertes diélectriques $\text{tg } \delta$ sont observés respectivement à 640 ± 10 K et 610 ± 10 K. Pour une fréquence de 1000 Hz, on ne distingue pas de maximum de ϵ_r' ; cependant un changement de pente de la variation thermique de ϵ_r' se produit vers 650 ± 10 K. Le minimum de $\text{tg } \delta$ apparaît à

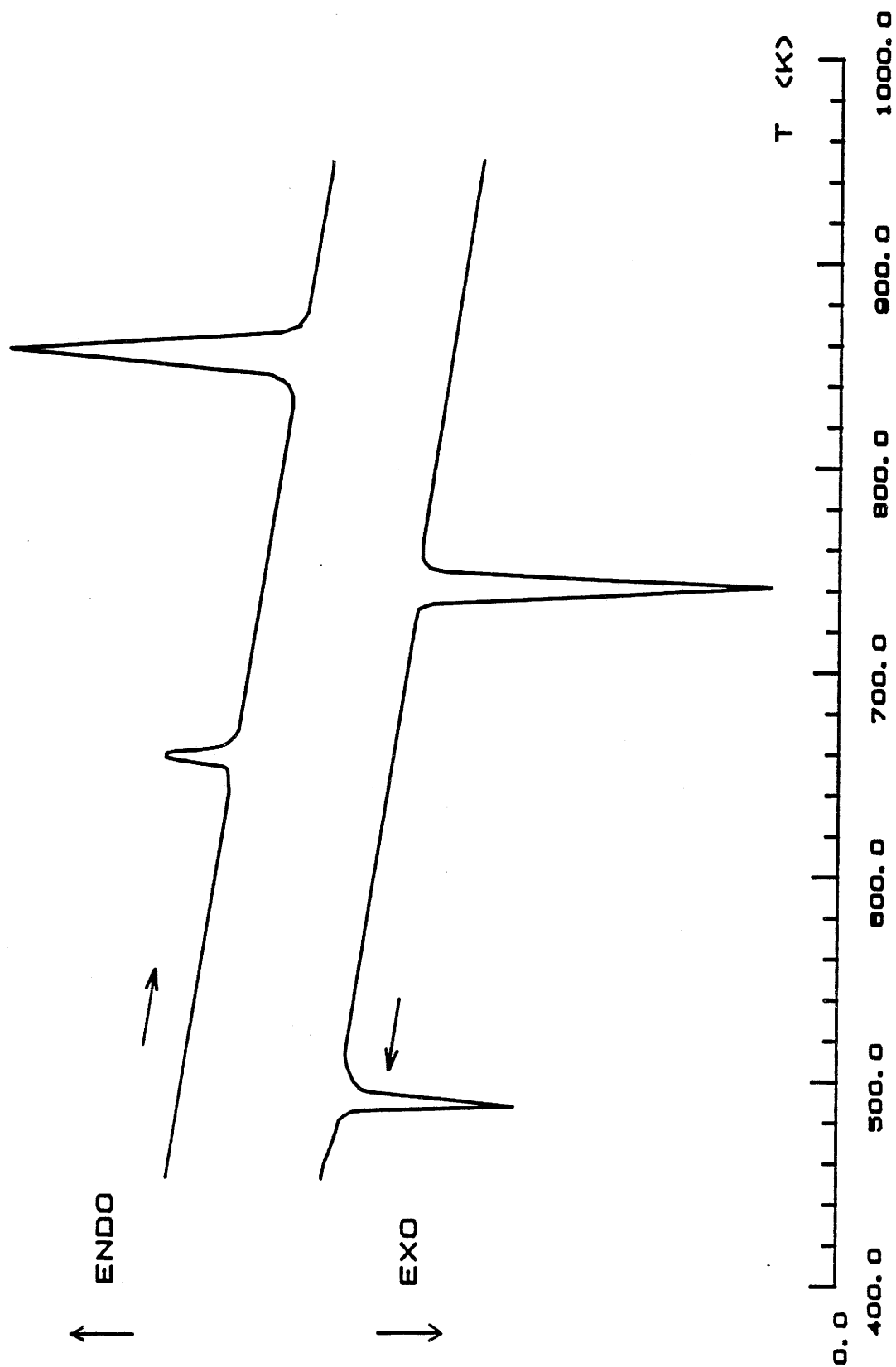


Fig. 47 Diagramme d'analyse thermique différentielle pour BaSbF₅.

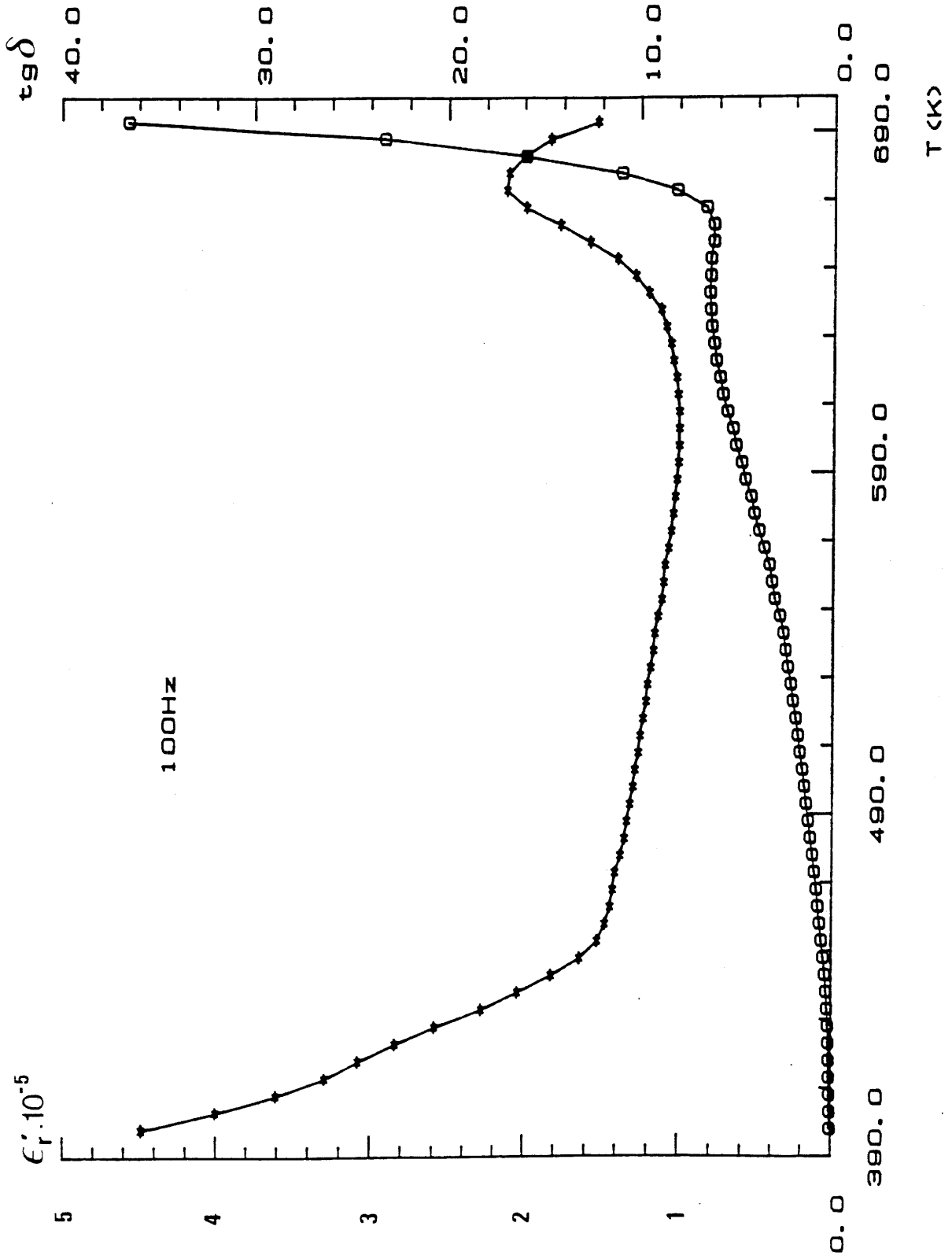


Fig. 48 Variation thermique de ϵ_r' et de $tg \delta$ pour une céramique de composition BaSbF₅ à 100 Hz.

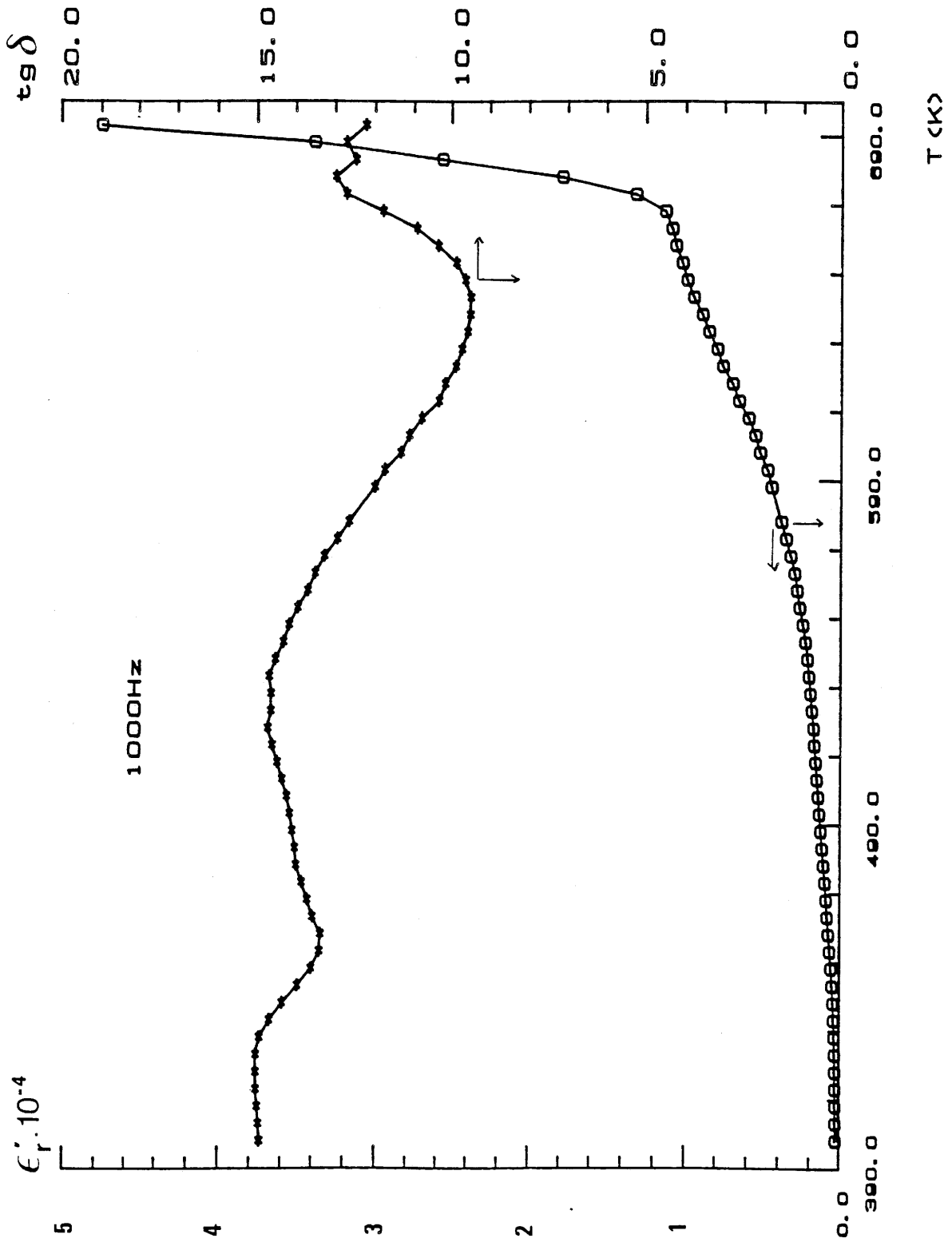


Fig. 49 Variation thermique de ϵ_r' et de $tg \delta$ pour une céramique de composition $BaSbF_5$ à 1000 Hz.

640 ± 10 K. Les températures caractéristiques déduites des mesures diélectriques sont en accord avec les résultats obtenus par ATD, microcalorimétrie et diffraction X.

Pour BaSbF₅, les maxima de la variation thermique de ϵ'_T ne sont pas aussi nets que ceux mis en évidence dans la plupart des ferroélectriques classiques. Ce phénomène peut certainement être attribué à la mauvaise compacité de la pastille de BaSbF₅. Il faut signaler en outre une réaction du matériau avec les électrodes. Une étude par diffraction X après mesures diélectriques a montré en effet la formation de BaF₂ en surface ; le coeur de la pastille n'est cependant pas altéré. La mise en évidence d'un minimum de $\text{tg } \delta$ respectivement pour 100 et 1000 Hz confirme toutefois l'existence d'une transition.

Lorsque la fréquence augmente, une nette diminution de ϵ'_T et ϵ''_T est observée. L'abaissement de $\epsilon'_{T \text{ max}}$ couplé au déplacement simultané de $T_{\epsilon'_{T \text{ max}}}$ avec la fréquence vers les hautes températures pourraient être dûs à l'existence d'une relaxation dipolaire de type Debye (Tableaux XXII et XXIII). La forte valeur de la permittivité maximale ($\epsilon'_{T \text{ max}} 650 \text{ K} = 8,043 \cdot 10^5$ pour 100 Hz) d'une part, et l'existence d'un maximum de ϵ'_T et d'un minimum de $\text{tg } \delta$ à la même température d'autre part, laissent présumer que la transition pourrait être de nature ferroélectrique-paraélectrique. Dans ces conditions, le groupe d'espace serait alors Pbc2₁. Les règles d'extinction $k = 2n + 1$ pour 0kl et $l = 2n + 1$ pour h0l observées sur les clichés de BaSbF₅ sont compatibles avec deux groupes d'espace Pbcm et Pbc2₁. L'affinement de la structure effectué dans le groupe d'espace Pbc2₁ n'a pas permis d'améliorer de façon significative les résultats obtenus à partir du groupe Pbcm. Avec le groupe Pbcm, les quatre atomes de fluor 2 x F(2) et 2 x F(3) se trouvent dans un même plan (plan de base de la pyramide à base rectangulaire (SbF₅)). Le calcul effectué avec le groupe Pbc2₁ fait apparaître un très faible déplacement de ces quatre fluor qui ne se situent plus exactement dans un plan. L'analyse radiocristallographique n'a pas permis de décider, compte tenu des valeurs quasiment égales obtenues dans les deux cas pour les facteurs de reliabilité. Les mesures diélectriques en faisant apparaître une transition probablement de type ferroélectrique-paraélectrique laissent penser que BaSbF₅ cristalliserait bien dans une symétrie orthorhombique, mais plutôt avec le groupe d'espace Pbc2₁.

T(K)	350	450	550	650
ϵ'_T	350	5595	34550	80430
ϵ''_T	23580	73160	311831	825270

Tableau XXII

Valeurs des parties réelle et imaginaire ϵ'_T et ϵ''_T de la constante diélectrique relative à diverses températures pour la fréquence de 100 Hz pour BaSbF₅.

T(K)	350	450	550	650
ϵ'_T	165	575	2480	990
ϵ''_T	2335	7810	34580	95345

Tableau XXIII

Valeurs des parties réelle et imaginaire ϵ'_T et ϵ''_T de la constante diélectrique relative à diverses températures pour la fréquence de 1000 Hz pour BaSbF₅.

III.4. ETUDE PAR RESONANCE MÖSSBAUER

III.4.1. Les composés $M^{II}SbF_5$ ($M = Sr, Ba$)

Les spectres Mössbauer du noyau ^{121}Sb ont été enregistrés à la température de l'hélium liquide (Fig. 50). Ils se présentent sous la forme d'une large bande d'absorption asymétrique. Cette asymétrie traduit l'existence d'une interaction quadrupolaire qui conduit à déconvoluer le pic d'absorption en huit composantes élémentaires. Comme c'est généralement le cas avec l'antimoine, la résolution du signal Mössbauer est relativement mauvaise.

Les paramètres Mössbauer sont rassemblés au tableau XXIV. Celui-ci contient également les valeurs des critères " χ^2 " et "MISFIT" (MF) (26) qui permettent de contrôler la qualité des affinements. A titre de comparaison, nous avons également reporté dans le tableau XXIV les données Mössbauer relatives aux composés Na_2SbF_5 , K_2SbF_5 et $N_2H_6SbF_5$ (27). Les déplacements isomériques trouvés pour $SrSbF_5$ et $BaSbF_5$ sont caractéristiques de l'antimoine (III) (Fig. 51) (28).

Les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer pour les composés $SrSbF_5$ et $BaSbF_5$ sont en bon accord avec les études cristallographiques. Les structures de ces fluorures mettent en évidence l'existence d'un seul site pour l'antimoine. L'environnement de l'ion Sb^{3+} se présente sous la forme d'un octaèdre $(SbF_5E)^{2-}$ distordu. Les deux spectres Mössbauer ont donc été affinés en considérant un seul site. Comme nous le montre le tableau XXIV, le déplacement isomérique de $BaSbF_5$ est supérieur à celui correspondant à $SrSbF_5$. Dans le cas de ^{121}Sb , une augmentation du déplacement isomérique δ indique une diminution de densité électronique s au noyau compte tenu de la valeur négative de $\Delta R / R$ (relation [I.11]) (29). Ceci est significatif de la participation de ces électrons s à la formation de liaisons Sb-F plus covalentes et entraîne par conséquent des liaisons antagonistes M-F plus ioniques. Ceci est parfaitement confirmé par les longueurs de liaison déterminées dans les fluorures étudiés. Pour $BaSbF_5$, les liaisons équatoriales Sb-F(2) et Sb-F(3) sont plus courtes (2,087 et 2,090 Å) que dans le composé du strontium (2,108 et 2,103 Å). Par contre, les liaisons $\langle Ba-F \rangle$ (2,76 Å) sont plus longues que les liaisons $\langle Sr-F \rangle$ (2,63 Å).

Les valeurs élevées et positives de l'éclatement quadrupolaire Δ révèlent une distorsion du site ainsi qu'une activité stéréochimique de la paire libre de l'antimoine (III). Rappelons la relation générale [I.18] donnant l'éclatement quadrupolaire :

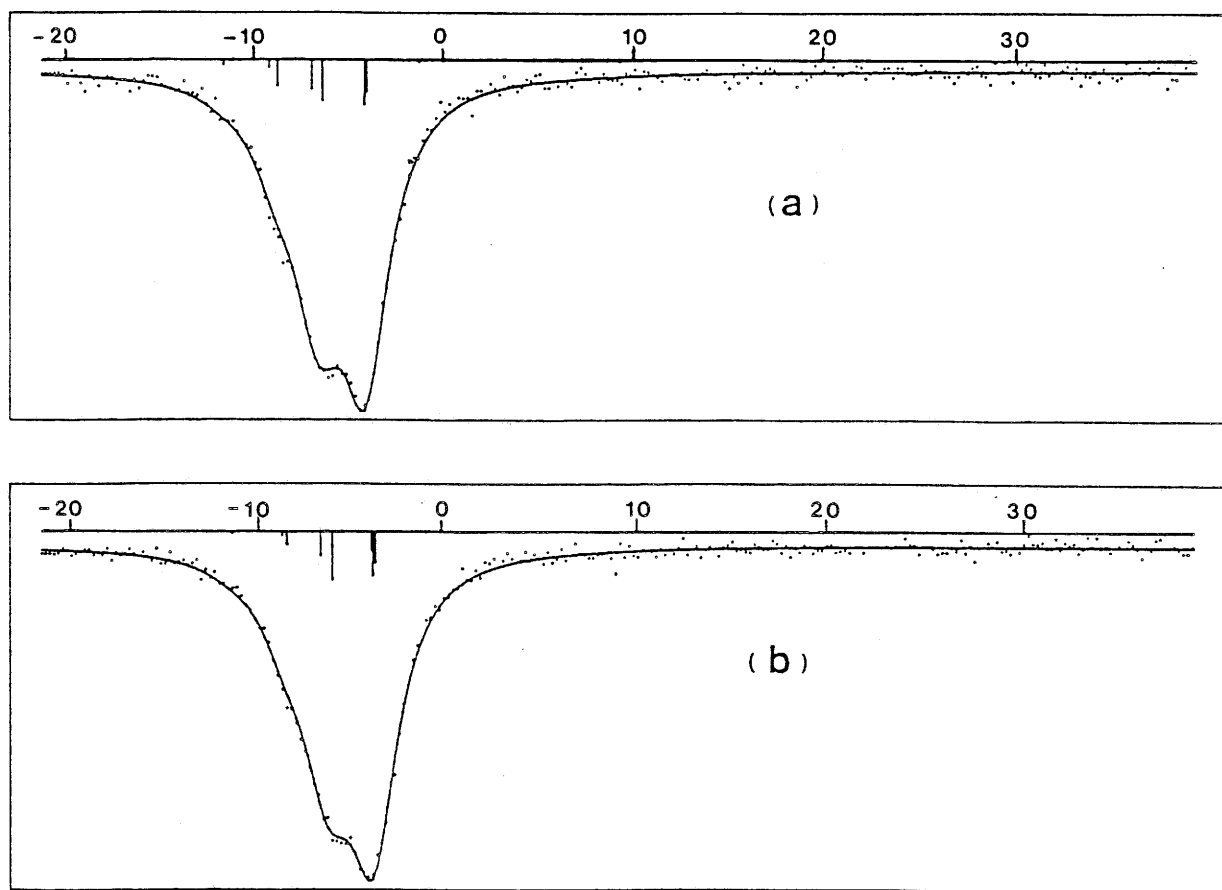


Fig. 50 . Spectres Mössbauer de SrSbF_5 (a) et de BaSbF_5 (b) à 4,2 K.

Composé	$\delta(\text{mm.s}^{-1})$	$\Delta(\text{mm.s}^{-1})$	$\Gamma(\text{mm.s}^{-1})$	χ^2	MF
SrSbF ₅ *	- 5,97	16,3	1,46	1,22	0,08
BaSbF ₅ *	- 5,47	16,00	1,62	1,09	0,02
K ₂ SbF ₅ (27)	- 4,48	15,70	-	1,14	0,22
Na ₂ SbF ₅ (27)	- 5,30	15,40	-	0,87	0,47
N ₂ H ₆ SbF ₅ (27)	- 6,41	18,40	-	0,77	0,38

* Ce travail

Tableau XXIV

Caractéristiques Mössbauer des composés M^{II}SbF₅ (M = Sr, Ba), M^I₂SbF₅ (M^I = Na, K) et N₂H₆SbF₅ à 4,2 K.

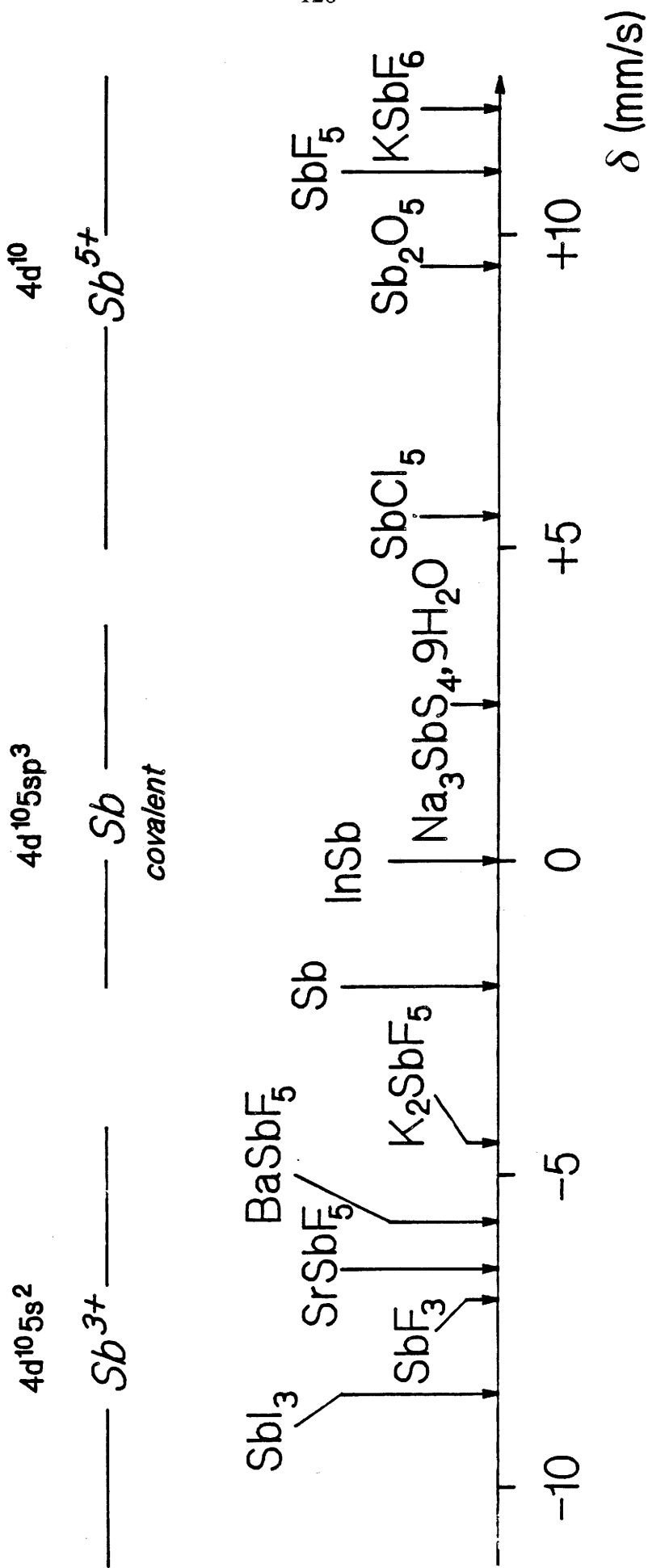


Fig. 51 Gamme des déplacements isométriques relative à ¹²¹Sb (28).

$$\Delta = eQV_{zz} (1 + \eta^{2/3})^{1/2}$$

Pour l'antimoine, le terme eQ est négatif. Dans ces conditions, l'éclatement quadrupolaire est positif, le terme V_{zz} est nécessairement de signe opposé. Ce signe traduit un excès de densité électronique selon l'axe principal du gradient de champ électrique. Cette direction est sans doute celle où se manifeste l'influence de la paire électronique libre de l'antimoine.

Pour les motifs $(SbF_5E)^{2-}$ des structures de $SrSbF_5$ et $BaSbF_5$, la distorsion de l'environnement de l'antimoine est due à une grande différence existant entre les distances F(3)-F(3) et F(2)-F(3) d'une part, et entre les distances F(2)-F(2) et F(2)-F(3) d'autre part :

Différences (Å)	$SrSbF_5$	$BaSbF_5$
[F(3)-F(3)] - [F(2)-F(3)]	0,375	0,243
[F(2)-F(2)] - [F(2)-F(3)]	0,426	0,301

Les valeurs plus importantes observées pour le composé à base de strontium sont corroborées par un éclatement quadrupolaire plus fort pour $SrSbF_5$ que pour $BaSbF_5$.

III.4.2. Les composés $SrSb_2F_8$, $Pb_2Sb_3F_{13}$ et la solution solide limite $Pb_{0,60}Sb_{0,40}F_{2,40}$

Les spectres Mössbauer de ces trois composés ont été enregistrés à 4,2 K (Fig. 52 et 53). Les principaux paramètres Mössbauer sont rassemblés au tableau XXV. A titre de comparaison, les données Mössbauer des fluorures $CsSb_2F_7$, KSb_4F_{13} , $CsSb_4F_{13}$, SbF_3 , $KSbF_3Cl$ et $(NH_4)_4Sb_5F_{19}$ y sont également reportées (27, 30).

Les résultats obtenus pour $SrSb_2F_8$ sont très proches de ceux déterminés pour $CsSb_2F_7$ ($\delta = -5,66 \text{ mm.s}^{-1}$ pour $SrSb_2F_8$ et $\delta = -5,50 \text{ mm.s}^{-1}$ pour $CsSb_2F_7$; $\Delta = 18,1 \text{ mm.s}^{-1}$ pour $SrSb_2F_8$ et $\Delta = 18,6 \text{ mm.s}^{-1}$ pour $CsSb_2F_7$). L'anion $(Sb_2F_7)^-$

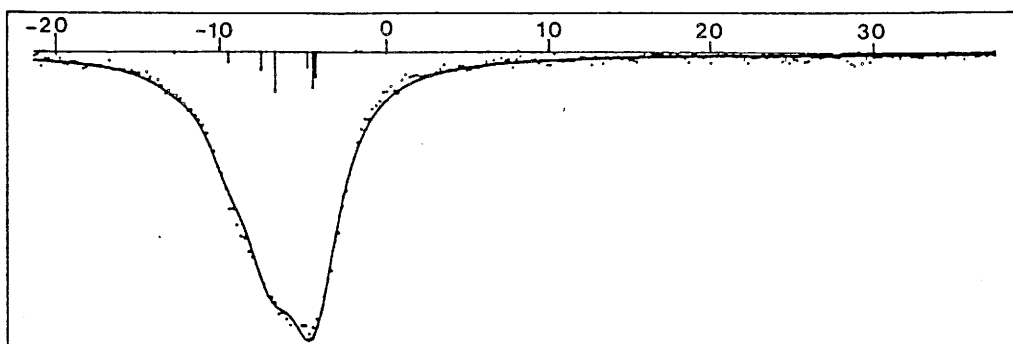


Fig. 52 Spectre Mössbauer du composé SrSb_2F_8 à 4,2 K.

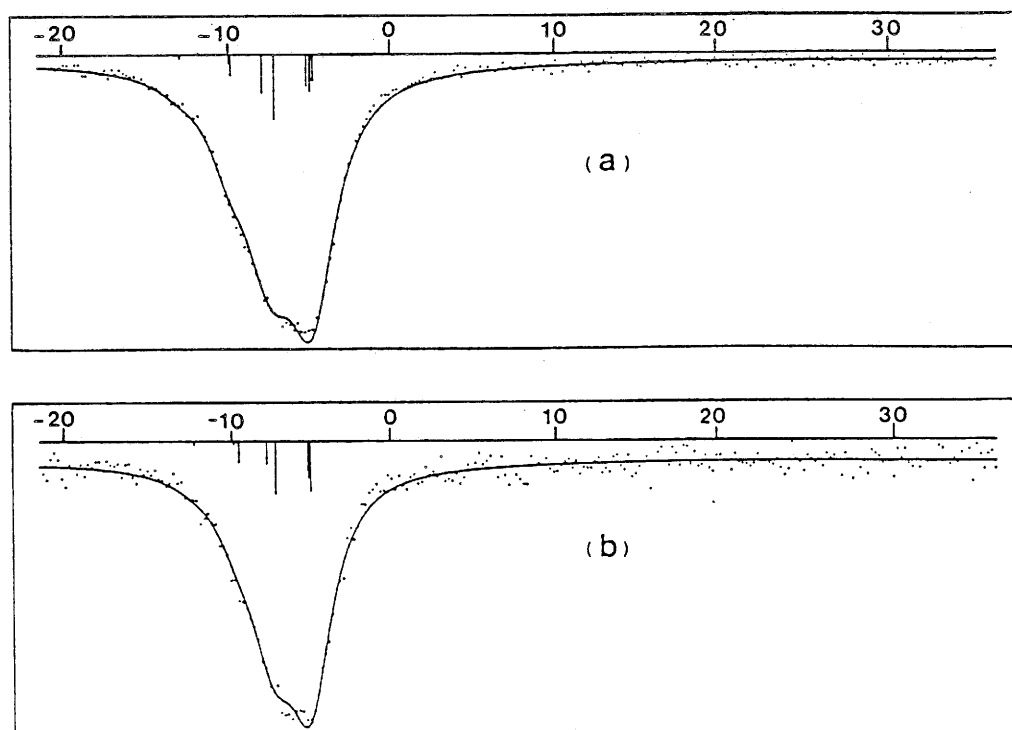


Fig. 53 Spectres Mössbauer du composé $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{F}_{13}$ (a) et de la solution solide limite $\text{Pb}_{0,60}\text{Sb}_{0,40}\text{F}_{2,40}$ (b) à 4,2 K.

Composé	$\delta(\text{mm.s}^{-1})$	$\Delta(\text{mm.s}^{-1})$	$\Gamma(\text{mm.s}^{-1})$	χ^2	MF
SrSb ₂ F ₈ *	- 5,66	18,1	2,033	2,36	0,15
Pb ₂ Sb ₃ F ₁₃ *	- 5,89	17,2	1,723	2,03	0,11
Pb _{0,60} Sb _{0,40} F _{2,40} *	- 5,95	15,2	1,855	1,18	0,16
CsSb ₂ F ₇ (30)	- 5,50	18,6			
KSb ₄ F ₁₃ (27)	- 6,32	17,7		0,97	0,19
CsSb ₄ F ₁₃ (27)	- 5,83	16,3		1,10	0,36
SbF ₃ (27)	- 6,29	19,1		1,25	0,23
KSbF ₃ Cl (27)	- 5,78	19,2		1,90	0,38
(NH ₄) ₄ Sb ₅ F ₁₉ (27)	- 5,93	18,5		1,11	0,10

* Ce travail

Tableau XXV

Caractéristiques Mössbauer de quelques fluorures d'antimoine (III) à 4,2 K.

est décrit dans la littérature comme formé de deux pyramides trigonales liées par un sommet conduisant à une coordinence 5 pour l'atome d'antimoine (SbF_4E^-) ($\langle \text{Sb-F} \rangle = 2,02 \text{ \AA}$) (Fig. 44). R. Fourcade et G. Mascherpa (20) ont montré que cette coordination serait en fait égale à 7 en tenant compte de deux atomes de fluor supplémentaires pour lesquels les liaisons Sb-F sont plus longues (2,77 Å et 2,89 Å). L'environnement de Sb (III) dans CsSb_2F_7 peut être décrit comme un octaèdre monocapé 3.3.1. sans pour autant négliger le caractère de coordinence 5. En utilisant ce modèle et en considérant les résultats de la résonance Mössbauer, SrSb_2F_8 pourrait être décrit avec un site de type octaèdre monocapé. Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption observé pour le spectre Mössbauer de SrSb_2F_8 étant relativement élevée, l'existence de deux sites pour l'antimoine pouvait être envisagée. Des calculs effectués à partir de ce modèle n'ont pas conduit à un lissage correct du spectre expérimental alors qu'un affinement de bonne qualité est obtenu à partir d'un seul site et confirme ainsi l'hypothèse structurale proposée.

Les paramètres déterminés pour $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{F}_{13}$ sont proches de ceux annoncés pour les fluorures $\text{KSb}_4\text{F}_{13}$ et $\text{CsSb}_4\text{F}_{13}$ (tableau XXV). Le déplacement isomérique et l'éclatement quadrupolaire de $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{F}_{13}$ ($\delta = -5,83 \text{ mm.s}^{-1}$ et $\Delta = 17,2 \text{ mm.s}^{-1}$) sont compris entre les données relatives à $\text{CsSb}_4\text{F}_{13}$ et $\text{KSb}_4\text{F}_{13}$. L'environnement de l'antimoine dans $\text{KSb}_4\text{F}_{13}$ et dans $\text{CsSb}_4\text{F}_{13}$ est constituée d'un octaèdre monocapé 3.3.1.. Ce type d'environnement se retrouve également dans KSbF_3Cl . L'hypothèse d'un environnement de l'antimoine de type octaèdre monocapé 3.3.1. pour le composé $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{F}_{13}$ peut également être envisagée. D'autre part, la déformation de l'environnement de l'antimoine dans $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{F}_{13}$ semble moins importante que dans $\text{KSb}_4\text{F}_{13}$ compte tenu de l'éclatement quadrupolaire plus faible.

Les données Mössbauer calculées pour la limite de la solution solide cubique $\text{Pb}_{0,60}\text{Sb}_{0,40}\text{F}_{2,40}$ sont proches de celles obtenues pour $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_5\text{F}_{19}$ (tableau XXV). La structure cristalline de $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_5\text{F}_{19}$ n'ayant pas été déterminée, pour caractériser le site de l'antimoine, un rapprochement peut être envisagé avec le composé KSbF_3Cl . B. Ducourant et R. Fourcade (16) ont montré que les raies intenses des spectres de diffusion Raman de $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_5\text{F}_{19}$ apparaissaient à des fréquences peu différentes de celles observées pour KSbF_3Cl . Dans KSbF_3Cl , le polyèdre de l'antimoine est constitué d'un octaèdre monocapé 3.3.1. avec trois liaisons Sb-F plus

courtes que les trois liaisons Sb-Cl. Comme pour SrSb_2F_8 et $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{F}_{13}$, une coordination 7 pour l'environnement de l'antimoine peut être encore avancée pour $\text{Pb}_{0,60}\text{Sb}_{0,40}\text{F}_{2,40}$.

III.5. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES COMPOSES SrSbF_5 et BaSbF_5

La structure des composés $\text{M}^{\text{II}}\text{SbF}_5$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) peut être considérée comme étant constituée de groupements $(\text{SbF}_5)^{2-}$ isolés les uns des autres. Les modes de vibration pourront être décrits en termes de modes internes et externes des groupements $(\text{SbF}_5)^{2-}$ (vibrations translatoires et librations). A température ambiante, d'après les données cristallographiques, la maille primitive de $\text{M}^{\text{II}}\text{SbF}_5$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$), de symétrie orthorhombique, peut être décrite dans le groupe d'espace Pbcm-D_{2h} avec quatre entités formulaires par maille. Les ions M^{2+} et les polyèdres (SbF_5) occupent respectivement des sites $\text{C}_2(x)$ et C_s dans la maille primitive. La figure 54 représente les modes normaux de vibration d'un édifice AX_5 (ou ZXY_4) de symétrie C_{4v} . Nous avons reporté sur le tableau XXVI les corrélations existant entre les modes de vibration du motif (SbF_5) à l'état libre, dans son site puis dans la maille élémentaire.

On obtient 48 modes de vibrations internes pour le polyèdre (SbF_5) ($8\text{A}_g + 8\text{B}_{1g} + 4\text{B}_{2g} + 4\text{B}_{3g} + 4\text{A}_u + 4\text{B}_{1u} + 8\text{B}_{2u} + 8\text{B}_{3u}$) ; 12 modes ($\text{A}_g + \text{B}_{1g} + 2\text{B}_{2g} + 2\text{B}_{3g} + 2\text{A}_u + 2\text{B}_{1u} + \text{B}_{2u} + \text{B}_{3u}$) décrivent les librations de ces entités dans la maille primitive tandis que 21 autres modes ($3\text{A}_g + 3\text{B}_{1g} + 3\text{B}_{2g} + 3\text{B}_{3g} + 2\text{A}_u + \text{B}_{1u} + 3\text{B}_{2u} + 3\text{B}_{3u}$) résultent des mouvements de translation des unités M^{2+} et $(\text{SbF}_5)^{2-}$ dans cette même maille. Sachant qu'en diffusion Raman, seuls les modes $\text{A}_g, \text{B}_{1g}, \text{B}_{2g}$ et B_{3g} sont actifs, la représentation réductible active en Raman est la suivante :

$$\Gamma_{\text{R}} = 12(\text{A}_g + \text{B}_{1g}) + 9(\text{B}_{2g} + \text{B}_{3g}) \quad [\text{III.4}]$$

Ainsi un nombre total de 42 modes est attendu en diffusion Raman.

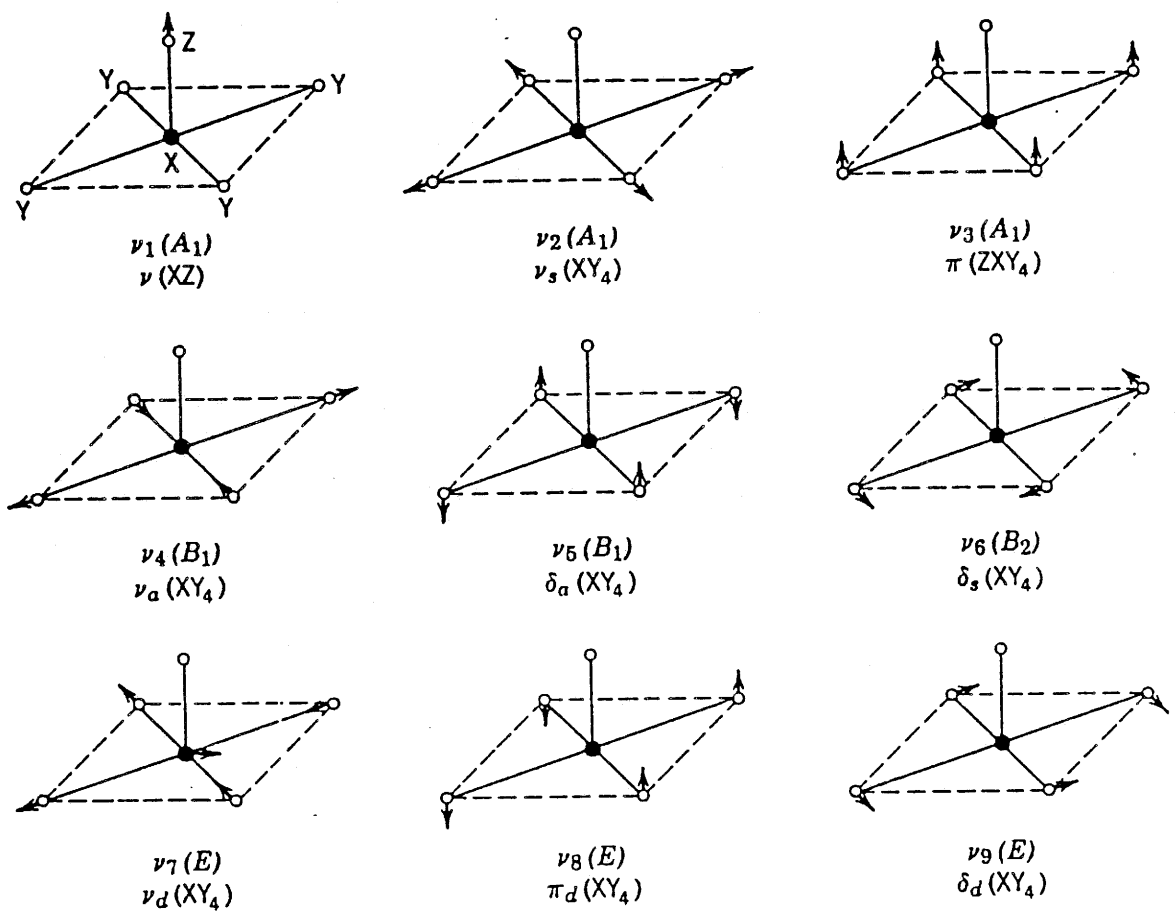


Fig. 54 Modes normaux de vibration d'un édifice AX_5 (ZXY_4).

Modes	Etat libre C_{4v}	Site C_s	Maille primitive D_{2h}
ν_1, ν_2, ν_3	translation	A_1	A_g
	rotation	A_2	B_{1g}
ν_4, ν_5		B_1	B_{2g}
ν_6		B_2	B_{3g}
ν_7, ν_8, ν_9	translation	E	A_u
	rotation		B_{1u}
			B_{2u}
			B_{3u}

Tableau XXVI

Diagramme de corrélation des vibrations du groupement $(SbF_5)^{2-}$.

III.5.1. Conditions expérimentales

Une investigation comparative a été menée conjointement sur K_2SbF_5 qui avait fait l'objet d'une étude antérieure (31).

Les spectres Raman des composés K_2SbF_5 , $SrSbF_5$ et $BaSbF_5$ ont tout d'abord été enregistrés sur un spectromètre DILOR Z24, triple monochromateur, équipé d'un laser SPECTRA PHYSICS à argon ionisé modèle 171 ; la raie d'émission à 514,5 nm a été utilisée avec une puissance incidente de l'ordre de 100 mW. Dans ces conditions, un spectre Raman de K_2SbF_5 de bonne qualité a pu être obtenu, mais il s'est avéré impossible d'analyser ceux de $SrSbF_5$ et de $BaSbF_5$ à cause de la présence d'une fluorescence intense qui masque complètement les spectres Raman de faible intensité.

Il a donc été nécessaire de reprendre ces expériences sur un spectromètre DILOR OMARS 89 à détection multicanale, les échantillons étant placés sous microscope. D'une part ce spectromètre est beaucoup plus sensible et permet d'extraire les signaux Raman du fond de fluorescence, d'autre part, grâce au microscope, il est possible de sélectionner les grains où la fluorescence est la moins intense. Les conditions d'acquisition des spectres Raman des trois composés sont alors identiques ; il faut noter toutefois que la qualité des spectres n'est pas très bonne à cause du bruit de fond de fluorescence.

III.5.2. Résultats et discussion

Les spectres de diffusion Raman des composés K_2SbF_5 , $SrSbF_5$ et $BaSbF_5$ ont été enregistrés à température ambiante dans le domaine de fréquence 50-700 cm^{-1} . Sur la base des travaux antérieurs effectués sur Na_2SbF_5 , K_2SbF_5 et $BaSbF_5$ (9, 31, 32) et compte tenu de la meilleure résolution du spectre de K_2SbF_5 , nous avons pu attribuer aux différents pics observés pour ce composé les fréquences de vibration relatives aux modes dénombrés précédemment (Fig. 55).

La mauvaise qualité des spectres de $SrSbF_5$ et $BaSbF_5$ nous a conduit à analyser essentiellement le domaine spectral 450-600 cm^{-1} . L'examen des spectres de K_2SbF_5 , $SrSbF_5$ et $BaSbF_5$ (Fig. 56) laisse apparaître un pic très intense dont les fréquences sont reportées ci-dessous :

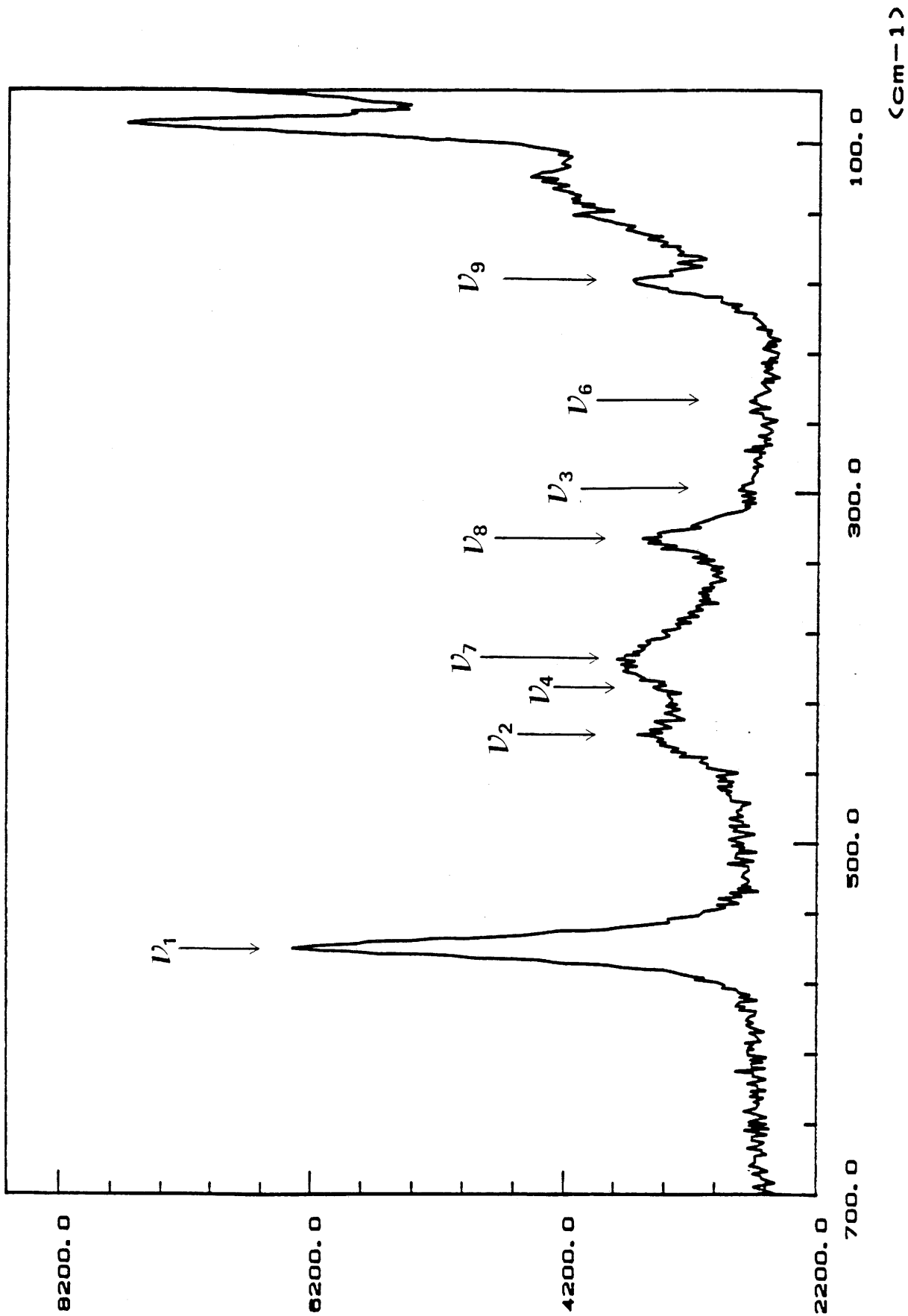


Fig. 55 Spectre de diffusion Raman du composé K_2SbF_5 .

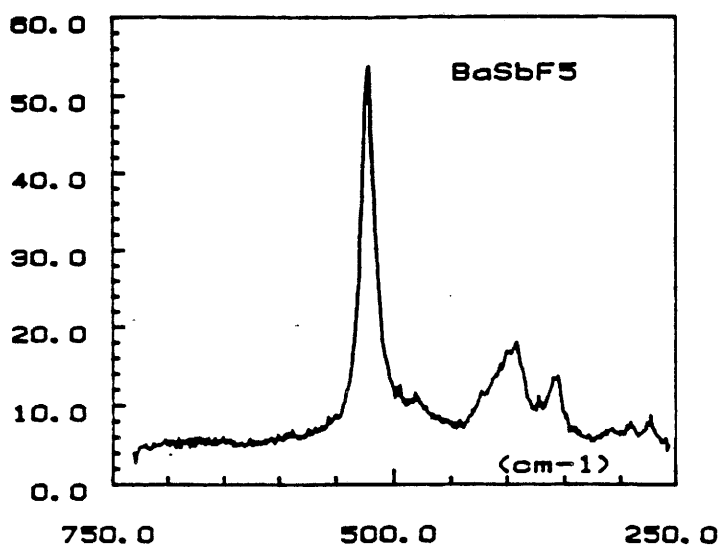
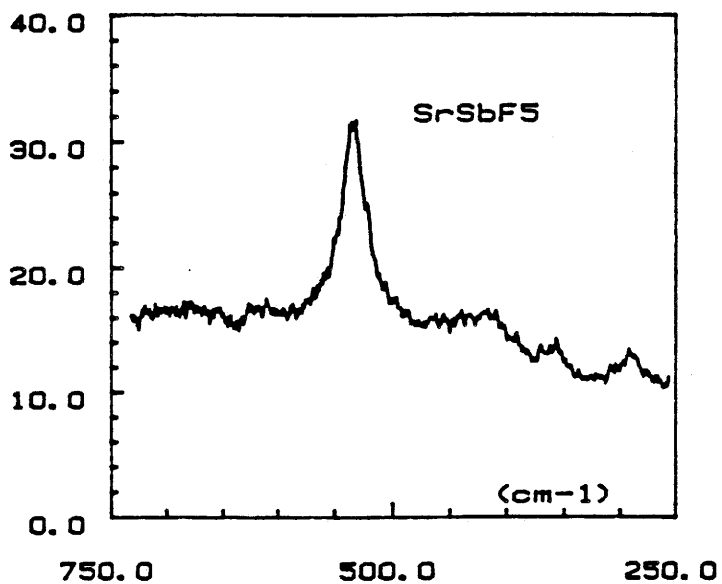
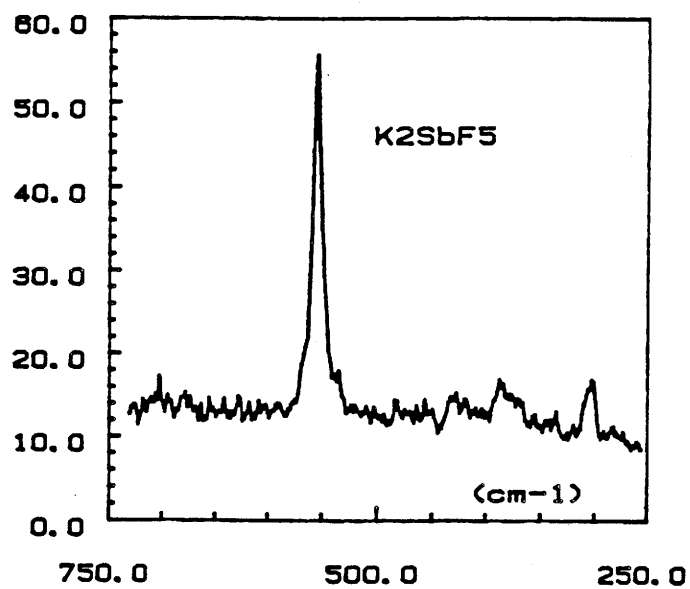


Fig. 56 Spectres de diffusion Raman des composés K_2SbF_5 , $SrSbF_5$ et $BaSbF_5$.

Composé	ν (cm ⁻¹)	Réf.
K ₂ SbF ₅	[554,5 * 556	(32)
SrSbF ₅	530,6 *	
BaSbF ₅	[520,5 * 522	(32)

* Ce travail

Cette raie correspond à l'élongation de la liaison axiale Sb-F du motif (SbF₅)²⁻. La fréquence élevée de ce pic caractérise une liaison forte et par conséquent une liaison courte Sb-F. Ceci est en accord avec la structure des composés M^{II}SbF₅ (M = Sr, Ba) où la liaison axiale Sb-F(1) est plus courte que les liaisons équatoriales Sb-F(2) et Sb-F(3). De plus, on observe une fréquence ν plus élevée dans le cas du spectre Raman de SrSbF₅ que dans celui de BaSbF₅ : cette caractéristique s'explique par l'écart qui existe entre les longueurs de liaison Sb-F axiales dans SrSbF₅ et BaSbF₅. Dans le composé du strontium, la liaison est de 1,963 Å alors que dans celui du baryum elle est de 1,970 Å. Il est donc logique que la fréquence ν relative à l'élongation de cette liaison soit plus élevée lorsque la distance est la plus courte.

Dans le cas du composé K₂SbF₅, la fréquence ν relative à l'élongation de la liaison Sb-F axiale atteignant 554,5 cm⁻¹, on devrait s'attendre à une liaison Sb-F courte, inférieure à 1,963 Å. Ceci n'est pas vérifié car dans cette structure, la liaison axiale Sb-F (2,08 Å) est supérieure aux liaisons Sb-F équatoriales (2). Ce comportement est vraisemblablement lié au fait que la structure de K₂SbF₅ diffère de celle de SrSbF₅ et BaSbF₅. En effet, la maille cristalline contient deux environnements différents du potassium dont la taille est par ailleurs supérieure à celle des alcalino-terreux. La disposition des édifices (SbF₅)²⁻ variant de K₂SbF₅ à MSbF₅ (M = Sr, Ba), il n'est donc pas possible de comparer directement leurs fréquences de vibration.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1. A. BYSTRÖM et K.A. WILHELMI
Ark. Kemi, 3, 17 (1950).
2. A. BYSTRÖM et K.A. WILHELMI
Ark. Kemi, 3, 461 (1951).
3. A. BYSTRÖM et K.A. WILHELMI
Ark. Kemi, 3, 373 (1951).
4. A. BYSTRÖM, S. BÄCKLUND et K.A. WILHELMI
Ark. Kemi, 4, 175 (1951).
5. A. BYSTRÖM, S. BÄCKLUND et K.A. WILHELMI
Ark. Kemi, 6, 77 (1952).
6. R. RYAN, S.H. MASTIN et A.C. LARSON
Inorg. Chem., 10, 12, 2793 (1971).
7. S.H. MASTIN et R. RYAN
Inorg. Chem., 10, 8, 1750 (1971).
8. R. RYAN et D.T. CROMER
Inorg. Chem., 11, 10, 2322 (1972).
9. N. HABIBI, B. DUCOURANT, R. FOURCADE et G. MASCHERPA
Bull. Soc. Chim., 1-2, 21 (1974).
10. M. MEHRAIN, B. DUCOURANT, R. FOURCADE et G. MASCHERPA
Bull. Soc. Chim., 5-6, 757 (1974).
11. N. HABIBI, B. DUCOURANT, R. FOURCADE et G. MASCHERPA
Bull. Soc. Chim., 11, 2320 (1974).

12. B. DUCOURANT, R. FOURCADE, E. PHILIPPOT et G. MASCHERPA
Rev. Chim. Minér., 12, 553 (1975).
13. R. FOURCADE, G. MASCHERPA et E. PHILIPPOT
Acta Cryst., B31, 2322 (1975).
14. B. DUCOURANT, B. BONNET, R. FOURCADE et G. MASCHERPA
Bull. Soc. Chim., 7-8, 1471 (1975).
15. B. DUCOURANT et R. FOURCADE
C.R. Acad. Sci., Paris, 282-C, 741 (1976).
16. N. HABIBI, B. BONNET et B. DUCOURANT
J. of Fluor. Chem., 12, 237 (1978).
17. P. DARBON, J.M. REAU et P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 16, 273 (1981).
18. G.M. SHELDRICK (1976)
SHELX 76. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge,
England.
19. Tables Internationales de Cristallographie (1974), Vol. IV,
Birmingham : Kynoch Press (Present distributor Kluwer Academic Publishers,
Dordrecht).
20. R. FOURCADE et G. MASCHERPA
Rev. Chim. Minér., 15, 295 (1978).
21. R. VON DER MÜHLL et J. RAVEZ
Rev. Chim. Minér., 11, 652 (1974).
22. R. VON DER MÜHLL, F. DAUT et J. RAVEZ
J. of Solid State Chem., 8, 206 (1973).

23. R. VON DER MÜHLL, S. ANDERSSON et J. GALY
Acta Cryst., 27, 2345 (1971).
24. P. ABJEAN, M. LEBLANC, R. DE PAPE et G. FERÉY
Acta Cryst., C41, 1696 (1985).
25. A. DE KOZAK, M. LEBLANC, M. SAMOUEL, G. FERÉY et R. DE PAPE
Rev. Chim. Minér., 18, 659 (1981).
26. I.J. GRUVERMAN et C.W. SEIDEL
Mössbauer effect methodology. Plenum Press, New-York et London, Vol. 8, 263
(1970).
27. J.G. BALLARD, T. BIRCHALL, R. FOURCADE et G. MASCHERPA
J. of Chem. Soc., Dalton, 2409 (1976).
28. A. IBANEZ, J. OLIVIER-FOURCADE et J.C. JUMAS, E. PHILIPPOT et
M. MAURIN
Z. anorg. allg. Chem., 540/541, 106 (1986).
29. J.G. STEVENS et S.L. RUBY
Phys. Letters, 32A, 91 (1970).
30. J.D. DONALDSON, J.T. SOUTHERN et M.J. TRICKER
J. of Chem. Soc., Dalton, 2637 (1972).
31. L.E. ALEXANDER ET I.R. BEATTIE
J. Chem. Soc. (A), 3091 (1971).
32. C.J. ADAMS et A.J. DOWNS
J. Chem. Soc. (A), 1534 (1971).

Chapitre IV

*PARAMETRES MÖSSBAUER DE
L'OXYFLUORURE Sn_2OF_2*

La structure de l'oxyfluorure d'étain Sn_2OF_2 a été déterminée il y a quelques années (1). Une étude par résonance Mössbauer a été entreprise en vue de compléter les données cristallographiques de ce composé. Les corrélations entre caractéristiques Mössbauer et paramètres structuraux établies pour Sn_2OF_2 ont été comparées à celles observées pour SnO et $\text{SnF}_2\alpha$.

IV.1. CARACTERISATION RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE ET DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La préparation est effectuée par synthèse directe à partir d'un mélange de SnO et SnF_2 en proportions stoechiométriques. La réaction a lieu à 200°C ; elle est suivie d'une trempe. Le spectre de diffraction X est en excellent accord avec les résultats précédemment annoncés (Tableau A.II.10) (1). Sn_2OF_2 cristallise dans une symétrie monoclinique (groupe d'espace C2/m) avec les paramètres suivants :

$$a = 9,296(2) \text{ \AA} ; b = 8,076(2) \text{ \AA} ; c = 5,074(3) \text{ \AA} ; \beta = 97,9(1)^\circ$$

Dans la structure de l'oxyfluorure, deux sites distincts ont été mis en évidence pour l'étain (Fig. 57b). Pour ces deux types d'atomes $\text{Sn}(1)$ et $\text{Sn}(2)$, les paires électroniques libres $E(1)$ et $E(2)$ jouent un rôle stéréochimiquement actif. L'atome $\text{Sn}(1)$ se trouve en coordinence tétraédrique : il est relié à un atome d'oxygène et à deux atomes de fluor, la paire libre $E(1)$ étant située à un sommet du tétraèdre [$\text{Sn}(1)\text{OF}_2 E(1)$]. $\text{Sn}(2)$ est localisé dans une bipyramide à base triangulaire [$\text{Sn}(2)\text{O}_2\text{F}_2 E(2)$] : les atomes de fluor se trouvent aux sommets de la bipyramide, les atomes d'oxygène et la paire libre $E(2)$ forment le plan équatorial.

IV.2. ETUDE PAR RESONANCE MÖSSBAUER

IV.2.1. Paramètres Mössbauer des composés SnO , Sn_2OF_2 et $\text{SnF}_2\alpha$ à 293 K

Cette étude a pour objet une comparaison entre les spectres Mössbauer relatifs à SnO , Sn_2OF_2 et $\text{SnF}_2\alpha$ enregistrés à 293 K (Fig. 58).

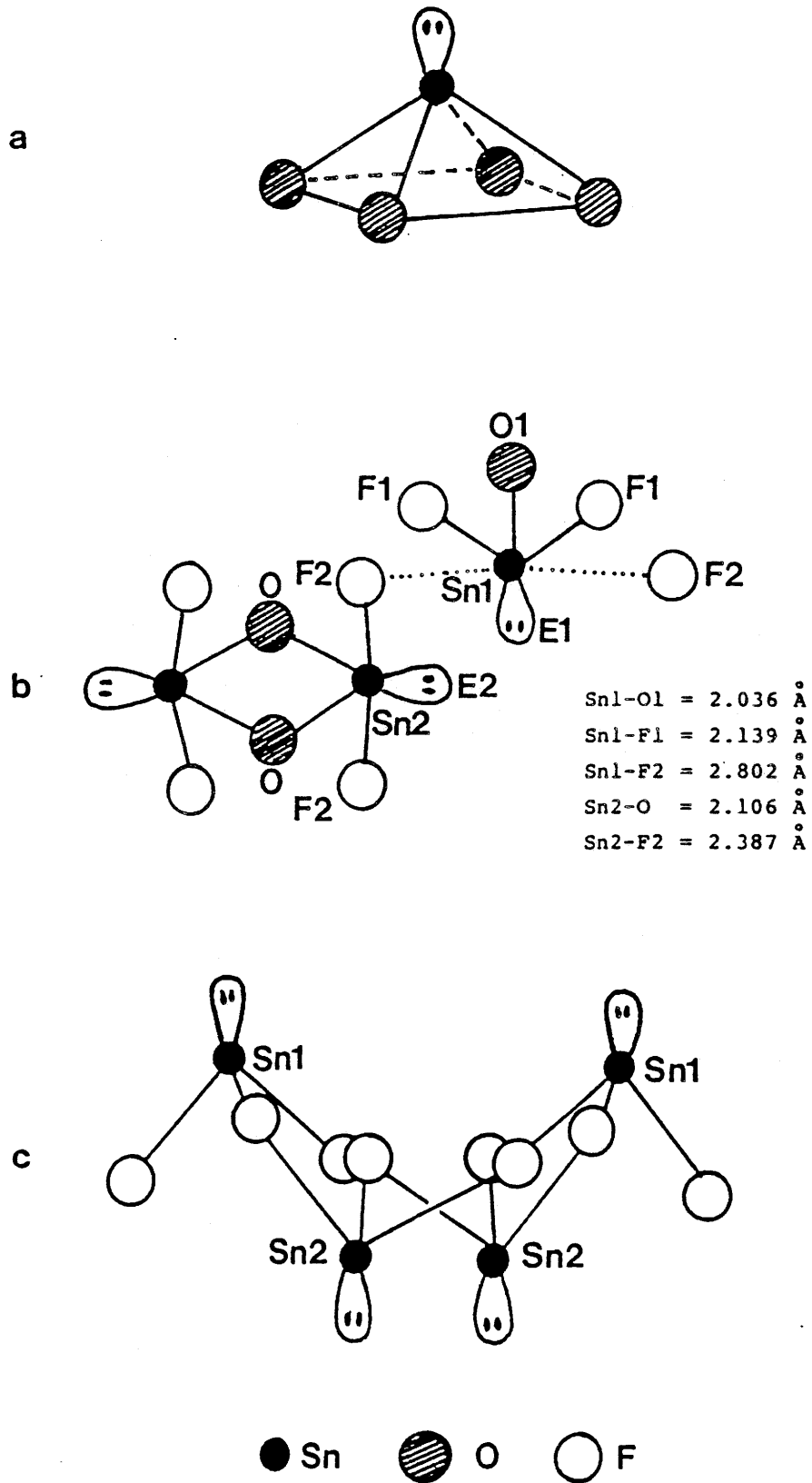


Fig. 57 Environnements de l'étain (II) dans SnO (a), Sn₂OF₂ (b) et SnF₂α (c).

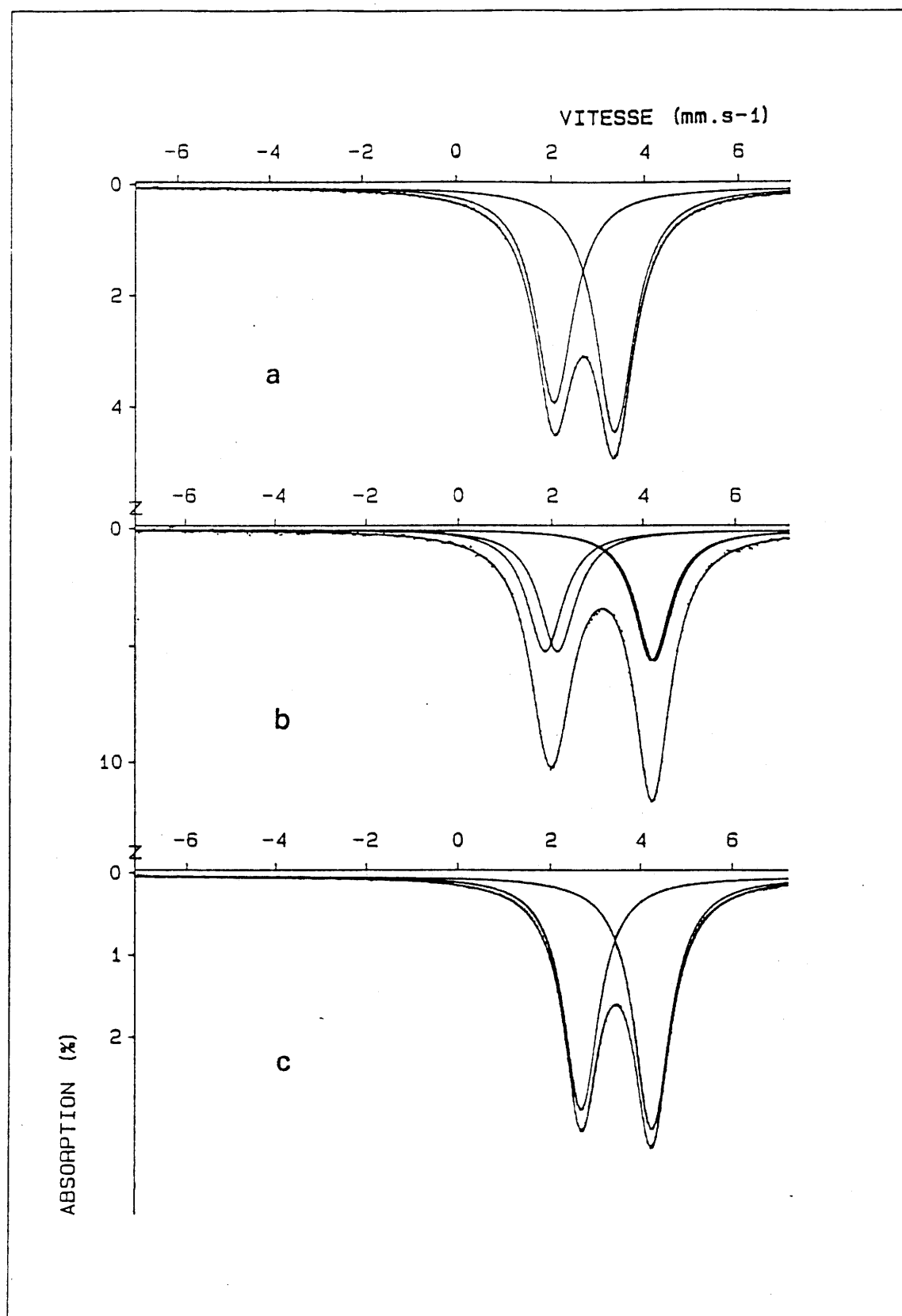


Fig. 58 Spectres Mössbauer de SnO (a), Sn₂OF₂ (b) et SnF₂α (c) à 293 K.

Les déconvolutions des spectres ont été effectuées en tenant compte des résultats structuraux (Fig. 57) :

- dans SnO, l'étain (II) est situé au sommet d'une pyramide à base carrée (SnO_4E) (2) : le noyau d'étain n'occupant qu'un seul site, le spectre a été lissé en utilisant un doublet quadrupolaire,
- dans Sn_2OF_2 , compte tenu des deux environnements de l'étain, le lissage du spectre Mössbauer a été conduit en associant à chacun des deux sites cristallographiques un doublet quadrupolaire,
- la structure de $\text{SnF}_2\alpha$ est constituée de tétramères Sn_4F_8 où deux coordinations de Sn(II) sont observées (3) :
 - * une coordination tétraédrique autour de Sn(1) comportant trois atomes de fluor et la paire électronique libre de l'atome d'étain (SnF_3E),
 - * une coordination octaédrique autour de Sn(2) formée de cinq atomes de fluor et de la paire électronique libre (SnF_5E).

Malgré la présence de ces deux environnements, la déconvolution du spectre a été effectuée en utilisant un seul doublet quadrupolaire. L'introduction dans le calcul d'un second doublet conduit en effet à un désaccord important entre le spectre observé et le spectre calculé.

Une dissymétrie du doublet quadrupolaire est visible sur les spectres des trois composés. Une telle caractéristique peut être attribuée à l'existence d'un effet Goldanskii-Karyagin. Pour confirmer cette hypothèse, les échantillons ont été analysés dans des conditions expérimentales différentes :

- ➡ soit en plaçant le plan de l'échantillon perpendiculairement à l'axe du rayonnement γ ,
- ➡ soit en opérant avec un angle de $54^\circ 44'$ entre le plan de l'échantillon et l'axe du rayonnement γ .

Dans les deux cas, la dissymétrie du doublet est observée. Ce comportement confirme donc l'existence d'un effet Goldanskii-Karyagin qui résulte de l'anisotropie de vibration du noyau relative à la présence de la paire électronique libre de l'étain (II).

En se reportant à la structure de Sn_2OF_2 (Fig. 57), il apparaît que les distances Sn - F et Sn - O sont plus courtes dans le site occupé par Sn(1) que dans celui où est localisé Sn(2). Les liaisons correspondant à l'environnement de Sn(1) seraient

donc plus covalentes que celles relatives à Sn(2). Pour cet oxyfluorure, les caractéristiques Mössbauer à 293 K, obtenues pour les deux types d'étain, sont sensiblement différentes (Tableau XXVII). Or, dans les composés d'étain (II), le déplacement isomérique est en général d'autant plus faible que la liaison étain - ligande est plus covalente. Dans ces conditions, le déplacement isomérique le plus faible ($\delta = 3,071 \text{ mm.s}^{-1}$) correspondrait donc au noyau Sn(1). Son éclatement quadrupolaire étant plus important ($\Delta = 2,420 \text{ mm.s}^{-1}$), il semblerait alors que cet environnement soit le moins symétrique.

En reportant dans la relation de Lees et Flin [I.12] les valeurs des déplacements isomériques observées à 293 K pour SnO, Sn₂OF₂ et SnF₂α, nous pouvons calculer le caractère p du doublet libre pour les trois composés (Tableau XXVIII). Les résultats confirment bien l'évolution attendue entre l'oxyde, l'oxyfluorure et le fluorure, c'est-à-dire la décroissance de la covalence de la liaison étain - ligande.

IV.2.2. Dépendance thermique des paramètres Mössbauer de l'oxyfluorure d'étain Sn₂OF₂

Les spectres Mössbauer de Sn₂OF₂ ont été enregistrés de 4,2 à 383 K. Ils sont présentés à la figure 59.

Les valeurs des paramètres Mössbauer dynamiques déterminées étant voisines pour les deux sites, une valeur moyenne sera utilisée.

Une régression linéaire effectuée sur les valeurs expérimentales du déplacement isomérique permet d'établir sa variation en fonction de la température, conduisant à une pente :

$$d\delta / dT = - 2,43.10^{-4} \text{ mm.s}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

A partir de cette valeur et de la relation [I.17], il est possible de déduire la masse effective vibrante correspondante :

$$M_{\text{eff}} = 170 \text{ uma}$$

La variation $\text{Ln}[A(\text{TK}) / A(77\text{K})] = f(T)$ a été obtenue en ramenant toutes les aires déterminées à différentes températures à l'aire mesurée à 77 K (77 K limite du domaine de

	SnO	Sn ₂ OF ₂		SnF ₂ α
		Sn (1)	Sn (2)	
δ(mm.s ⁻¹)	2,708(4)	3,071(4)	3,115(4)	3,472(4)
Δ(mm.s ⁻¹)	1,308(4)	2,420(4)	2,057(4)	1,520(4)

Tableau XXVII

Paramètres Mössbauer à 293 K de SnO, Sn₂OF₂ et SnF₂α.

COMPOSE	CARACTERE p (%)	
SnO	83	
Sn ₂ OF ₂	Sn (1)	69
	Sn (2)	67
SnF ₂ α	53	

Tableau XXVIII

Caractère p du doublet libre calculé pour les composés SnO, Sn₂OF₂ et SnF₂α en accord avec l'équation [I.12].

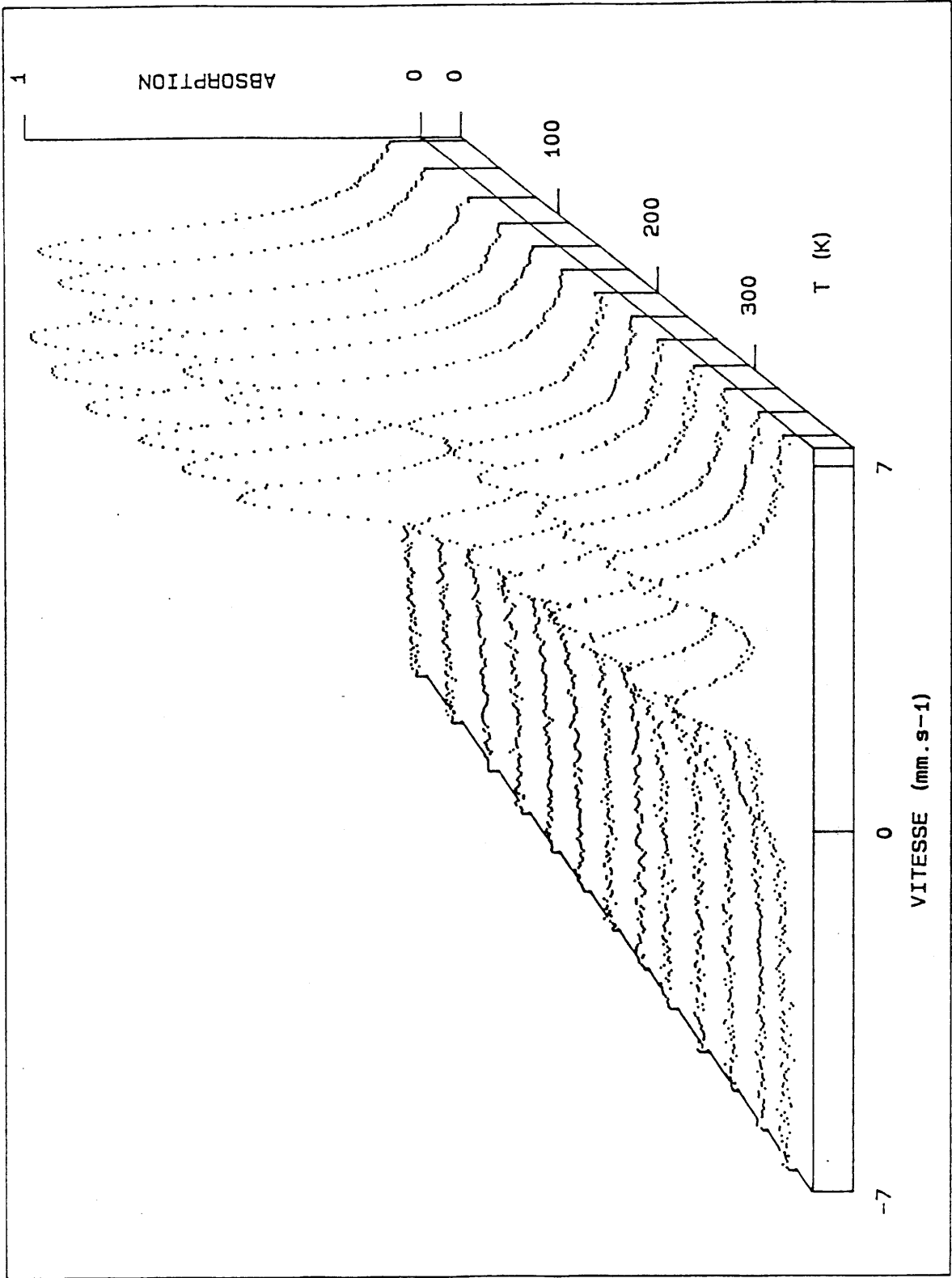


Fig. 59 Spectres de résonance Mössbauer de Sn_2OF_2 .

validité des hautes températures) (Fig. 60). Les points expérimentaux servent de base à une régression linéaire qui permet de déduire avec précision la pente de la droite. Ce coefficient conduit au calcul des températures de réseau θ_M et θ'_M à partir des relations [I.9] et [I.10] :

$$\theta_M = 184 \text{ K et } \theta'_M = 154 \text{ K}$$

Le facteur Lamb-Mössbauer f peut être déduit de l'intégration des relations [I.5], [I.9] et [I.10]. L'évolution thermique du logarithme de f est représentée à la figure 61.

A titre de comparaison, les paramètres Mössbauer dynamiques de SnO et SnF₂α sont rassemblés au tableau XXIX. La valeur de f obtenue à 293 K pour Sn₂OF₂ est relativement élevée en comparaison de celle déterminée pour SnF₂α. Ce résultat est en accord avec la structure de Sn₂OF₂ qui présente de fortes liaisons tridimensionnelles F(1) - Sn(1) - F(2) - Sn(2) - F(2). Celles-ci entraînent une rigidité importante du réseau.

Les résultats reportés dans le tableau XXIX montrent par ailleurs que plus la paire électronique $5s^2$ est stéréochimiquement active, plus le noyau a de liberté de vibration (notamment dans le plan perpendiculaire à l'axe de la paire) : on constate, en effet, une diminution notable du facteur f quand on passe de l'oxyde au fluorure. D'autre part, le comportement de l'oxyfluorure présente davantage de similitudes avec celui de l'oxyde qu'avec celui du fluorure : les valeurs des paramètres Mössbauer dynamiques de Sn₂OF₂ et SnO sont en effet assez voisines. D'autres analogies avaient déjà été signalées pour ces deux composés : leurs caractères covalents $5sp$ sont en effet importants alors que la paire électronique libre présente un caractère s plus marqué pour SnF₂α.

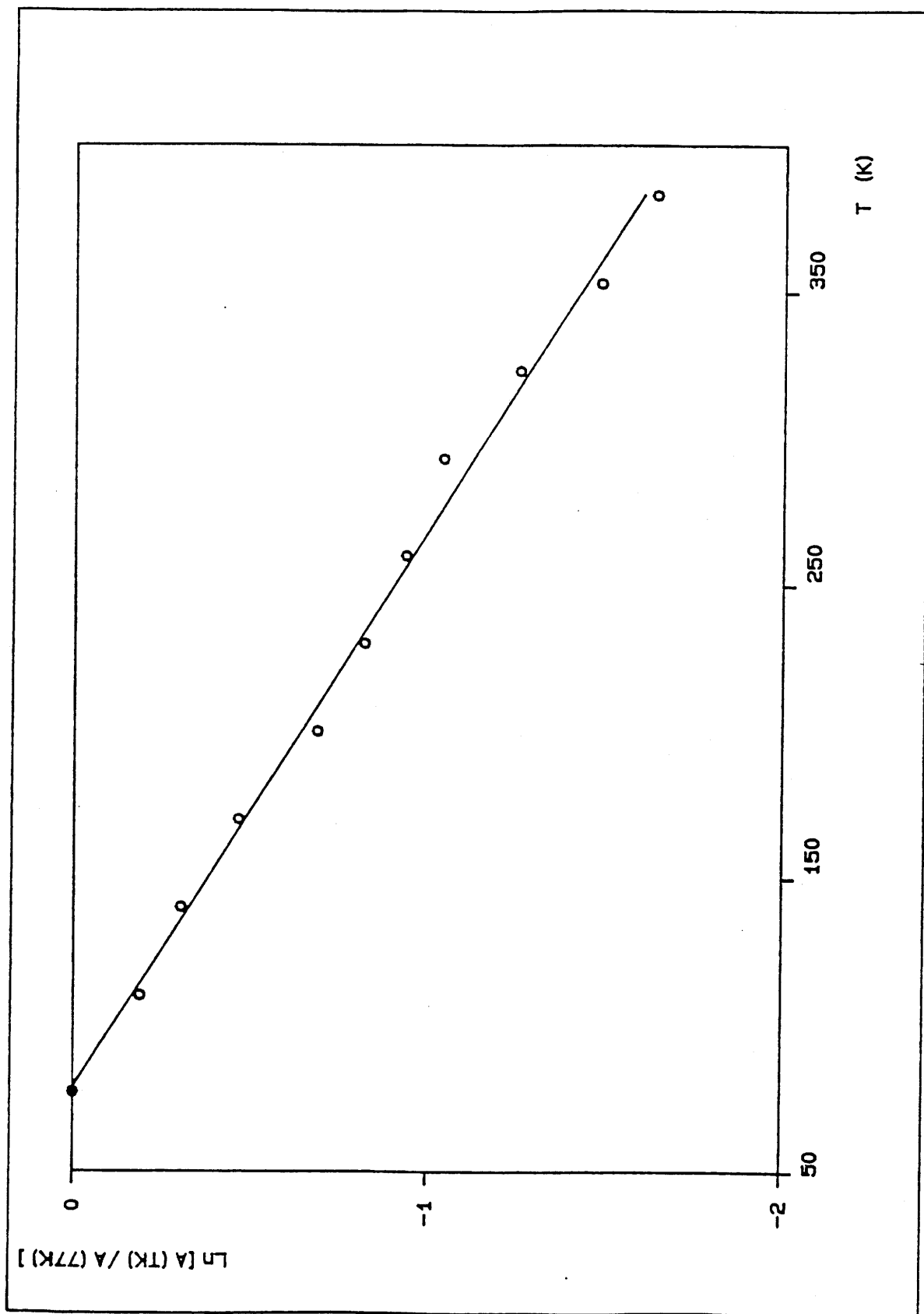


Fig. 60 Dépendance thermique de l'aire normalisée des absorptions résonnantes.

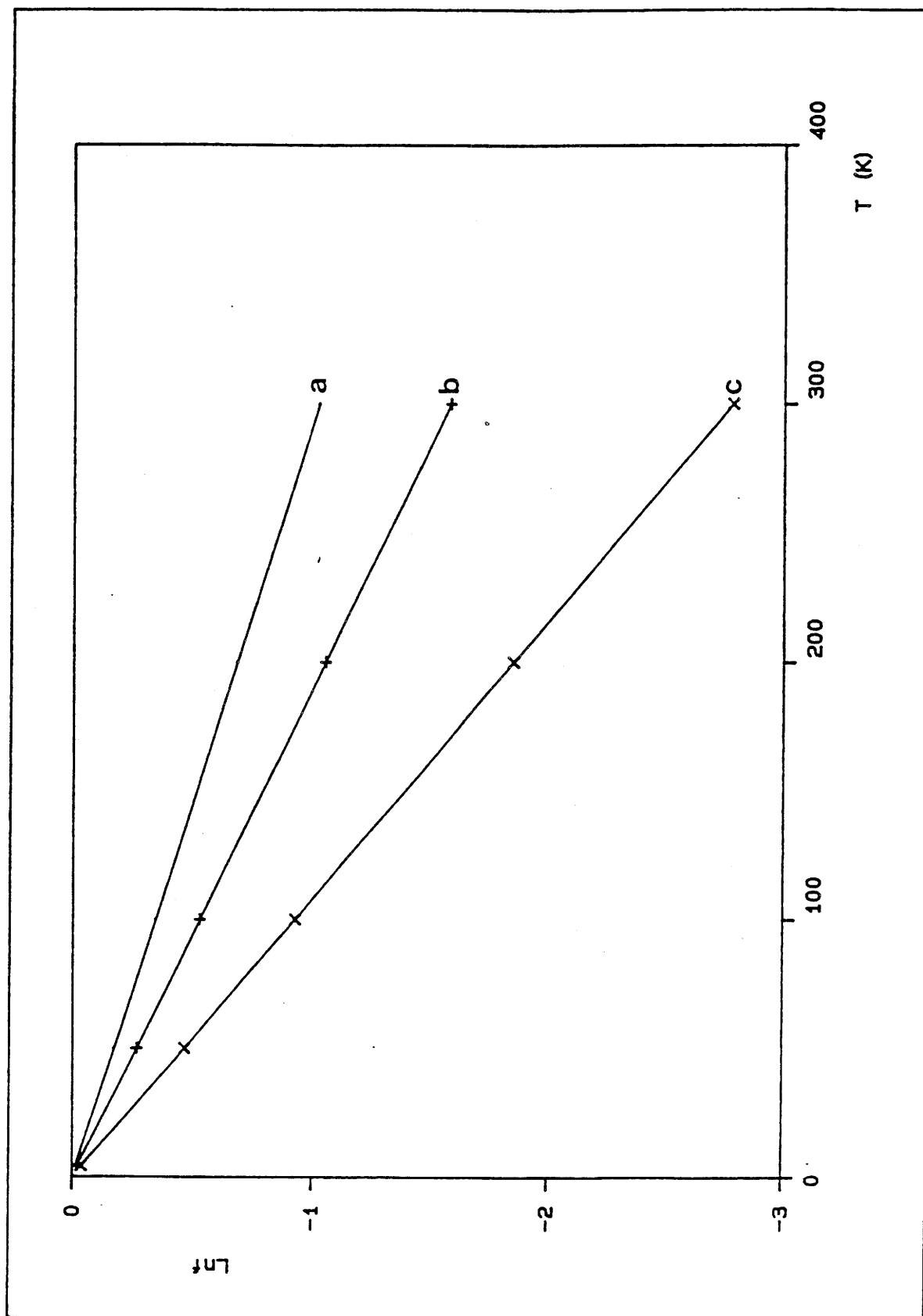


Fig. 61 Evolution thermique du logarithme du facteur f pour SnO (a), Sn₂OF₂ (b) et SnF₂α (c).

	SnO Réf. (4)	Sn ₂ OF ₂	SnF ₂ α
$d\delta / dT$ (mm.s ⁻¹ .K ⁻¹)	-2,46.10 ⁻⁴	-2,43.10 ⁻⁴	-2,70.10 ⁻⁴
$\frac{d\text{Ln}[A(TK)/A(77K)]}{dT}$ (K-1)	-3,40.10 ⁻³	-5,26.10 ⁻³	-9,3.10 ⁻³
M _{eff} (uma)	168	170	154
θ _M (K)	229	184	139
θ' _M (K)	193	154	122
f(293K)	0,37	0,21	0,07
f(77K)	0,74	0,67	0,50

Tableau XXIX

Paramètres Mössbauer dynamiques des composés SnO, Sn₂OF₂ et SnF₂α.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

1. B. DARRIET et J. GALY
Acta Cryst., B33, 1489 (1977).
2. J. PANNETIER et G. DENES
Acta Cryst., B36, 2763 (1980).
3. G. DENES, J. PANNETIER, J. LUCAS et J.Y. LE MAROUILLE
J. Solid State Chem., 30, 335 (1979).
4. R.H. HERBER
Phys. Rev. B, 27, 7, 4013 (1983).

Chapitre V

*CORRELATIONS ENTRE
PARAMETRES MÖSSBAUER ET
PROPRIETES STRUCTURALES*

L'interdépendance des paramètres Mössbauer et des propriétés des composés a été montrée dans de nombreux travaux (1-6). Ces interprétations visent essentiellement quatre objectifs suivant les données considérées.

- ① La dépendance thermique de l'absorption résonnante et du déplacement isomérique permet de définir les caractéristiques dynamiques du réseau et contribue à la connaissance des liaisons inter et intra moléculaires dans le solide. Cette information n'est pas accessible pour l'antimoine puisque les mesures sont effectuées uniquement à 4,2 K.
- ② Le déplacement isomérique relié directement aux densités électroniques des atomes Mössbauer conduit à une estimation du caractère ionocovalent des liaisons sonde Mössbauer-ligandes.
- ③ L'éclatement quadrupolaire peut s'expliquer en terme de non équivalence des ligandes voisins du noyau si la contribution de valence est nulle, c'est le cas pour Sn (IV). Il peut être par contre interprété en terme d'hybridation des orbitales liantes et non liantes pour Sn (II) et Sb (III). Dans ce cas, la contribution de réseau peut être négligée devant la contribution de valence (relation [I.19]) et les valeurs mesurées de l'éclatement quadrupolaire sont relativement élevées. L'éclatement quadrupolaire est alors fortement corrélé au déplacement isomérique et nécessite l'utilisation d'un diagramme de Lees et Flinn (7).
- ④ L'anisotropie de vibration du noyau complète les données relatives aux propriétés dynamiques du réseau et renseigne sur le rôle stéréochimique que peut jouer la paire électronique libre $5s^2$ notamment pour Sn (II) et Sb (III). Dans ces conditions, le facteur Goldanskii-Karyagin g_{11} et l'éclatement quadrupolaire Δ ne peuvent pas être considérés séparément.

V.1. CORRELATIONS PARAMETRES MÖSSBAUER DE L'ETAIN (II) - PROPRIETES STRUCTURALES

Dans le tableau XXX nous avons reporté les facteurs f à 293 K pour divers composés de l'étain (II). Un certain nombre d'observations peut être déduit de l'ensemble de ces résultats :

- Les facteurs f pour l'oxyfluorure Sn_2OF_2 et surtout pour l'oxyde SnO sont relativement élevés. Les réseaux de ces composés sont assez rigides et la dissipation d'énergie par vibration de l'atome d'étain est assez importante.
- Les facteurs f pour $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$, $\text{Sn}_2\text{F}_6\alpha$ et Sn_3F_8 sont plus importants que pour Sn_7F_{16} et $\text{SnF}_2\alpha$. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse de ponts fluor -F-Sn(IV)-F-Sn(II)-F mis en évidence dans Sn_3F_8 qui augmentent certainement la rigidité du réseau.
- Les facteurs f pour les composés du système $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$ sont faibles par comparaison à ceux observés pour les fluorures $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$, $\text{Sn}_2\text{F}_6\alpha$ et Sn_3F_8 . Ceci est vérifié notamment pour SrSnF_4 puisque $f_{293\text{K}} = 0,05$. Le caractère bidimensionnel de la structure de SrSnF_4 implique que les atomes d'étain ne sont que partiellement liés au réseau et de ce fait l'énergie de vibration des noyaux Mössbauer ne peut être efficacement dissipée.

En reportant les déplacements isomériques des différents composés dans la relation [I.12], nous pouvons calculer le caractère p du doublet libre (Tableau XXXI). Le pourcentage de caractère p est :

- égal à 83 % pour l'oxyde SnO ,
- voisin de 60 % pour les composés des systèmes $\text{MF}_2\text{-SnF}_2$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$ et Pb) et l'oxyfluorure Sn_2OF_2 ,
- proche ou inférieur à 50 % pour les composés du système $\text{SnF}_2\text{-SnF}_4$.

Pour $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$, SrSn_2F_6 et SrSnF_4 le caractère p de la liaison Sn-F augmente avec le

COMPOSE	f (293 K)	REF.
<u>Oxyde et Oxyfluorure</u>		
SnO	0,37	(8)
Sn ₂ OF ₂	0,21	*
<u>Composés du système SnF₂-SnF₄</u>		
Sn ₁₀ F ₃₄	0,14	(9)
Sn ₂ F ₆ α	0,15	(9)
Sn ₃ F ₈	0,20	(9)
Sn ₇ F ₁₆	0,04	(9)
SnF ₂ α	0,07	(9)
<u>Composés du système SrF₂-SnF₂</u>		
SrSn ₄ F ₁₀	0,11	*
SrSn ₂ F ₆	0,12	*
SrSnF ₄	0,05	*

* Ce travail

Tableau XXX

Facteurs f relatifs à l'étain (II) pour divers composés à 293 K.

COMPOSE	$\delta(\text{mm.s}^{-1})$	CARACTERE p (%)	REF.
<u>Oxyde et Oxyfluorure</u>			
SnO	2,708	83	(8)
Sn ₂ O ₂ F ₂	Sn(1)	3,071	*
	Sn(2)	3,115	*
<u>Composés du système SnF₂-SnF₄</u>			
Sn ₁₀ F ₃₄	4,510	13	(1)
Sn ₂ F ₆ α	4,103	29	(1)
Sn ₃ F ₈	3,822	40	(1)
Sn ₇ F ₁₆	3,696	45	(1)
SnF ₂ α	3,462	54	(1)
<u>Composés des systèmes MF₂-SnF₂</u> (M = Sr, Ba et Pb)			
SrSn ₄ F ₁₀	3,390	56,5	*
SrSn ₂ F ₆	3,263	61,4	*
SrSnF ₄	3,170	65	*
BaSnF ₄	3,236	63	*
PbSn ₄ F ₁₀	3,45	54,2	(10)
PbSnF ₄ α	3,251	62	*

* Ce travail

Tableau XXXI

Déplacement isomérique à 293 K pour quelques composés d'étain (II) et pourcentage de caractère p du doublet libre calculé en accord avec la relation [I.12].

rapport atomique Sr / Sn. L'étain présente la plus faible densité électronique p dans $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ qui est le plus ionique de ces fluorures.

Comparons les données relatives aux composés de formule générale MSnF_4 (M = Sr, Ba et Pb). Le déplacement isomérique varie comme la polarisabilité du cation divalent. La polarisabilité des ions est proportionnelle à la réfractivité molaire ; cette caractéristique a été reportée dans le tableau suivant :

Cation M^{2+}	Déplacement isomérique du composé MSnF_4 (mm.s^{-1})	Réfractivité molaire (Å^3) (II)
Sr^{2+}	3,170	1,5
Ba^{2+}	3,236	2,4
Pb^{2+}	3,251	3,7 à 5

Etant donné la présence d'électrons p dans les composés étudiés, l'évolution de l'éclatement quadrupolaire et du déplacement isomérique doivent être considérés simultanément (Fig. 62). Pour les composés proches de la droite A, un caractère p_z doit être pris en compte dans la fonction d'onde alors que pour les phases voisines de la droite B, les orbitales p_x et p_y doivent être considérées en quantité égale. Pour $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$, l'atome d'étain (II) doit être localisé, comme pour $\text{Sn}(\text{SbF}_6)_2$ dans un site de symétrie sphérique (12). L'éclatement quadrupolaire nul et le déplacement isomérique très élevé caractérise l'étain (II) dans un site octaédrique régulier avec des liaisons étain - ligandes fortement ioniques.

La figure 62 montre une concentration importante de points représentatifs des fluorures d'étain dans le domaine défini par les valeurs comprises entre 3 et 4 mm.s^{-1} pour le déplacement isomérique et entre 1,3 et 2 mm.s^{-1} pour l'éclatement quadrupolaire. Ces points se trouvent également proches de la droite A. Il semble que seule une orbitale p_z soit engagée dans l'hybridation de la liaison $\text{Sn(II)} - \text{F}$. Celle-ci se caractérise par une décroissance de la densité électronique qui se traduit par une diminution du déplacement isomérique, mais aussi par une augmentation du caractère $5p^x$ qui entraîne une contribution de valence de plus en plus importante et conduit alors à un

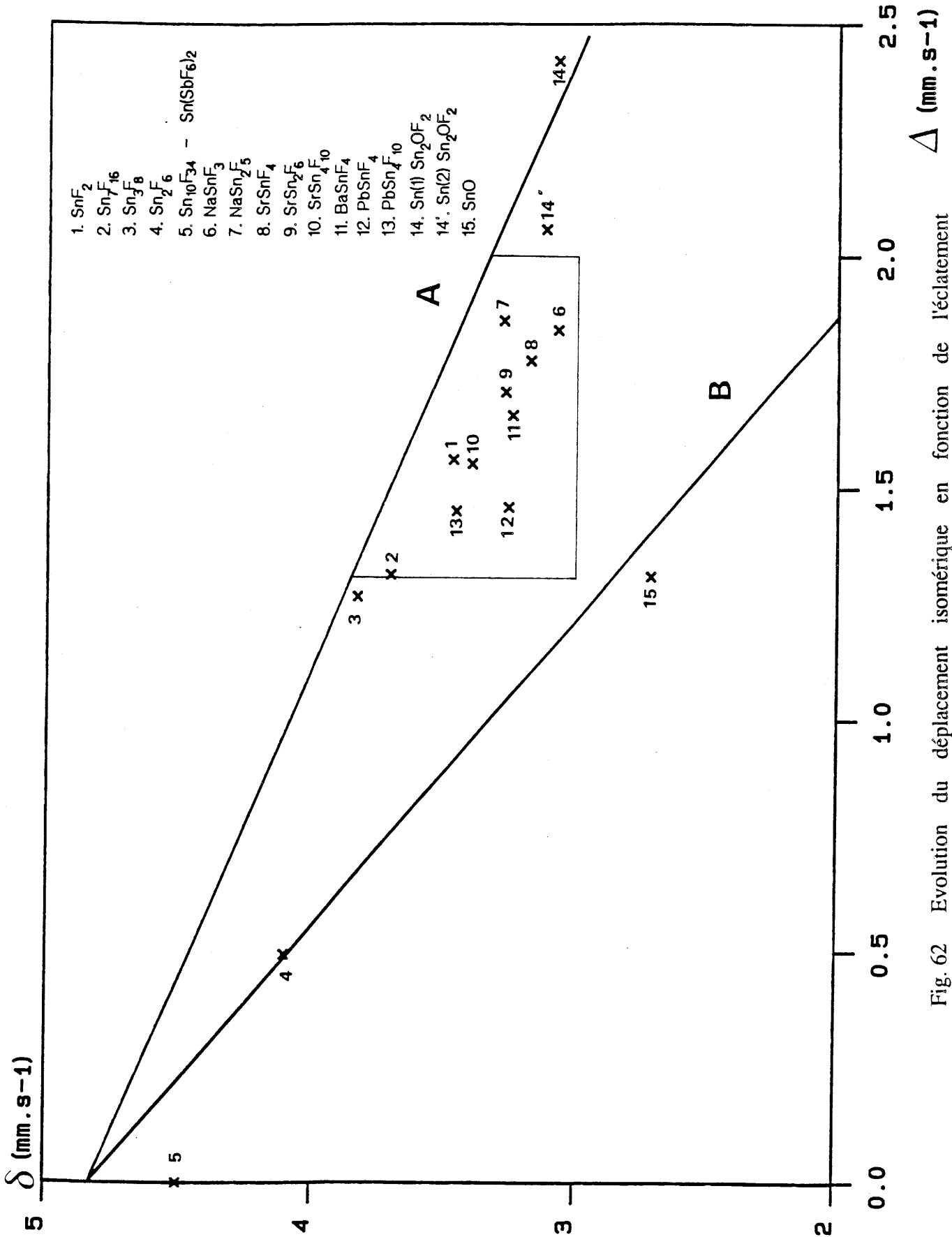


Fig. 62 Evolution du déplacement isomérique en fonction de l'éclatement quadrupolaire pour divers composés d'étain (II).

accroissement de l'éclatement quadrupolaire.

Les composés où une hybridation p_z est mise en évidence dans la liaison Sn-F (points voisins de la droite A (Fig. 62)) présentent généralement un spectre Mössbauer constitué d'un doublet quadrupolaire dissymétrique. Cette dissymétrie caractéristique d'un effet Goldanskii-Karyagin est mesurée par le coefficient g_{11} . L'évolution du paramètre g_{11} en fonction de l'éclatement quadrupolaire pour les différents fluorures étudiés a été représentée dans un diagramme $g_{11} = f(\Delta)$ (Fig. 63). La plupart des points relatifs aux différents composés se trouvent dans un domaine correspondant à des valeurs supérieures à $1,26 \text{ mm.s}^{-1}$ pour Δ et à des données comprises entre 1,06 et 1,42 pour g_{11} .

Un facteur g_{11} égal à 1 caractérise une isotropie du facteur f . Dans ce cas, la paire $5s^2$ semble ne jouer aucun rôle stéréochimique, par exemple pour $\text{Sn}_2\text{F}_6\alpha$, $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$ et $\text{Sn}(\text{SbF}_6)_2$. D'autre part, pour $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$, comme pour $\text{Sn}(\text{SbF}_6)_2$ il n'y a pas d'éclatement quadrupolaire. L'environnement de l'étain (II) a alors la symétrie sphérique et la paire $5s^2$ doit être délocalisée.

Un facteur g_{11} supérieur à 1 est significatif d'une anisotropie du facteur f qui peut s'expliquer par une activité stéréochimique de la paire $5s^2$. La forte distorsion de l'environnement de l'étain paraît liée à une augmentation de l'anisotropie de vibration du noyau. Pour de nombreux fluorures (Fig. 63), cette vibration des noyaux est favorisée dans le plan perpendiculaire à l'axe de la paire électronique.

V.2. CORRELATIONS PARAMETRES MÖSSBAUER DE L'ANTIMOINE (III) - PROPRIETES STRUCTURALES

Nous avons tracé sur la figure 64 la variation du déplacement isomérique en fonction de la longueur moyenne des liaisons $\langle \text{Sb-F} \rangle$ pour les composés M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$), $\text{N}_2\text{H}_6\text{SbF}_5$ (13-15) et $\text{M}'\text{SbF}_5$ ($\text{M}' = \text{Sr}, \text{Ba}$). Les valeurs correspondant à cette évolution sont reportées au tableau XXXII. L'environnement de l'atome d'antimoine dans tous les fluorures considérés est constitué d'un octaèdre distordu $(\text{SbF}_5\text{E})^{2-}$. H. Barbes et al. (15) signalent cependant une très forte déformation du site $(\text{SbF}_5\text{E})^{2-}$ pour $\text{N}_2\text{H}_6\text{SbF}_5$. Cette grande distorsion est rarement observée pour les composés AX_5E dont la série isoélectronique $(\text{SbF}_5)^{2-}$, $(\text{TeF}_5)^{2-}$, (BrF_5) et $(\text{XeF}_5)^+$ est bien connue (16) et peut expliquer certainement la singularité des paramètres

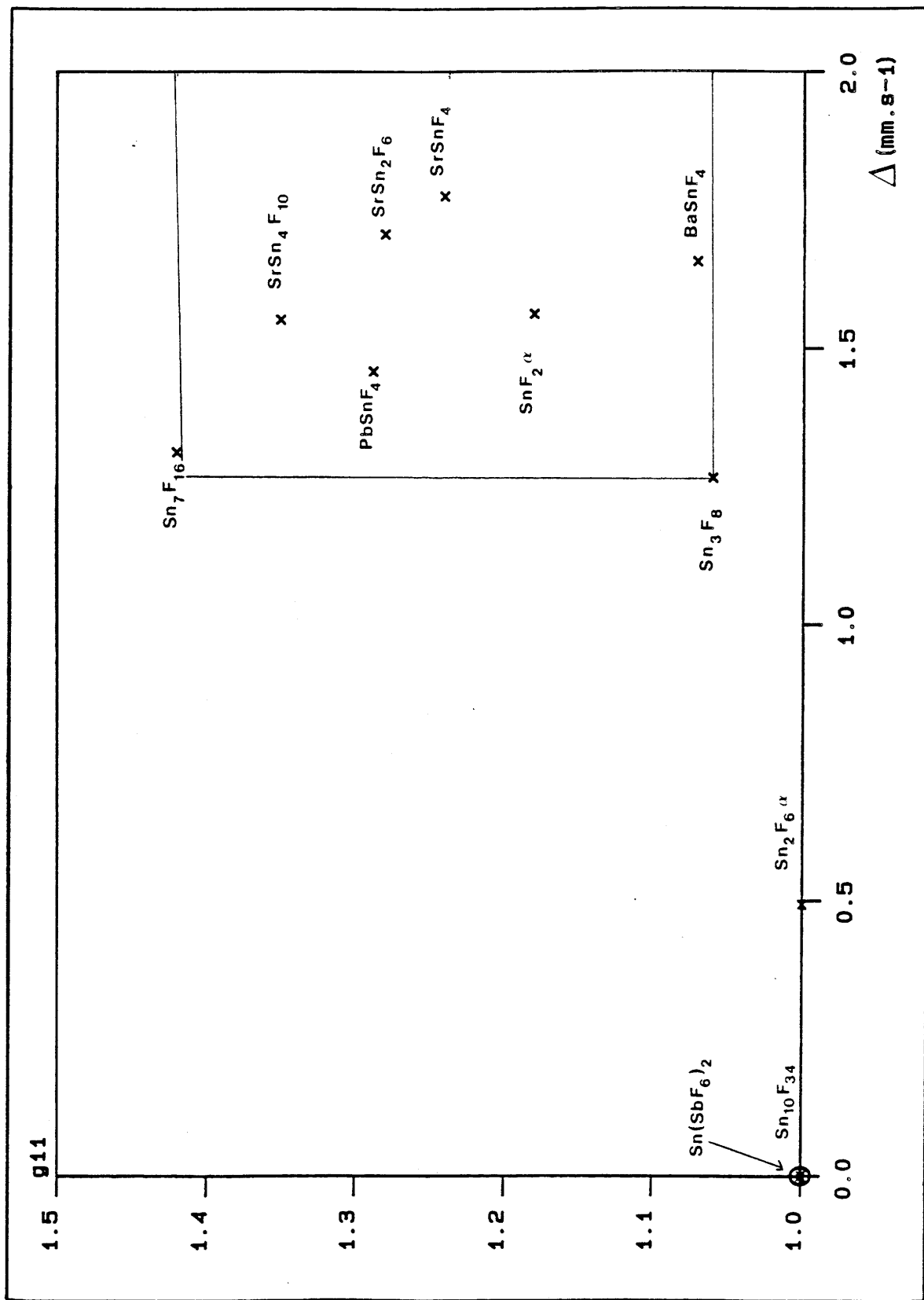


Fig. 63 Evolution du facteur g_{11} en fonction de l'éclatement quadrupolaire pour quelques fluorures d'étain (II).

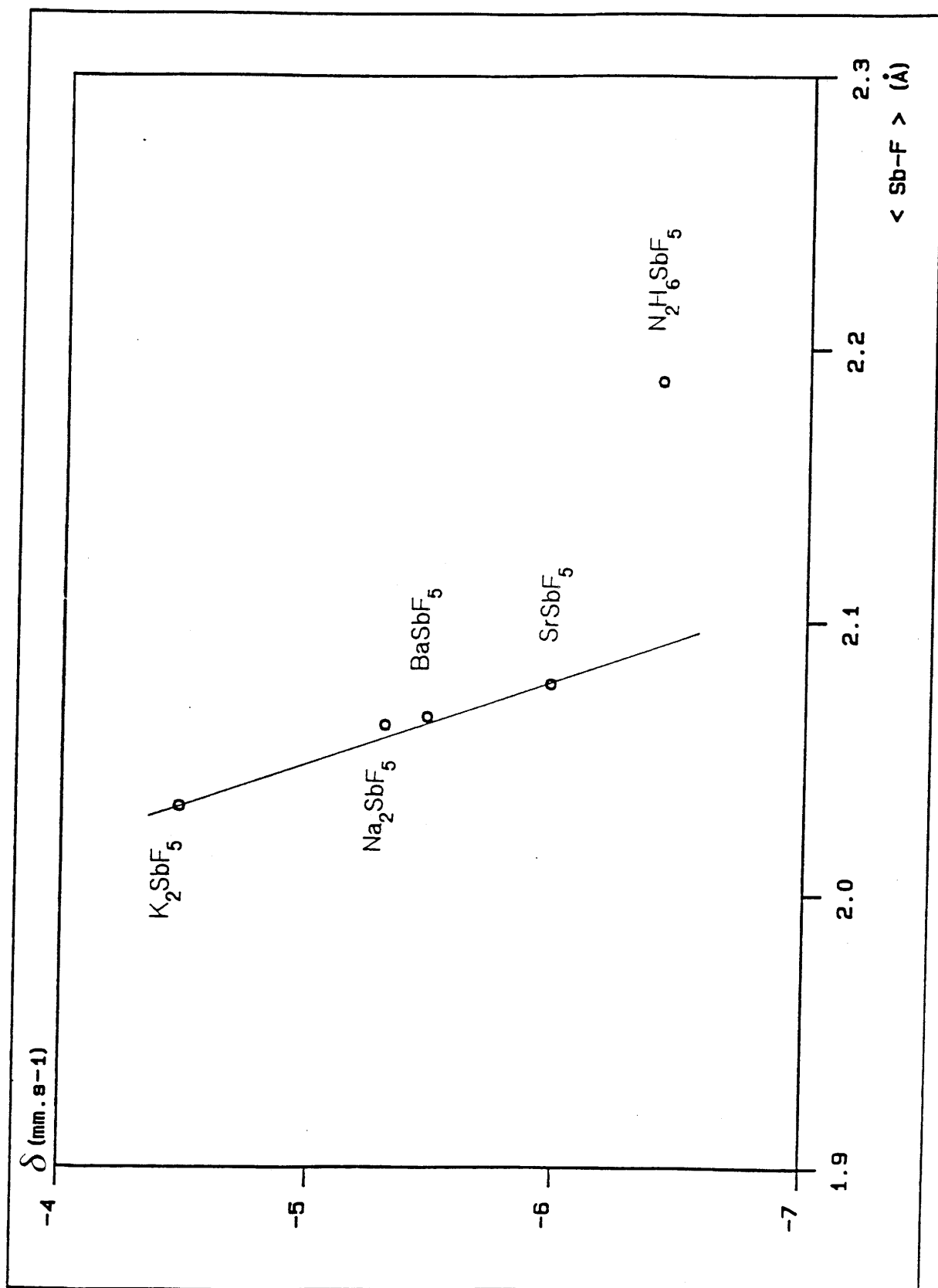


Fig. 64 Evolution du déplacement isomérique de ^{121}Sb avec la longueur moyenne de liaison $\langle \text{Sb-F} \rangle$ dans le motif $(\text{SbF}_5\text{E})^{2-}$.

COMPOSE	$\delta(\text{mm.s}^{-1})$ à 4,2 K	$\langle \text{Sb} - \text{F} \rangle$ (Å)	REF.
$\text{N}_2\text{H}_6\text{SbF}_5$	- 6,41	2,188	(4, 15)
SrSbF_5	- 5,97	2,077	*
BaSbF_5	- 5,47	2,065	*
Na_2SbF_5	- 5,30	2,062	(4, 13)
K_2SbF_5	- 4,48	2,032	(4, 14)

* Ce travail

Tableau XXXII

Déplacement isomérique à 4,2 K et distance moyenne $\langle \text{Sb} - \text{F} \rangle$ dans quelques fluorures d'antimoine (III).

COMPOSE	$\Delta(\text{mm.s}^{-1})$ à 4,2 K	$\langle \text{F}_{\text{eq}} - \text{Sb} - \text{F}_{\text{eq}} \rangle$ (°)	REF.
$\text{N}_2\text{H}_6\text{SbF}_5$	18,40	102,7	(4, 15)
SrSbF_5	16,30	94	*
BaSbF_5	16,00	91,95	*
Na_2SbF_5	15,40	89	(4, 13)
K_2SbF_5	15,70	86,55	(4, 14)

* Ce travail

Tableau XXXIII

Eclatement quadrupolaire à 4,2 K et angle moyen $\langle \text{F}_{\text{eq}} - \text{Sb} - \text{F}_{\text{eq}} \rangle$ de quelques fluorures d'antimoine (III).

Mössbauer.

La figure 64 montre une augmentation du déplacement isomérique lorsque la longueur de la liaison $\langle \text{Sb-F} \rangle$ diminue. L'évolution est pratiquement linéaire en excluant la valeur relative $\text{N}_2\text{H}_6\text{SbF}_5$. Elle est caractéristique de la coordination (SbF_5E) . Ces résultats peuvent s'interpréter en considérant que les variations de densité électronique s au noyau sont directement liées à la ionocovalence des liaisons Sb-F. Ainsi K_2SbF_5 , pour lequel les liaisons $\langle \text{Sb-F} \rangle$ sont les plus courtes (2,032 Å) présente le déplacement isomérique le plus grand (- 4,48 mm.s^{-1}) alors que SrSbF_5 pour lequel les liaisons $\langle \text{Sb-F} \rangle$ sont plus longues (2,077 Å) possède le déplacement isomérique le plus petit (- 5,97 mm.s^{-1}). La liaison Sb-F est plus ionique dans SrSbF_5 que dans K_2SbF_5 .

Considérons maintenant la variation de l'éclatement quadrupolaire pour les séries M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$), $\text{M}'\text{SbF}_5$ ($\text{M}' = \text{Sr}, \text{Ba}$) et le composé $\text{N}_2\text{H}_6\text{SbF}_5$ d'une part en fonction de la longueur moyenne des liaisons $\langle \text{Sb-F} \rangle$ et d'autre part en fonction de l'angle moyen $\langle \text{F}_{\text{eq}} - \text{Sb} - \text{F}_{\text{eq}} \rangle$ (Fig. 65 et 66). Ces deux données permettent d'apprécier la déformation du motif $(\text{SbF}_5\text{E})^{2-}$ (Tableaux XXXII et XXXIII). Une valeur relativement élevée de l'éclatement quadrupolaire a été mesurée pour $\text{N}_2\text{H}_6\text{SbF}_5$, elle peut être encore attribuée à l'importante distorsion du polyèdre $(\text{SbF}_5\text{E})^{2-}$. Un accroissement de l'éclatement quadrupolaire est observé lorsque la distance $\langle \text{Sb-F} \rangle$ et l'angle $\langle \text{F}_{\text{eq}} - \text{Sb} - \text{F}_{\text{eq}} \rangle$ augmentent. Il traduit une asymétrie de la répartition des charges électriques en relation avec l'activité stéréochimique de la paire libre $5s^2$ de l'antimoine (III).

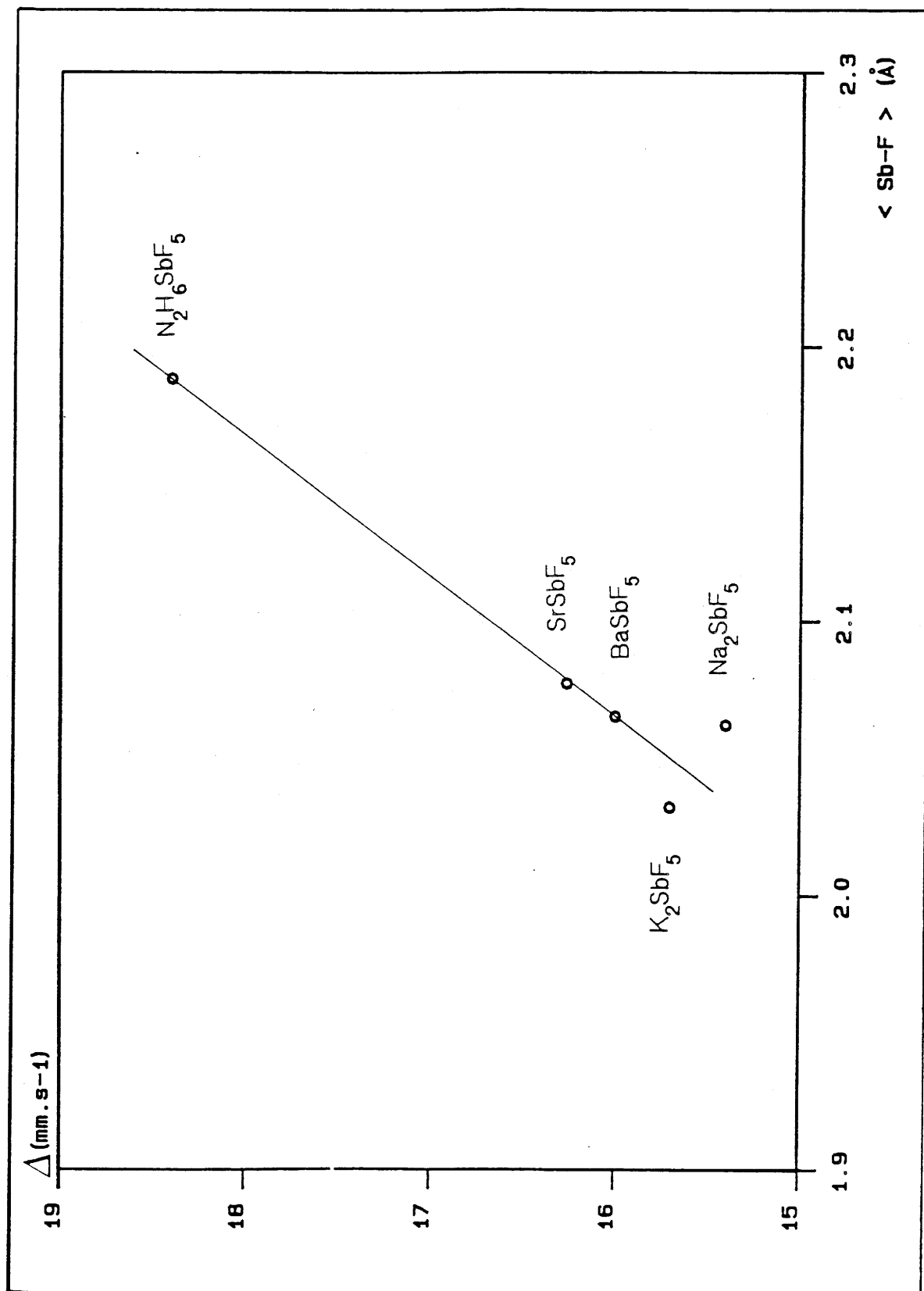


Fig. 65 Evolution de l'éclatement quadrupolaire avec la longueur moyenne de liaison $\langle \text{Sb-F} \rangle$ dans le motif $(\text{SbF}_5)^{2-}$.

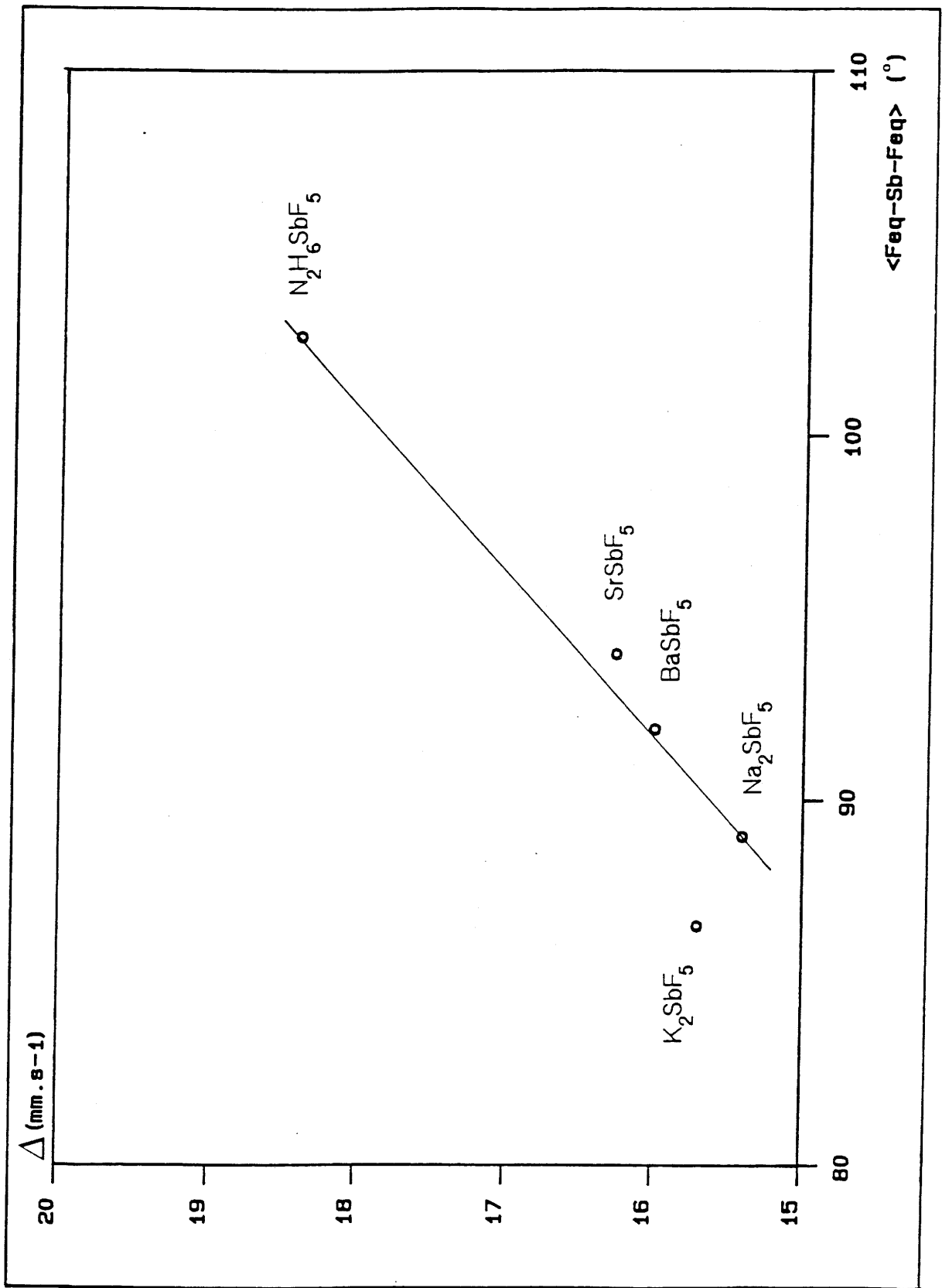


Fig. 66 Evolution de l'éclatement quadrupolaire avec l'angle $\langle F_{eq} - Sb - F_{eq} \rangle$ dans le motif $(SbF_5E)^{2-}$.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

1. L. FOURNES, J. GRANNEC, Y. POTIN et P. HAGENMULLER
Sol. Stat. Comm., 59, 12, 833 (1986).
2. L. FOURNES, J. GRANNEC, B. LESTIENNE, Y. POTIN et P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 21, 1247 (1986).
3. J. GRANNEC, L. FOURNES, P. LAGASSIE, P. HAGENMULLER et
J.C. COUSSEINS
Mat. Res. Bull., 25, 815 (1990).
4. J.G. BALLARD, T. BIRCHALL, R. FOURCADE et G. MASCHERPA
J. of Chem. Soc., Dalton, 2409 (1976).
5. A. IBANEZ, J.C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE, E. PHILIPPOT et
M. MAURIN
J. of Solid State Chem., 60, 95 (1985).
6. A. IBANEZ, J. OLIVIER-FOURCADE, J.C. JUMAS, E. PHILIPPOT et
M. MAURIN
Z. anorg. allg. Chem., 540/541, 106 (1986).
7. J.K. LEES et P.A. FLINN
Phys. Letters, 19, 3, 186 (1965).
8. R.H. HERBER
Phys. Rev. B, 27, 7, 4013 (1983).
9. L. FOURNES, J. GRANNEC et Y. POTIN
Hyp. Int., 55, 1137 (1990).

10. G. DENES
J. of Solid State Chem., 74, 343 (1988).
11. C.K. JORGENSEN
Topics in Current Chemistry, 56, 1, 38 (1975).
Springer-Verlag - Berlin, Heidelberg, New-York.
12. T. BIRCHALL, J.E. VEKRIS, B. FRLEC, D. GANTAR et D. HANZEL
J. Fluorine Chem., 27, 61 (1985).
13. R. FOURCADE, G. MASCHERPA, E. PHILIPPOT et M. MAURIN
Rev. Chim. Minér., 11, 481 (1974).
14. A. BYSTRÖM et K.A. WILHELMI
Ark. Kemi, 3, 461 (1951).
15. H. BARBES, G. MASCHERPA, R. FOURCADE et B. DUCOURANT
J. of Solid State Chem., 60, 95 (1985).
16. A.F. WELLS
"Structure Inorganic Chemistry", 5e Ed., 363, Oxford Univ. Press (Clarendon),
London.

CONCLUSIONS GENERALES

Nous nous sommes proposés dans ce travail d'étudier plusieurs familles de composés fluorés et oxyfluoré d'étain et quelques fluorures ternaires d'antimoine afin de compléter la connaissance de ces matériaux et d'établir des corrélations entre leurs propriétés cristallographiques et physiques. L'objectif était de synthétiser des phases contenant des noyaux résonnants, susceptibles d'être analysées par résonance Mössbauer pour relier ensuite ces résultats aux données structurales précédemment obtenues ou établies au cours de ce travail.

Nous avons tout d'abord précisé l'apport de la résonance Mössbauer à l'étude cristallographique des composés contenant des isotopes tels que ^{57}Fe , ^{119}Sn ou ^{121}Sb .

La seconde partie de ce travail a été consacrée à la caractérisation de fluorures d'étain de structure fluorine ou dérivant de ReO_3 .

Dans le système $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$, la structure de SrSnF_4 a pu être déterminée par la méthode de Rietveld. Ce calcul a fait apparaître des facteurs d'agitation thermique élevés pour les ions fluor ; ceci pouvant résulter d'une grande mobilité de ces derniers. Les mesures par résonance magnétique nucléaire du ^{19}F effectuées sur SrSnF_4 ont permis de confirmer cette hypothèse. L'étude par résonance Mössbauer des composés SrSnF_4 , SrSn_2F_6 et $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ a montré que le caractère ionique de la liaison Sn-F augmente avec le rapport atomique Sr / Sn. D'autre part, le fluorure $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ présente le facteur g_{11} le plus grand révélant ainsi une anisotropie de vibration du noyau importante. Ce comportement peut être attribué à un rôle stéréochimique actif de la paire électronique libre $5s^2$ de l'étain (II).

Pour le fluorure mixte d'étain Sn_2F_6 , trois variétés allotropiques ont été mises en évidence. L'étude par spectroscopie Mössbauer de ce composé a permis de confirmer la première transition structurale $\alpha \rightleftharpoons \beta$ par apparition d'une discontinuité de la dépendance thermique des éclatements quadrupolaires relatifs à l'étain (II) et (IV). L'analyse par diffraction de neutrons a montré l'existence des phases α , β et γ pour Sn_2F_6 . Les températures de transformation signalées par cette technique sont en accord avec celles mesurées par les méthodes d'analyses thermiques classiques. La structure de la phase γ qui cristallise dans la symétrie cubique de type ReO_3 ordonné, atteste d'un ordre cationique étain (II) - étain (IV).

Pour FeSnF_6 , une transition de phase a été mise en évidence par micro-calorimétrie. Les études par résonance Mössbauer sur le noyau ^{57}Fe semblent prouver l'existence de cette transition en considérant l'évolution thermique de l'éclatement quadrupolaire. Les caractéristiques Mössbauer dynamiques du noyau ^{119}Sn de FeSnF_6 et de SnF_4 sont pratiquement indentiques. Le noyau d'étain se comporte de manière analogue vis-à-vis des deux réseaux bien que les structures de ces deux composés soient différentes.

L'étude des systèmes $\text{MF}_2\text{-SbF}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ et Pb) a permis d'isoler trois composés inédits : SrSbF_5 , SrSb_2F_8 et BaSbF_5 . L'obtention de monocristaux de MSbF_5 ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) nous a conduit à déterminer les structures cristallines de ces composés. Ils cristallisent dans le système orthorhombique et sont constitués d'unités isolées (SbF_5) connectées par des groupements MF_{10} . La géométrie des ions pentafluoroantimoniates est une pyramide à base rectangulaire où l'atome d'antimoine est localisé à l'extérieur du plan de base.

Les mesures thermiques et diélectriques ont montré, pour BaSbF_5 , l'existence d'une transition de type ferroélectrique-paraélectrique vers 649 K.

Les paramètres Mössbauer calculés pour les fluorures MSbF_5 ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) conduisent à une estimation du caractère ionocovalent des liaisons métal-ligandes. La valeur élevée de l'éclatement quadrupolaire trouvée pour SrSbF_5 peut être expliquée par une grande distorsion de l'environnement de l'antimoine (SbF_5E)²⁻ et une activité stéréochimique de la paire électronique libre E. L'analyse par résonance Mössbauer de SrSb_2F_8 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{F}_{13}$ et de la solution solide limite $\text{Pb}_{0,60}\text{Sb}_{0,40}\text{F}_{2,40}$ a permis d'envisager une coordination 7 pour l'environnement de l'antimoine de type octaèdre monocapé (SbF_6E)⁻.

Les fréquences de vibration, déterminées par diffusion Raman pour SrSbF_5 et BaSbF_5 , montrent que la vibration la plus intense correspond à l'élongation de la liaison axiale Sb-F de la pyramide à base rectangulaire (SbF_5).

L'étude comparative par résonance Mössbauer de Sn_2OF_2 , SnO et $\text{SnF}_2\alpha$ met en évidence des données peu différentes pour l'oxyfluorure et pour l'oxyde. Les paramètres Mössbauer dynamiques ont des valeurs relativement voisines. Ces deux composés présentent également des caractères covalents 5sp importants.

Le dernier objectif de ce travail était d'établir des corrélations entre paramètres Mössbauer et données structurales de quelques composés d'étain (II) et d'antimoine (III). Plusieurs relations ont été reportées. Des travaux futurs sur de nouveaux fluorures de ces cations devraient permettre de poursuivre ces investigations et de compléter les informations sur la cristallographie de ces matériaux.

Annexe I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A.I.1. METHODES DE PREPARATION DES FLUORURES ET OXYFLUORURE

A.I.1.1. Produits de départ

Certains fluorures (SrF_2 , BaF_2 , SnF_2 , PbF_2 et SbF_3) et l'oxyde SnO sont des produits commerciaux titrant 99,9 % qui sont toujours desséchés sous vide dynamique à 150°C avant réaction et conservés en atmosphère rigoureusement sèche.

Tous les autres fluorures utilisés ont été obtenus en mettant en jeu différents agents de fluoruration.

A.I.1.1.1. Utilisation de HF

Elle concerne la préparation de FeF_2 .

Le fluorure ferreux est obtenu à partir de FeCl_2 sous courant de fluorure d'hydrogène à 500°C .

A.I.1.1.2. Préparation sous courant de fluor

Cette méthode fait appel à la fluoruration directe par le fluor gazeux en nacelle de nickel (1).

SnF_4 est obtenu par l'action de fluor dilué à 200°C sur SnF_2 pour éviter une réaction trop brutale. Un second traitement sous 2 bar de fluor à 400°C permet d'obtenir SnF_4 . Ce produit est particulièrement hygroscopique et doit être conservé en atmosphère rigoureusement sèche.

A.I.1.2. Synthèse des composés

Toutes les manipulations sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée en raison de la grande hygroscopicité de la plupart des fluorures.

Deux techniques classiques de la chimie du solide ont été utilisées : synthèse à l'état solide et réaction "in situ" sous courant de fluor.

A.I.1.2.1. Réaction à l'état solide

Les différentes compositions des systèmes $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$, $\text{FeF}_2\text{-SnF}_4$, $\text{MF}_2\text{-SbF}_3$ ($M = \text{Sr, Ba, Pb}$) ainsi que le fluorure Sn_2F_6 et l'oxyfluorure Sn_2OF_2 sont obtenus à partir de mélanges stoechiométriques des produits de départ.

Ceux-ci sont broyés en boîte à gants puis ils sont soumis à un dégazage sous vide dynamique à 100°C . Les synthèses sont effectuées en tubes de platine, scellés sous argon sec, pendant 15 heures à des températures variant de 250 à 600°C selon le système étudié. Une nouvelle homogénéisation suivie de recuits à température appropriée puis d'une trempe à l'air permet d'obtenir des phases pures.

A.I.2. METHODES D'ANALYSE

A.I.2.1. Analyse radiocristallographique

A.I.2.1.1. Composés pulvérulents

Les différentes phases obtenues ont été identifiées par analyse radiocristallographique effectuée à l'aide de diffractogrammes de poudre obtenus sur un spectrogoniomètre Philips. Le rayonnement utilisé est celui de la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre sélectionnée après la diffraction par un monochromateur en graphite.

En raison de l'hygroscopicité de la plupart des composés, la caractérisation a été effectuée à l'aide d'une cellule spéciale pouvant être remplie en boîte à gants. Une parfaite étanchéité est assurée au moyen d'un joint torique et d'une fenêtre en mylar. De par la forme cylindrique de la cellule et de la géométrie de la technique Bragg-Brentano utilisée, l'épaisseur de mylar traversée est quasi constante pour tout l'enregistrement.

Les paramètres des différentes mailles cristallines sont déterminés à partir de diffractogrammes à déroulement lent en utilisant un étalon interne de silicium. Après un calcul approché, les valeurs obtenues sont affinées sur ordinateur par la méthode des moindres carrés.

Dans le cas d'un affinement par la méthode Rietveld, l'acquisition des données du diffractogramme de poudre est réalisée à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1050 en géométrie Bragg-Brentano. Afin de minimiser les effets d'orientation

préférentielle qui peuvent nuire à un bon affinement des paramètres structuraux, la couche supérieure du porte-échantillon est remplie sur une épaisseur d'environ 20 μm par tamisage.

A.I.2.1.2. Cristaux

Les paramètres de maille et le groupe d'espace sont déduits des études sur films (Läue, Weissenberg, chambre de précession de Buerger). L'enregistrement des intensités est effectué à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD4 Enraf-Nonius utilisant la raie $K\alpha$ du molybdène.

A.I.2.2. Détermination des températures de transition et des masses volumiques

Les températures de transition de phases et de fusion ont été déterminées par analyse thermique différentielle. Des mesures par microcalorimétrie ont permis de déterminer les enthalpies de transition ainsi que les températures de transition lorsque les transitions n'étaient pas nettement décelables par ATD. Les analyses ont été effectuées sur des poudres placées en tubes de platine de faible épaisseur scellés sous argon sec.

Les déterminations de masse volumique ont été réalisées par la méthode de la poussée hydrostatique (2).

A.I.2.3. Diffraction X à haute température

Les spectres des différentes variétés allotropiques ainsi que leur évolution en fonction de la température ont été obtenus à l'aide d'une chambre de type Guinier-Simon.

La poudre est placée dans un capillaire de quartz scellé et fixé à une tige métallique à l'aide d'un ciment.

Les spectres peuvent être enregistrés soit par paliers à des températures fixes, soit en continu, le déplacement du film et la variation de température ayant alors lieu simultanément.

A.I.2.4. Diffraction des neutrons

Les spectres de diffraction des neutrons ont été enregistrés sur le diffractomètre D1B de l'Institut L ue-Langevin (ILL Grenoble). Il s'agit d'un diffractomètre deux axes à poudre, équipé d'un multidétecteur. Il bénéficie d'un flux de neutrons important et permet d'obtenir une bonne résolution aux petits angles.

Le composé est placé dans un porte-échantillon étanche en vanadium (diamètre 7 mm) maintenu dans un four pouvant opérer sous vide. Le remplissage du porte-échantillon a été évidemment effectué en boîte à gants.

La longueur d'onde incidente de 2,524   a été sélectionnée en utilisant un monochromateur en graphite. Les spectres ont été enregistrés dans une gamme angulaire $20 \leq \theta \leq 100^\circ$, avec un pas de $0,2^\circ$.

A.I.3. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

A.I.3.1. Résonance Mössbauer

A.I.3.1.1. Noyaux ^{57}Fe et ^{119}Sn

Dans le cas du fer, les photons nécessaires à la résonance gamma nucléaire sont émis par une source radioactive constituée de ^{57}Co diffusé dans une matrice de rhodium.

L' nergie E_0 correspondant à la transition $3/2 \rightarrow 1/2$ a une valeur de 14,4 keV.

Pour le noyau ^{119}Sn , les photons nécessaires à la résonance gamma nucléaire sont émis par une source radioactive de $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$. Le niveau $3/2$ est peuplé par la capture des photons γ . La transition $3/2 \rightarrow 1/2$ donne le photon Mössbauer d'énergie $E_0 = 23,8$ keV.

Les échantillons sous forme pulvérulente contiennent en moyenne 10 mg/cm^2 pour les composés à base de fer et 15 mg/cm^2 pour ceux à base d'étain. Les matériaux étudiés étant hygroscopiques, un montage étanche entre deux brides de cuivre est employé. Les poudres sont pressées entre deux feuilles minces d'aluminium. Ce moyen permet de préparer les échantillons en boîte à gants.

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type Halder   accélération constante utilisant des sources à température ambiante. La

chaîne nucléaire est constituée d'un compteur, d'un amplificateur et d'un discriminateur qui permet de sélectionner le signal correspondant à l'énergie du photon Mössbauer. Un analyseur multicanaux (Halder de type MCA3) permet le stockage des informations relatives aux spectres Mössbauer. Les données sont alors traitées par un ordinateur et la sortie des résultats est effectuée sur une imprimante et une table traçante.

Les différents paramètres Mössbauer sont affinés après itérations successives par minimisation de la somme des carrés des écarts entre le spectre observé et le spectre calculé. Les raies d'absorption sont considérées comme des lorentziennes. Les programmes de calcul utilisés ont été conçus par G. Le Caër et par K. Ruebenbauer et al. (3). Tous les paramètres Mössbauer ont été déterminés par rapport à $\text{Fe}\alpha$ pour les composés à base de fer et par rapport à CaSnO_3 pour les composés d'étain, les deux étalons étant considérés à température ambiante.

Les études à basse température ont été réalisées avec un cryostat à conduction permettant de travailler à l'hélium ou à l'azote liquide. Il est équipé d'un microfour régulé qui permet de stabiliser la température à 1 K près lors de l'accumulation des données.

Les études à haute température ont été effectuées avec un four réalisé par L. Fournès et al. (4). La cellule est formée d'un cylindre de nickel qui est calorifugée par de la laine minérale. Deux brides en acier inoxydable sont soudées à chaque extrémité de ce cylindre. Les fenêtres sont en composite aluminium-mylar. Une contre bride permet les passages étanches du thermocouple et des conduits d'entrée et de sortie de gaz. Une circulation d'eau assure un refroidissement efficace de l'enveloppe externe du four et des deux brides en acier inoxydable qui porte les fenêtres. Le porte-échantillon en cuivre est bloqué par un épaulement du tube de nickel.

Ce réacteur peut être introduit dans une boîte à gants permettant ainsi la mise en place de l'échantillon sous atmosphère inerte.

A.1.3.1.2. Noyau ^{121}Sb

Les photons nécessaires à la résonance gamma nucléaire sont émis par une source radioactive constituée par l'isotope $^{121\text{m}}\text{Sn}$ dans une matrice de BaSnO_3 . Le rayonnement d'énergie $E_0 = 37,15 \text{ keV}$ correspond à la transition $7/2 \rightarrow 5/2$.

Les études Mössbauer sur le noyau ^{121}Sb ont été effectuées à l'USTL de Montpellier par J.C. Jumas et B. Ducourant.

Les spectres Mössbauer sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre

ELSCINT AME 40 dont le vibreur à accélération constante est couplé avec un analyseur multicanaux Promeda. La source et l'échantillon sont refroidis ensemble à la température de l'hélium liquide dans un cryostat. L'absorbeur est préparé sous forme de poudre mélangée avec de la graisse Apiezon avec une concentration en antimoine d'environ 15 mg/cm^2 . L'échelle des vitesses a été calibrée régulièrement à partir du spectre standard obtenu en utilisant une source ^{57}Co et un absorbeur de fer travaillant dans les mêmes conditions. L'origine des vitesses a été définie par rapport au spectre de InSb à 78 K.

Les spectres sont alors analysés à l'aide du programme de calcul décrit par Ruebenbauer et Birchall (3).

A.I.3.2. Résonance Magnétique Nucléaire du ^{19}F

L'appareillage utilisé est un spectromètre Bruker MSL-200 à transformée de Fourier ($B_0 = 4,7 \text{ T}$) équipé d'une unité de température variable dans le domaine -150 à $+150^\circ\text{C}$.

Les fortes interactions dipolaires des noyaux de fluor et l'anisotropie du déplacement chimique de ce dernier entraînent une largeur de raie de l'ordre de 80 kHz. Dans ces conditions, un programme "ONE PULSE" ($p_x - \tau$ - acquisition) apparaît mieux adapté qu'une séquence d'écho qui n'autorise pas l'utilisation d'une impulsion assez courte.

Les caractéristiques expérimentales sont données ci-dessous :

- fréquence de résonance : 188,28 MHz
- durée d'impulsion p_x : $1\mu\text{s}$
- temps de répétition : 20 s
- nombre d'accumulations : environ 400.

Un programme de simulation BRUKER (LINESIM) permet la déconvolution du signal en composantes élémentaires. Il permet d'ajuster les largeurs et la proportion des raies de forme gaussienne, lorentzienne (ou tout pourcentage de ces formes limites). Ce programme est particulièrement bien adapté à l'étude de la variation thermique du signal RMN d'un noyau mobile dont la forme évolue continûment d'une gaussienne (réseau rigide à basse température) vers une lorentzienne (mobilité quasi-liquide à haute température).

A.I.3.3. Spectroscopie Raman

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés dans un premier temps sur un spectromètre DILOR Z 24, triple monochromateur, équipé d'un laser SPECTRA PHYSICS à argon ionisé modèle 171 ; la raie d'émission à 514,5 nm a été utilisée, avec une puissance incidente de l'ordre de 100 mW.

Dans un second temps, les expériences ont été reprises sur un spectromètre DILOR OMARS 89 à détection multicanale, les échantillons étant alors placés sous microscope.

A.I.4. MESURES DIELECTRIQUES

Les échantillons utilisés sont des pastilles de 8 mm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur ; la pression appliquée est de l'ordre de 2 T/cm².

Après dégazage, ces pastilles sont frittées en tubes d'or scellés, sous argon sec, à 500°C. Les compacités sont de l'ordre de 70 %. Afin d'améliorer les contacts une fine pellicule de platine est ensuite déposée sur chaque face des pastilles.

L'échantillon est placé entre deux électrodes cylindriques qui assurent le contact électrique et qui donnent naissance à un condensateur plan. Ces électrodes en nickel sont électriquement isolées par des pièces en téflon. Une cellule spéciale a été mise au point au laboratoire afin d'éviter toute hydrolyse.

Dans tous les cas un dégazage préalable sous vide en présence d'un piège à azote liquide permet d'éliminer toute trace d'humidité dans la cellule. Les manipulations sont effectuées sous vide dynamique pour les basses températures et sous hélium sec pour les températures élevées.

Les mesures de capacité, de facteur de dissipation ou de la conductance sont effectuées en fonction de la température à l'aide d'éléments chauffants ou réfrigérants de 100 à 800 K à des fréquences comprises entre 100 Hz et 10 kHz.

Pour un même échantillon une expérience de montée en température est systématiquement suivie de mesures à température décroissante. Les courbes sont reproductibles à ± 10 K près.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un pont automatique de capacité (Wayne Kerr B 905).

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE I

1. J. GRANNEC, L. LOZANO, J. PORTIER et P. HAGENMULLER
Z. anorg. allg. Chem., 385, 26 (1971).
2. L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 6, 1325 (1971).
3. K. RUEBENBAUER et T. BIRCHALL
Hyp. Int., 7, 125 (1979).
4. L. FOURNES, P. LAGASSIE, Y. POTIN, J. GRANNEC et P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 21, 999 (1986).

Annexe II

TABLEAUX D'INDEXATION

2θ	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	hkl	$I_{\text{obs.}}$
15,5	5,717	5,724	002	f
22,7	3,917	3,923	011	f
23,25	3,826	3,816	003	f
26,50	3,395	3,373	012	TF
30,25	2,954	2,952	110	F
31,2	2,867	2,862	004	m
31,75	2,818	2,817	013	tf
34,2	2,629	2,624	112	tf
43,3	2,089	2,088	020	m
44	2,058	2,055	114	F
45	2,014	2,007	015	tf
47,3	1,905	1,908	006	tf
49,7	1,833	1,831	023	tf
50,25	1,814	1,809	115	tf
51,3	1,774	1,775	122	F
52,5	1,740	1,735	016	m
54,25	1,689	1,687	024	f
57,3	1,608	1,602	116	tf
58,9	1,565	1,564	124	tf

Tableau A.II.1.

Indexation du spectre de poudre de SrSnF_4 .

2θ	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	hkl	$I_{\text{obs.}}$
17,9	4,955	4,915	200	m
20	4,439	4,310	020	tf
21,6	4,114	4,054	201	m
24,2	3,677	3,668	211	TF
25,2	3,534	3,457	121	m
26,5	3,363	3,368	102	m
27,2	3,278	3,276	300	TF
28,1	3,175	3,137	112	F
28,7	3,110	3,063	310	f
29,8	2,998	2,980	301	TF
30,2	2,959	2,953	221	f
34,5	2,600	2,608	320	f
35,2	2,549	2,574	131	tf
36,6	2,455	2,451	321	f
38,8	2,321	2,322	103	tf
42,25	2,139	2,135	420	m
42,75	2,115	2,109	322	f
44,1	2,053	2,046	421	f
44,4	2,040	2,039	232	m
44,95	2,016	2,019	141	m
45,8	1,981	1,973	412	m
46,2	1,965	1,966	500	m
47,4	1,918	1,917	510	m
47,8	1,903	1,903	241	tf
49,3	1,848	1,847	042	m
49,4	1,845	1,837	033	m
51,6	1,771	1,763	104	f
52,1	1,755	1,755	014	f
52,5	1,743	1,746	341	m
53,5	1,713	1,713	403	f
53,9	1,701	1,698	150	m
56	1,642	1,638	600	f
57,5	1,603	1,602	333	f
58,1	1,587	1,586	251	f

Tableau A.II.2.

Indexation du spectre de poudre de SrSn_2F_6 .

2θ	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	hkl	$I_{\text{obs.}}$
18,1	4,901	4,970	010	f
20,75	4,280	4,268	011	f
22	4,040	4,006	111	f
25	3,561	3,512	301	TF
25,75	3,459	3,439	211	m
27	3,302	3,385	202	F
27,7	3,220	3,192	012	TF
28,25	3,159	3,078	112	F
30,1	2,967	2,905	400	F
31	2,884	2,868	311	f
35	2,563	2,508	410	m
36,1	2,488	2,485	020	m
36,8	2,442	2,430	120	m
38,3	2,350	2,333	121	m
42,75	2,115	2,105	501	m
43	2,103	2,098	122	m
44,3	2,045	2,041	511	m
44,6	2,031	2,029	502	F
45,25	2,004	2,003	222	F
46	1,973	1,960	204	m
47,6	1,910	1,921	014	f
48,5	1,877	1,879	512	f
49,75	1,833	1,834	304	m
50,1	1,821	1,823	214	m
51,25	1,782	1,782	503	m
52,75	1,735	1,721	314	m
54,2	1,692	1,692	404	m
56,5	1,629	1,628	701	m
57	1,615	1,609	131	m
58,25	1,584	1,581	124	m

Tableau A.II.3.

Indexation du spectre de poudre de $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$.

2θ	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	hkl	$I_{\text{obs.}}$
19	4,671	4,687	003	tf
20,7	4,291	4,341	101	f
23,45	3,793	3,828	012	TF
32,25	2,776	2,785	104	m
34,2	2,622	2,635	110	m
37,55	2,395	2,394	015	tf
38,25	2,353	2,344	006	f
39,3	2,292	2,297	113	m
40,25	2,240	2,252	021	tf
41,75	2,163	2,170	202	f
47,6	1,910	1,914	024	m
52,25	1,751	1,751	116	m
53,6	1,710	1,712	211	tf
55	1,670	1,675	122	m
56	1,642	1,640	018	f
59,75	1,548	1,549	214	m

Tableau A.II.4.

Indexation du spectre de poudre de FeSnF_6 .

2θ	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	hkl	$I_{\text{obs.}}$
15,7	5,650	5,616	002	f
21,6	4,116	4,118	021	F
22,55	3,943	3,924	110	tf
23,9	3,720	3,704	111	m
25,7	3,469	3,476	022	TF
28,5	3,133	3,113	120	m
29,7	3,006	3,000	121	m
31,25	2,860	2,859	023	f
31,8	2,811	2,808	004	m
32,95	2,717	2,722	122	f
37,6	2,391	2,391	131	tf
40,2	2,242	2,243	132	tf
40,9	2,205	2,213	040	m
42,75	2,115	2,088	211	tf
43,4	2,086	2,085	124	F
44,1	2,053	2,048	133	tf
45,3	2,000	2,003	025	f
46	1,972	1,975	140	f
46,8	1,942	1,945	141	f
49	1,857	1,863	142	m
51,95	1,760	1,758	230	tf
52,6	1,739	1,738	044	f
53,2	1,720	1,724	026	m
54,7	1,678	1,678	232	tf
57,9	1,592	1,591	233	tf

Tableau A.II.5.

Indexation du spectre de poudre de SrSbF_5 .

2θ	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$
19,9	4,461	f
20,9	4,250	f
22,6	3,934	m
23,2	3,834	m
23,4	3,801	f
23,9	3,723	m
24,8	3,590	f
25,6	3,479	F
26,4	3,376	F
27,2	3,278	TF
28,8	3,100	tf
29,5	3,028	tf
30,2	2,959	tf
30,8	2,903	m
31,7	2,822	m
33,4	2,683	m
34,05	2,633	tf
35,4	2,535	m
36,9	2,436	m
38,4	2,344	m
39	2,309	tf
39,8	2,265	tf
40,7	2,217	f
41	2,201	f
41,4	2,181	f
42	2,151	f
42,6	2,122	f
42,8	2,113	m
43,4	2,085	m
44,1	2,053	f
44,6	2,031	f
45,3	2,002	m
45,8	1,981	f
46,4	1,957	m
47,95	1,897	m
48,1	1,891	m
48,8	1,866	m
49,2	1,852	m
49,8	1,831	f
51	1,791	f
51,9	1,762	f
52,9	1,731	m
53,1	1,725	m
53,6	1,710	tf
54,6	1,681	m
55,4	1,658	f
56,6	1,626	f
57,7	1,598	f
58,3	1,582	f
58,5	1,578	m
58,9	1,568	m
59,6	1,551	f

Tableau A.II.6.

Spectre de diffraction X de SrSb_2F_8 .

2θ	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	hkl	$I_{\text{obs.}}$
19	4,666	4,656	020	f
20,7	4,285	4,300	021	m
21,3	4,168	4,178	110	f
22,7	3,913	3,915	111	m
24,9	3,579	3,582	022	TF
27	3,292	3,299	120	F
28,2	3,159	3,165	121	m
30,7	2,913	2,914	023	tf
31,6	2,831	2,843	122	f
31,9	2,803	2,803	004	f
35,7	2,517	2,520	131	tf
36,2	2,479	2,473	123	tf
37,45	2,402	2,401	024	tf
38,5	2,338	2,338	200	F
38,75	2,323	2,327	114	m
39,6	2,274	2,267	210	f
40,6	2,223	2,222	211	f
42,3	2,136	2,136	124	F
43,5	2,081	2,084	140	f
44,3	2,045	2,049	141	f
45,9	1,975	1,975	115	f
46,5	1,953	1,953	142	m
46,85	1,939	1,938	213	f
48,8	1,866	1,867	230	f
50,2	1,817	1,820	143	f
51	1,790	1,791	044	f
52,7	1,736	1,734	026	f
55	1,670	1,670	233	f

Tableau A.II.7.

Indexation du spectre de poudre de BaSbF₅.

2θ	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$
21,7	4,095	f
23,4	3,802	m
23,9	3,723	TF
26,4	3,376	TF
27,2	3,278	TF
28	3,186	f
30,1	2,969	f
30,8	2,903	f
32,85	2,726	f
33,65	2,663	f
34,2	2,622	m
35,4	2,535	tf
37,6	2,392	f
38,6	2,332	tf
40,6	2,222	f
41,5	2,176	F
42	2,151	m
43,2	2,094	m
43,7	2,071	m
44,05	2,055	F
44,9	2,019	f
46,8	1,941	f
47,4	1,918	f
48,5	1,877	m
48,9	1,862	m
49,8	1,831	m
50,1	1,821	m
51	1,791	m
51,8	1,765	f
53,3	1,719	f
55,4	1,658	f
56,2	1,637	f
56,4	1,631	f
57,4	1,605	f

Tableau A.II.8.

Spectre de diffraction X de $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{F}_{13}$.

2θ	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	hkl	$I_{\text{obs.}}$
25,6	3,479	3,476	111	TF
29,7	3,008	3,010	002	F
42,5	2,127	2,128	022	F
50,35	1,812	1,815	113	F
52,7	1,737	1,738	222	f

Tableau A.II.9.

Indexation du spectre de poudre de $\text{Pb}_{0,60}\text{Sb}_{0,40}\text{F}_{2,40}$.

2θ	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	hkl	$I_{\text{obs.}}$
14,6	6,067	6,071	110	tf
22	4,040	4,038	020	f
24	3,708	3,710	111	tf
24,5	3,633	3,654	20 $\bar{1}$	F
28	3,186	3,184	201	F
28,5	3,132	3,147	021	TF
29,6	3,018	3,036	220	F
31,2	2,866	2,869	310	f
34,9	2,571	2,584	130	f
35,8	2,508	2,513	002	f
39,1	2,304	2,302	400	tf
40	2,254	2,251	112	f
40,9	2,206	2,211	40 $\bar{1}$	tf
44,9	2,019	2,019	040	m
47,1	1,929	1,939	33 $\bar{1}$	m
49,1	1,855	1,855	222	f
50,2	1,817	1,821	331	f
51,2	1,784	1,786	421	f
52,1	1,755	1,767	24 $\bar{1}$	f
54,1	1,695	1,705	241	tf
55,9	1,645	1,649	20 $\bar{3}$	tf
56,6	1,626	1,623	511	tf
57,8	1,595	1,592	402	tf
58,4	1,580	1,579	113	tf
59	1,565	1,563	51 $\bar{2}$	tf
59,8	1,546	1,547	023	tf

Tableau A.II.10.

Indexation du spectre de poudre de Sn_2OF_2 .

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I Facteurs f à 300 K et températures de Debye correspondantes de quelques composés du fer.
- Tableau II Facteurs f à 300 K et températures de réseau correspondantes de quelques composés d'étain.
- Tableau III Quelques exemples d'éclatement quadrupolaire de composés du fer à 300 K.
- Tableau IV Eclatements quadrupolaires relatifs au noyau d'étain (IV) des composés du système $\text{SnF}_2\text{-SnF}_4$ à 293 K.
- Tableau V Eclatements quadrupolaires pour le noyau d'étain (II) des composés du système $\text{SnF}_2\text{-SnF}_4$ à 293 K.
- Tableau VI Eclatements quadrupolaires de fluorures d'antimoine (III) à 4,2 K.
- Tableau VII Quelques exemples de facteurs g_{11} relatifs à des composés d'étain (II) à 293 K.
- Tableau VIII Données cristallographiques des composés MSnF_4 , MSn_2F_6 et $\text{MSn}_4\text{F}_{10}$ ($M = \text{Sr, Ba et Pb}$).
- Tableau IX Conditions expérimentales et caractéristiques de l'affinement Rietveld pour SrSnF_4 .
- Tableau X Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope (ou équivalents) et anisotrope pour SrSnF_4 .
$$B_{\text{eq}} = 4/3 \sum_i \sum_j (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j) \beta_{ij}$$
- Tableau XI Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans SrSnF_4 .

Tableau XII	Caractéristiques Mössbauer des composés SrSnF_4 , SrSn_2F_6 , $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ et $\text{SnF}_2\alpha$ à 293 K.
Tableau XIII	Caractère p du doublet libre calculé pour les composés SrSnF_4 , SrSn_2F_6 , $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ et $\text{SnF}_2\alpha$ en accord avec l'équation [I.12].
Tableau XIV	Caractéristiques Mössbauer dynamiques des composés SrSnF_4 , SrSn_2F_6 , $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ et $\text{SnF}_2\alpha$.
Tableau XV	Intensités observées et calculées du spectre de diffraction de neutrons de $\text{Sn}_2\text{F}_6\gamma$ (497 K).
Tableau XVI	Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de la forme haute température γ de Sn_2F_6 (497 K).
Tableau XVII	Paramètres Mössbauer du composé FeSnF_6 relatifs à ^{57}Fe et ^{119}Sn .
Tableau XVIII	Caractéristiques Mössbauer dynamiques relatives au noyau ^{119}Sn des composés FeSnF_6 et SnF_4 .
Tableau XIX	Principales conditions d'acquisition des données et de l'affinement des structures de SrSbF_5 et BaSbF_5 .
Tableau XX	Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope pour SrSbF_5 (a) et BaSbF_5 (b).
Tableau XXI	Distances (Å) et angles de liaison (°) dans MSbF_5 (M = Sr, Ba).
Tableau XXII	Valeurs des parties réelle et imaginaire ϵ'_T et ϵ''_T de la constante diélectrique relative à diverses températures pour la fréquence 100 Hz pour BaSbF_5 .
Tableau XXIII	Valeurs des parties réelle et imaginaire ϵ'_T et ϵ''_T de la constante diélectrique relative à diverses températures pour la fréquence 1000 Hz pour BaSbF_5 .

Tableau XXIV	Caractéristiques Mössbauer des composés $M^{II}SbF_5$ ($M = Sr, Ba$), $M^I_2SbF_5$ ($M = Na, K$) et $N_2H_6SbF_5$ à 4,2 K.
Tableau XXV	Caractéristiques Mössbauer de quelques fluorures d'antimoine (III) à 4,2 K.
Tableau XXVI	Diagramme de corrélation des vibrations du groupement $(SbF_5)^{2-}$.
Tableau XXVII	Paramètres Mössbauer à 293 K de SnO , Sn_2OF_2 et $SnF_2\alpha$.
Tableau XXVIII	Caractère p du doublet libre calculé pour les composés SnO , Sn_2OF_2 et $SnF_2\alpha$ en accord avec l'équation [I.12].
Tableau XXIX	Paramètres Mössbauer dynamiques des composés SnO , Sn_2OF_2 et $SnF_2\alpha$.
Tableau XXX	Facteurs f relatifs à l'étain (II) pour divers composés à 293 K.
Tableau XXXI	Déplacement isomérique à 293 K pour quelques composés d'étain (II) et pourcentage de caractère p du doublet libre calculé en accord avec la relation [I.12].
Tableau XXXII	Déplacement isomérique à 4,2 K et distance moyenne $\langle Sb-F \rangle$ dans quelques fluorures d'antimoine (III).
Tableau XXXIII	Eclatement quadrupolaire à 4,2 K et angle moyen $\langle F_{eq} - Sb - F_{eq} \rangle$ de quelques fluorures d'antimoine (III).
Tableau A.II.1 à Tableau A.II.10	Indexations des spectres de poudre.

LEGENDE DES FIGURES

- Fig. 1 Variation du coefficient Lamb-Mössbauer en fonction de la température.
- Fig. 2 Dépendance thermique du coefficient Lamb-Mössbauer pour des composés du fer présentant des températures de Debye différentes.
- Fig. 3 Evolution du déplacement isomérique à 293 K avec le degré d'oxydation du fer dans les composés oxygénés.
- Fig. 4 Evolution du déplacement isomérique pour l'étain en fonction de la configuration électronique à 293 K.
- Fig. 5 Comparaison entre les déplacements isomériques des composés isoélectroniques de l'étain et de l'antimoine. Les valeurs entre parenthèses sont des valeurs idéales obtenues par le calcul.
- Fig. 6 Levée de dégénérescence des niveaux fondamentaux et excités dans le cas d'interactions quadrupolaires.
a - pour une transition $(3/2) - (1/2)$
b - pour une transition $(7/2) - (5/2)$.
- Fig. 7 Evolution du déplacement isomérique avec l'éclatement quadrupolaire de quelques composés stanneux à 293 K.
- Fig. 8 Schéma d'évolution du déplacement isomérique et de l'éclatement quadrupolaire en fonction du caractère ionocovalent des liaisons dans quelques composés d'antimoine.
- Fig. 9 Spectres expérimental et calculé du composé SrSnF_4 (au-dessous : spectre différence).

- Fig. 10 Représentation tridimensionnelle de la structure de SrSnF_4 .
- Fig. 11 Projection de la structure de SrSnF_4 selon la direction $[100]$.
- Fig. 12 Spectres RMN de SrSnF_4 à différentes températures.
- Fig. 13 Variation de la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ de la raie RMN en fonction de la température.
- Fig. 14 Déconvolution du spectre RMN du ^{19}F de SrSnF_4 à 153 K.
- Fig. 15 Déconvolution du spectre RMN du ^{19}F de SrSnF_4 à 243 K.
- Fig. 16 Variation du logarithme de la fréquence de saut en fonction de l'inverse de la température.
- Fig. 17 Spectres Mössbauer à 293 K de SrSnF_4 (a), SrSn_2F_6 (b), $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ (c) et $\text{SnF}_2\alpha$ (d).
- Fig. 18 Déplacement isomérique et éclatement quadrupolaire pour les fluorures du système $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$.
- Fig. 19 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé SrSnF_4 .
- Fig. 20 Dépendance thermique de $\ln[A(\text{TK})/A(77\text{K})]$ pour SrSnF_4 (a), SrSn_2F_6 (b) et $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ (c).
- Fig. 21 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé SrSn_2F_6 .
- Fig. 22 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$.
- Fig. 23 Variation thermique du logarithme du facteur f pour SrSnF_4 (a), SrSn_2F_6 (b), $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ (c) et $\text{SnF}_2\alpha$ (d).

- Fig. 24 Dépendance thermique du facteur Goldanskii-Karyagin du composé $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$.
- Fig. 25 Variation en fonction de la température du logarithme de $A^+(\text{TK}) / A^-(\text{TK})$ du composé $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$.
- Fig. 26 Types structuraux ReO_3 et LiSbF_6 .
- Fig. 27 Diagramme de mesure par microcalorimétrie de Sn_2F_6 .
- Fig. 28 Spectres Mössbauer de $\text{Sn}_2\text{F}_6\alpha$ à 353 K et $\text{Sn}_2\text{F}_6\beta$ à 423 K.
- Fig. 29 Variation thermique des éclatements quadrupolaires de Sn (II) et Sn (IV) de Sn_2F_6 .
- Fig. 30 Evolution thermique des diffractogrammes des neutrons de Sn_2F_6
A \rightarrow B : Température croissante de 295 à 497 K
B \rightarrow C : Température constante de 497 K
C \rightarrow D : Température décroissante de 497 à 350 K.
- Fig. 31 Dépendance thermique de la position du pic le plus intense montrant les différentes transitions structurales.
- Fig. 32 Spectres de diffraction de neutrons de Sn_2F_6 à diverses températures (flèches : raies relatives à Sn_3F_8).
- Fig. 33 Spectre de diffraction de neutrons de Sn_2F_6 après refroidissement de 497 à 350 K.
- Fig. 34 Structure du composé $\text{Sn}_2\text{F}_6\gamma$.
- Fig. 35 Spectres Mössbauer relatifs aux noyaux ^{57}Fe et ^{119}Sn pour FeSnF_6 à différentes températures.

- Fig. 36 Variation du déplacement isomérique relatif au ^{57}Fe de FeSnF_6 en fonction de la température.
- Fig. 37 Variation du facteur f relatif au ^{57}Fe de FeSnF_6 en fonction de la température.
- Fig. 38 Dépendance thermique des spectres Mössbauer de FeSnF_6 relatifs au noyau ^{57}Fe .
- Fig. 39 Evolution en fonction de l'inverse de la température absolue de l'éclatement quadrupolaire relatif au noyau ^{57}Fe du composé FeSnF_6 .
- Fig. 40 Dépendance thermique du déplacement isomérique relatif au noyau ^{119}Sn du composé FeSnF_6 .
- Fig. 41 Variation de $\ln[A(\text{TK}) / A(77\text{K})]$ avec la température pour FeSnF_6 relativement à ^{119}Sn .
- Fig. 42 Projections de la structure MSbF_5 ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) selon $[100]$ (a) et $[001]$ (b).
- Fig. 43 Angles de liaison dans l'environnement de l'antimoine dans SrSbF_5 (a) et dans BaSbF_5 (b).
- Fig. 44 Mécanisme d'évolution de l'octaèdre monocapé AX_6E à la bipyramide trigonale AX_4E [d'après (20)].
- Fig. 45 Mécanisme d'évolution de l'octaèdre monocapé AX_6E à l'octaèdre AX_5E (a) [d'après (20)]. Environnement de l'antimoine dans MSbF_5 ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) (b).
- Fig. 46 Environnement des ions alcalino-terreux dans les composés MSbF_5 ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$).
- Fig. 47 Diagramme d'analyse thermique différentielle pour BaSbF_5 .

- Fig. 48 Variation thermique de ϵ_T' et de $\text{tg } \delta$ pour une céramique de composition BaSbF_5 à 100 Hz.
- Fig. 49 Variation thermique de ϵ_T' et de $\text{tg } \delta$ pour une céramique de composition BaSbF_5 à 1000 Hz.
- Fig. 50 Spectres Mössbauer de SrSbF_5 (a) et de BaSbF_5 (b) à 4,2 K.
- Fig. 51 Gamme des déplacements isomériques relative à ^{121}Sb (28).
- Fig. 52 Spectre Mössbauer du composé SrSb_2F_8 à 4,2 K.
- Fig. 53 Spectres Mössbauer du composé $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{F}_{13}$ (a) et de la solution solide limite $\text{Pb}_{0,60}\text{Sb}_{0,40}\text{F}_{2,40}$ (b) à 4,2 K.
- Fig. 54 Modes normaux de vibration d'un édifice AX_5 (ZXY_4).
- Fig. 55 Spectre de diffusion Raman du composé K_2SbF_5 .
- Fig. 56 Spectres de diffusion Raman des composés K_2SbF_5 , SrSbF_5 et BaSbF_5 .
- Fig. 57 Environnements de l'étain (II) dans SnO (a), Sn_2OF_2 (b) et $\text{SnF}_2\alpha$ (c).
- Fig. 58 Spectres Mössbauer de SnO (a), Sn_2OF_2 (b) et $\text{SnF}_2\alpha$ (c) à 293 K.
- Fig. 59 Spectres de résonance Mössbauer de Sn_2OF_2 .
- Fig. 60 Dépendance thermique de l'aire normalisée des absorptions résonnantes.
- Fig. 61 Evolution thermique du logarithme du facteur f pour SnO (a), Sn_2OF_2 (b) et $\text{SnF}_2\alpha$ (c).
- Fig. 62 Evolution du déplacement isomérique en fonction de l'éclatement quadrupolaire pour divers composés d'étain (II).

- Fig. 63 Evolution du facteur g_{11} en fonction de l'éclatement quadrupolaire pour quelques fluorures d'étain (II).
- Fig. 64 Evolution du déplacement isomérique de ^{121}Sb avec la longueur moyenne de liaison $\langle \text{Sb-F} \rangle$ dans le motif $(\text{SbF}_5\text{E})^{2-}$.
- Fig. 65 Evolution de l'éclatement quadrupolaire avec la longueur moyenne de liaison $\langle \text{Sb-F} \rangle$ dans le motif $(\text{SbF}_5\text{E})^{2-}$.
- Fig. 66 Evolution de l'éclatement quadrupolaire avec l'angle $\langle \text{F}_{\text{eq}} - \text{Sb} - \text{F}_{\text{eq}} \rangle$ dans le motif $(\text{SbF}_5\text{E})^{2-}$.

Vu et approuvé
Talence, le
Le Président de l'Université Bordeaux I