



HAL
open science

Cristallochimie de fluorozirconates d'éléments trivalents. Corrélations entre caractéristiques structurales et spectroscopiques de quelques fluorures d'étain divalent

Jean-François Gervais

► **To cite this version:**

Jean-François Gervais. Cristallochimie de fluorozirconates d'éléments trivalents. Corrélations entre caractéristiques structurales et spectroscopiques de quelques fluorures d'étain divalent. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1995. Français. NNT: 1995BOR10535 . tel-00142661

HAL Id: tel-00142661

<https://theses.hal.science/tel-00142661>

Submitted on 20 Apr 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 : 1196

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par Jean-François GERVAIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

Cristallochimie de fluorozirconates d'éléments trivalents.
Corrélations entre caractéristiques structurales et spectroscopiques de
quelques fluorures d'étain (II).

Soutenue le : 28 Février 1995

Après avis de : MM. Y.CALAGE
G.LE CAËR

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de:

MM. J.ETOURNEAU, Professeur
Y.CALAGE, Professeur
L.FOURNES, Professeur
J.GRANNEC, Professeur
J.P.LAVAL, Ingénieur de Recherche CNRS
G.LE CAËR, Directeur de Recherche CNRS

Président
Rapporteur
Examineurs

A mes parents

A mes sœurs et toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

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

*Je remercie Monsieur le Professeur **J.ETOURNEAU**, Directeur du Laboratoire de m'avoir accueilli et d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.*

*Monsieur **Y.CALAGE**, Professeur à l'Université du Mans et Monsieur **G.LE CAËR**, Directeur de Recherche à l'Ecole des Mines de Nancy, m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer à ce jury de thèse. Je leur exprime toute ma reconnaissance.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **J.P.LAVAL**, Ingénieur de Recherche à l'Université de Limoges de m'avoir fait l'honneur de collaborer à ce travail et pour sa présence à ce jury de thèse.*

*Messieurs **L.FOURNES** et **J.GRANNEC**, Professeurs à l'Université de Bordeaux I ont dirigé ce travail avec beaucoup de compétence et d'efficacité. Au cours de ces quelques années, j'ai pu bénéficier de leurs conseils quotidiens et de leur expérience. Les qualités humaines dont ils ont su faire preuve m'ont toujours permis de travailler en toute sérénité. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.*

*Messieurs **P.GRAVEREAU** et **L.TRUT** ont su me faire profiter de leur compétence dans le domaine de la cristallographie. Je les remercie très sincèrement de la disponibilité et de la gentillesse qu'ils ont témoigné à mon égard.*

*Monsieur **L.LOZANO** m'a apporté une aide précieuse en matière de fluoration. J'ai pu apprécier sa compétence dans le domaine et ses qualités humaines. Je le remercie vivement.*

*Monsieur **P.DURAND** a contribué grandement aux nombreux résultats de Mössbauer en fournissant "l'énergie cryogénique" nécessaire. Je lui adresse mes remerciements les plus chaleureux.*

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur **B.LESTIENNE** pour sa gentillesse, sa disponibilité et son aide judicieuse en matière d'informatique.

Monsieur **M.SAUX** m'a aidé à remettre au goût du jour un programme qu'il avait élaboré en 1973. Je le félicite pour son exceptionnelle mémoire et lui exprime toute ma gratitude et ma profonde estime.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mesdemoiselles **H.AURADOU**, **C.DENAGE** ainsi qu'à Messieurs **J.P.CAZORLA**, **B.DARRIET**, **A.DEMOURGUES**, **E.DUGUET**, **F.GUILLEN**, **A.LARROCHE**, **J.P.MANAUD**, **G.MEUNIER**, **C.PARENT**, **J.PORTIER**, **L.RABARDEL**, **J.SENEGAS**, **B.TANGUY**, **A.TRESSAUD**, **J.J.VIDEAU**, **J.VILLOT** et **F.WEILL**.

Je tiens également à remercier tous les étudiants et stagiaires qui ont séjourné au laboratoire notamment **E.BEN SALEM**, **J.M.BOBE**, **C.BRISSON**, **V.CHEVRIER**, **M.EL DAMER**, **M.FOUAD**, **T.GAEWDANG**, **V.GONNET**, **M.HAMADENE**, **E.HARFMANN**, **H.KHEMAKHEM**, **C.MARCEL**, **P.MESNARD**, **D.MICHAU**, **F.MOGUET**, **A.OÇAFRAIN**, **P.REIG**, **A.ROUGIER**, **S.SARRAUTE**, **N.TOMAŠOVIČOVA** et **N.TREUIL**

Je ne saurais oublier **Hélène GUENGARD** qui par sa gentillesse et d'une humeur égale a toujours su m'encourager.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION

1

1^{ère} Partie

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I METHODES DE PREPARATION

3

I-1 Fluorures de départ

3

I-1-1 Utilisation de NH_4HF_2

3

I-1-2 Préparation sous courant de fluor

3

I-1-3 Utilisation de HF

3

I-2 Synthèse des composés

4

I-2-1 Fluorozirconates d'éléments trivalents

4

I-2-1-1 Réaction à l'état solide

4

I-2-1-2 Préparation sous courant de fluor

4

I-2-1-3 Préparation par mélange eutectique

5

I-2-2 Composés des systèmes MF-SnF_2 (M = Na, K, Rb, Cs, Tl et NH_4)

5

I-2-2-1 Cristallisation à partir d'une solution aqueuse de HF	5
I-2-2-2 Réaction à l'état solide	5
II TECHNIQUES PHYSICOCHIMIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION	7
II-1 Analyse radiocristallographique	7
II-1-1 Composés pulvérulents	7
II-1-2 Cristaux	10
II-2 Détermination des masses volumiques et des températures de transition	11
II-3 Résonance magnétique nucléaire du ¹⁹F	11
II-4 Résonance Mössbauer	12
II-4-1 Absorption résonnante des noyaux	12
II-4-2 Les paramètres Mössbauer	14
II-4-2-1 Le facteur Lamb-Mössbauer f	14
II-4-2-2 Le facteur Goldanskii-Karyagin g ₁₁	18
II-4-2-3 Le déplacement isomérique δ	22
II-4-2-4 L'éclatement quadrupolaire Δ	27
II-4-3 Spectrométrie Mössbauer expérimentale	32
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA 1^{ère} PARTIE	36

FLUOROZIRCONATES D'ELEMENTS TRIVALENTS

I LES SYSTEMES MF₃-ZrF₄ : TRAVAUX ANTERIEURS	38
I-1 Systèmes MF₃-ZrF₄ contenant un cation trivalent de petite taille	39
I-2 Systèmes MF₃-ZrF₄ contenant un cation trivalent de grande taille	39
I-3 Les différents types structuraux	40
I-3-1 Les phases de symétrie cubique	40
I-3-2 Le type SmZrF ₇	40
I-3-3 Le type LnZr ₂ F ₁₁	41
I-3-4 Les phases de formulation MZr ₃ F ₁₅	41
II LE SYSTEME TlF₃-ZrF₄	44
II-1 La phase Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}	44
II-1-1 Analyse radiocristallographique et caractérisation	44
II-1-2 Détermination structurale sur poudre par diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld	45
II-1-3 Description de la structure de Tl _{0,67} Zr _{0,33} F _{3,33}	45
II-1-4 Etude par résonance Mössbauer de Tl _{0,67} Zr _{0,33} F _{3,33} dopé à l'étain (IV)	56
II-1-5 Etude par résonance magnétique du ¹⁹ F	58
II-1-5-1 Traitement du signal et résultats expérimentaux	58
II-1-5-2 Discussion	58

II-2 LA PHASE $TiZr_3F_{15}$	60
II-2-1 Analyse radiocristallographique	60
II-2-2 Détermination structurale sur poudre par diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld	60
II-2-3 Description de la structure de $TiZr_3F_{15}$	62
II-2-4 Etude par résonance Mössbauer de $TiZr_3F_{15}$ dopé à l'étain (IV)	66
III DISTRIBUTION CATIONIQUE DANS LES PHASES DE FORMULATION	
$MZr_3F_{15} \alpha$ (M = Pr, Eu, Gd, Y, Yb, Lu, Tl et In)	70
III-1 Caractérisation cristallographique	70
III-1-1 Etude sur cristal des composés $GdZr_3F_{15} \alpha$ et $YZr_3F_{15} \alpha$	70
III-1-2 Etude sur poudre par la méthode de Rietveld des composés $MZr_3F_{15} \alpha$ (M = Pr, Eu, Yb, Lu et In)	73
III-2 Etude par résonance Mössbauer de $EuZr_3F_{15}$	73
III-3 Calcul des forces électrostatiques de liaison	73
III-4 Discussion sur la répartition cationique	81
IV RELATION STRUCTURALE ENTRE ReO_3 ET LES TYPES $MZr_3F_{15} \alpha$ et β	83
IV-1 Relations structurales entre ReO_3 et le type $MZr_3F_{15} \alpha$	83
IV-2 Comparaison entre les types $MZr_3F_{15} \alpha$ et β	86
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA 2^{ème} PARTIE	93

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DE
QUELQUES FLUORURES D'ETAIN DIVALENT**

CHAPITRE 1 : ETUDES DES COMPOSES DU SYSTEME TIF-SnF₂

I LE SYSTEME TIF-SnF₂	98
I-1 Travaux antérieurs	98
I-2 Mise en évidence et caractérisation des composés du système TIF-SnF₂	102
II ETUDE PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DES DIFFERENTS COMPOSES DU SYSTEME TIF-SnF₂	104
II-1 Paramètres Mössbauer à 293K	104
II-2 Evolution thermique des paramètres Mössbauer	108
II-2-1 Etude du composé TISnF ₃	108
II-2-2 Etude du composé TISn ₂ F ₅	112
II-2-3 Etude du composé TISn ₆ F ₁₃	115
II-2-4 Etude du composé SnF ₂ α	115
II-3 Paramètres Mössbauer dynamiques des composés du système TIF-SnF₂	117

CHAPITRE 2 : ETUDE DE Na₄Sn₃F₁₀ ET DES COMPOSES DE FORMULATION MSnF₃ (M = K, Rb, Cs et NH₄)

I TRAVAUX ANTERIEURS, CARACTERISATION DE Na₄Sn₃F₁₀ ET DES PHASES DE FORMULATION MSnF₃ (M = K, Rb, Cs et NH₄)	121
I-1 Na ₄ Sn ₃ F ₁₀	121
I-2 Les composés MSnF ₃ (M = K, Rb, Cs et NH ₄)	121
I-3 Elaboration des composés	127
II ETUDE PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DES COMPOSES Na₄Sn₃F₁₀ ET MSnF₃ (M = K, Rb, Cs et NH₄)	128
II-1 Paramètres Mössbauer à 293K	128
II-2 Evolution thermique des Paramètres Mössbauer	133
II-2-1 Etude du composé Na ₄ Sn ₃ F ₁₀	133
II-2-2 Etude des composés de formulation MSnF ₃ (M = K, Rb, Cs et NH ₄)	133
II-3 Paramètres Mössbauer dynamiques de Na ₄ Sn ₃ F ₁₀ et des phases de formulation MSnF ₃ (M = K, Rb, Cs et NH ₄)	135

CHAPITRE 3 : ETUDE DES COMPOSES DE FORMULATION MSn_2F_5
(M = Na, K, Rb, Cs et NH_4)

I LES COMPOSES MSn_2F_5 (M = Na, K, Rb, Cs et NH_4)	141
I-1 Travaux antérieurs	141
I-2 Synthèse et caractérisation	144
II ETUDE PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DES COMPOSES MSn_2F_5 (M = Na, K, Rb, Cs et NH_4)	146
II-1 Paramètres Mössbauer à 293K	146
II-2 Evolution thermique des paramètres Mössbauer	152

CHAPITRE 4 : CORRELATIONS ENTRE PROPRIETES
STRUCTURALES ET PARAMETRES MÖSSBAUER DE
QUELQUES FLUORURES D'ETAIN DIVALENT

I CORRELATIONS A PARTIR DES PARAMETRES DYNAMIQUES DE RESEAU	160
II CORRELATIONS A PARTIR DES PARAMETRES HYPERFINS	164

III CORRELATIONS A PARTIR DU FACTEUR GOLDANSKII-KARYAGIN	172
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA 3^{ème} PARTIE	176
CONCLUSION	180
ANNEXE : TABLEAUX D'INDEXATION	182
LEGENDES DES FIGURES	185
LISTE DES TABLEAUX	191

INTRODUCTION

Depuis de nombreuses années, des travaux systématiques sont effectués au Laboratoire afin d'établir des corrélations entre propriétés cristallographiques et physiques du solide. L'objectif est de proposer des modèles permettant de mieux comprendre les phénomènes afin d'améliorer les performances ou de prévoir l'élaboration de matériaux nouveaux. Dans le cadre de telles investigations nous avons orienté notre recherche sur des fluorures contenant soit du zirconium, soit de l'étain divalent.

L'intérêt de ces composés réside dans la mobilité des ions fluor et dans l'originalité de leurs structures. Celles-ci sont dues à un cation (Zr^{4+} et Sn^{2+}) susceptible d'adopter des coordinences très variées.

Dans les fluorozirconates, Zr^{4+} peut posséder des environnements compris entre [6] et [12]. Il est d'ailleurs fréquent de rencontrer plusieurs polyèdres de coordination autour de l'atome de zirconium dans un même composé (c'est le cas dans $Rb_5Zr_4F_{21}$, où Zr^{4+} possède les coordinences [6], [7] et [8]).

Dans les fluorostannates, Sn^{2+} se place dans des polyèdres déformés de type tétraédrique, bipyramide trigonale ou octaédrique. D'autre part la grande diversité des structures est certainement liée à la présence de la paire électronique $5s^2$ de l'étain.

Les études structurales sont souvent 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. Pour les fluorozirconates nous n'étudierons que l'aspect structural de nos composés, l'atome de zirconium n'étant pas en effet une sonde locale très utilisée. Par contre, la résonance Mössbauer s'est révélée une technique déterminante dans le cas de l'étain. Sa grande précision lui permet de mettre en évidence des perturbations locales induites par une légère modification de l'environnement du noyau résonnant.

Ce travail est divisé en trois parties. Dans la première, nous décrivons brièvement les techniques mises en jeu. Nous rappellerons, en outre, les données théoriques relatives à l'absorption résonnante et aux interactions hyperfines dans les noyaux avant de préciser l'apport de la spectroscopie Mössbauer à l'étude structurale de fluorures d'étain.

Les données cristallographiques obtenues sur quelques fluorozirconates d'éléments trivalents seront ensuite présentées. Une détermination approfondie de la répartition cationique permettra d'établir les relations structurales avec le type ReO_3 . Une partie de ce travail a été menée en collaboration avec J.P.Laval (Université de Limoges).

Enfin, la troisième partie sera consacrée à l'analyse par spectroscopie Mössbauer de fluorostannates contenant des cations monovalents. Ces résultats seront comparés à ceux déterminés pour d'autres fluorures d'étain divalent. L'établissement de quelques relations entre caractéristiques Mössbauer et propriétés structurales complètera cette dernière partie.

1^{ère} PARTIE

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I METHODES DE PREPARATION

I-1 FLUORURES DE DEPART

Les fluorures d'éléments monovalents (alcalins, thallium et ammonium) et SnF_2 sont des produits commerciaux titrant 99,9% (Aldrich ou Ventron). Avant utilisation, ils sont desséchés sous vide dynamique à 80°C (NH_4F), 100°C (SnF_2) ou 200°C (CsF , RbF) et sont stockés dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon sec. Les autres fluorures de départ sont préparés au laboratoire suivant les trois méthodes suivantes :

I-1-1 Utilisation de NH_4HF_2

Certains fluorures binaires comme ZrF_4 et InF_3 sont obtenus après chauffage à 200-400°C en creuset de platine d'un mélange de NH_4HF_2 en excès et des oxydes correspondants. Un traitement sous courant de HF gazeux à 650°C est ensuite nécessaire pour éliminer toute trace résiduelle d'oxyde ou d'oxyfluorure (1).

I-1-2 Préparation sous courant de fluor

Cette méthode fait appel à la fluoration directe par le fluor gazeux en nacelle de nickel (2).

La synthèse de TlF_3 est réalisée par action d'1 bar de fluor sur Tl_2O_3 à 450°C. Le composé se présente sous forme d'une poudre blanche très hygroscopique qui jaunit au contact de l'air.

I-1-3 Utilisation de HF

Les fluorures de terres rares sont préparés par traitement des oxydes correspondants par une solution de HF à 40%. L'excès de HF est éliminé

par évaporation à sec sur bain de sable. Les produits obtenus sont ensuite chauffés sous courant de HF gazeux par paliers successifs jusqu'à 800°C pour éviter la présence de traces d'oxyfluorures.

I-2 SYNTHÈSE DES COMPOSÉS

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

I-2-1 Fluorozirconates d'éléments trivalents

I-2-1-1 Réaction à l'état solide

Les composés MZr_3F_{15} α avec $M = Pr, Eu, Gd, Y, Yb, Lu$ et In sont préparés par des méthodes classiques de synthèse à l'état solide. Les mélanges en proportions stœchiométriques des fluorures binaires sont introduits dans un tube en platine qui est ensuite scellé sous argon sec. Les synthèses sont alors effectuées pendant 15 heures à des températures variant de 700 à 850°C selon les composés étudiés, puis suivies d'une trempe brutale à l'eau. Une nouvelle homogénéisation par broyage et un recuit sont nécessaires pour l'obtention d'une phase pure.

Les monocristaux de $GdZr_3F_{15}$ sont obtenus à partir du composé pulvérulent de même composition porté à 1000°C en tube de platine puis refroidi jusqu'à température ambiante à raison de 2°C/h.

I-2-1-2 Préparation sous courant de fluor

Les mélanges en proportions appropriées des fluorures TiF_3 et ZrF_4 sont introduits dans une nacelle de nickel : la synthèse est alors effectuée sous courant de fluor à 500°C. Une homogénéisation et un recuit sont

nécessaires pour obtenir un produit pur. Quelles que soient les conditions mises en œuvre, aucun cristal n'a pu être obtenu en raison, d'une part de l'impossibilité de travailler au delà de 500°C sous courant de fluor avec l'appareillage utilisé, d'autre part de la décomposition des phases en tube de platine au-dessus de cette température.

I-2-1-3 Préparation par mélange eutectique

Elle concerne uniquement la préparation des cristaux de $\text{YZr}_3\text{F}_{15}$. Ceux-ci ont été obtenus à partir d'un mélange eutectique ($T_F = 550^\circ\text{C}$), du système $\text{BaF}_2\text{-YF}_3\text{-ZrF}_4$ porté à 700°C et refroidi lentement (2°C/h).

I-2-2 Composés des systèmes MF-SnF₂ (M = Na, K, Rb, Cs, Tl et NH₄)

I-2-2-1 Cristallisation à partir d'une solution aqueuse de HF

La manipulation consiste à dissoudre les fluorures correspondants, en quantités stœchiométriques, dans un minimum d'acide fluorhydrique à 40% porté à une température de 60°C. L'utilisation d'une solution aqueuse de fluorure d'étain (II) nécessite de travailler sous atmosphère inerte afin d'éviter toute oxydation. Un courant d'argon de faible débit permet à la fois de maintenir une atmosphère inerte au-dessus de la solution et d'entraîner les vapeurs acides qui se forment. Le montage utilisé est présenté à la figure 1.

Les expériences effectuées montrent que l'oxydation est minime ($\leq 5\%$ d'étain (IV)). D'autre part, cette méthode ne permet d'obtenir que de faibles quantités de composés.

I-2-2-2 Réaction à l'état solide

Après broyage, les produits de départ en proportions stœchiométriques sont soumis à un dégazage sous vide dynamique à 100°C. Les synthèses sont effectuées en tubes de platine scellés sous argon sec. Le

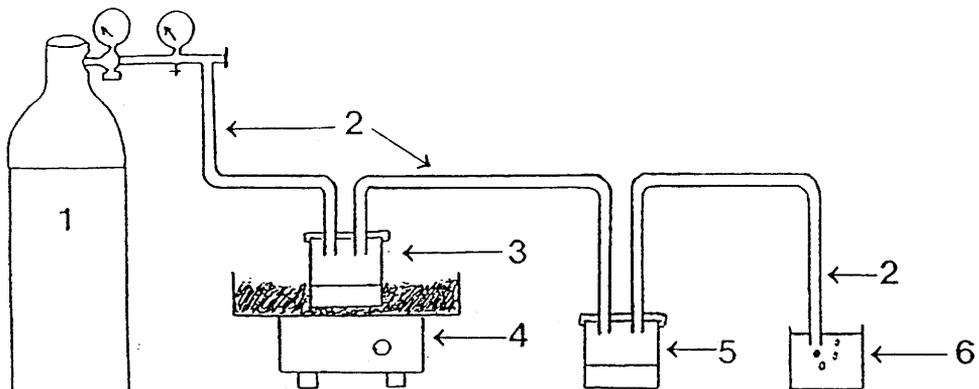


Fig.1 Montage utilisé pour la cristallisation à partir d'une solution aqueuse de HF

1 : bouteille d'argon

2 : tubes en téflon

3 : récipient en téflon contenant les mélanges de fluorures dissous dans une solution aqueuse de HF

4 : bain de sable

5 : flacon de garde en téflon

6 : bulle à bulle

chauffage des tubes est réalisé par paliers de température afin d'éviter une réaction trop brutale ou une sublimation partielle de l'un des constituants.

A l'exception des composés de l'ammonium qui sont obtenus par trempe, il est nécessaire pour les autres fluorures de porter les mélanges de départ au-delà de la température de fusion du produit que l'on désire obtenir et de refroidir très lentement (2°C/h) jusqu'à la température ambiante. Ce traitement thermique présente cependant l'inconvénient de favoriser la dismutation partielle de l'étain divalent :



En conséquence, de faibles quantités d'étain (IV) sont présentes dans les fluorures obtenus ; ces traces sont facilement décelables par spectroscopie Mössbauer.

II TECHNIQUES PHYSICOCHIMIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

II-1 ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

II-1-1 Composés pulvérulents

Les diverses phases préparées ont été identifiées par analyse radiocristallographique effectuée à l'aide de diffractogrammes obtenus sur spectrogoniomètre Philips. Le rayonnement utilisé est celui de la raie $K\alpha$ du cuivre sélectionnée par un monochromateur de graphite.

En raison de l'hygroscopicité de la plupart des composés, la caractérisation est réalisée 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 (Fig.2). Compte tenu de 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.

fenêtre en mylar (transparente aux rayons X)

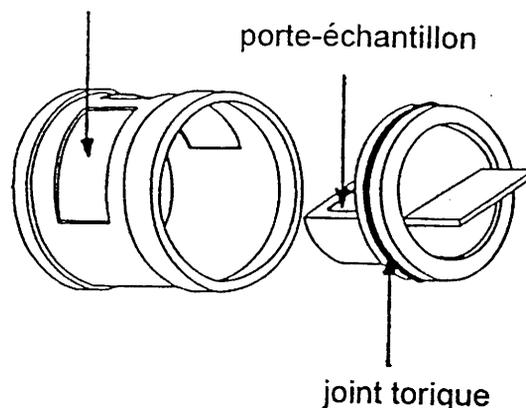


Fig.2 Représentation de la cellule spéciale pour produits hygroscopiques

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 par ordinateur par la méthode des moindres carrés.

Pour les fluorozirconates un affinement des paramètres structuraux à partir d'un diffractogramme de poudre a été effectué par la méthode des profils de Rietveld (3). Pour cela une acquisition pas à pas ($\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ et $t = 40s$ (10s pour $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$)) est effectuée à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1820 en géométrie Bragg-Brentano ou d'un diffractomètre Siemens D5000 utilisant un compteur à scintillation avec un monochromateur en graphite ou un compteur rapide 14° Elphyse P.S.D sans monochromateur. Ce dernier système, malgré une mauvaise résolution angulaire, permet un meilleur comptage et donc un temps d'enregistrement plus court (environ 2 à 4 heures pour $15^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$). Cet équipement peut être utilisé quand le recouvrement des pics n'est pas très important.

La préparation de l'échantillon est importante et conditionne la qualité de l'acquisition. Le porte-échantillon est rempli par tamisage sur une épaisseur de $20 \mu m$ pour minimiser les effets d'orientations préférentielles.

L'affinement est alors réalisé à partir des réflexions recueillies en utilisant les programmes DBW 3.2S (4) ou FullProf (5). Il est nécessaire dans ce cas de

connaître le type structural de la phase étudiée. Les différentes opérations à effectuer sont :

- ♦ l'optimisation du fond continu par un fichier "points de fond". Celui-ci est obtenu soit par une interpolation linéaire soit par une fonction polynomiale d'ordre 5 en 2θ .

- ♦ l'affinement des paramètres de profils par :

- l'utilisation d'une seule loi de variation de la largeur à mi-hauteur H_k des pics pour l'ensemble du diffractogramme (6) :

$$H_k^2 = U \operatorname{tg}^2 \theta_k + V \operatorname{tg} \theta_k + W.$$

- le choix d'une fonction analytique de profils des pics. Dans notre cas, les meilleurs résultats ont été obtenus à l'aide de la fonction de Pseudo-Voigt, mélange de fonction gaussienne G et de fonction lorentzienne L :

$$PV = \eta L + (1-\eta)G.$$

- l'addition à ces paramètres de profils définissant la position (z : décalage à l'origine, a, b, c, α , β , γ : paramètres de maille) et la largeur des raies (U, V, W), d'un paramètre A d'asymétrie qui permet de prendre en compte la déformation, d'origine instrumentale, des raies qui apparaissent aux faibles angles.

- ♦ l'affinement des paramètres de structure :

- facteur d'échelle
- paramètres de position atomique x_i, y_i, z_i
- taux d'occupation n_i
- facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope

L'agitation thermique anisotrope est donnée par la relation :

$$T = \exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2hla^* c^* U_{13} + 2klb^* c^* U_{23})]$$

et le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent par :

$$B_{\text{éq}} = (8\pi^2/3) \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_i^* a_j^* U_{ij} \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$$

Les facteurs de reliabilité utilisés sont ceux communément employés dans les affinements par la méthode de Rietveld :

$$R_i = \sum_i |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}| / \sum_i I_{\text{obs}} \quad \text{pour les intensités intégrées.}$$

$$R_p = \sum_i |Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}| / \sum_i Y_{\text{obs}} \quad \text{pour les profils.}$$

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

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

II-1-2 Cristaux

Les paramètres de maille et le groupe d'espace sont déduits des études sur films (cristal oscillant, Buerger, Weissenberg). L'enregistrement des intensités a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD4 ou AED2 utilisant la raie $K\alpha$ du molybdène.

Les corrections d'absorption et de Lorentz polarisation sont appliquées aux réflexions non nulles. L'affinement de la structure est effectué grâce au programme SHELX (7). Le schéma de pondération $w = 1/\sigma^2 (F_0)$ a été adopté. Les facteurs de diffusion et les termes de dispersion anormale sont tirés des Tables Internationales (8).

Les facteurs de reliabilité utilisés dans ce cas sont :

$$R = \sum (|F_0| - |F_c|) / \sum F_0$$

$$R_w = \left[\sum w (|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w F_0^2 \right]^{1/2}$$

II-2 DETERMINATION DES MASSES VOLUMIQUES ET DES TEMPERATURES DE TRANSITION

Les masses volumiques ont été mesurées par la méthode de la poussée hydrostatique (9). Le liquide de référence utilisé est le bromobenzène.

Les températures de transition des phases obtenues ont été déterminées par analyse thermique différentielle (ATD). Les analyses ont été effectuées sur des produits placés dans des tubes de platine de très faible épaisseur, scellés sous atmosphère d'argon sec.

II-3 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU ^{19}F

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre BRUCKER MSL.200 à transformée de Fourier ($B_0 = 4,7\text{T}$) équipé d'une unité de température variable dans le domaine -150°C à 150°C .

Le programme utilisé (QECHO) possède les caractéristiques expérimentales suivantes :

- fréquence de résonance : 188,310 MHz
- durée de l'impulsion : 1,8 μs
- durée entre deux impulsions QECHO : 8 μs
- temps entre deux acquisitions : 3s
- Nombre d'acquisitions : 400

II-4 RESONANCE MÖSSBAUER

II-4-1 Absorption résonnante des noyaux

L'effet Mössbauer est une spectroscopie d'absorption résonnante entre états nucléaires.

Des photons γ émis par la désexcitation de noyaux passant de l'état excité E_1 à l'état fondamental E_0 sont absorbés par des noyaux identiques et provoquent ainsi dans l'absorbeur une transition inverse (Fig.3a). L'énergie de la transition est :

$$E_\gamma = E_1 - E_0$$

et la distribution énergétique est de forme lorentzienne :

$$F(E) = [(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma/2)^2]^{-1}$$

où Γ est la largeur naturelle du niveau excité reliée à sa durée de vie par le principe d'incertitude d'Heisenberg.

Dans le cas de noyaux libres de même nature, l'absorption résonnante des rayons γ est impossible à cause du recul du noyau. Le photon doit en effet fournir l'énergie de recul E_R à l'émission comme à l'absorption si bien qu'il lui manque la quantité $2E_R$ nécessaire à l'absorption résonnante de la transition E_γ (Fig.3b).

Par contre, pour un noyau lié (état solide), c'est l'ensemble du réseau qui recule. L'énergie E_R associée au noyau lors de l'émission ou de l'absorption des photons γ est transmise à la totalité du réseau. Dans certains cas cette énergie de recul devient faible, voire négligeable, il existe alors une probabilité non nulle pour qu'il y ait résonance (Fig.3c).

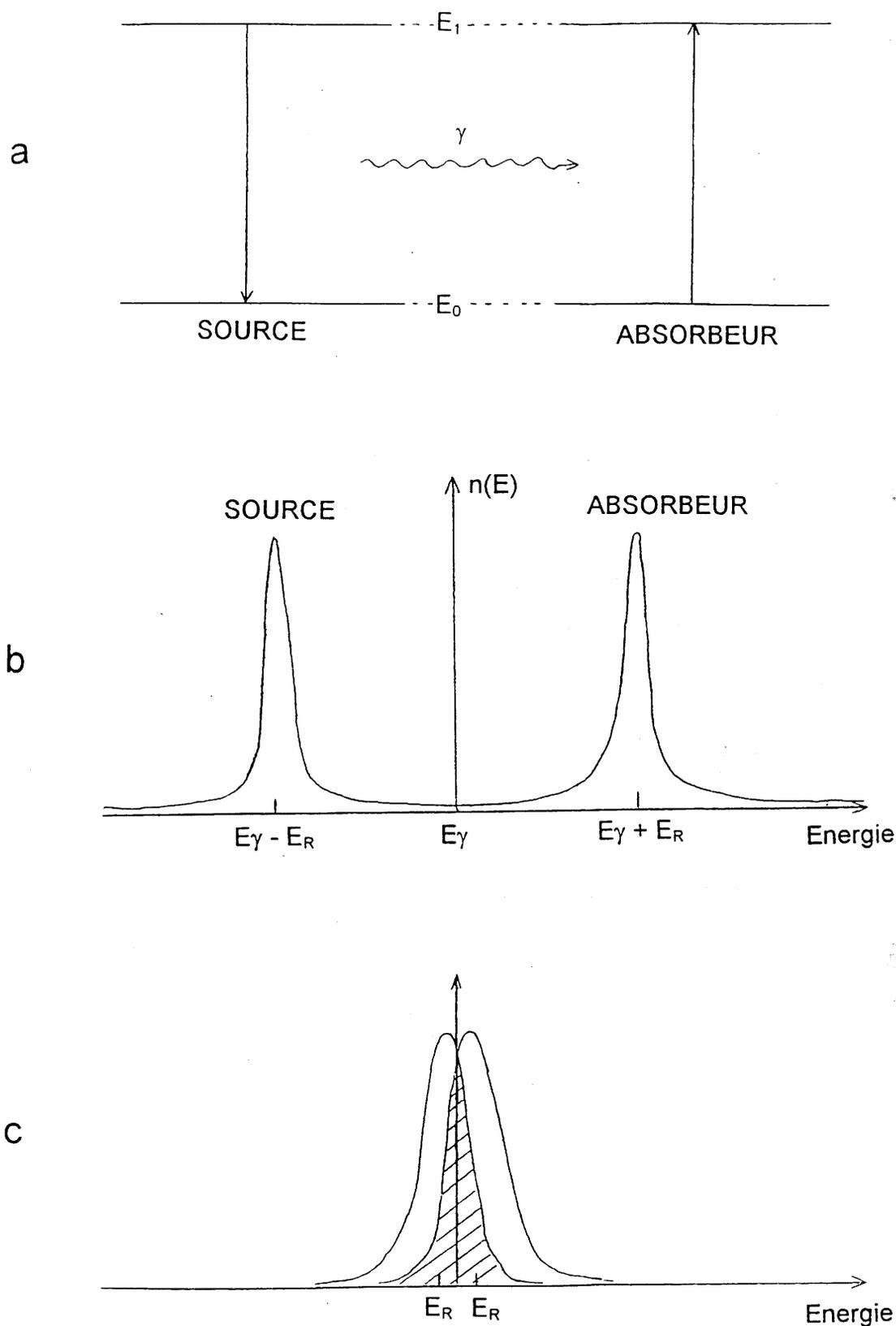


Fig.3 Absorption résonnante des noyaux

a : transition dans la source et l'absorbeur

b : émission et absorption résonnante des rayons gamma dans le cas de noyaux libres

c : émission et absorption résonnante des rayons gamma dans le cas de noyaux liés

Lorsque les noyaux de la source et de l'absorbeur sont de nature différente, l'énergie émise par les uns est différente de celle absorbée par les autres compte tenu des interactions noyau-environnement qui seront décrites plus loin. L'effet Doppler permet de compenser ces différences et donc de rétablir la résonance. L'émetteur de photons γ d'énergie E_γ est déplacé à la vitesse v , son énergie varie alors d'une valeur $\delta E_\gamma = E_\gamma v/c$. La mesure des diverses positions énergétiques se ramène alors à la mesure d'un ensemble de valeurs de v ($1 \text{ mm.s}^{-1} \Leftrightarrow 7,96 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$ pour ^{119}Sn).

II-4-2 Les paramètres Mössbauer

Dans ce paragraphe nous examinerons les quatre paramètres Mössbauer suivants :

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

Les deux premières caractéristiques sont liées à la vibration des atomes, les deux dernières sont d'origine électrostatique et résultent des interactions hyperfines qui existent entre le noyau, les électrons et les atomes environnants.

II-4-2-1 Le facteur Lamb-Mössbauer f

Définition du facteur f

Comme nous venons de le voir, il y a résonance lorsqu'il existe une probabilité non nulle f pour que l'émission ou l'absorption d'un photon γ par un noyau se produise sans modification des états de vibration du réseau (phonons). Le facteur Lamb-Mössbauer f , appelé également fraction sans recul, représente la fraction des noyaux qui effectuent la transition en émettant ou absorbant un photon doté de toute son énergie. Dans le cas d'un solide isotrope le facteur f s'exprime par la relation :

$$f = \exp(-E_\gamma^2 / (\hbar c)^2 \langle X^2 \rangle) \quad [\text{A-1}]$$

où $\langle X^2 \rangle$ représente l'amplitude quadratique de la vibration atomique.

Dépendance thermique du facteur f

Dans l'approximation du modèle de Debye, la relation exprimant la fraction sans recul s'écrit :

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

où $y = \hbar \Omega / k_B T$, θ_D est la température de Debye, E_R représente l'énergie de recul du noyau de masse M ($E_R = E_\gamma^2 / 2Mc^2$) et Ω correspond à la fréquence angulaire des oscillateurs harmoniques dans un solide de Debye.

L'effet Mössbauer n'est observé que si le facteur f est suffisamment élevé. D'après la relation [A-2] ceci n'est réalisé que pour les conditions suivantes :

- une énergie de transition relativement faible (<150 keV)
- une masse atomique assez élevée ($M > 40$)
- une température d'observation aussi basse que possible par rapport à la température de Debye.

Dans le cas du noyau ^{119}Sn , le facteur f est très faible à 293K, il augmente cependant rapidement lorsque la température décroît. Nous n'observerons alors un effet Mössbauer que si l'échantillon est refroidi. Ainsi, pour les basses températures ($T \ll \theta_D$), la limite supérieure θ_D / T devient très grande et l'intégrale prend la valeur $\pi^2/6$, la relation [A-2] devient :

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

Au zéro absolu, le facteur f prend la valeur limite :

$$f_{0K} = \exp (-3E_R / 2k_B\theta_D) \quad [\text{A-4}]$$

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 :

$$f_{H,T} = \exp \left((-6E_R / k_B \theta_D) (T/\theta_D) \right) \quad [A-5]$$

La figure 4 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

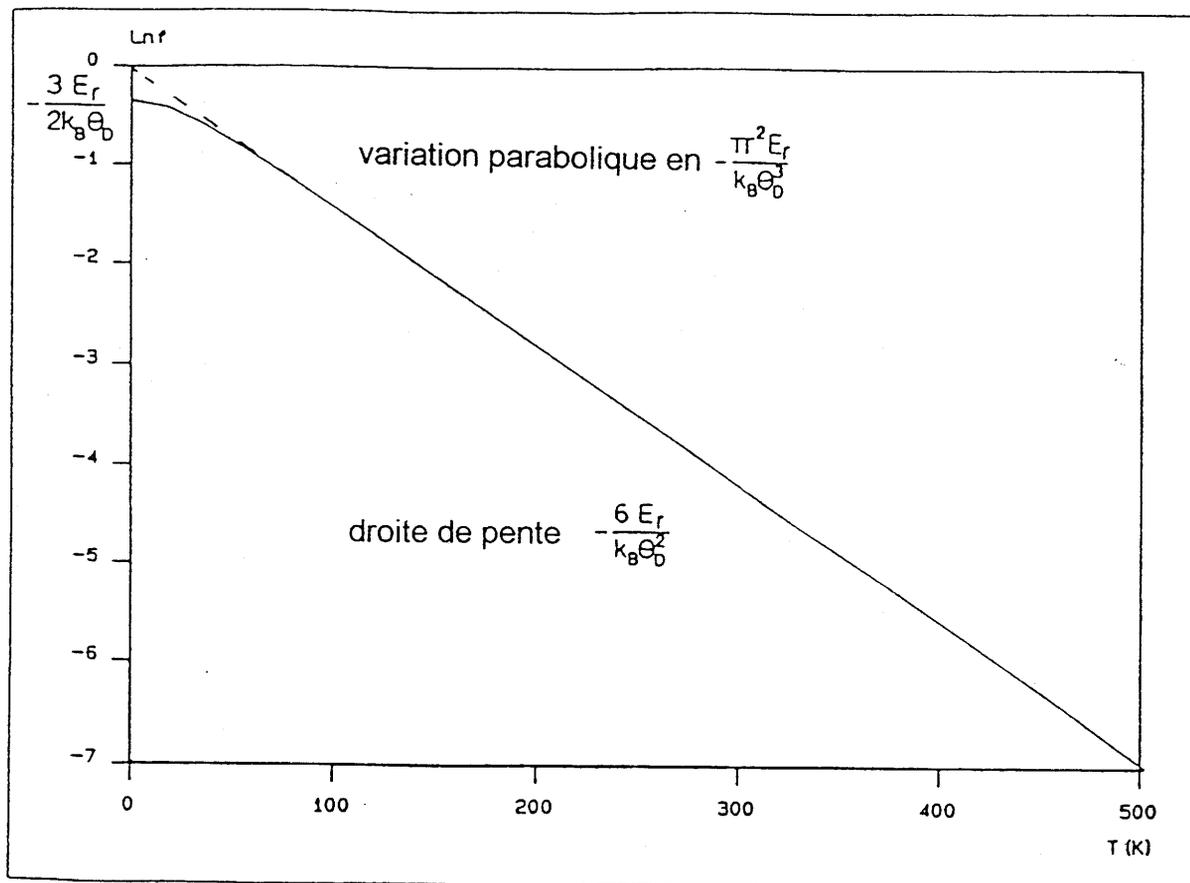


Fig.4 Variation du coefficient Lamb-Mössbauer en fonction de la température

Détermination expérimentale du facteur f

Pour les composés de l'étain, les températures de Debye sont de l'ordre de 100 à 200K. La variation du logarithme de f avec la température devient linéaire pour des températures relativement basses. Le calcul du facteur f ne pourra être effectué qu'en utilisant une méthode dérivée de l'approximation des hautes températures. Généralement, le domaine de validité des hautes températures est défini pour $T > \theta_D/2$.

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

$$d\text{Ln}f / dT = d\text{Ln}A / dT \quad [\text{A-6}]$$

Ainsi dans l'approximation des hautes températures, l'évolution thermique du logarithme de l'aire mesurée devient linéaire :

$$d\text{Ln}A / dT = -(6E_R / k_B\theta_D^2) \quad [\text{A-7}]$$

En remplaçant l'énergie de recul E_R par l'énergie de la transition E_γ , on obtient :

$$d\text{Ln}A / dT = -(3 E_\gamma^2 / k_B M c^2 \theta_D^2) \quad [\text{A-8}]$$

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

$$f = \exp \left(-(3 E_\gamma^2 T / k_B M c^2 \theta_D^2) \right) \quad [\text{A-9}]$$

Plusieurs études des modes de vibration de réseaux solides ont été réalisées par R.H.Herber et al.(10). 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 [A-8] devient alors :

$$d\text{Ln}A / dT = -(3 E_\gamma^2 / k_B M c^2 \theta_M^2) \quad [\text{A-10}]$$

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 [A-10] conduit à :

$$d\ln A / dT = -(3 E_\gamma^2 / k_B M_{\text{eff}} c^2 \theta_M'^2) \quad [\text{A-11}]$$

La masse effective vibrante se déduira de la dépendance thermique du déplacement isomérique (relation [A-22]).

A titre d'exemples, quelques valeurs du facteur Lamb-Mössbauer f à 300K ainsi que les températures de réseau θ_M et θ'_M pour quelques composés d'étain divalent sont reportées ci-dessous.

COMPOSE	f_{300K}	θ_M (K)	θ'_M (K)	REF
SnO	0,37	229	193	10
Sn ₂ OF ₂	0,21	184	154	11
SnF ₂ α	0,07	139	122	12

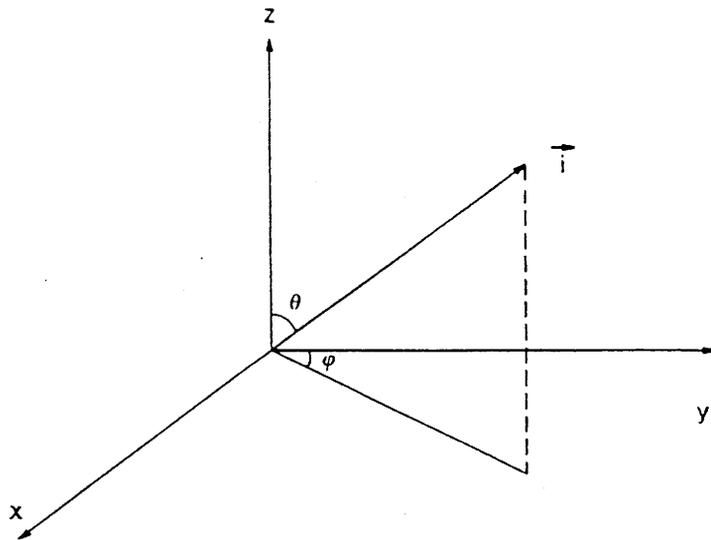
II-4-2-2 Le facteur Goldanskii-Karyagin g_{11}

Rapport des intensités des raies d'un doublet quadrupolaire

L'effet Goldanskii est dû à une anisotropie de vibration du facteur Lamb-Mössbauer : le spectre Mössbauer présente alors une dissymétrie du doublet quadrupolaire. Cet effet peut être observé dans le cas où le doublet électronique libre de certains ions s'oriente préférentiellement. Il s'ensuit une anisotropie de vibration du noyau qui se caractérise sur le spectre par deux raies

d'amplitude différente. Ce phénomène a notamment été mentionné pour SnF_2 (13).

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 (V_{zz} est la composante principale du gradient de champ électrique).

L'anisotropie du facteur f entraîne la modification de l'intensité des transitions hyperfines. Ainsi, dans le cas d'une poudre, l'intensité d'une transition peut s'exprimer selon la relation :

$$I = (GC)^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\theta, \varphi) \theta_j(\theta, \varphi) \sin\theta \, d\theta d\varphi \quad [\text{A-12}]$$

où GC sont les coefficients de Clebsch-Gordan

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 :

$$(I_{3/2} / I_{1/2}) = \frac{\int_0^\pi \exp[-k^2 \langle X^2 \rangle] (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta \, d\theta}{\int_0^\pi \exp[-k^2 \langle X^2 \rangle] (5/3 - \cos^2 \theta) \sin \theta \, d\theta} \quad [\text{A-13}]$$

où $\langle X^2 \rangle$ représente l'amplitude quadratique de la vibration atomique.

On peut poser $f = \exp(-k^2 \langle X^2 \rangle)$; 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 : $\varepsilon = k^2 (\langle Z^2 \rangle - \langle X^2 \rangle)$, on obtient :

$$k^2 \langle X^2 \rangle = k^2 (\langle X^2 \rangle \sin^2 \theta + \langle Z^2 \rangle \cos^2 \theta) = k^2 \langle X^2 \rangle + \varepsilon \cos^2 \theta \quad [\text{A-14}]$$

Le rapport d'intensité des pics devient alors :

$$(I_{3/2} / I_{1/2}) = \frac{\int_0^\pi \exp[-k^2 \langle X^2 \rangle] \exp[-\varepsilon \cos^2 \theta] (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta \, d\theta}{\int_0^\pi \exp[-k^2 \langle X^2 \rangle] \exp[-\varepsilon \cos^2 \theta] (5/3 - \cos^2 \theta) \sin \theta \, d\theta} \quad [\text{A-15}]$$

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 $f'(\theta) = \exp[-k^2 \langle X^2 \rangle] \exp[-\varepsilon \cos^2 \theta]$, l'expression devient :

$$(I_{3/2} / I_{1/2}) = \frac{\int_0^\pi f'(\theta) (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta \, d\theta}{\int_0^\pi f'(\theta) (5/3 - \cos^2 \theta) \sin \theta \, d\theta} \quad [\text{A-16}]$$

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. 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.

Mise en évidence expérimentale de l'effet Goldanskii-Karyagin

L'effet Goldanskii-Karyagin est la conséquence d'une orientation particulière des atomes par rapport à la direction des photons. Cet effet est d'autant plus important que la température est élevée. Expérimentalement ce phénomène peut être mis en évidence par deux méthodes 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 à $54^\circ 44'$ (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.

II-4-2-3 Le déplacement isomérique δ

Variation du déplacement isomérique avec la densité de charge électronique

Le déplacement isomérique est fonction de la densité de charge électronique au niveau du noyau résonnant. Il caractérise le degré d'oxydation, l'état de spin, la coordination et le degré de covalence de la liaison du cation Mössbauer.

Le déplacement chimique ou isomérique n'est autre que la variation entre l'énergie d'émission E_s et celle d'absorption E_a (Fig.5). Son expression est donnée par la relation [A-17]

$$\delta = (2\pi/3) Ze^2R^2 (\Delta R/R) (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2) \quad [A-17]$$

où $\Delta R/R$ représente la variation relative du rayon nucléaire entre l'état fondamental et l'état excité et $|\Psi(0)|^2$ la densité électronique au niveau du noyau ($a =$ absorbeur, $s =$ 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 : pour le noyau d'étain, $\Delta R/R$ est positif. Dans ce cas δ diminue quand $|\Psi_a(0)|^2$ diminue.

A cause du terme $|\Psi_s(0)|^2$, le déplacement isomérique est relatif à une source qui doit toujours être précisée. On peut cependant 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, $|\Psi_s(0)|^2$ étant fixé, le déplacement isomérique varie linéairement avec la densité électronique $|\Psi_a(0)|^2$ au noyau dans l'absorbeur qui est fonction de l'environnement chimique du noyau. Dans le cas de l'étain, $|\Psi_a(0)|^2$ et δ augmentent quand :

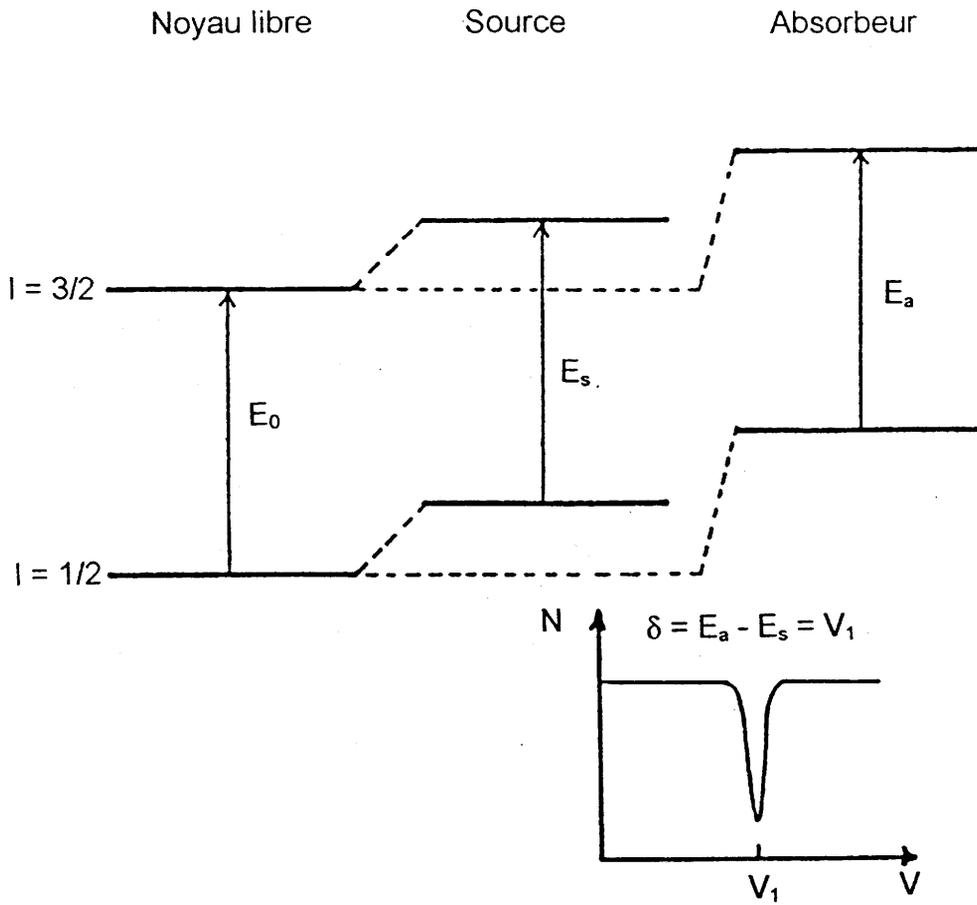


Fig.5 Etat fondamental et premier état excité du noyau ^{119}Sn pour la source et l'absorbeur — Déplacement isomérique

- le nombre d'électrons d diminue (diminution du terme écran en modifiant le nombre des électrons des couches internes).
- le nombre d'électrons s augmente, le nombre d'électrons d restant pratiquement constant.

Par contre l'effet des électrons p est faible et de signe opposé à celui des électrons s. De manière générale le déplacement isomérique est beaucoup moins sensible au nombre d'électrons d et beaucoup plus sensible au nombre d'électrons s.

Lees et Flinn (14) ont montré que dans le cas de l'étain (II), il existait une relation directe entre le déplacement isomérique à 293K et le nombre effectif d'électrons 5s et 5p :

$$\delta = -0,38 + 3,01n_s - 0,20n_s^2 - 0,17n_s n_p \quad [A-18]$$

où n_s et n_p représentent les nombres d'électrons 5s et 5p. Cette relation n'est applicable que lorsque le déplacement isomérique est mesuré par rapport à CaSnO_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.6).

Une bonne interprétation du déplacement isomérique de l'étain (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 [A-18]. 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 $2,26 \text{ mm.s}^{-1}$. Pour compléter les données relatives à l'étain, quelques valeurs correspondant à l'étain (IV) ont été reportées sur la figure 6. Dans ce cas, les déplacements isomériques observés 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.

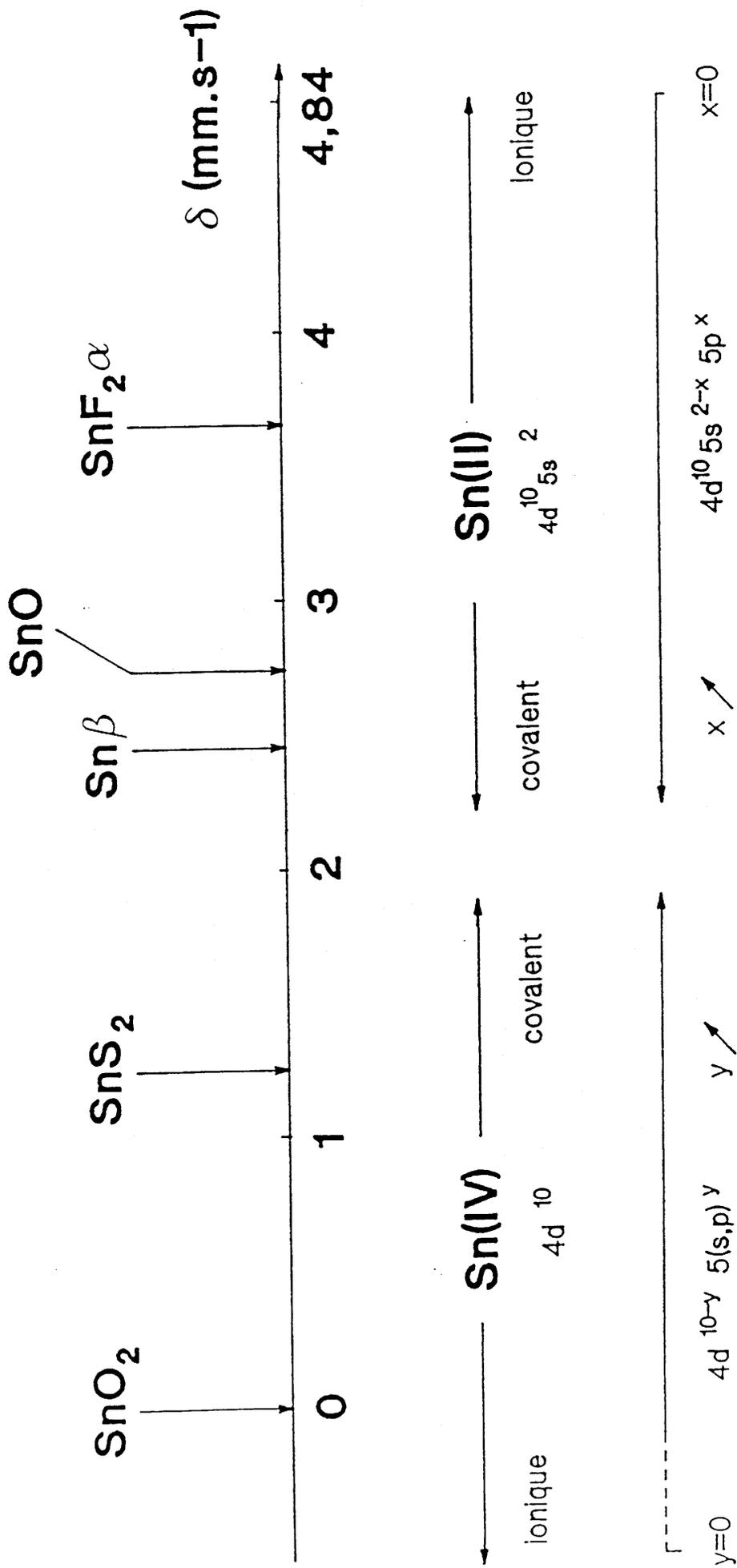


Fig.6 Evolution du déplacement isomérique pour l'étain à 293K en fonction de la configuration électronique

Variation du déplacement isomérique avec la température

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

$$\delta(T) = \delta_i + \delta_{\text{SOD}} \quad [\text{A-19}]$$

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 Döppler du second ordre (Second Order Döppler) : 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 :

$$\delta_{\text{SOD}} = -(9/16)(E_\gamma k_B / Mc^2)[\theta_D + 8T (T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} (x^3 dx / e^x - 1)] \quad [\text{A-20}]$$

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 générale. Dans le cas où θ_D est relativement faible (composés contenant de l'étain notamment), 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 :

$$\delta(T) = -(3/2)(E_\gamma k_B T / Mc^2)[1 + (1/20)(\theta_D/T)^2 - (1/1680)(\theta_D/T)^4 + \dots] \quad [\text{A-21}]$$

Si 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 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 [A-22] en remplaçant la masse atomique par la masse effective vibrante M_{eff} :

$$d\delta / dT = -(3/2)(E_{\gamma}k_B / M_{\text{eff}}c^2) \quad [\text{A-22}]$$

Dans ces conditions, la dépendance thermique du déplacement isomérique conduit à la détermination de la masse effective vibrante M_{eff} . 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 [A-10] et [A-11]. On peut alors évaluer le facteur Lamb-Mössbauer f à une température donnée (Eq. [A-9]).

II-4-2-4 L'éclatement quadrupolaire Δ

L'éclatement quadrupolaire reflète la symétrie de distribution de charge électrique au noyau Mössbauer. Dans le cas où l'environnement ne possède pas la symétrie sphérique, une contribution quadrupolaire entraîne une levée de dégénérescence partielle qui est caractérisée par deux transitions nucléaires pour l'étain, donnant alors un spectre à 2 raies.

Dans le cas du noyau ^{119}Sn , on observe une transition $3/2 \rightarrow 1/2$. Le niveau énergétique de dégénérescence $2I + 1$ d'un noyau de spin I va être modifié par le gradient de champ électrique. Le niveau $I = 3/2$ éclate en deux sous-niveaux doublement dégénérés correspondant à $m_I = \pm 3/2$ et $m_I = \pm 1/2$ (Fig.7). L'écart entre ces niveaux est appelé éclatement quadrupolaire Δ . Sa valeur s'exprime par la relation :

$$\Delta = 1/2 eQ V_{ZZ} (1 + 1/3 \eta^2)^{1/2} \quad [\text{A-23}]$$

où eQ est le moment quadrupolaire du noyau étudié ($eQ = -0,08$ barn pour ^{119}Sn), V_{ZZ} est la composante principale du gradient de champ électrique et

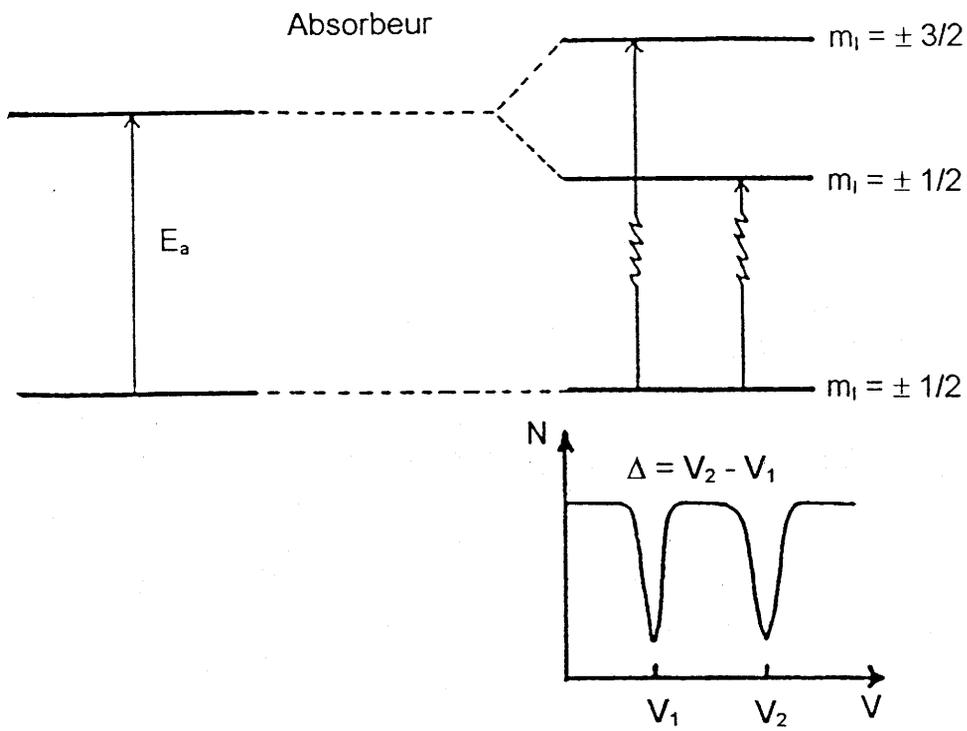


Fig.7 Eclatement quadrupolaire

$\eta = -(V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$ le paramètre d'asymétrie.

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

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

V_{zz} s'écrit alors :

$$V_{zz} = eq_{val.} (1-R) + eq_{rés.} (1-\gamma_{\infty}) \quad [A-24]$$

où R et γ_{∞} sont les facteurs d'écran et d'anti-écran de Sternheimer (15).

D'une manière générale, lorsque les couches sont complètes (nd^{10}), hémisaturées (nd^5) ou vides, la contribution de valence peut être négligée puisque dans ce cas la répartition des électrons présente une symétrie sphérique. Ils ne participent donc pas à l'effet quadrupolaire (il en est de même pour les électrons s). Cependant lorsque la contribution de valence existe, elle est beaucoup plus forte que la contribution externe car les termes de réseau décroissent dans V_{zz} comme $1/r^3$ et deviennent rapidement très petits devant l'apport des électrons plus proches du noyau résonnant.

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 proposé 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.8) (16). 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 de ces 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 .

Dans les composés d'étain (II), la paire libre joue également un rôle important et contribue à augmenter la valeur de l'éclatement quadrupolaire.

A titre d'exemples, quelques valeurs d'éclatement quadrupolaire relatives au noyau d'étain (II) à 293K sont rassemblées ci-dessous.

COMPOSE	$\Delta(\text{mm.s}^{-1})$	REF.
$\text{SnF}_2 \alpha$	1,561	17
Sn_7F_{16}	1,312	17
Sn_3F_8	1,265	17
$\text{Sn}_2\text{F}_6 \alpha$	0,493	17
$\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$	0	17

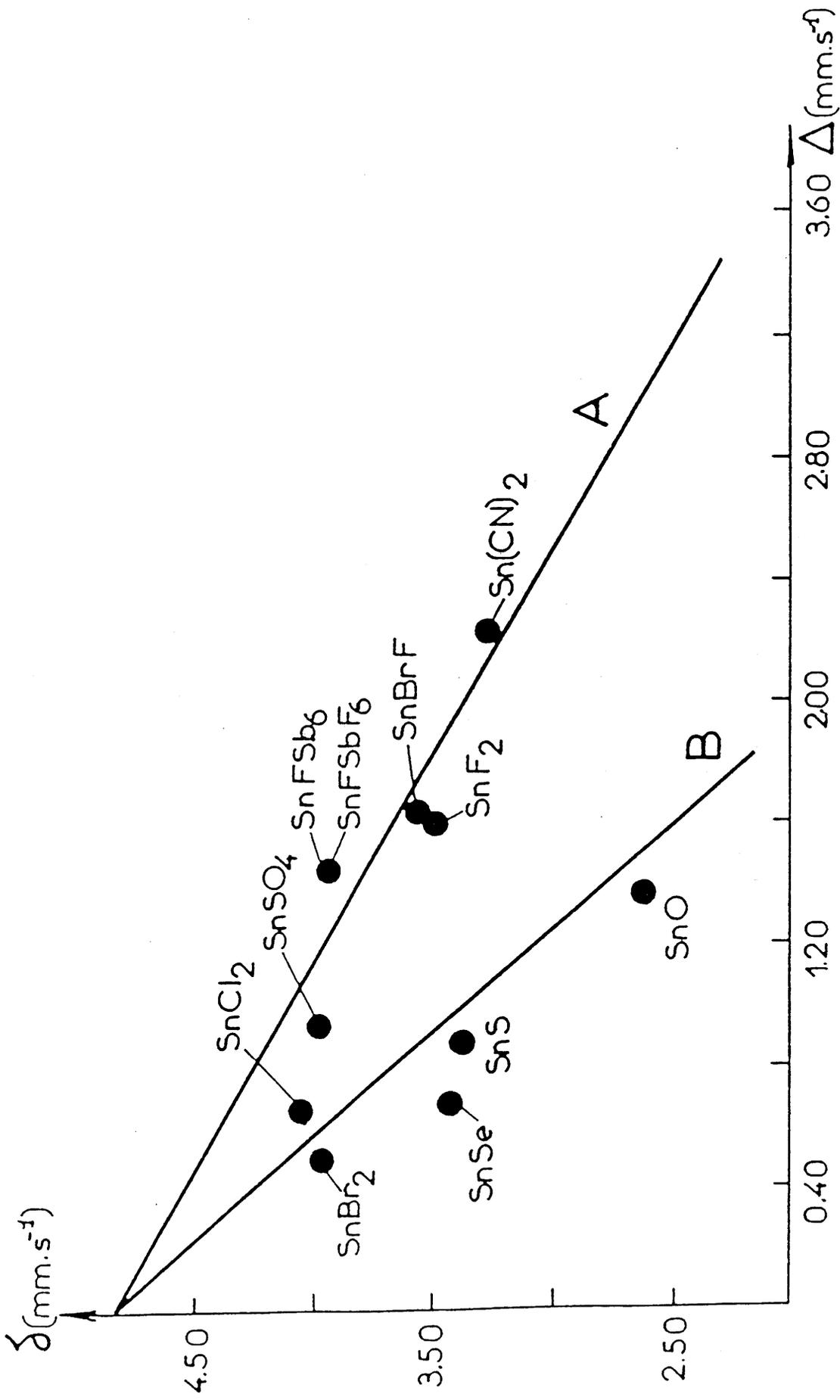


Fig.8 Evolution du déplacement isomérique avec l'éclatement quadrupolaire à 293K de quelques composés stanneux

II-4-3 Spectrométrie Mössbauer expérimentale

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

Les échantillons sous forme pulvérulente contiennent en moyenne 15 mg d'étain par cm^2 . Pour les fluorures hygroscopiques, un montage étanche entre deux brides de cuivre a été employé (Fig.9). Les poudres sont pressées entre deux feuilles minces d'aluminium, elles-mêmes entourées de disques de mylar. Ces deux matériaux sont perméables aux rayons γ . L'utilisation de ce montage permet aisément la préparation de l'échantillon en boîte à gants. Pour les études à basse température, les composés ont été dilués dans un vernis cryogénique spécial.

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type Halder à accélération constante utilisant des sources à température ambiante. La chaîne nucléaire est schématiquement représentée sur la figure 10. Elle est constituée d'un compteur ⑥, d'un amplificateur ⑦ et d'un discriminateur ⑧ qui permet de sélectionner le signal correspondant à l'énergie du photon Mössbauer. Un analyseur multicanaux ⑨ stocke les 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 programmes de calcul utilisés ont été conçus par G.Le Caër et par K.Ruebenbauer et al.(18). Tous les paramètres Mössbauer ont été déterminés par rapport à CaSnO_3 à température ambiante.

Les études à basse température ont été réalisées avec un cryostat (a sur Fig.10) équipé d'un microfour qui permet de stabiliser la température à 1K près lors de l'accumulation des données.

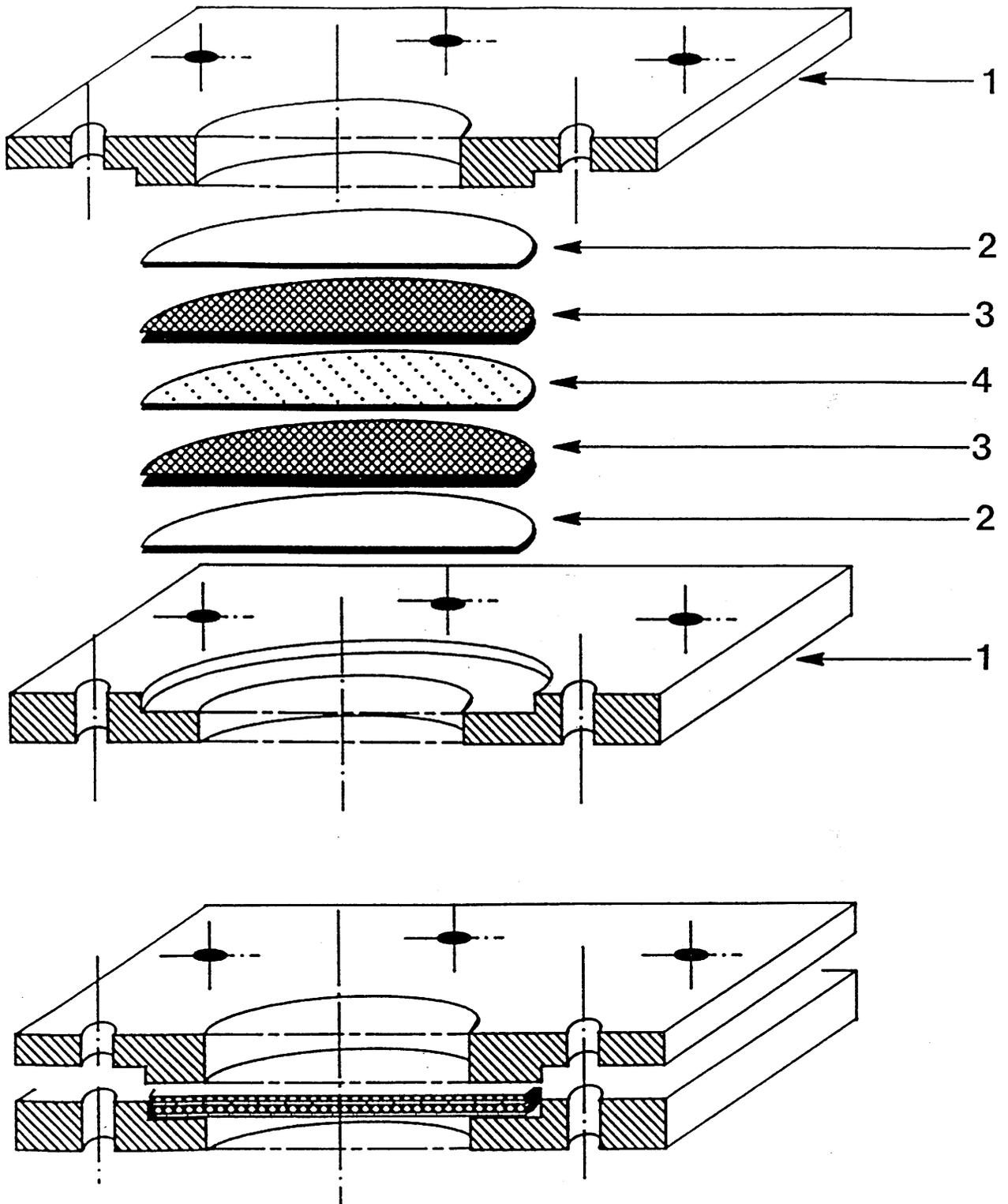


Fig.9 Représentation schématique de la cellule Mössbauer

- ① brides en laiton
- ② disques de mylar
- ③ disques d'aluminium
- ④ échantillon pulvérulent

LEGENDE DE LA FIGURE 10

I-Spectromètre Mössbauer

- 1- Source radioactive fixée sur la tige du vibreur
- 2- Protection en plomb de la source radioactive
- 3- Unité de commande du mouvement du vibreur
- 4- Générateur de fonction
- 5- Alimentation H.T
- 6- Crystal analyseur + photomultiplicateur + préamplificateur
- 7- Amplificateur
- 8- Sélecteur monocanal (discriminateur)
- 9- Analyseur multicanaux

II-Ensemble cryogénique

- a- Cryostat
 - b- Réservoir d'azote liquide
 - c- Coffret pour alimentation automatique d'azote liquide
 - d- Canne de transfert azote liquide
 - e- Cyclone
 - f- Réservoir d'hélium liquide
 - g- Canne de transfert d'hélium liquide
-
- A- Régulation (température de l'échangeur, élément chauffant)
 - B- Thermomètre cryogénique (température de l'échantillon)
 - C- Niveau d'hélium liquide

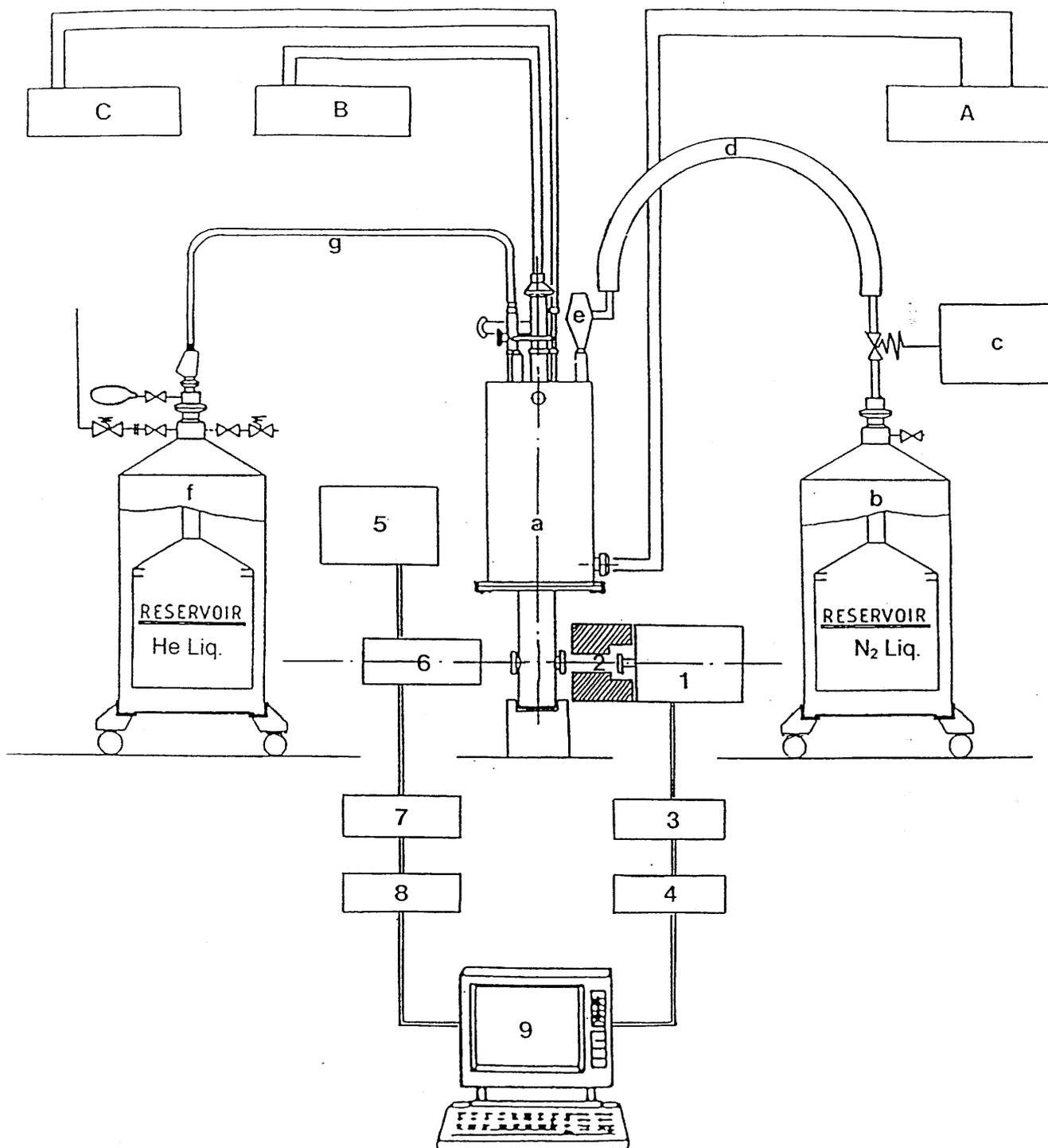


Fig.10 Ensemble pour spectrométrie Mössbauer à basse température

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA 1^{ère} PARTIE

- 1 J.GRANNEC
Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Bordeaux I (1970)
- 2 J.GRANNEC, L.LOZANO, J.PORTIER et P.HAGENMULLER
Z. anorg. allg. Chem., 325, 26 (1971)
- 3 H.M.RIETVELD
J. Appl. Cryst., 2, 65 (1969)
- 4 D.B.WILES et R.A.YOUNG
J. Appl. Cryst., 14, 149 (1981)
- 5 J.RODRIGUEZ-CARVAJAL
FullProf (I.L.L), Grenoble (1990)
- 6 G.CAGLIOTI, A.PAOLETTI et F.P.RICCI
Nucl. Instrum. Methods, 3, 223 (1958)
- 7 G.M.SHELDRICK
SHELX-76 : Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976)
- 8 International Tables for X-ray Crystallography, Vol IV (1974)
- 9 L.RABARDEL, M.POUCHARD et P.HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 6, 1325 (1971)
- 10 R.H.HERBER
Phys. Rev., B 27, 4013 (1983)

- 11 L.FOURNES, J.GRANNEC, C.MIRAMBET, B.DARRIET et P.HAGENMULLER
Z. anorg. allg. Chem., 601, 93 (1991)
- 12 L.FOURNES, J.GRANNEC et Y.POTIN
Hyp. Int., 55, 1137 (1990)
- 13 T.BIRCHALL, G.DENES, K.RUEBENBAUER et J.PANNETIER
Hyp. Int., 29, 1327 (1986)
- 14 J.K.LEES et P.A.FLINN
J. Chem. Phys., 48, 882 (1968)
- 15 R.STERNHEIMER
Phys. Res., 102, 73 (1956)
- 16 J.K.LEES et P.A.FLINN
Phys. Letters, 19, 186 (1965)
- 17 L.FOURNES, J.GRANNEC, Y.POTIN et P.HAGENMULLER
Sol. Stat. Comm., 59, 12, 833 (1986)
- 18 K.RUEBENBAUER et T.BIRCHALL
Hyp. Int., 7, 125 (1979)

2^{ème} PARTIE

***FLUOROZIRCONATES
D'ELEMENTS TRIVALENTS***

La structure de type ReO_3 présente un intérêt certain en raison de sa simplicité structurale. Le réseau tridimensionnel, fortement lacunaire, permet en effet l'insertion de cations conduisant ainsi aux types structuraux tels que les bronzes cubiques ou les perovskites, mais également l'existence de phases excédentaires en anions. Dans le cadre des investigations sur ce dernier type de composés, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux fluorozirconates d'éléments trivalents.

La grande diversité des polyèdres de coordination rencontrés pour le zirconium tétravalent a permis de mettre en évidence une grande variété de structures (1-13). La description succincte de quelques-unes d'entre elles fera l'objet de la première partie de ce travail.

Nous détaillerons par la suite les résultats relatifs à l'étude structurale du système $\text{TlF}_3\text{-ZrF}_4$.

Dans une troisième partie, nous déterminerons l'influence de la taille du cation trivalent sur la répartition cationique dans la série des composés $\text{MZr}_3\text{F}_{15}$ α ($\text{M} = \text{Ln}, \text{Y}, \text{Tl}$ et In).

Enfin, les relations structurales seront établies entre le type ReO_3 et les composés de formulation $\text{MZr}_3\text{F}_{15}$.

I LES SYSTEMES $\text{MF}_3\text{-ZrF}_4$: TRAVAUX ANTERIEURS

L'analyse bibliographique des différents travaux sur les systèmes $\text{MF}_3\text{-ZrF}_4$ a permis de les classer en deux séries selon la taille du cation trivalent. D'autre part, afin de suivre l'évolution des structures en fonction du taux de Zr^{4+} au sein d'un même système, nous nous proposons de décrire brièvement le type d'environnement rencontré, aussi bien pour l'atome de zirconium que pour le cation trivalent, ainsi que les relations structurales avec le type ReO_3 .

I-1 SYSTEMES MF_3 - ZrF_4 CONTENANT UN CATION TRIVALENT DE PETITE TAILLE

Cette première catégorie correspond aux systèmes dans lesquels la structure du trifluorure de départ est de type VF_3 . C'est notamment le cas pour Fe^{3+} , Ti^{3+} et In^{3+} pour lesquels deux domaines de non-stœchiométrie $M_{1-x}Zr_{1+x}F_{3+x}$ ont été mis en évidence (3, 8, 11) : un domaine peu étendu, où les solutions solides possèdent la symétrie rhomboédrique de type VF_3 , correspond à l'addition d'une faible quantité de ZrF_4 dans le trifluorure de départ ; un domaine où les diverses compositions sont de symétrie cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) apparaît ensuite : son étendue ou tout au moins la limite supérieure semble augmenter avec la taille du cation trivalent. Par ailleurs pour $M = Ti$ et In une phase de formulation MZr_3F_{15} existe. Elle est rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}c$ (3).

I-2 SYSTEMES MF_3 - ZrF_4 CONTENANT UN CATION TRIVALENT DE GRANDE TAILLE

Lorsque les cations trivalents sont de plus grande taille (TR^{3+} , U^{3+} , Bi^{3+}), la structure du trifluorure de départ est de type YF_3 ou LaF_3 .

- Pour un rapport $M/Zr = 1$, une phase de formulation $MZrF_7$ est mise en évidence, elle cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1$ (1, 2, 4). Cette phase fait partie d'un domaine de solution solide mais le mécanisme de non-stœchiométrie n'a pas encore été totalement élucidé. Elle est obtenue pour les systèmes TRF_3 - ZrF_4 et UF_3 - ZrF_4 à des températures inférieures à $700^\circ C$. L'augmentation de température ($T > 700^\circ C$) favorise la cristallisation de la phase dans une symétrie cubique avec le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (5, 7). Ce résultat n'est cependant possible que pour les petits lanthanides ($Er \rightarrow Lu$).

- Lorsque $M/Zr = 1/2$, une phase orthorhombique de formulation MZr_2F_{11} apparaît dans le cas de l'uranium et des gros lanthanides (La→Nd). Le groupe d'espace est $Ibam$ (4, 13).
- Quand le rapport $M/Zr = 1/3$, nous retrouvons à $T = 800^\circ C$ pour U^{3+} , Bi^{3+} , Y^{3+} et pour la plupart des lanthanides (Sm→Lu), la phase de symétrie rhomboédrique déjà signalée pour les cations de petite taille (6, 9, 10). Pour le praséodyme et le néodyme, le groupe d'espace du composé MZr_3F_{15} synthétisé à une température inférieure à $800^\circ C$ est en revanche $R3m$ (12).

I-3 LES DIFFERENTS TYPES STRUCTURAUX

Toutes les phases rencontrées dans ces systèmes peuvent se répartir en quatre familles structurales.

I-3-1 Les phases de symétrie cubique

Bien que présentant le type structural ReO_3 , les phases cubiques possèdent un excès d'ions F^- par rapport à la stœchiométrie MF_3 . Le polyèdre de coordination des cations passe alors progressivement d'un octaèdre à une bipyramide pentagonale suivant le nombre d'atomes de fluor excédentaires. Ainsi, lorsque le taux de zirconium est inférieur à 50% du nombre total de cations (la formulation est alors $(M,Zr)F_{3+x}$ avec $x < 0,5$), la structure présente un enchaînement tridimensionnel désordonné des deux types de polyèdres (11). Lorsque ce taux atteint 50% ($M_{0,5}Zr_{0,5}F_{3,5}$), il ne subsiste que des bipyramides (7). Enfin, si le taux de zirconium dépasse 50%, la symétrie cubique disparaît.

I-3-2 Le type $SmZrF_7$

Les phases de type $SmZrF_7$ sont monocliniques (groupe d'espace $P2_1$). L'abaissement de symétrie est dû à un ordre s'établissant entre les cations Ln^{3+} et Zr^{4+} . Le polyèdre de coordination du zirconium est un octaèdre parfait, celui

du lanthanide est un polyèdre LnF_8 . Comme l'ont montré Poulain et al., LnZrF_7 est proche de ReO_3 (2). Le mécanisme structural est schématisé sur la figure 1. Sous l'effet d'un cisaillement cristallographique, l'un des six sommets d'un octaèdre MF_6 devient libre. Ce cisaillement se produit tous les deux octaèdres si bien que l'on obtient des bicouches (Fig.1b). Celles-ci s'empilent de telle sorte que les pointes libres de chacune d'elles viennent augmenter la coordinence de chaque lanthanide conduisant au polyèdre LnF_8 (Fig.1c).

I-3-3 Le type $\text{LnZr}_2\text{F}_{11}$

La structure des composés $\text{LnZr}_2\text{F}_{11}$ résulte de l'empilement, perpendiculairement à l'axe z, de couches de prismes trigonaux monocapés de zirconium [ZrF_7] et d'antiprismes d'Archimède de lanthanide [LnF_8]. Cette structure dérive de ReO_3 par un mécanisme complexe d'insertion cationique et anionique. La description de la relation structurale donnée par J.P.Laval et A.Abaouz fait apparaître 4 étapes reportées sur la figure 2 (13) :

- La première consiste en l'insertion ordonnée des gros cations (lanthanides) sur la moitié des sites cubiques de la structure de type ReO_3 conduisant ainsi à la formule $\text{A}_{0,5}\text{BX}_3$ (AB_2X_6) (Fig.2a).

- La suivante résulte de la séparation des couches d'octaèdres, permettant d'atteindre la composition LnZr_2F_8 (Fig.2b).

- Le pontage de 2 atomes de zirconium par l'insertion d'un anion (3^{ème} étape (2c)) transforme un plan cationique 4^4 en un plan $3^2.4.3.4$ (notation de Schläfli).

- Enfin, la « coupure » de la moitié des liaisons Zr-F-Zr et l'insertion supplémentaire d'atomes de fluor permet d'aboutir à la formule finale $\text{LnZr}_2\text{F}_{11}$ (Fig.2d).

I-3-4 Les phases de formulation $\text{MZr}_3\text{F}_{15}$

Les structures des phases de composition $\text{MZr}_3\text{F}_{15}$ ont été décrites pour la première fois par Caignol et al. en 1988 pour la variété α (9) et Laval et Abaouz en 1991 pour la variété β (12). Les relations structurales avec ReO_3 font l'objet d'une partie de ce travail, elles seront donc décrites ultérieurement. Il est cependant intéressant de noter que pour une même

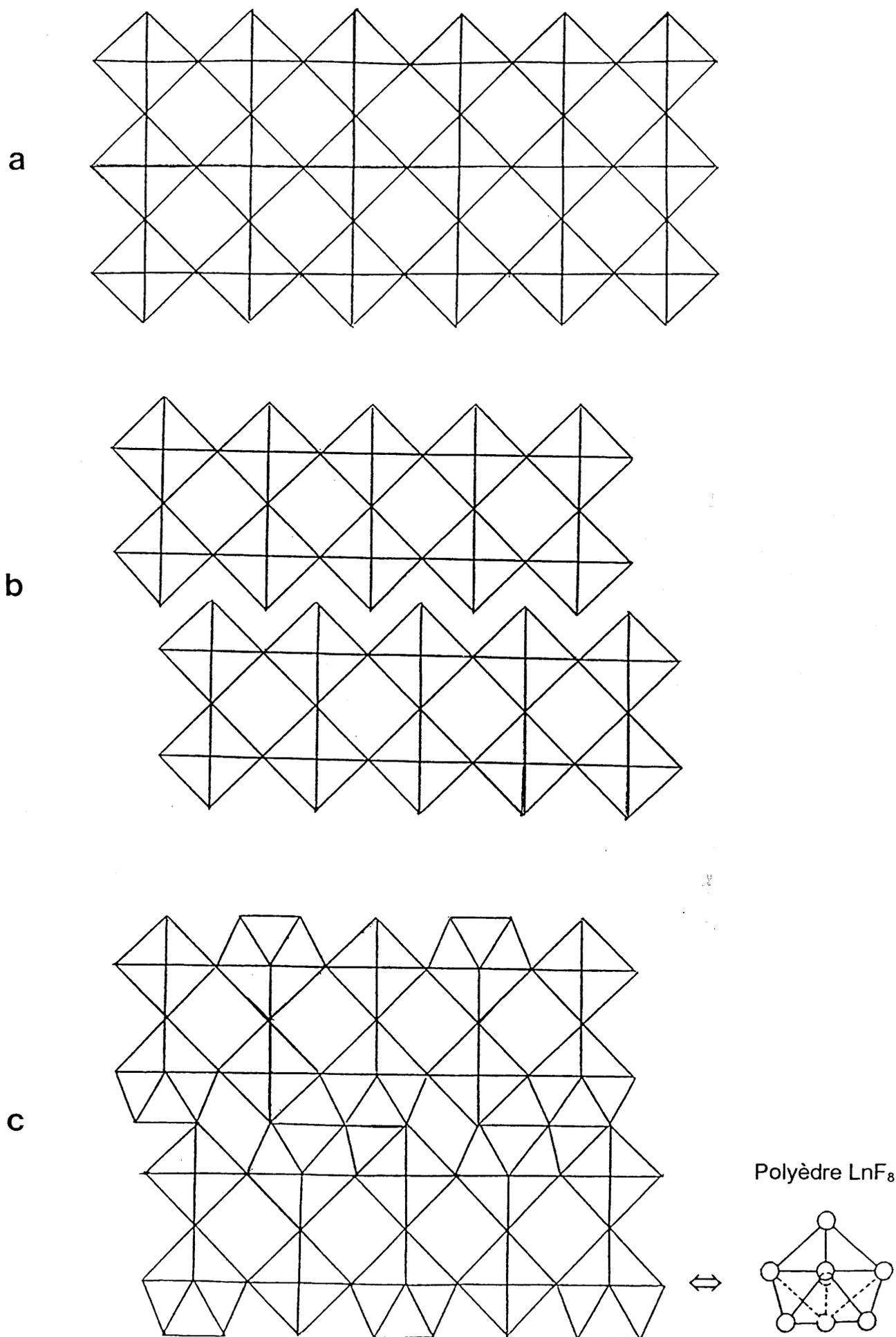
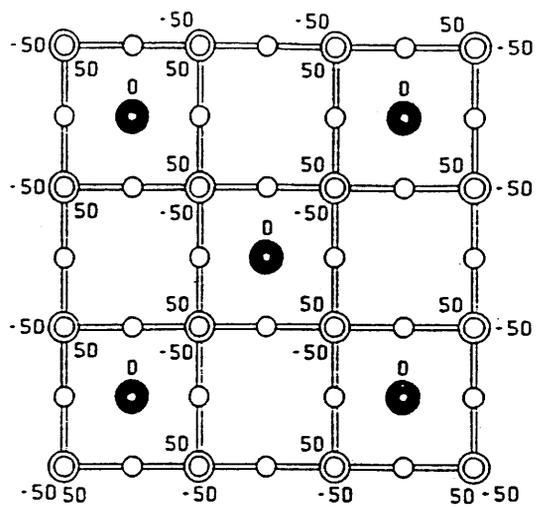
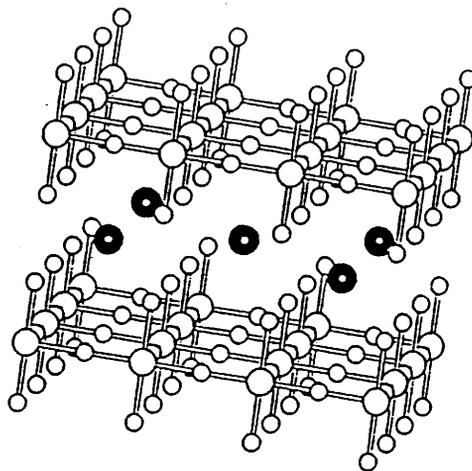


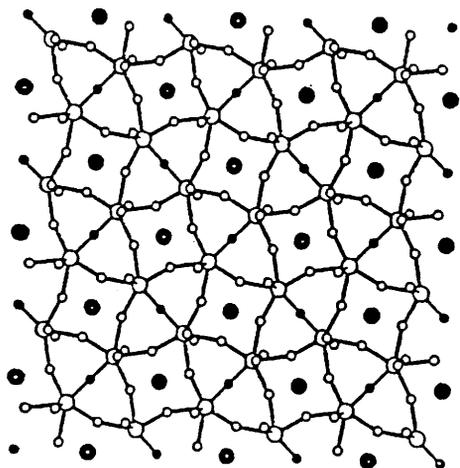
Fig.1 Relation structurale entre ReO_3 et le type SmZrF_7 (d'après 2)



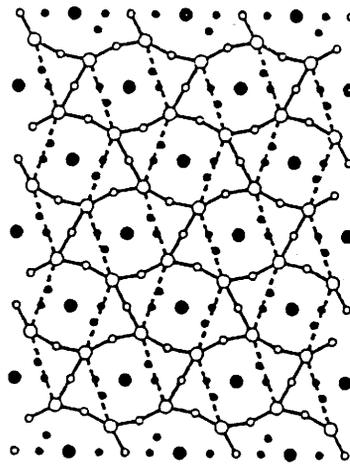
a



b



c



d

Fig.2 Relation structurale entre ReO_3 et le type $\text{LnZr}_2\text{F}_{11}$ (d'après 12)

composition les coordinences des cations sont différentes : [6] (Zr) + [8] (M) pour α et [7] (Zr) + [9] (M) pour β .

II LE SYSTEME TIF₃-ZrF₄

Pour compléter les investigations sur les fluorozirconates d'éléments trivalents nous avons étendu ces études au système TIF₃-ZrF₄. L'intérêt présenté par le thallium trivalent résidait avant tout dans sa taille intermédiaire entre celles des éléments appartenant aux deux catégories précédemment citées. Par ailleurs, le trifluorure TIF₃ cristallise avec la même structure que certains trifluorures de lanthanides (type YF₃) et diffère donc de InF₃ bien que In et Tl appartiennent à la même colonne. Ces divers critères étaient donc susceptibles d'influencer les propriétés cristallographiques d'une manière non prédictible, du moins à première vue.

Les investigations ont permis d'isoler deux nouveaux composés :

- Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33} (Tl₂ZrF₁₀)
- TlZr₃F₁₅.

II-1 LA PHASE Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}

II-1-1 Analyse radiocristallographique et caractérisation

Le fluorure Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33} est obtenu par traitement sous courant de fluor à 500°C d'un mélange stœchiométrique de TIF₃ et de ZrF₄ placé dans une nacelle de nickel. Une homogénéisation par broyage est alors suivie d'un recuit en tube de platine scellé sous argon, pendant 15h à 500°C.

Le composé Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33} cristallise avec une symétrie cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) et le paramètre $a = 4,061(1)\text{Å}$. L'indexation du diffractogramme de poudre est donné en annexe au tableau Ax-1.

Une étude par microcalorimétrie à basse température effectuée de 100K à 293K n'a révélé aucune transition structurale.

La valeur de la masse volumique, reportée au tableau I, est relativement différente de la masse volumique calculée. Cet écart peut être attribué à une hygroscopicité importante du composé.

II-1-2 Détermination structurale sur poudre par diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld.

L'affinement a été mené en prenant comme hypothèse structurale les positions atomiques trouvées pour $ZrO_{0,67}F_{2,67}$ (14). L'extrême hygroscopicité du composé nécessite l'utilisation d'une cellule étanche pour l'acquisition des données et ne nous a pas permis de faire une acquisition de plus de 10s par pas. Les caractéristiques de l'enregistrement des données et des affinements sont indiquées dans le tableau I.

Les affinements ont été menés en deux temps : une première hypothèse prend en compte une répartition statistique des cations en site 6e (x 0 0) avec x identique. Les facteurs de reliabilité obtenus sont alors $R_p = 0,078$ $R_{wp} = 0,109$ et $R_i = 0,038$. Dans une deuxième hypothèse nous avons considéré que les deux cations occupent toujours le site 6e, mais que les abscisses x sont différentes. Les facteurs de reliabilité restent inchangés. La qualité de ces affinements est donc identique ; cependant l'abscisse x trouvée dans la première solution est la moyenne pondérée des deux valeurs de x déterminées par la deuxième méthode. Nous avons donc retenu cette dernière du fait de la grande différence de taille entre les cations Ti^{3+} et Zr^{4+} . La figure 3 montre la bonne concordance entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme calculé à partir de cette solution. Le tableau II regroupe les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope obtenus après les deux affinements.

II-1-3 Description de la structure de $Ti_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$

La structure de $Ti_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$ dérive de celle de ReO_3 . Cependant contrairement à celle-ci, les atomes de fluor n'occupent pas la position

Tableau I

Caractéristiques cristallographiques, conditions d'acquisition des données et facteurs de reliabilité obtenus après affinement Rietveld pour $Ti_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$

Symétrie Groupe d'espace a (Å) V (Å ³) Z Masse volumique mesurée (g/cm ³) Masse volumique calculée (g/cm ³)	cubique Pm $\bar{3}$ m 4,061(1) 66,972(1) 1 6,00(1) 5,70(1)
Diffractomètre Programme d'affinement Radiation Domaine angulaire Pas angulaire Temps de comptage par pas Nombre de réflexions Nombre de paramètres affinés Fonction pour le profil de raie Loi d'évolution de la largeur à mi-hauteur R _P R _{WP} R _I	Philips PW1820 DBW 3.2S Cu K α (K α 2/K α 1 = 0,50) 20° < 2 θ < 120° 0,02° 10s 21 16 Pseudo-Voigt PV = $\eta L + (1-\eta)G$ $\eta = 0,35(2)$ $H^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W$ 0,078 0,109 0,038

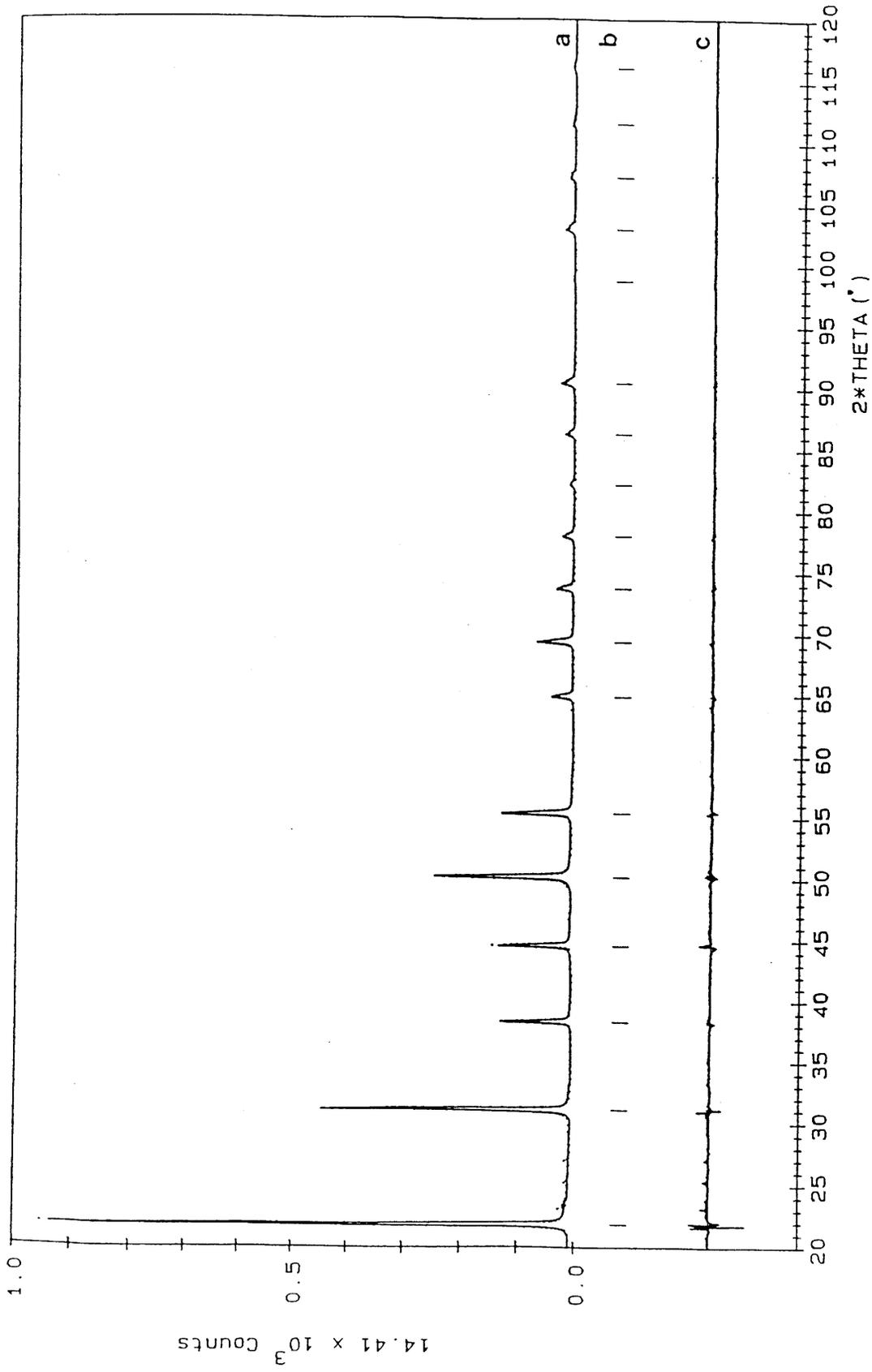


Fig.3 Diffractogramme de rayons X de $\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{F}_{3.33}$

- a) ... points expérimentaux ; — diffractogramme calculé
- b) position des raies
- c) diffractogramme différence

Tableau II

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope obtenus pour les deux affinements de $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$

	Atome	Site	x	y	z	$B_{iso}(A^2)$	nombre d'atomes dans le site
Affinement I	Tl	6e	0,071(1)	0	0	0,30*	0,67*
	Zr	6e	0,071(1)	0	0	0,30*	0,33*
	F1	12j	0,500	0,077(2)	0,077(2)	0,7(3)**	2,33(5)
	F2	24l	0,500	0,317(7)	0,131(5)	0,7(3)**	1,00(5)
Affinement II	Tl	6e	0,059(2)	0	0	0,30*	0,67*
	Zr	6e	0,116(6)	0	0	0,30*	0,33*
	F1	12j	0,500	0,076(2)	0,076(2)	0,7(3)**	2,28(5)
	F2	24l	0,500	0,316(7)	0,131(5)	0,7(3)**	1,05(5)

* valeurs fixées ** valeurs moyennes

idéale (1/2 0 0) mais des positions plus générales permises par le groupe spatial $Pm\bar{3}m$. Il en est de même pour les cations Ti^{3+} et Zr^{4+} qui sont légèrement décalés par rapport à l'origine de la maille ReO_3 . Ce décalage des cations suivant l'un des trois axes cristallographiques a également été mentionné pour $ZrO_{0,67}F_{2,67}$ (14, 15), $YbZrF_7$ (7) $Fe_{0,8}Zr_{0,2}F_{3,2}$ (11) et $Yb_{0,2}Zr_{0,8}O_{0,3}F_{3,2}$ (16). La figure 4 permet de visualiser les positions anioniques possibles autour d'un cation. Toutes les distances cation-fluor sont données au tableau III. Seules ont été précisées les distances fluor-fluor caractéristiques. Pour les autres distances anion-anion, une gamme de valeurs observées a été indiquée.

L'examen du tableau III conduit à l'observation suivante : toutes les distances cation-F2 sont acceptables, de même que la plupart des distances cation-F1, seules les valeurs de 1,841(4) et 1,620(4)Å qui correspondent respectivement à Ti-F1(d) et Zr-F1(d) sont nettement trop courtes pour être prises en compte. Elles sont vraisemblablement associées au déplacement des cations dans la direction x par rapport au site idéal (0 0 0). En conséquence tout polyèdre anionique devra comporter au minimum un anion de type F2.

Considérons les 6 ensembles constitués par les douze positions réparties autour du site (1/2 0 0) et de ses positions équivalentes (0 1/2 0), (0 0 1/2), (-1/2 0 0) etc... : si nous admettons que dans chacun de ces 6 ensembles un seul fluor puisse être pris en compte, les polyèdres ainsi formés seront des octaèdres distordus $(M(F1)_{5-x}(F2)_{1+x})$ avec $0 \leq x \leq 5$ (Fig.5a). Dans ce cas la structure est de type ReO_3 . Or pour justifier structurellement l'excès anionique, un des ensembles doit posséder au minimum 2 atomes de fluor. L'examen des distances fluor-fluor entre les douze anions répartis autour du site idéal (1/2 0 0) (Tableau III) montre que :

- toutes les distances F1-F1 et F1-F2 sont trop courtes pour être retenues
- parmi les distances F2-F2, seules les trois plus longues d'entre elles sont envisageables. Il semble cependant raisonnable de prendre en compte uniquement les positions F2(A)-F2(E) et F2(A)-F2(F) qui correspondent à une localisation de part et d'autre de l'axe x. Notons dans ce cas que les positions F1(c) le long de l'axe y sont à exclure car elles entraînent des distances F1-F2 beaucoup trop courtes (1,889(3)Å et 2,057(3)Å).

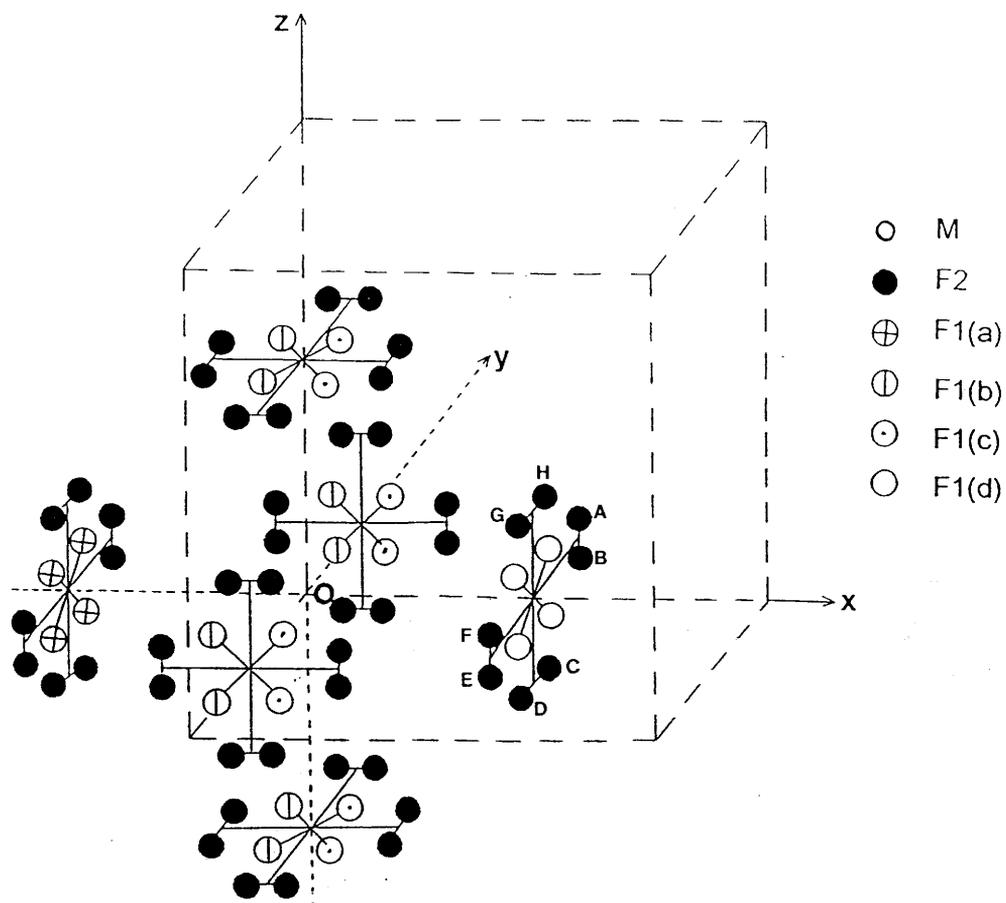


Fig.4 Ensemble des positions anioniques possibles autour d'un cation dans $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$

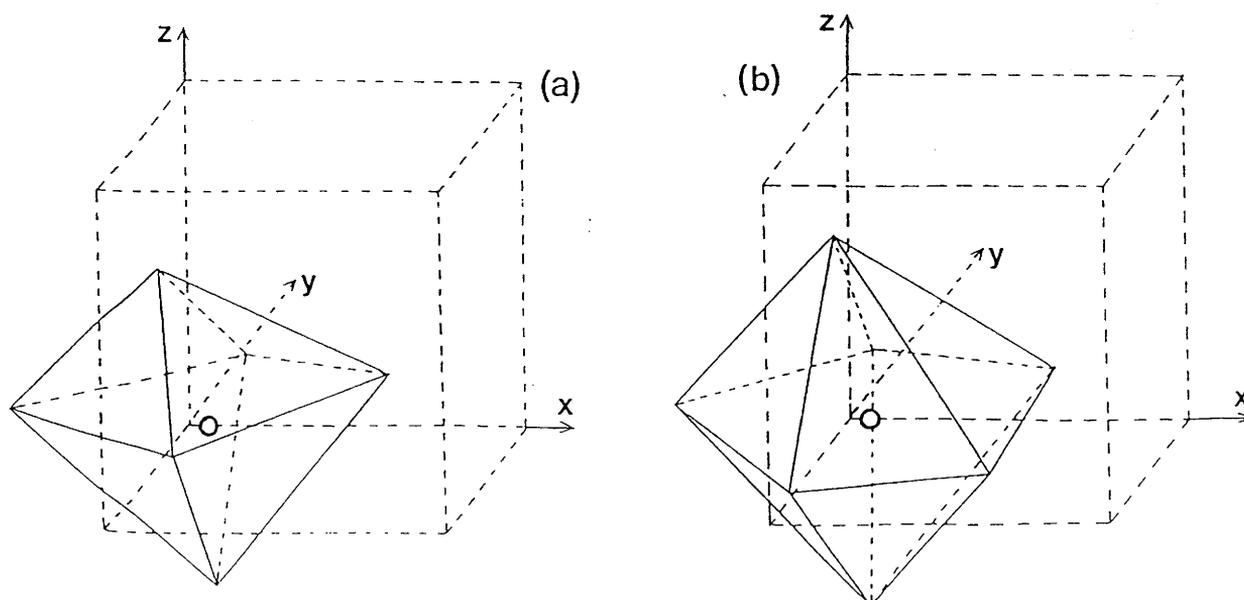


Fig.5 Exemple d'octaèdre (a) et de bipyramide pentagonale (b) rencontrés dans $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$

Tableau III

Ensemble des distances cation-fluor et fluor-fluor (Å) pour $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$
 (Les notations des atomes sont celles utilisées à la figure 4)

Distances cation-F1			Distances cation-F2		
Tl-F1(a) 2,314(4)	(x1)	Zr-F1(a) 2,538(4)	Tl-F2 2,264(1)		Zr-F2 2,089(1)
-F1(b) 2,126(4)	(x2 à 4)	-F1(b) 2,197(4)	2,343(1)		2,251(1)
-F1(c) 2,055(4)	(x0 à 2)	-F1(c) 2,060(4)	2,419(1)		2,402(1)
-F1(d) 1,841(4)	(x0)	-F1(d) 1,620(4)	2,523(1)		2,603(1)
			2,594(1)		2,737(1)
			2,663(1)		2,860(1)
Distances fluor-fluor entre les douze anions répartis autour du site idéal (1/2 0 0)					
0,619(5) < F1-F1 < 0,875(5)					
1,000(3) < F1-F2 < 1,801(3)					
F2(A)-F2(B)	1,066(1)	F2(A)-F2(F)	2,565(1)		
-F2(C)	1,964(1)	-F2(G)	1,964(1)		
-F2(D)	2,568(1)	-F2(H)	1,060(1)		
-F2(E)	2,778(1)				
Autres distances fluor-fluor caractéristiques					
2,434(5) < F1-F1 < 2,970(5)					
2,466(3) < F2(A)-F1 < 2,943(3)					
et F2(A)-F1(c) 1,889(3)					
-F1(c) 2,057(3)					

Variation de la distance moyenne en fonction du nombre de fluor de type F1(a), F1(b) ou F1(c) intervenant dans l'environnement du cation

Distances Tl-F (Å)	Distances Zr-F (Å)
2,156 < $Tl_{[6]}-F$ < 2,180	2,190 < $Zr_{[6]}-F$ < 2,236
2,172 < $Tl_{[7]}-F$ < 2,192	2,175 < $Zr_{[7]}-F$ < 2,215

Le polyèdre ainsi formé est alors une bipyramide pentagonale (Fig.5b). Cependant, si la structure ne possédait que des bipyramides, la formule structurale serait $MF_{3,5}$. La formulation $MF_{3,33}$ est alors obtenue en prenant comme proportion deux bipyramides pour un octaèdre.

Notons que la substitution sur un axe d'un certain nombre d'anions « normaux » F1 par deux anions « interstitiels » F2 transforme alors deux octaèdres liés par un sommet en une paire de bipyramides pentagonales liées par une arête augmentant ainsi la coordinence du cation de 6 à 7 (7, 14, 15).

Contrairement à $YbZrF_7$ (7), $Fe_{0,8}Zr_{0,2}F_{3,2}$ (11) et $Yb_{0,2}Zr_{0,8}O_{0,3}F_{3,2}$ (16) où les cations sont indiscernables, dans $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$ Tl^{3+} et Zr^{4+} occupent des positions légèrement différentes. Le déplacement important de l'atome de zirconium vers la paire F2-F2 conduit à des distances moyennes Zr-F plus courtes dans le cas où l'atome de zirconium serait en coordinence [7] (Tableau III). Ce résultat semble montrer que le cation Zr^{4+} est localisé dans les bipyramides pentagonales : cette hypothèse est renforcée par le fait que la distance $Zr_{[6]}-F$ est trop longue par rapport à celle attendue ($\approx 2,00\text{\AA}$). D'autre part, la distance thallium-fluor calculée pour Tl^{3+} en coordinence [6] serait alors comprise entre $2,156\text{\AA}$ et $2,180\text{\AA}$, valeurs correspondant parfaitement à celles citées dans les travaux antérieurs ($1,95\text{\AA} < d_{Tl-F} < 2,25\text{\AA}$) (17, 18). Dans ces conditions la moitié des atomes de thallium se trouve vraisemblablement dans les octaèdres, l'autre moitié se place dans les bipyramides pentagonales avec les atomes de zirconium. Ces derniers sont donc localisés dans le site le plus volumineux bien que le second cation soit apparemment plus gros, résultat qui diffère de ceux précédemment mentionnés (2, 9, 12, 13).

Une possibilité de confirmer les répartitions de cations dans différents sites peut être apportée par un calcul des forces électrostatiques de liaison. Celui-ci a été mené à partir de la relation donnée par Brown (19) :

$$v_{ij} = \exp [(R_{ij} - d_{ij}) / b] \quad [1]$$

- v_{ij} représente la force électrostatique de liaison entre deux atomes i et j :
la somme de toutes les forces électrostatiques de liaison calculées à partir d'un atome i donné, de valence V_i , doit obéir à la relation :

$$\sum_j v_{ij} = V_i \quad [2]$$

- d_{ij} représente la distance expérimentale entre les atomes i et j
- b est une constante dite « universelle » donnée par Brown et Altermatt : elle est égale à $0,37\text{\AA}$ (20).
- R_{ij} sont des constantes définies par Brese et O'Keeffe (21) (cf. § III-3 Tableau XIII).

Les résultats énoncés au tableau IV confirment la répartition envisagée ci-dessus. En effet l'hypothèse correspondant à une localisation des atomes de zirconium en coordinence [6] est à rejeter du fait de la valeur de 2,3(4) beaucoup trop éloignée de la valeur théorique ($\sum v_{ij} = 4$) (Tableau IV).

Ainsi la structure peut être décrite comme un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres déformés de thallium $[\text{Tl}(\text{F1})_5(\text{F2})]$ liés par leurs sommets, et de bipyramides pentagonales $[\text{M}(\text{F1})_5(\text{F2})_2]$ liées par une arête et contenant les deux types de cations. Ces polyèdres existent dans une proportion de 1 à 2 (Fig.6).

Cette description conduirait alors à des taux d'occupation théoriques de fluor F1 et F2 respectivement de 2,50 et 0,83. L'affinement donne 2,28(5) pour le fluor F1 et 1,05(5) pour le fluor F2 (Tableau II). L'excès en fluor F2 pourrait s'expliquer par l'existence d'octaèdres $[\text{Tl}(\text{F1})_4(\text{F2})_2]$ et de bipyramides $[\text{M}(\text{F1})_4(\text{F2})_3]$, ou encore par celle, stériquement possible, de polyèdres contenant de 8 à 12 atomes de fluor. Cette dernière hypothèse impliquerait alors la présence de cations en position (0 0 0), (x x 0) ou (x x x). Des affinements tenant compte de ces considérations n'ont pas donné de résultats satisfaisants. D'autre part l'affinement conduit sur la base d'une localisation éventuelle des atomes de thallium et/ou de zirconium sur l'ensemble de ces positions avec en plus une majorité de cations en (x 0 0) n'a pu être effectué en raison du grand nombre d'inconnues par rapport au peu de réflexions observées. Dans ces conditions l'hypothèse structurale faisant intervenir quelques polyèdres aléatoirement répartis et contenant plus de 7 atomes de fluor ne peut être écartée. Cette distribution statistique ne modifierait pas en effet la symétrie à grande distance qui resterait cubique.

Tableau IV

Forces électrostatiques de liaison pour les cations dans $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$ suivant l'environnement des atomes de zirconium
(les distances cation-fluor utilisées pour le calcul sont des distances moyennes)

		v_i	Σv_i	valeur théorique
Hypothèse 1	octaèdres occupés par le zirconium	0,38 (6) x6	2,3 (4)	4
	bipyramides pentagonales occupées par le thallium	0,44 (6) x7	3,1 (5)	3
Hypothèse 2	octaèdres occupés par le thallium	0,46 (7) x6	2,8 (5)	3
	bipyramides pentagonales occupées à 50% par le thallium et à 50% par le zirconium	0,42 (11) x7	2,9 (8)	3,5

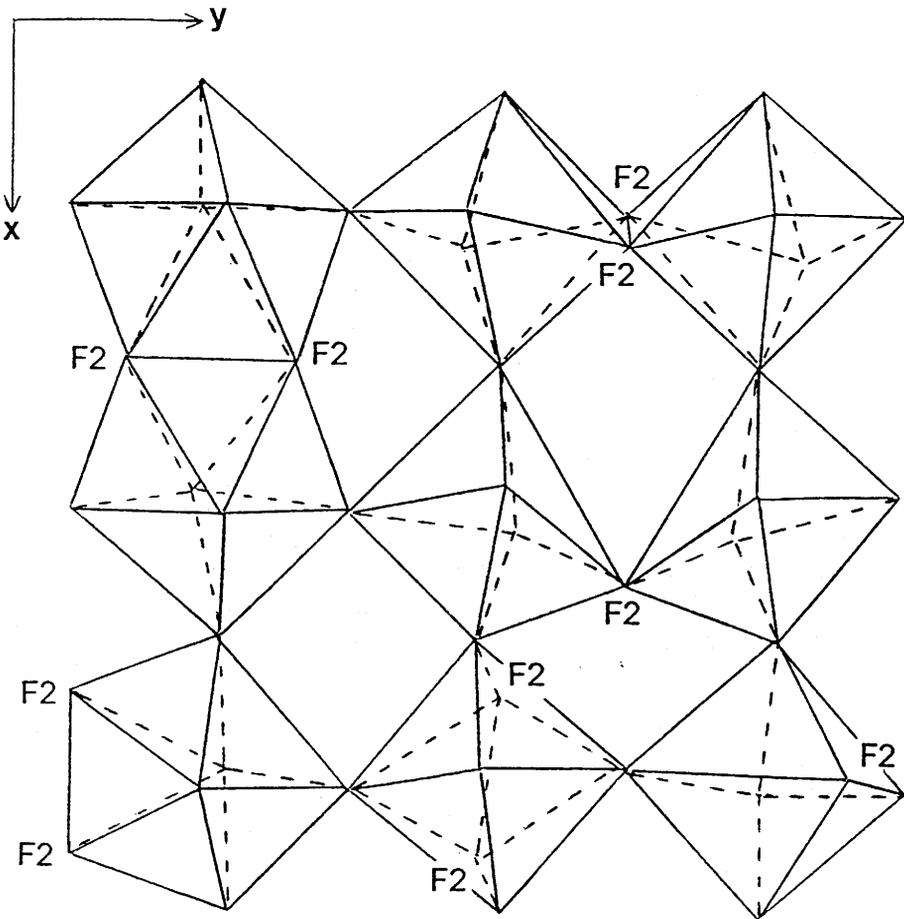


Fig.6 Enchaînement possible des polyèdres MF_6 et $M'F_7$ dans $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$
(d'après 14)

II-1-4 Etude par résonance Mössbauer de $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$ dopé à l'étain (IV)

Nous avons réalisé une étude par spectroscopie Mössbauer de la phase cubique dopée à 3% d'étain (IV) afin de vérifier que l'atome de zirconium ne possède qu'un seul type d'environnement.

Le spectre du fluorozirconate dopé, enregistré à 293K, ainsi que celui de SnF_4 sont présentés à la figure 7. Les caractéristiques Mössbauer déduites de ces données ont été rassemblées ci-dessous.

	SnF_4	$Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$ dopé
δ (mm.s ⁻¹)	-0,359(5)	-0,507(5)
Δ (mm.s ⁻¹)	1,820(1)	0
Γ (mm.s ⁻¹)	1,050(1)	0,935(1)

δ : déplacement isomérique par rapport à $CaSnO_3$ à 293K

Δ : éclatement quadrupolaire

Γ : largeur à mi-hauteur

Un bon lissage du spectre expérimental a été obtenu en utilisant pour la raie de l'étain un singulet. Ce résultat confirme ainsi l'unicité du type d'environnement pour l'atome de zirconium.

Si on se réfère à la figure 5b, l'environnement du zirconium est dissymétrique, ce qui impliquerait une répartition non sphérique des charges autour de l'atome d'étain. Nous aurions alors dû obtenir un spectre Mössbauer constitué d'un doublet quadrupolaire comme c'est le cas pour SnF_4 . Un tel comportement a déjà été signalé, par exemple dans $TlSnF_7$ (22) ou Na_2SnF_6 (23). Pour expliquer la raie unique observée pour le fluorozirconate dopé une hypothèse peut être avancée :

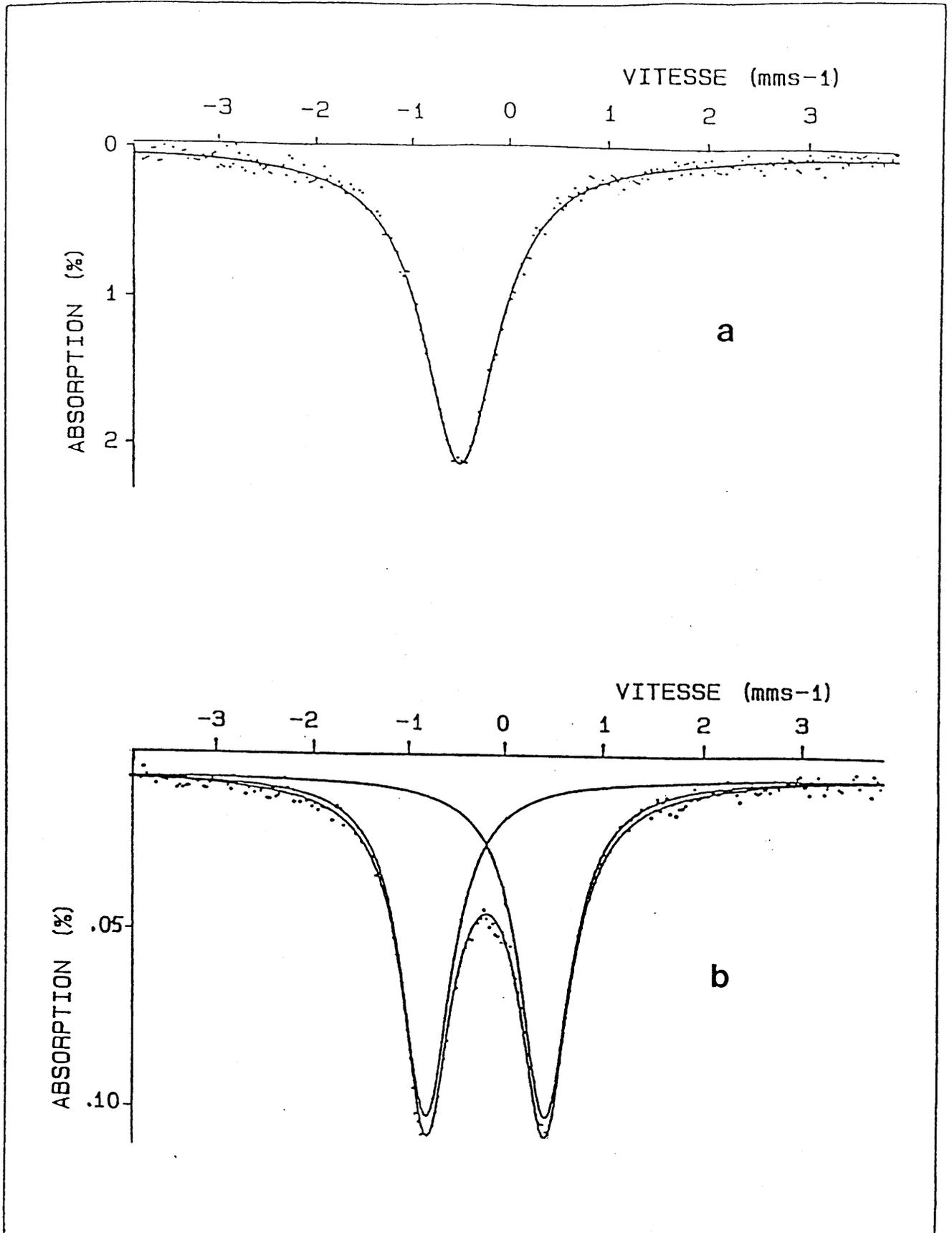


Fig.7 Spectres Mössbauer à 293K de $Tl_{0.67}Zr_{0.33}F_{3.33}$ dopé à l'étain IV (a) et de SnF_4 (b)

La sonde Sn (IV) n'est pas suffisamment sensible pour caractériser la dissymétrie du site dans $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$. En effet les distances extrêmes $Zr_{[7]}-F$ ne varient que de 0,040Å alors que pour SnF_4 l'écart entre les liaisons $Sn_{[6]}-F$ équatoriales et axiales est beaucoup plus important (0,140Å) (24).

II-1-5 Etude par résonance magnétique nucléaire du ^{19}F

II-1-5-1 Traitement du signal et résultats expérimentaux

La figure 8 montre la variation thermique du signal du ^{19}F dans $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$ de 123 à 293K.

A basse température, le signal RMN est constitué de deux raies (R_A et R_B) caractéristiques de deux types d'atomes de fluor. A mesure que la température augmente l'intensité de ces deux raies diminue : corrélativement il apparaît entre ces deux raies une raie R_m caractéristique d'atomes de fluor mobiles.

A 293K ne subsiste pratiquement que la raie R_m . Tous les ions fluor sont alors mobiles et deviennent indiscernables (au sens de la RMN).

II-1-5-2 Discussion

Etant donnée la forte anisotropie des raies, il nous a été impossible de déconvoluer les spectres RMN obtenus en composantes élémentaires. Il apparaît vraisemblable, à partir de l'examen de la structure et des données cristallographiques, d'identifier les atomes du type A aux atomes de fluor F2, et ceux du type B aux atomes de fluor F1. En effet, les proportions des atomes F1 et F2 déterminées par diffraction X sont respectivement de 68,47% et 31,53%. A 123K la proportion est de 64,2% pour les fluor de type B et 35,8% pour ceux du type A. A 293K, le spectre RMN de $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$ ne présente pratiquement plus qu'une raie. Ceci implique une mobilité des ions fluor F1 et F2.

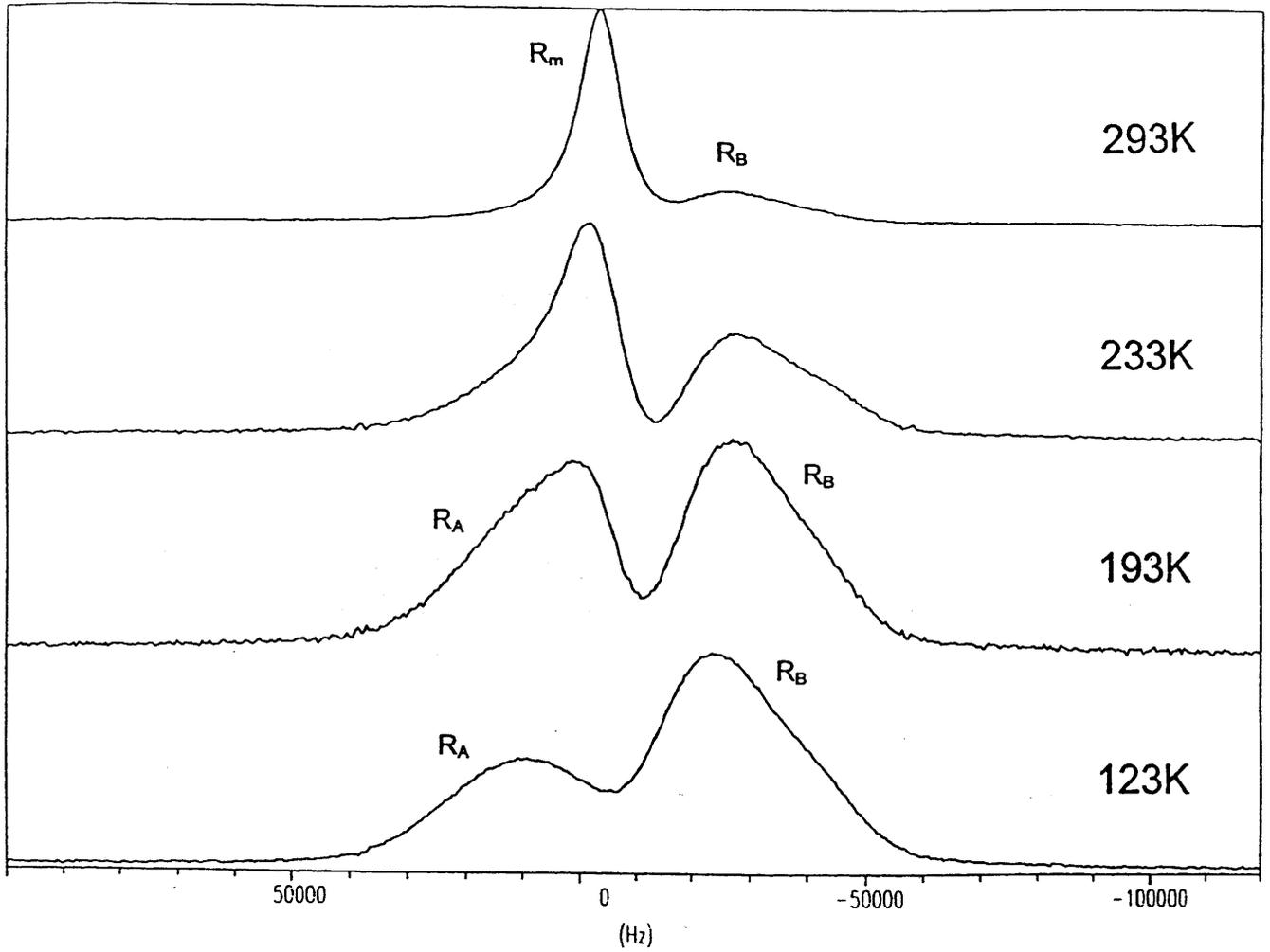


Fig.8 Spectres RMN de $Ti_{0.67}Zr_{0.33}F_{3.33}$ à différentes températures

II-2 LA PHASE $\text{TlZr}_3\text{F}_{15}$

II-2-1 Analyse radiocristallographique

Le composé $\text{TlZr}_3\text{F}_{15}$ a été obtenu dans les mêmes conditions que $\text{Tl}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{F}_{3,33}$. Il cristallise dans le système rhomboédrique, avec le groupe d'espace $R\bar{3}c$ et les paramètres $a_{\text{hex}} = 12,196(1)\text{Å}$ et $c_{\text{hex}} = 11,161(1)\text{Å}$. L'indexation du diffractogramme de poudre est donnée en annexe au tableau Ax-2.

II-2-2 Détermination structurale sur poudre par diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld

Nous avons mené un premier affinement en prenant comme hypothèse structurale les positions atomiques établies pour $\text{BiZr}_3\text{F}_{15}$ (9). Dans ces conditions, la totalité du thallium est placé dans le site cationique 18e, ce qui conduit aux coefficients de reliabilité $R_1 = 0,097$, $R_P = 0,114$ et $R_{\text{WP}} = 0,164$. Bien que ces valeurs soient relativement satisfaisantes, cette hypothèse ne permet pas une superposition parfaite des diffractogrammes expérimental et calculé sur lequel les raies (214), (134) et (404) (marquées par une flèche) n'apparaissent pas (Fig.9A). De plus cet affinement conduit à des coefficients d'agitation thermique négatifs ou anormalement élevés aussi bien pour le zirconium que pour le fluor. Ces résultats indiquent notamment pour le site 6a une densité électronique supérieure aux 40 électrons apportés seulement par le zirconium.

Nous avons alors tenté un deuxième affinement en plaçant le thallium en site 6a et le zirconium en site 18e. Dans ce cas, la densité électronique correspondant au site 18e est alors insuffisante (coefficient d'agitation thermique négatif).

Ces deux hypothèses montrent clairement que le thallium doit être présent sur les deux sites. Un troisième essai a donc été effectué en considérant les deux cations répartis statistiquement sur les deux sites. Compte tenu de la grande différence de taille entre Zr^{4+} et Tl^{3+} , leurs abscisses x ont été affinées indépendamment. La superposition quasi-parfaite des diffractogrammes de

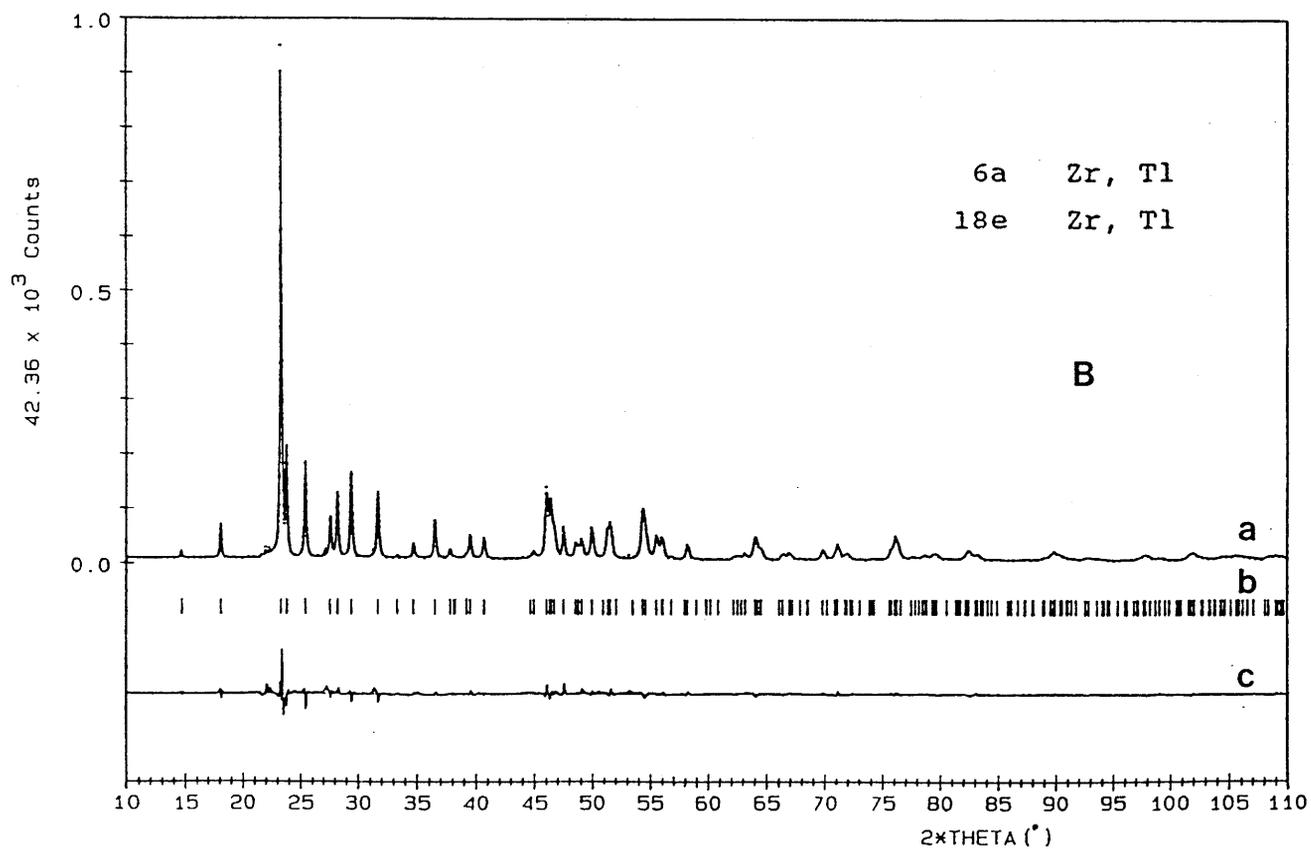
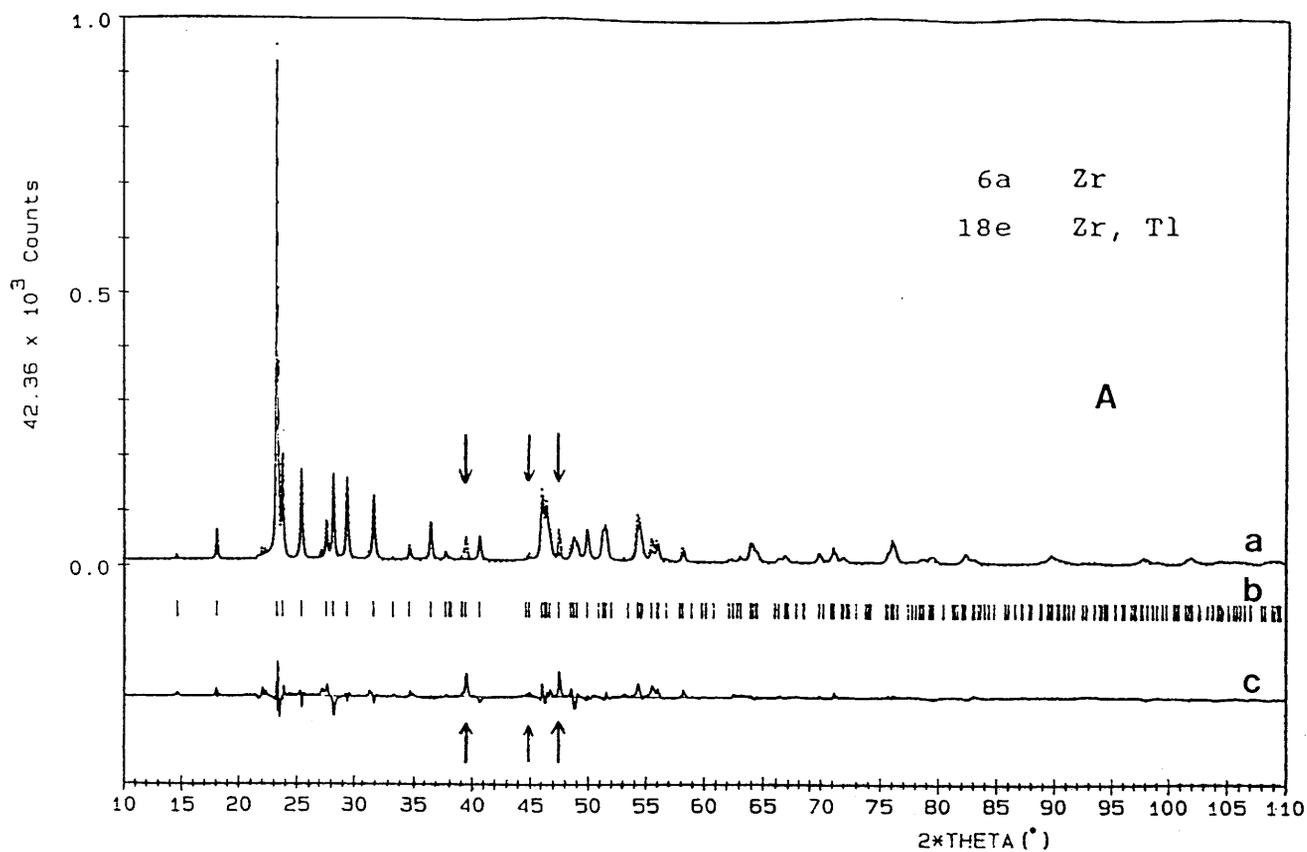


Fig.9 Diffractogramme de rayons X de $TiZr_3F_{15}$

A : après le premier affinement

B : après le troisième affinement

a) ... points expérimentaux ; — diffractogramme calculé

b) position des raies

c) diffractogramme différence

rayons X calculé et expérimental met parfaitement en évidence la convergence de l'affinement (Fig.9B).

Les conditions d'acquisition des données et les paramètres d'affinement obtenus sont reportés au tableau V. Les résultats d'une telle distribution sont donnés au tableau VI.

II-2-3 Description de la structure de $TiZr_3F_{15}$

Le calcul a donc montré que le site cationique 18e est occupé statistiquement par les ions Zr^{4+} et Ti^{3+} avec un rapport Zr/Ti proche de 11. L'espèce cationique M' ($M' \simeq 0,26 Ti^{3+} + 2,74 Zr^{4+}$) y est entourée de 8 atomes de fluor constituant un dodécaèdre dont une représentation est donnée à la figure 10a. Les distances M'-F, calculées en tenant compte du taux d'occupation du site par les deux cations, varient de 2,048(6)Å à 2,147(7)Å (Tableau VII). Celles-ci sont relativement courtes pour des distances Ti-F comparées à la valeur théorique de 2,31Å ($(r_{Ti^{3+}} + r_F)(25)$); en revanche, elles correspondent parfaitement aux distances trouvées pour le zirconium dans un environnement [8] de fluor (7).

Le site cationique 6a est un octaèdre légèrement déformé (Fig.10b). La distance M-F est égale à 2,103(6)Å et correspond parfaitement à celle déterminée pour le cation majoritaire en coordinence [6] (17, 18).

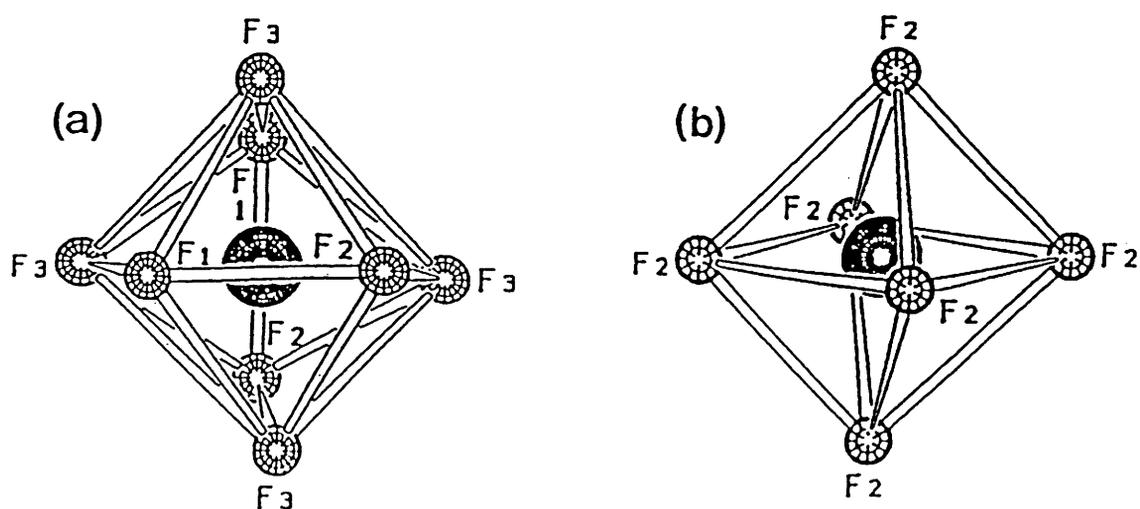


Fig.10 Environnements cationiques dans $TiZr_3F_{15}$ relatifs respectivement aux sites (18e)^a et (6a)^b

Tableau V

Caractéristiques cristallographiques, conditions d'acquisition des données et paramètres d'affinement de $\text{TlZr}_3\text{F}_{15}$

Symétrie	rhomboédrique
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$
$a_{\text{hex}}(\text{Å})$	12,196(1)
$c_{\text{hex}}(\text{Å})$	11,161(1)
$V(\text{Å}^3)$	2033,210(3)
Z	6
Masse volumique mesurée (g/cm^3)	5,14(1)
Masse volumique calculée (g/cm^3)	5,29
Diffractomètre	Philips PW 1820
Programme d'affinement	DBW 3.2S
Radiation	Cu $K\alpha$ ($K\alpha_2/K\alpha_1 = 0,50$)
Domaine angulaire	$10^\circ < 2\theta < 110^\circ$
Pas angulaire	$0,02^\circ$
Temps de comptage par pas	40s
Nombre de réflexions	216
Nombre de paramètres affinés	28
Fonction pour le profil de raie	Pseudo-Voigt $PV = \eta L + (1-\eta)G$ $\eta = 0,84(2)$
Loi d'évolution de la largeur à mi-hauteur	$H^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W$
R_p	0,070
R_{WP}	0,097
R_i	0,042

Tableau VI

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope pour $\text{TiZr}_3\text{F}_{15}$

Atome	Site	x	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$	nombre d'atomes dans le site
Ti 1	6a	0	0	0,250	0,83 (5)	4,428(3)
Zr 1	6a	0	0	0,250	0,83(5)	1,572(3)
Ti 2	18e	0,417(2)	0	0,250	0,98(4)	1,572(3)
Zr 2	18e	0,431(1)	0	0,250	0,98(4)	16,428(3)
F 1	18e	0,709(1)	0	0,250	1,5(2)	18
F 2	36f	0,253(1)	0,508(1)	0,030(1)	0,6(2)	36
F 3	36f	0,287(1)	0,092(1)	0,538(1)	0,8(2)	36

Tableau VII

Principales distances interatomiques (Å) pour $\text{TiZr}_3\text{F}_{15}$

Distances cation-fluor

M - F2 (x6)	2,103 (6)
M' - F1 (x2)	2,125 (4)
- F2 (x2)	2,125 (7)
- F3 (x2)	2,048 (6)
- F3 (x2)	2,147 (6)

M = (0,74Ti³⁺ + 0,26Zr⁴⁺) : octaèdre MF₆

M' = (0,26Ti³⁺ + 2,74Zr⁴⁺) : dodécaèdre M'F₈

Distances fluor-fluor

F2 - F2	2,90 (1)	F1 - F3	2,63 (1)
F2 - F2	3,02 (1)	F2 - F3	2,44 (1)
F2 - F2	3,07 (1)	F2 - F3	2,54 (1)
F1 - F2	2,61 (1)	F2 - F3	2,60 (1)
F1 - F2	3,18 (1)	F2 - F3	3,18 (1)
F1 - F3	2,41 (1)	F3 - F3	2,89 (1)
F1 - F3	2,62 (1)	F3 - F3	3,11 (1)

La figure 11 représente une vue de la structure de $\text{TiZr}_3\text{F}_{15}$. Elle est constituée d'un réseau tridimensionnel de dodécaèdres $[\text{M}'\text{F}_8]$ et d'octaèdres $[\text{MF}_6]$ dans la proportion de 3 pour 1. Les dodécaèdres $[\text{M}'(\text{F}3)_4(\text{F}2)_2(\text{F}1)_2]$ liés entre eux par les sommets F1 et F3 constituent des chaînes hélicoïdales orientées parallèlement à l'axe z. Le pas de ces hélices correspond à l'empilement de quatre dodécaèdres. A l'intérieur d'une même chaîne, ces polyèdres sont liés par les atomes de fluor F1. Les chaînes s'associent entre elles grâce aux atomes de fluor F3 et forment des tunnels hexagonaux. Ceux-ci sont constitués de trois hélices dont les vecteurs de propagation ont le même signe et de trois hélices dont les vecteurs de propagation sont de signe contraire (Fig.12). Les cations se trouvant dans les octaèdres distordus $[\text{M}(\text{F}2)_6]$ sont situés dans ces tunnels hexagonaux parallèles à la direction [001]. Les octaèdres sont indépendants les uns des autres mais sont reliés aux dodécaèdres par l'intermédiaire des atomes de fluor F2.

II-2-4 Etude par résonance Mössbauer de $\text{TiZr}_3\text{F}_{15}$ dopé à l'étain (IV)

Le spectre Mössbauer de $\text{TiZr}_3\text{F}_{15}$ dopé à 3% d'étain (IV), enregistré à 293K, est présenté sur la figure 13. Comme pour $\text{Tl}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{F}_{3,33}$, il se compose d'un singulet avec un déplacement isomérique $\delta = -0,523(5) \text{ mm.s}^{-1}$ et de largeur à mi-hauteur $\Gamma = 0,993(1) \text{ mm.s}^{-1}$. La largeur à mi-hauteur de la raie, de l'ordre de 1 mm.s^{-1} , en accord avec celles généralement obtenues pour les fluorures d'étain (IV) (22, 26) confirme la présence de l'étain dans un seul environnement.

Le zirconium étant réparti sur les deux sites dans la structure, nous aurions dû observer deux composantes. On peut dans ces conditions penser que la sonde Sn(IV) n'est pas suffisamment sensible pour distinguer les deux sites ou alors que l'étain ne pénètre que dans un seul site cationique. Cette dernière hypothèse semble mieux correspondre aux résultats obtenus. En effet, étant donnée sa taille, le cation Sn^{4+} se localisera plutôt dans le site octaédrique que dans le site dodécaédrique.

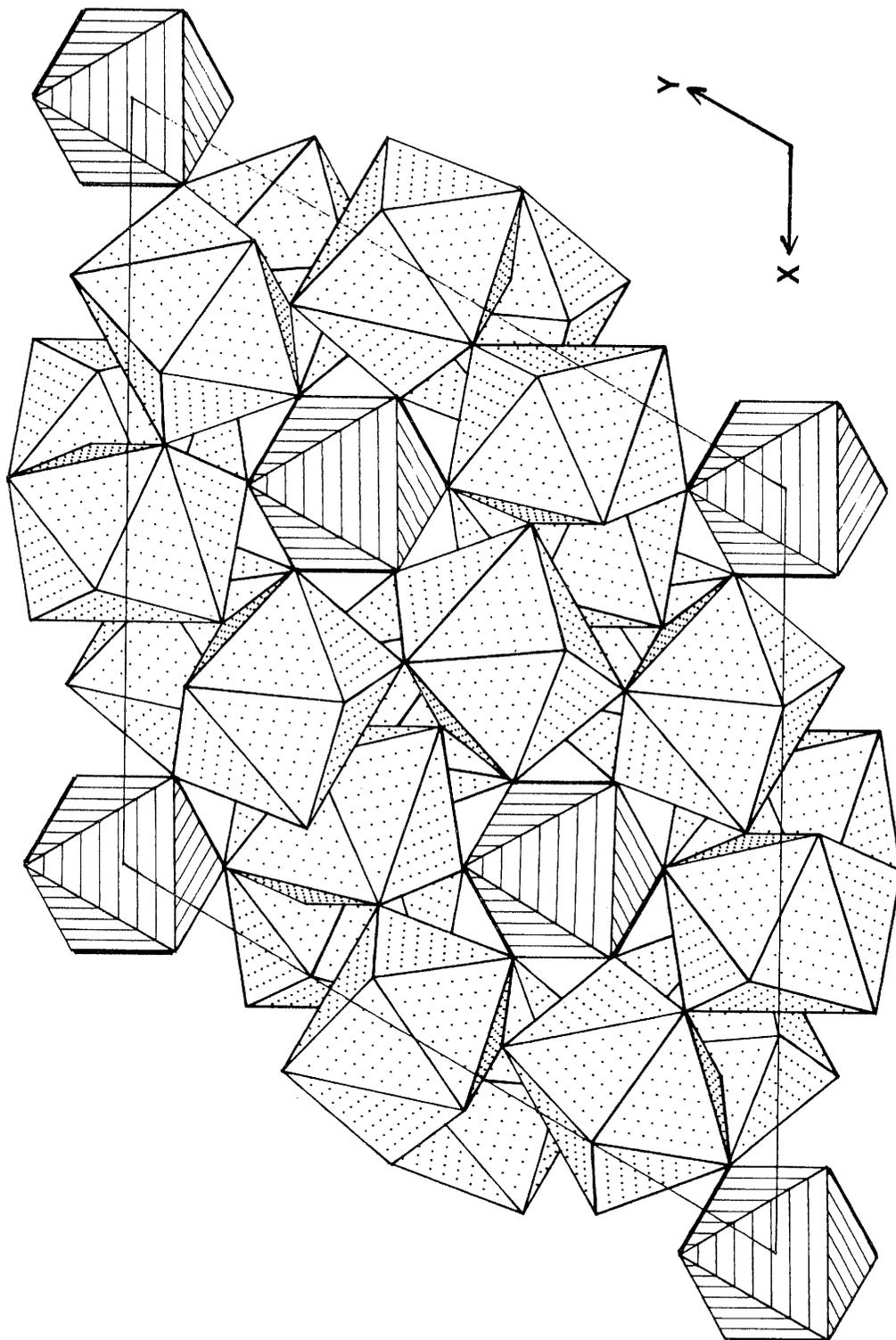


Fig.11 Structure de $\text{TiZr}_3\text{F}_{15}$

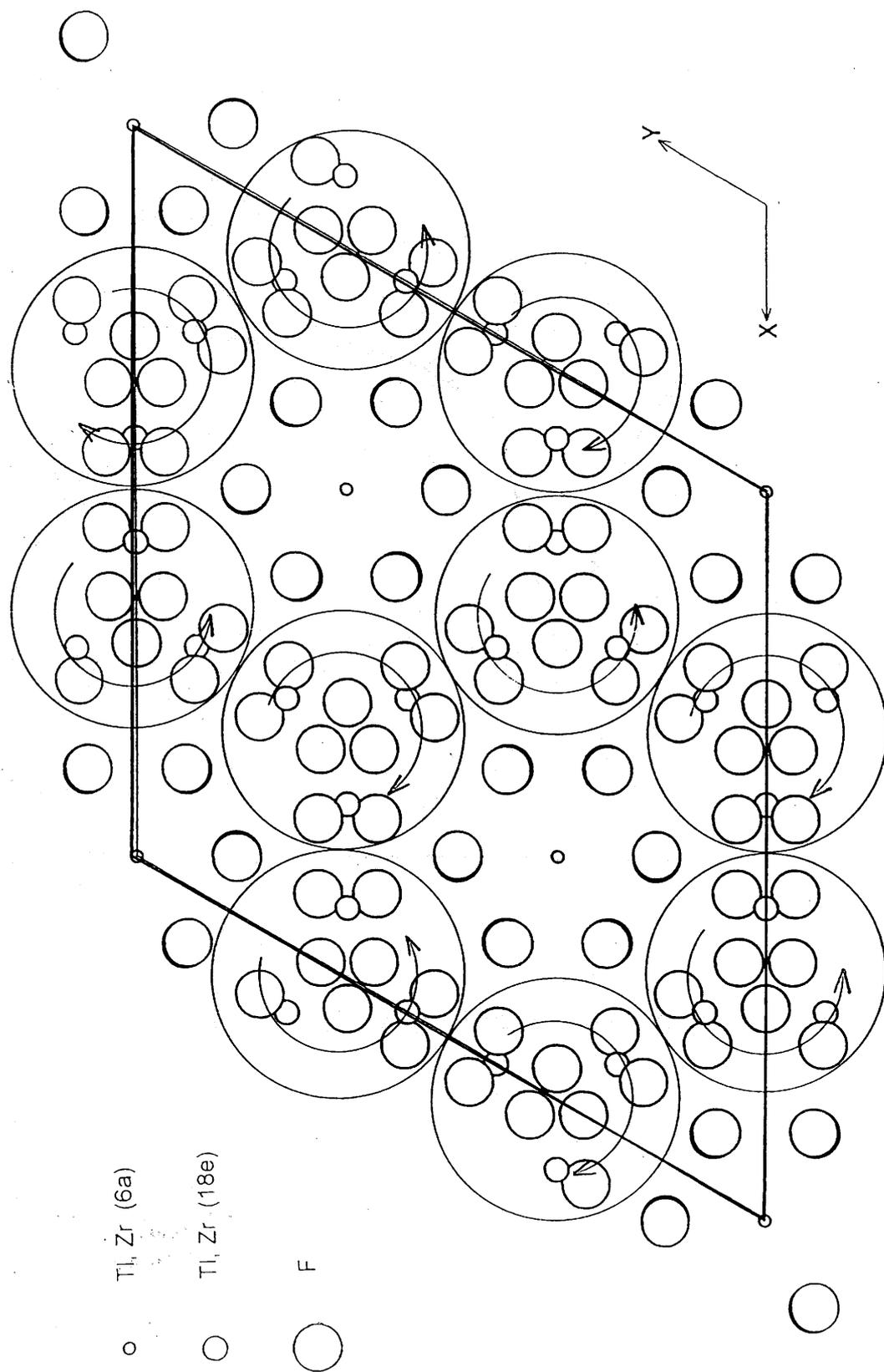


Fig.12 Projection de $\text{TiZr}_3\text{F}_{15}$ sur le plan xOy avec superposition des hélices

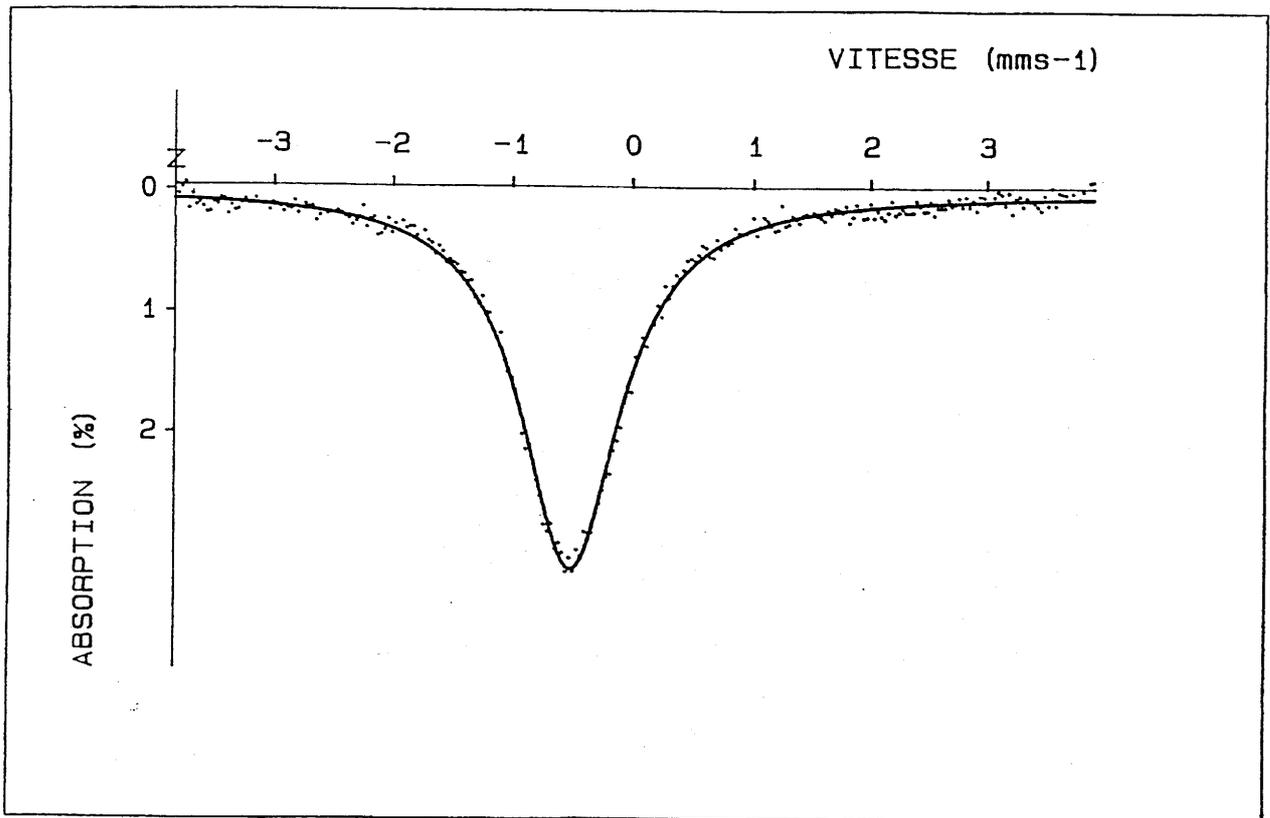


Fig.13 Spectre Mössbauer à 293K de $\text{TlZr}_3\text{F}_{15}$ dopé à l'étain (IV)

III DISTRIBUTION CATIONIQUE DANS LES PHASES DE FORMULATION

MZr₃F₁₅ α (M = Pr, Eu, Gd, Y, Yb, Lu, Tl et In)

L'étude de la distribution cationique dans les composés de formulation MZr₃F₁₅ α a été entreprise pour des cations M³⁺ de tailles très différentes. L'élaboration de monocristaux a pu être réalisée pour GdZr₃F₁₅ et YZr₃F₁₅. Pour les autres, les caractérisations ont été menées à partir d'échantillons pulvérulents.

III-1 CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE

III-1-1 Etude sur cristal des composés GdZr₃F₁₅ α et YZr₃F₁₅ α

Les intensités des taches ont été mesurées respectivement sur les diffractomètres automatiques CAD4 et AED2 selon les conditions reportées au tableau VIII. Les structures cristallines ont été déterminées avec le programme SHELX-76 (27) en utilisant les facteurs de diffusion atomique et les corrections de dispersion anormale tirées des Tables Internationales de Cristallographie (28). Les positions des cations ont été déduites des déconvolutions des fonctions de Patterson alors que les positions anioniques ont été déterminées par des calculs de différence de Fourier. Après affinement des paramètres de position, les coefficients d'agitation thermique isotrope ont été introduits et affinés. L'utilisation d'un schéma de pondération et d'un paramètre d'extinction secondaire n'a pas amélioré le résultat pour YZr₃F₁₅ alors qu'ils sont nécessaires pour GdZr₃F₁₅. Finalement, les coefficients de reliabilité R_i convergent vers 0,024 pour GdZr₃F₁₅ et 0,036 pour YZr₃F₁₅.

Les résultats de ces affinements ont été reportés au tableau IX.

Tableau VIII

Caractéristiques cristallographiques, conditions d'enregistrement des données pour les cristaux de $\text{GdZr}_3\text{F}_{15}$ et de $\text{YZr}_3\text{F}_{15}$

	$\text{GdZr}_3\text{F}_{15}$	$\text{YZr}_3\text{F}_{15}$
Couleur	incoloré	incoloré
Forme du cristal	parallélépipède	sphère
Taille du cristal (mm)	0,19 x 0,16 x 0,03	R = 0,08
Symétrie	rhomboédrique ($R\bar{3}c$)	rhomboédrique ($R\bar{3}c$)
Paramètres (Å)	a = 12,463 (1) c = 11,335 (1)	a = 12,384 (6) c = 11,270 (5)
Facteur de transmission	0,474 < T < 0,998	—
Domaine de l'indice h	-22 → 22	0 → 26
k	-22 → 22	0 → 26
l	-20 → 20	0 → 23
Radiation	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$
Monochromateur	graphite	graphite
Balayage	ω -2 θ	ω -2 θ
Nombre de réflexions mesurées	12530	3687
Nombre de réflexions indépendantes	995 ($I/\sigma(I) > 3$)	1233 ($I/\sigma(I) > 4$)
Nombre de paramètres affinés	33	32
Schéma de pondération	$1/\sigma^2(F_0)$	—
Paramètre d'extinction secondaire	24 (1) 10^{-5}	—
$F_c = F(1-10^{-4}F^2/\sin\theta)$		
R	0,024	0,036
R_w	0,019	0,036

Tableau IX

Coordonnées atomiques et coefficients du tenseur d'agitation thermique isotrope (ou équivalent) et anisotrope ($U \times 10^{-4}$) pour $Gd(Y)Zr_3F_{15}$

$$B_{\text{éq}} = (8\pi^2/3) \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_i^* a_j^* U_{ij} \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$$

	Atome	Site	Symétrie du site	x	y	z	$B_{\text{éq}}(\text{Å}^2)$	nombre d'atomes dans le site
GdZr₃F₁₅	Zr 1	6a	32	0	0	0,25	0,52(1)	6
	Zr 2	18e	2	0,4279(1)	0	0,25	0,44(1)	12
	Gd	18e	2	0,4279(1)	0	0,25	0,44(1)	6
	F 1	18e	2	0,7140(2)	0	0,25	1,61(7)	18
	F 2	36f	1	0,2547(1)	0,5151(1)	0,0194(1)	1,38(5)	36
	F 3	36f	1	0,2778(2)	0,0899(2)	0,5375(1)	1,49(6)	36
YZr₃F₁₅	Zr 1	6a	32	0	0	0,25	0,39(1)	6
	Zr 2	18e	2	0,4274(1)	0	0,25	0,29(1)	12
	Y	18e	2	0,4274(1)	0	0,25	0,29(1)	6
	F 1	18e	2	0,7140(3)	0	0,25	1,26(8)	18
	F 2	36f	1	0,2544(2)	0,5142(2)	0,0210(2)	1,20(6)	36
	F 3	36f	1	0,2786(2)	0,0896(2)	0,5381(2)	1,17(6)	36

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
GdZr₃F₁₅						
Zr (site 6a)	56(1)	56(1)	84(2)	0	0	28(1)
Gd/Zr (site 18e)	58(1)	67(1)	46(1)	2(1)	1	34(1)
F 1	187(7)	262(11)	188(9)	-65(9)	-32(4)	131(6)
F 2	188(7)	133(6)	203(6)	61(5)	53(5)	81(5)
F 3	195(7)	210(7)	163(6)	32(5)	-3(5)	102(6)
YZr₃F₁₅						
Zr (site 6a)	43(1)	43(1)	63(2)	0	0	21(1)
Y/Zr (site 18e)	35(1)	44(1)	32(1)	1(1)	1	22(1)
F 1	166(8)	168(12)	146(10)	-48(9)	-24(5)	84(6)
F 2	160(8)	115(7)	181(8)	63(6)	54(7)	76(7)
F 3	174(9)	139(8)	131(7)	-15(6)	1(6)	66(7)

III-1-2 Etude sur poudre par la méthode de Rietveld des composés $MZr_3F_{15} \alpha$ (M = Pr, Eu, Yb, Lu et In)

La structure des phases $MZr_3F_{15} \alpha$ (M = Pr, Eu, Yb, Lu et In) a été déterminée par la méthode de Rietveld avec le programme d'affinement DBW3.2S (29) ou FullProf (30) en utilisant le modèle structural établi sur la base des études sur monocristaux.

Les conditions d'enregistrement et les paramètres affinés sont reportés au tableau X. Les caractéristiques structurales sont pratiquement les mêmes que celles obtenues pour $GdZr_3F_{15}$ et YZr_3F_{15} (Tableau XI).

Les principales distances interatomiques sont rassemblées au tableau XII. Nous y avons également reporté celles correspondant à $GdZr_3F_{15}$ et YZr_3F_{15} .

III-2 ETUDE PAR RESONANCE MÖSSBAUER DE $EuZr_3F_{15}$

Dans le cas de $EuZr_3F_{15}$ nous avons enregistré un spectre Mössbauer de ^{151}Eu à 293K (Fig.14). Il est composé d'un singulet présentant un déplacement isomérique $\delta = 0,132(8) \text{ mm.s}^{-1}$ et une largeur à mi-hauteur $\Gamma = 2,66(2) \text{ mm.s}^{-1}$. Les valeurs de ces paramètres sont voisines de celles mesurées pour ^{151}Eu dans $EuZrF_7$ et caractérisent l'euporium trivalent (31). L'euporium n'occupant qu'un site dans la structure de $EuZr_3F_{15}$, le résultat de l'analyse Mössbauer confirme le modèle structural.

III-3 CALCUL DES FORCES ELECTROSTATIQUES DE LIAISON

Dans le but de confirmer les différentes répartitions cationiques obtenues, nous avons entrepris pour tous les composés le calcul systématique des forces électrostatiques de liaison pour les cations.

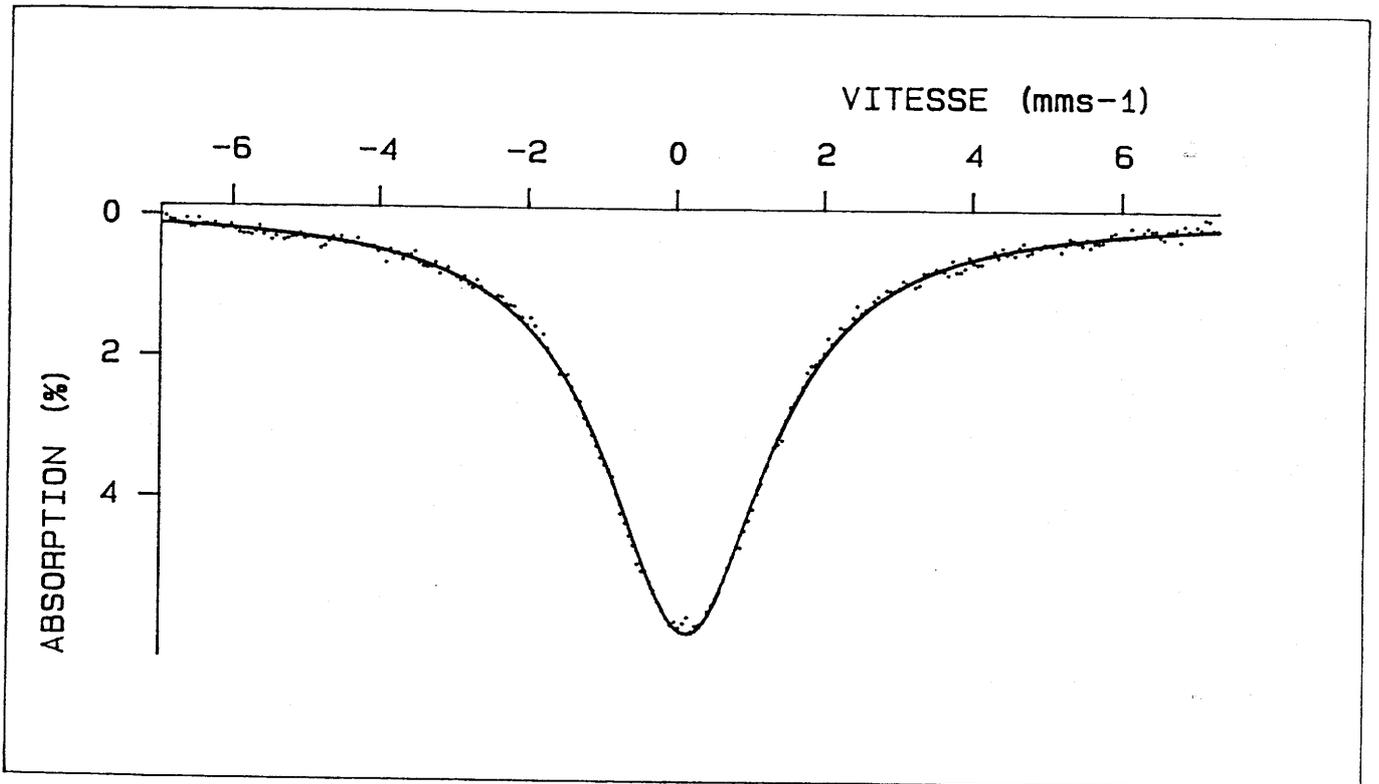


Fig.14 Spectre Mössbauer à 293K de $\text{EuZr}_3\text{F}_{15}$

Tableau X

Caractéristiques cristallographiques, conditions d'enregistrement et paramètres d'affinement pour les phases $MZr_3F_{15} \alpha$ (M = Pr, Eu, Yb, Lu et In)

	Pr	Eu	Yb	Lu	In
Symétrie	rhomboédrique $R\bar{3}c$				
a_{hex} (Å) c_{hex} (Å)	12,5335(2) 11,4269(2)	12,461(1) 11,344(1)	12,3466(2) 11,2288(2)	12,3305(2) 11,2161(2)	12,1045(2) 11,0980(2)
Domaine angulaire (2θ)	15-130	10-110	18-130	18-130	15-130
Pas angulaire (2θ)	0,04	0,02	0,029	0,029	0,04
Décalage à l'origine (2θ)	-0,0001(4)	0,0464(11)	0,0157(4)	0,0234(4)	0,1763(4)
Diffractomètre	α	$\alpha\alpha$	$\alpha\alpha\alpha$	$\alpha\alpha\alpha$	α
Programme d'affinement	FullProf	DBW3.2S	FullProf	FullProf	FullProf
Fonction pour le profil de raie	Pseudo-Voigt				
	$\eta = 0,77$	$\eta = 0,52$	$\eta = 0,80$	$\eta = 0,85$	$\eta = 0,38$
Loi d'évolution de la largeur à mi-hauteur	$H^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W$				
U	0,038	-0,004	0,088	0,058	0,026
V	-0,004	0,029	-0,125	-0,089	-0,026
W	0,055	0,031	0,073	0,063	0,026
R_p	7,6	13,3	1,5	1,6	6,6
R_{WP}	9,8	17,4	2,0	2,1	8,6
R_i	7,6	7,8	5,0	4,7	5,3

α Diffractomètre Siemens D5000+compteur à scintillation+monochromateur graphite arrière
temps d'enregistrement : 72h

$\alpha\alpha$ Diffractomètre Philips PW1820+compteur à scintillation+monochromateur graphite arrière
temps d'enregistrement : 56h

$\alpha\alpha\alpha$ Diffractomètre Siemens D5000+compteur Elphyse 14°P.S.D - pas de monochromateur
temps d'enregistrement : 5h

Tableau XI

Paramètres structuraux affinés des phases $MZr_3F_{15}\alpha$ (M = Pr, Eu, Yb, Lu et In)

Site	Atome	Paramètres	Pr	Eu	Yb	Lu	In
6a	M/Zr	nM nZr B(A ²)	0 0,167 0,57(6)	0 0,167 0,90(1)	0 0,167 0,81(5)	0 0,167 0,83(4)	0,161(5) 0,006(5) 0,20(4)
18e	M/Zr	x nM nZr B(A ²)	0,4288(2) 0,167 0,333 0,74(3)	0,4272(2) 0,167 0,333 0,88(5)	0,4279(1) 0,167 0,333 0,99(2)	0,4279(1) 0,167 0,333 0,75(2)	0,4307(1) -0,001(13) 0,501(13) 0,20(2)
18e	F(1)	x B(A ²)	0,7145(9) 1,8(2)	0,717(2) 2,2(2)	0,7144(5) 0,7(1)	0,7158(4) 1,0(1)	0,7106(6) 0,7(1)
36f	F(2)	x y z B(A ²)	0,2605(6) 0,5220(5) 0,0150(7) 0,6(2)	0,2548(8) 0,5192(8) 0,0160(10) 2,2(2)	0,2526(4) 0,5112(4) 0,0215(5) 1,8(1)	0,253(1) 0,508(1) 0,030(1) 1,3(1)	0,2518(4) 0,5093(4) 0,0267(3) 0,4(1)
36f	F(3)	x y z B(A ²)	0,2765(6) 0,0890(5) 0,5361(6) 1,6(2)	0,2747(7) 0,0878(8) 0,5389(7) 2,2(2)	0,2761(4) 0,0878(3) 0,5362(4) 1,9(1)	0,2766(4) 0,0896(3) 0,5381(4) 1,6(1)	0,2826(4) 0,0893(4) 0,5413(4) 0,6(1)

Tableau XII

Principales distances interatomiques dans les phases $MZr_3F_{15} \alpha$
(M = Pr, Eu, Gd, Y, Yb, Lu et In)

	Pr	Eu	Gd	Y	Yb	Lu	In
Zr/M-F(2) x6	1,932(8)	1,948(6)	2,005(6)	2,014(2)	2,037(5)	2,025(5)	2,053(4)
Zr/M-F(1) x2	2,168(5)	2,145(4)	2,146(4)	2,132(1)	2,127(3)	2,125(3)	2,113(3)
Zr/M-F(2) x2	2,368(6)	2,356(7)	2,287(7)	2,264(2)	2,227(5)	2,233(5)	2,136(4)
Zr/M-F(3) x2	2,279(8)	2,156(6)	2,159(6)	2,136(2)	2,127(4)	2,136(4)	2,090(5)
Zr/M-F(3) x2	2,127(7)	2,140(6)	2,122(6)	2,124(2)	2,111(5)	2,110(5)	2,086(5)

Les constantes R_{ij} , données par Brese et O'Keeffe (21) sont reportées au tableau XIII. Dans les phases $MZr_3F_{15} \alpha$ les sites cationiques sont occupés statistiquement par les deux cations : nous avons donc calculé de nouvelles valeurs de R_{ij} en tenant compte du taux d'occupation des différents sites (Tableau XIII). Les résultats du calcul des forces électrostatiques de liaison sont rassemblés au tableau XIV.

Notons que les valeurs théoriques ont été calculées en tenant compte du taux d'occupation du site. Ainsi, la valeur de 3,66 obtenue pour le site 18e dans les composés lanthanidiques correspond à un site occupé par deux atomes de zirconium et un atome trivalent. Un calcul a été effectué sur le même principe pour $TiZr_3F_{15}$.

Dans l'ensemble les résultats sont en bon accord avec les valeurs théoriques. Pourtant dans $PrZr_3F_{15}$ et $EuZr_3F_{15}$ les valeurs respectives de 4,86(14) et 4,66(11) obtenues pour l'atome de zirconium en site 6a sont relativement éloignées de la valeur attendue. Cet écart important s'explique par la faible valeur des distances $Zr_{[6]}-F$ (Tableau XII). En effet, les constantes R_{ij} données dans les tables (19-21, 32-34) sont calculées à partir d'un très grand nombre de structures, si bien que R_{ij} correspond en fait à une distance d_{ij} moyenne. Pour l'atome de zirconium en coordinence [6] et dans l'environnement fluoré de la structure $MZr_3F_{15} \alpha$, la distance d_{Zr-F} moyenne est de l'ordre de 2,00Å. Ainsi les distances de 1,932(8)Å et 1,948(6)Å sont trop courtes. Ceci se traduit d'après les relations [1] et [2] (cf. § II-1-3) par une augmentation de la valence $V_i = \sum_j v_{ij}$ par rapport à la valence théorique.

Le même phénomène est observé pour les composés YZr_3F_{15} , $YbZr_3F_{15}$, et $LuZr_3F_{15}$ où les valeurs trop faibles pour l'atome de zirconium en site 6a s'expliquent cette fois par des distances trop longues de la liaison $Zr_{[6]}-F$ (Tableau XII).

Bien que les accords ne soient pas parfaits, les résultats du calcul des forces électrostatiques de liaison confirment les distributions cationiques que nous avons avancées, notamment dans le cas de $TiZr_3F_{15}$.

Tableau XIII

Valeurs de $R_{ij}(\text{Å})$, d'après Brese et O'Keefe (21)

	Pr	Eu	Gd	Y	Yb	Lu	Tl	In
R_{M-F}	2,022(2)	1,961(2)	1,95(2)	1,904(2)	1,875(2)	1,876(2)	1,88(2)	1,79(2)

$$R_{Zr-F} = 1,854(2)\text{Å}$$

Valeurs de $R_{ij}(\text{Å})$ utilisées pour chaque site cationique dans le calcul des forces électrostatiques de liaison

	Pr	Eu	Gd	Y	Yb	Lu	Tl	In
R_{M-F} 6a	1,854(2)	1,854(2)	1,854(2)	1,854(2)	1,854(2)	1,854(2)	1,87(2)	1,79(2)
R_{M-F} 18e	1,910(2)	1,890(2)	1,886(2)	1,871(2)	1,861(2)	1,861(2)	1,86(7)	1,854(2)

Tableau XIV

Forces électrostatiques de liaison pour les cations dans les phases $MZr_3F_{15} \alpha$
(M = Pr, Eu, Gd, Y, Yb, Lu, Tl et In) (les distances cation-fluor utilisées pour le calcul dans le composé $TlZr_3F_{15}$ sont des distances moyennes)

composés MZr_3F_{15}		F1	F2	F3	$\sum v_i$	valeur théorique
M	site cationique					
Pr	6a	-	0,810(22) x6	-	4,86(14)	4
	18e	0,498(10) x2	0,290(7) x2	0,369(10) x2 0,556(10) x2	3,43(9)	3,66
Eu	6a	-	0,776(17) x6	-	4,66(11)	4
	18e	0,502(9) x2	0,342(9) x2	0,487(11) x2 0,509(11) x2	3,68(8)	3,66
Gd	6a	-	0,665(15) x6	-	3,99(9)	4
	18e	0,495(17) x2	0,338(14) x2	0,478(19) x2 0,528(20) x2	3,68(14)	3,66
Y	6a	-	0,649(5) x6	-	3,89(3)	4
	18e	0,494(4) x2	0,346(4) x2	0,488(6) x2 0,505(6) x2	3,66(4)	3,66
Yb	6a	-	0,610(10) x6	-	3,66(6)	4
	18e	0,487(7) x2	0,372(8) x2	0,487(8) x2 0,509(10) x2	3,71(7)	3,66
Lu	6a	-	0,630(10) x6	-	3,78(6)	4
	18e	0,490(7) x2	0,366(7) x2	0,475(8) x2 0,510(10) x2	3,68(7)	3,66
Tl	6a	-	0,537(37) x6	-	3,22(23)	3,26
	18e	0,491(96) x2	0,474(97) x2	0,556(112) x2 0,490(98) x2	4,02(81)	3,91
In	6a	-	0,491(8) x6	-	2,95(5)	3
	18e	0,496(7) x2	0,467(8) x2	0,528(10) x2 0,534(11) x2	4,05(8)	4

III-4 DISCUSSION SUR LA REPARTITION CATIONIQUE

Les études structurales montrent clairement que la répartition cationique au sein des composés de formulation $MZr_3F_{15} \alpha$ dépend principalement de la taille du cation trivalent (25).

rayon ionique (Å)	Bi	Pr	Eu	Gd	Y	Yb	Lu	Tl	In
[6]	1,030	0,990	0,947	0,938	0,900	0,868	0,861	0,885	0,800
[8]	1,170	1,126	1,066	1,053	1,019	0,985	0,977	0,980	0,920

Les résultats de cette répartition sont reportés au tableau ci-dessous.

	Bi (ref.9)	Ln	Y	Tl	In
cation M					
site 6a	0	0	0	0,74 (1)	1
site 18e	1	1	1	0,26 (1)	0
zirconium					
site 6a	1	1	1	0,26 (1)	0
site 18e	2	2	2	2,74 (1)	3

(Ln = Pr, Eu, Gd, Yb et Lu)

Lorsque le cation trivalent est relativement gros, il vient se localiser dans le site le plus volumineux de coordination [8] (18e), tandis que l'atome de zirconium est partagé sur les deux sites (6a et 18e). Ce comportement a été observé pour le fluorozirconate de bismuth (9) et pour tous les composés contenant des terres rares.

Pour le fluorozirconate d'indium, la distribution cationique est fondamentalement différente. L'affinement des taux d'occupation des cations a montré sans ambiguïté que tout l'indium se situe en site 6a. Ce résultat est confirmé par les distances site 6a-F2 de 2,053(4)Å (Tableau XII), légèrement supérieures aux valeurs habituellement trouvées pour du zirconium en coordinence [6] ($\simeq 2,00\text{Å}$) et surtout en bon accord avec celles généralement observées pour $\text{In}_{[6]}-\text{F}$ (35). Ainsi la phase $\text{InZr}_3\text{F}_{15}$ présente un ordre cationique parfait avec tout l'indium en site 6a et tout le zirconium en site 18e. Il est également intéressant de noter qu'en dépit de sa plus faible taille par rapport à l'indium, le cation Zr^{4+} est plus stable en coordinence [8] que In^{3+} . Un tel résultat ne peut s'expliquer que par la charge plus importante du zirconium.

Enfin, $\text{TlZr}_3\text{F}_{15}$ présente une répartition cationique intermédiaire entre les deux précédentes. Environ 3/4 des octaèdres sont occupés par du thallium alors qu'approximativement 92% des dodécaèdres le sont par du zirconium. Cette répartition originale ne peut cependant pas s'expliquer comme il a été supposé en introduction par la seule taille du cation trivalent. En effet, d'après Shannon (25), le lutétium est légèrement plus petit que le thallium quelle que soit sa coordinence [6] ou [8]. Si l'on ne se réfère qu'à $r_{\text{M}^{3+}}$, $\text{LuZr}_3\text{F}_{15}$ devrait alors présenter la même distribution cationique que $\text{TlZr}_3\text{F}_{15}$. La localisation différente pour Lu^{3+} et Tl^{3+} ne peut alors s'expliquer que par la tendance des ions Ln^{3+} à former des polyèdres LnF_8 plutôt que des octaèdres.

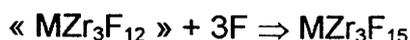
Ce « contre exemple » montre bien que la taille n'est pas seule responsable de la distribution cationique, la stéréochimie particulière de chacun des cations jouant un rôle également important. Ainsi, dans $\text{BiZr}_3\text{F}_{15}$, il était important de vérifier si la répartition des cations était due uniquement à leur taille ou à l'effet simultané de la taille et du doublet libre de Bi^{3+} . Nous avons alors entrepris la synthèse de $\text{SbZr}_3\text{F}_{15}$: Sb^{3+} étant nettement plus petit que Bi^{3+} , les résultats de l'étude structurale étaient susceptibles de montrer l'influence stérique du doublet libre. Malheureusement, jusqu'à présent, les synthèses n'ont pas abouti et nous ne sommes donc pas en mesure de lever cette interrogation.

IV RELATIONS STRUCTURALES ENTRE ReO_3 ET LES TYPES $\text{MZr}_3\text{F}_{15}$ α ET β

IV-1 RELATIONS STRUCTURALES ENTRE ReO_3 ET LE TYPE $\text{MZr}_3\text{F}_{15}$ α

La structure de $\text{MZr}_3\text{F}_{15}$ α dérive de celle de ReO_3 par excès d'anions. Cet excédent anionique est apporté par les atomes de type F1 qui viennent augmenter la coordinence du cation en site 18e passant ainsi de 6 à 8. Dans la description effectuée par Caignol et al. (9), les sommets de certains octaèdres sont substitués par des paires F-F qui transforment les octaèdres MF_6 en dodécaèdres MF_8 . Chaque octaèdre non modifié partage ses sommets F2 avec six dodécaèdres et chaque dodécaèdre est relié à six autres dodécaèdres et à deux octaèdres.

Comme dans ReO_3 , cette structure peut aussi se décrire par un empilement de couches identiques dans lesquelles 3/4 des octaèdres sont remplacés par des dodécaèdres (Fig.15). La formule structurale devient alors :



En fait, les anions excédentaires F1 ne forment pas de paires F-F entre des cations adjacents comme dans le cas des phases « ReO_{3+x} » désordonnées (11, 14-16), mais pontent deux cations situés sur deux sommets opposés d'une face carrée de type ReO_3 . Ce pontage a pour effet de raccourcir les distances cation-cation et de transformer la face carrée en deux faces triangulaires. Ce mécanisme de pontage se répète suivant deux couches successives de telle façon qu'un cube de type ReO_3 se transforme en deux prismes trigonaux comme celui montré sur la figure 16. L'insertion de ces anions excédentaires se produit deux fois sur chaque octaèdre affecté, ce qui revient à remplacer deux sommets opposés par des arêtes F-F créant ainsi le dodécaèdre de la figure 10(a).

La formule structurale développée peut alors s'écrire :

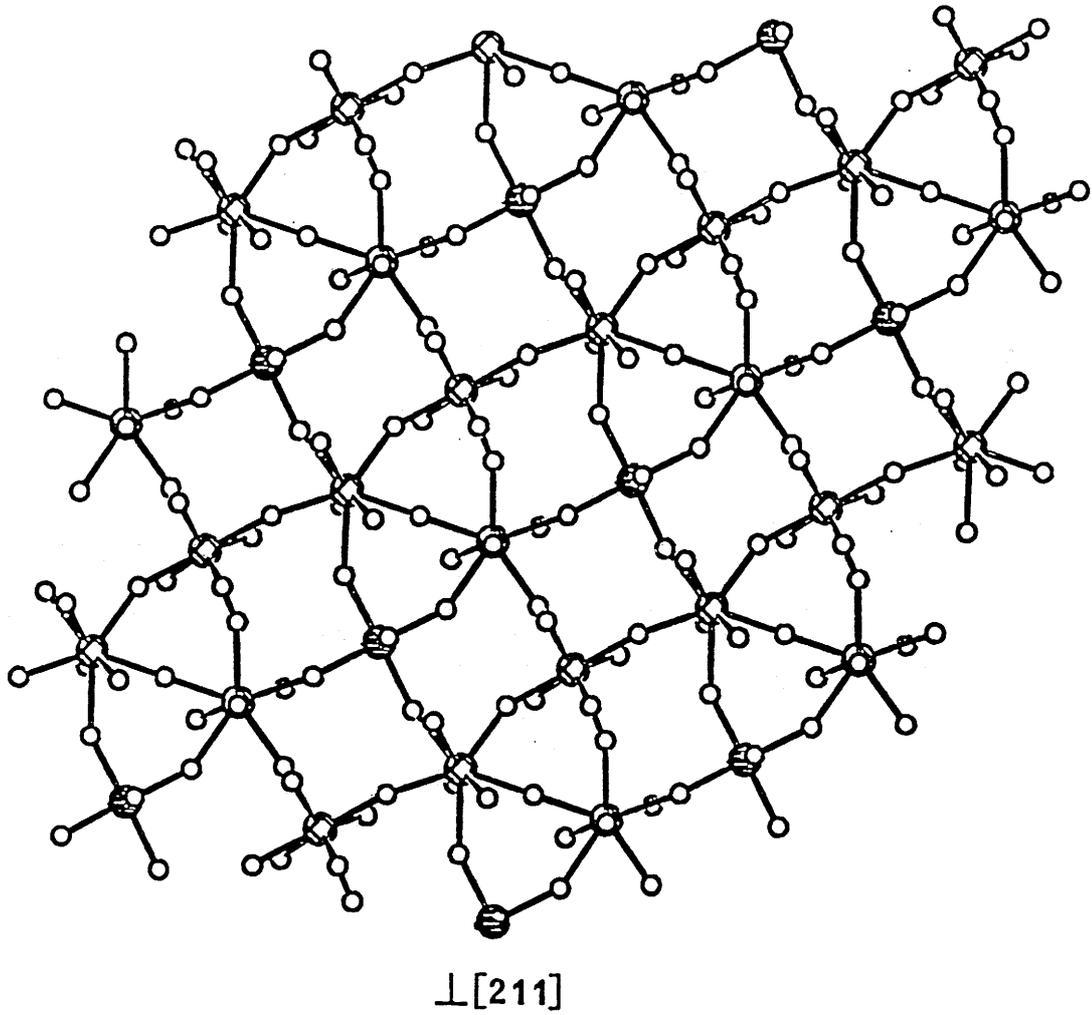


Fig. 15 Représentation d'une couche de polyèdres MF₆ et MF₈ partageant leurs sommets dans MZr₃F₁₅α.

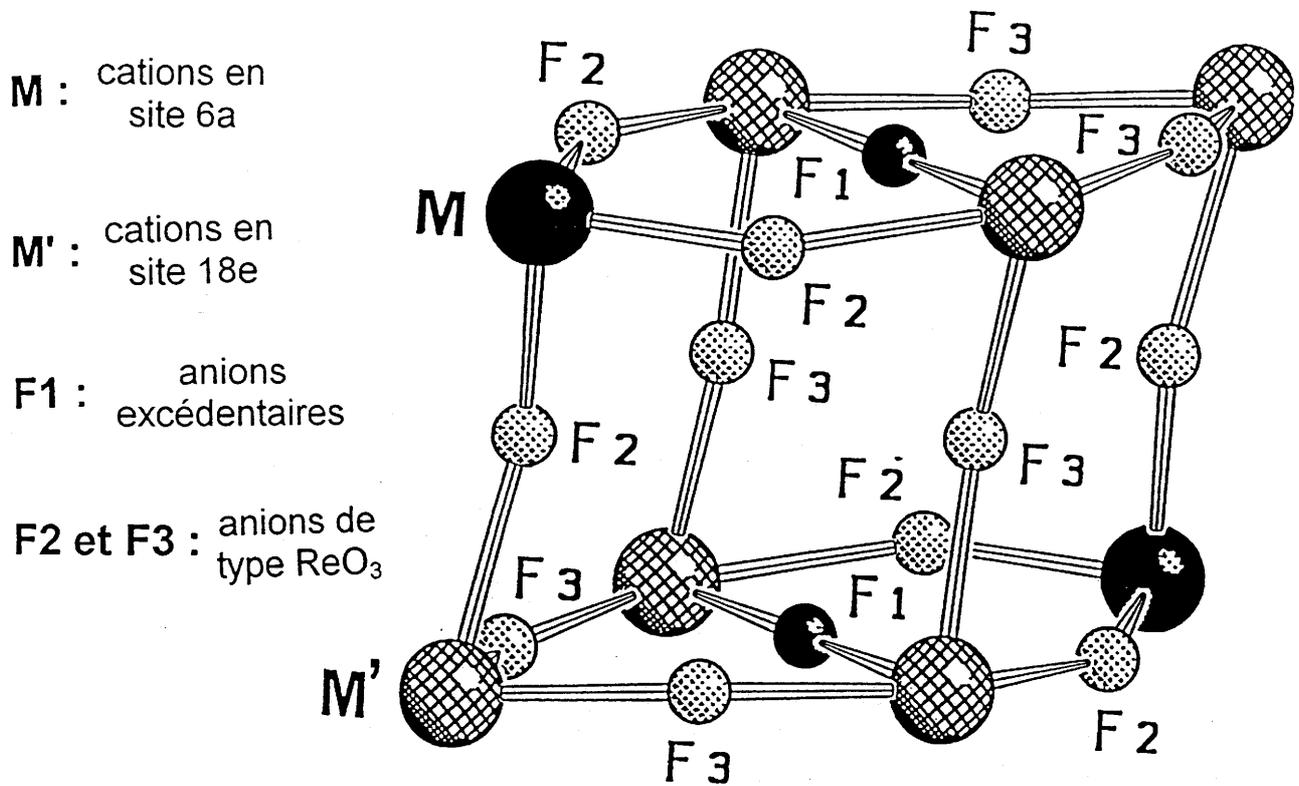


Fig.16 Transformation d'un cube ReO_3 en deux prismes trigonaux par pontage de deux cations par un fluor de type F1 sur deux couches successives de la structure $\text{MZr}_3\text{F}_{15} \alpha$



avec F1 = anions excédentaires

F2 et F3 = anions de type ReO_3

M = cations en site 6a

M' = cations en site 18e

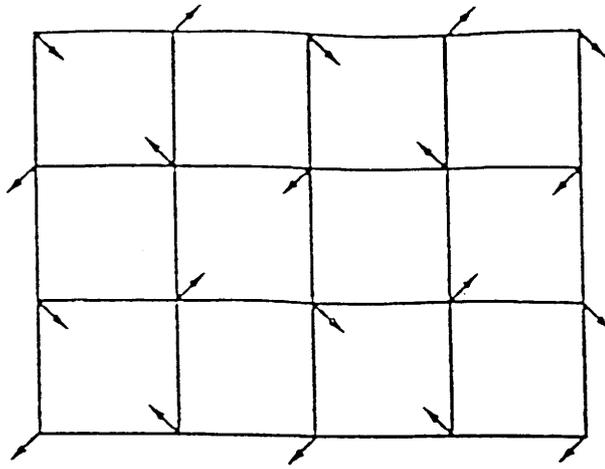
IV-2 COMPARAISON ENTRE LES TYPES $MZr_3F_{15} \alpha$ ET β

Le processus de pontage régulier décrit dans $MZr_3F_{15} \alpha$ modifie un réseau cationique 4^4 en un réseau $[3.4^3][3^2.4^3]^2$ (en notation de Schläfli) représenté sur la figure 17, lui-même dérivé d'un réseau semi-régulier $3^2.4.3.4$, intermédiaire entre le carré 4^4 et l'hexagonal 3^6 (36). La présence dans $MZr_3F_{15} \alpha$ de réseau $[3.4^3][3^2.4^3]^2$ permet de relier immédiatement cette structure à la variété β (12), elle-même basée sur un empilement de plans cationiques identiques (Fig.18). Ainsi, les deux structures dérivent de ReO_3 par un processus de pontage anionique similaire. La principale différence entre ces deux variétés allotropiques réside dans l'arrangement des anions pontants :

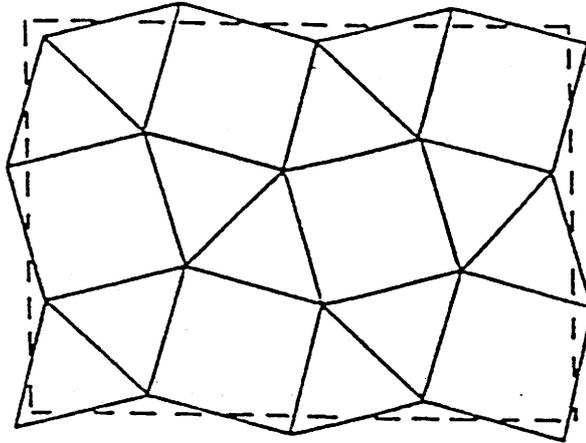
- Pour la variété α , la figure 19 montre l'insertion des atomes de fluor excédentaires dans la structure ReO_3 . Cette figure représente une maille dont le paramètre est doublé par rapport à celui de ReO_3 . Les anions F1 s'insèrent à raison de deux par cube sur les six cubes qui ne sont pas situés sur la direction $[111]$ de ReO_3 . Ils sont au centre de deux faces opposées d'un cube et se placent entre deux cations occupant deux sommets opposés de ces mêmes faces. Le pontage entraîne alors une distorsion de la maille cubique en raison du rapprochement des deux cations (illustré par des flèches sur la figure 19) et transforme les faces carrées considérées en deux faces triangulaires.

- Pour la variété β , les anions excédentaires s'insèrent de façon légèrement différente : tous les cubes de type ReO_3 sont concernés par l'insertion (Fig.20 et 21). Dans ces conditions les cations Zr^{4+} et Ln^{3+} sont respectivement localisés dans une bipyramide pentagonale $[ZrF_7]$ et un prisme trigonal tricapé $[LnF_9]$ (12).

a



b



c

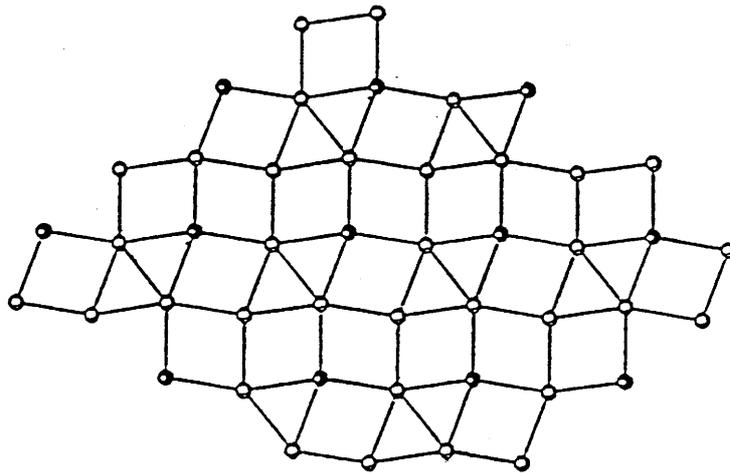


Fig.17 Mécanisme structural de transformation d'un plan carré 4^4 (a) en un réseau $[3.4^3][3^2.4^3]^2$ (c) (notation de Schlegli) lui-même dérivé d'un réseau plan semi-régulier $3^2.4.3.4$ (b)

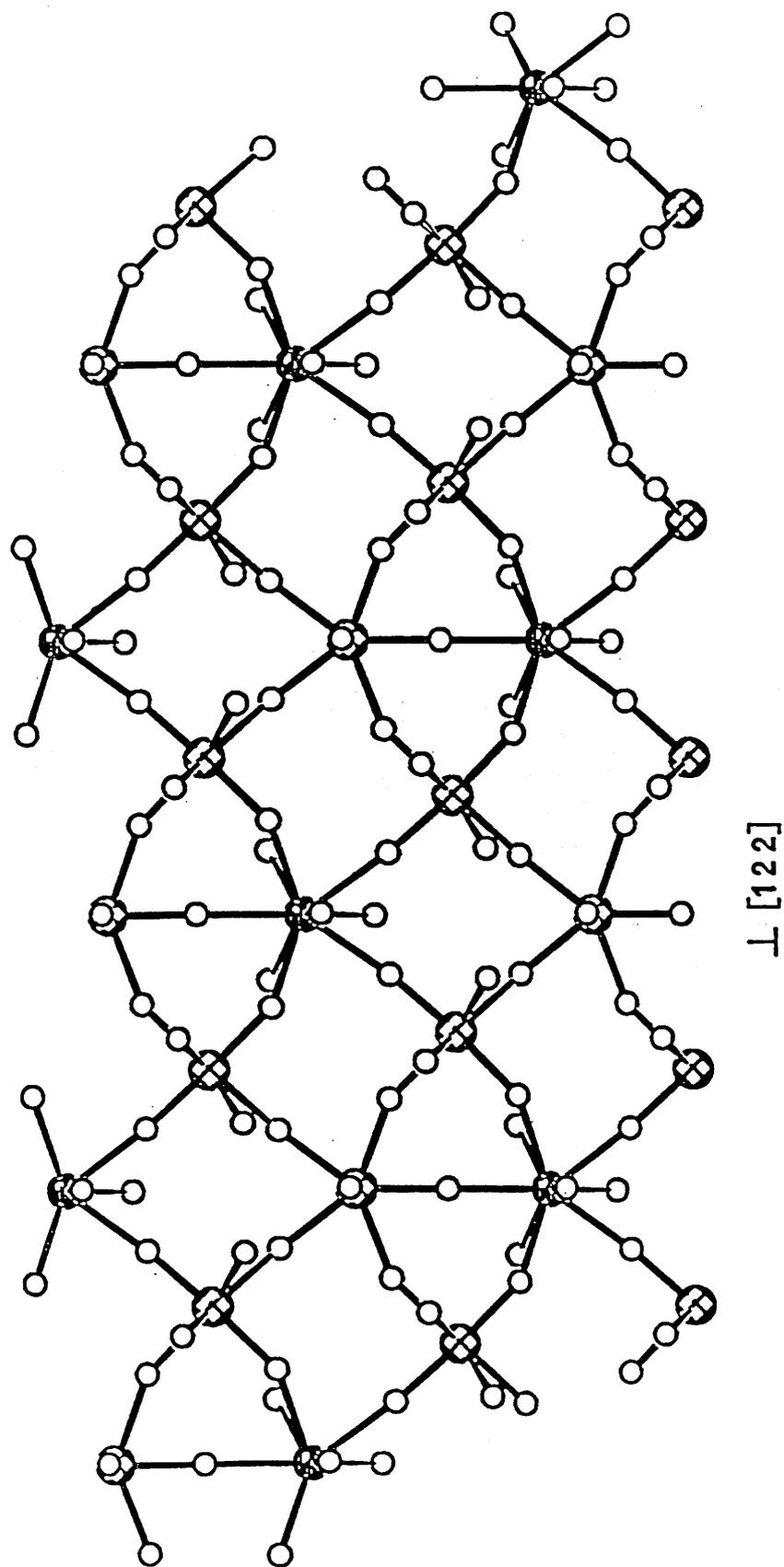


Fig.18 Couche $MZr_3F_{15} \beta$. Le plan cationique est le même que dans $MZr_3F_{15} \alpha$ bien que la nature des polyèdres soit différente

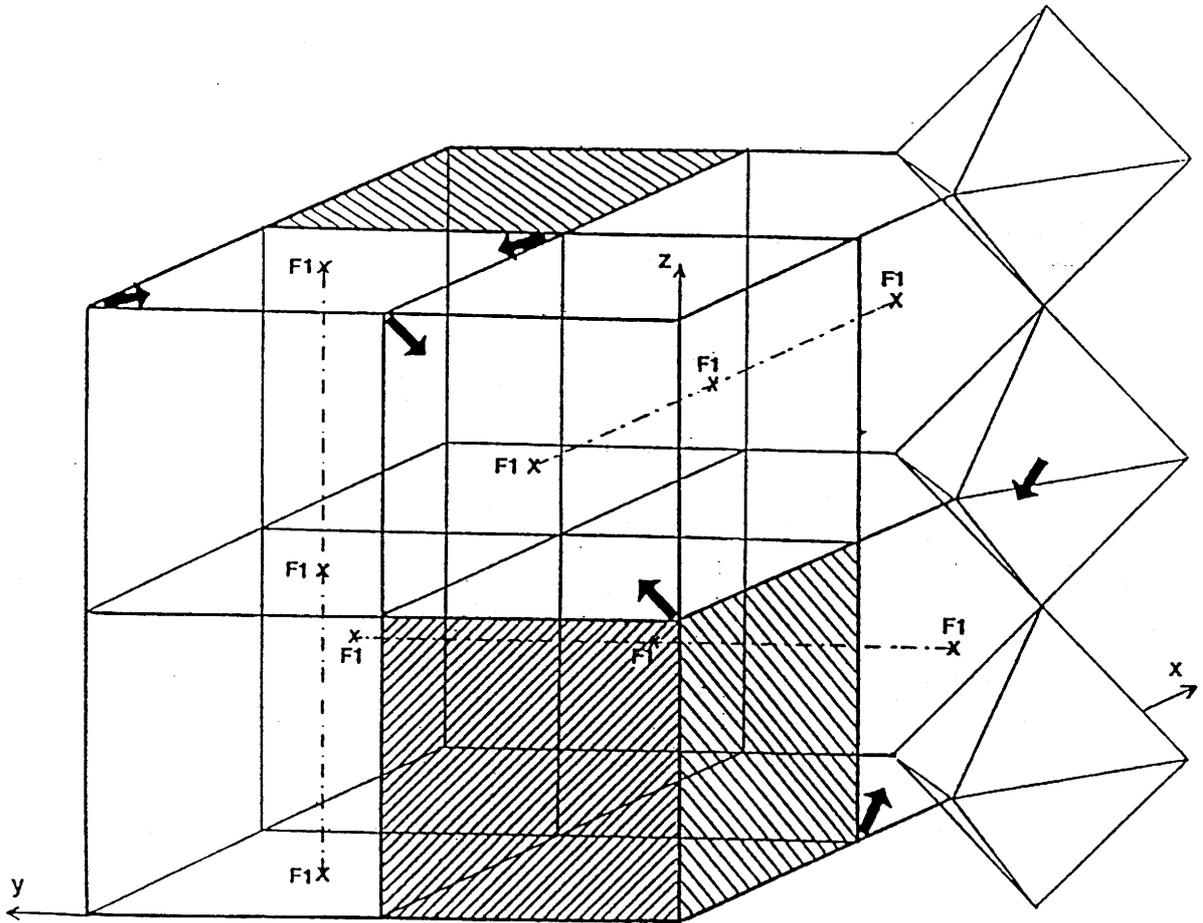


Fig.19 Position des anions excédentaires F1 dans $MZr_3F_{15\alpha}$ par rapport à ReO_3 .
 Les flèches schématisent les déplacements cationiques vers les anions excédentaires. Les cubes situés dans la direction $[111]$ sont hachurés.

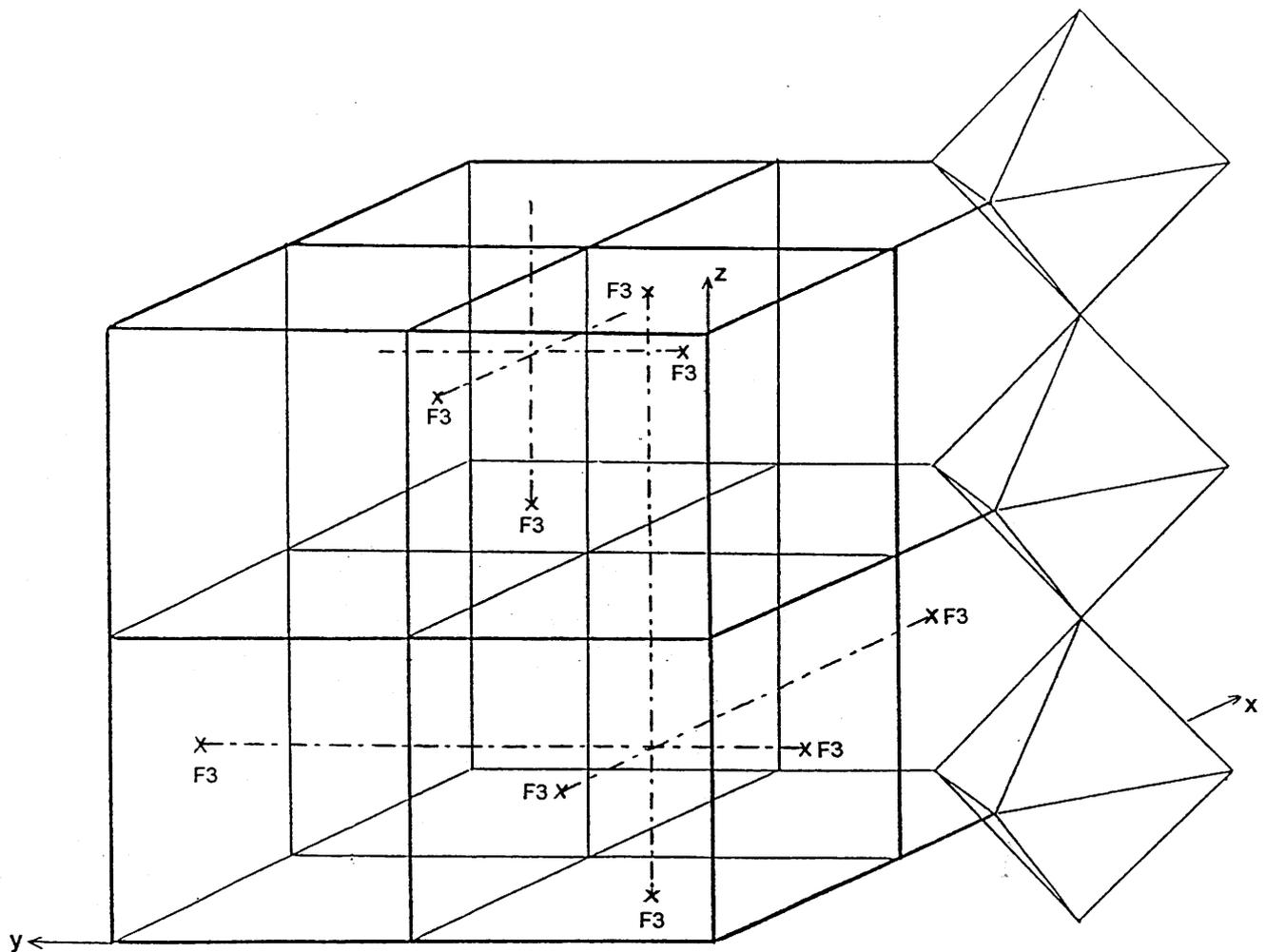


Fig.20 Position des anions excédentaires F3 dans $MZr_3F_{15} \beta$ par rapport à ReO_3

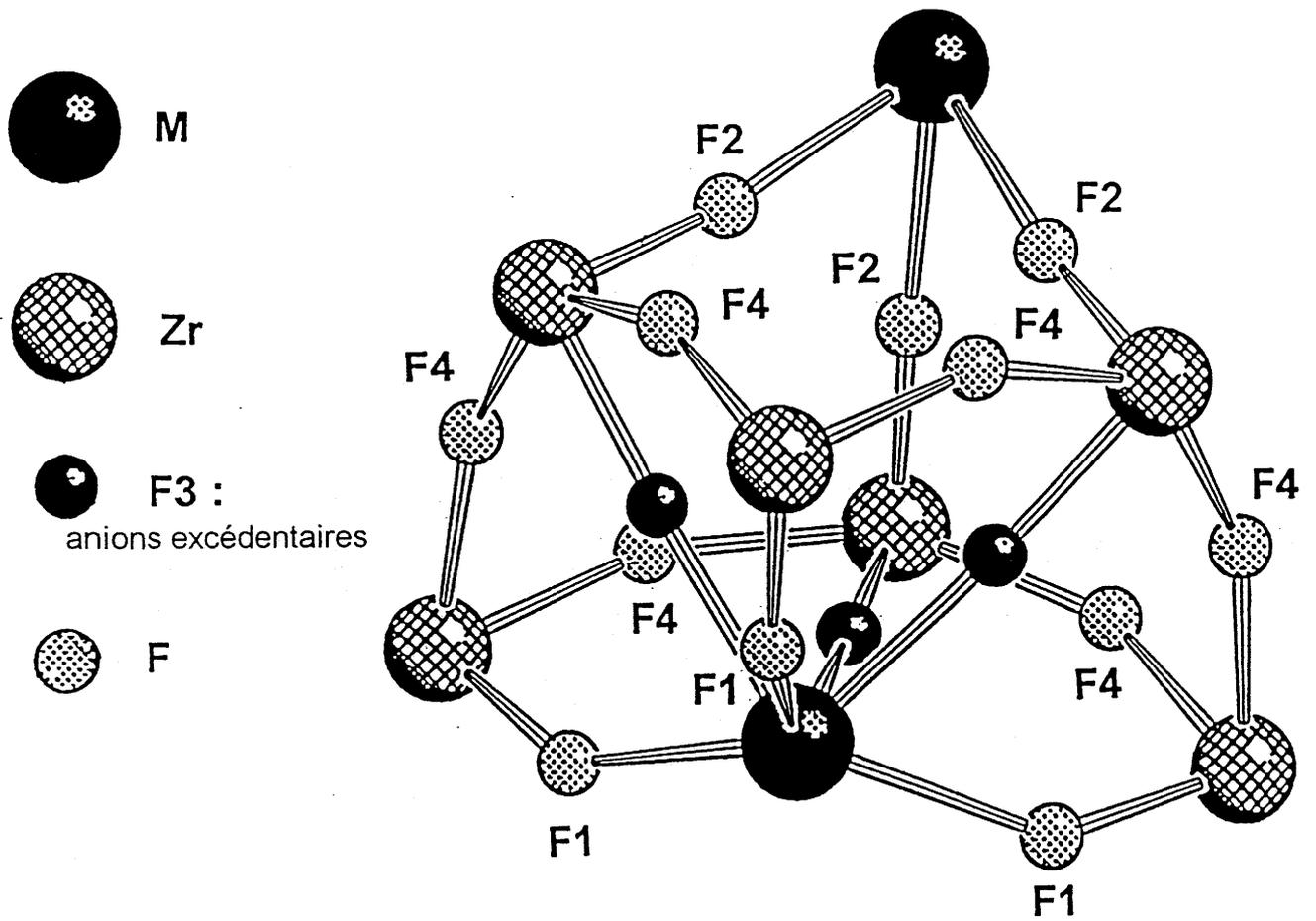
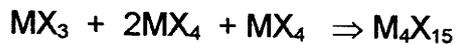
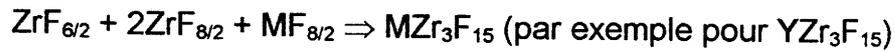


Fig.21 Distorsion d'un cube de type ReO_3 par insertion d'anions pontants dans $MZr_3F_{15}\beta$

La distribution différente des faces pontantes dans les deux structures est responsable de la modification des caractéristiques structurales : si les paramètres a_{hex} sont très proches ($\approx 12\text{\AA}$), c_{hex} est approximativement deux fois plus grand dans la variété α , les groupes spatiaux étant respectivement $R3m$ et $R\bar{3}c$ pour les phases β et α .

Notons pour terminer que les types MZr_3F_{15} α et β dérivent de ReO_3 par une répartition différente d'un même « défaut », conduisant à des polyèdres de coordination variés, suivant les équations structurales suivantes :



et



Enfin le type α , dans lequel les cations Ln^{3+} sont en coordinence [8], est plus stable pour les petits lanthanides alors que la variété β avec une coordinence de [9] est plus adaptée aux gros lanthanides tels que le praséodyme et le néodyme.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA 2^{ème} PARTIE

- 1 M.POULAIN, M.POULAIN et J.LUCAS
Mat. Res. Bull. 7, 319 (1972)
- 2 M.POULAIN, M.POULAIN et J.LUCAS
J. Solid State Chem. 8, 132 (1973)
- 3 J.C.CHAMPARNAUD-MESJARD, J.P.LAVAL et B.GAUDREAU
Rev. Chim. Min. 11, 735 (1974)
- 4 G.FONTENEAU et J.LUCAS
J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1515 (1974)
- 5 M.POULAIN, M.POULAIN et J.LUCAS
Rev.Chim. Min. 12, 9 (1975)
- 6 Yu.M.KORENEV, P.I.ANTIPOV et A.V.NOVOSELOVA
Zh. Neorg. Khim. 25, 1255 (1980)
- 7 M.POULAIN et B.C.TOFIELD
J. Solid State Chem. 39, 314 (1981)
- 8 J.GRANNEC, A.YACOUBI, L.FOURNES, A.TRESSAUD et P.HAGENMULLER
J. Solid State Chem. 70, 323 (1987)
- 9 E.CAIGNOL, J.METIN, R.CHEVALIER, J.C.COUSSEINS et D.AVIGNANT
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 25, 399 (1988)
- 10 A.I.POPOV, M.D.VALKOVSKII, P.P.FEDOROV et Yu.M.KISELEV
Zh. Neorg. Khim. 36, 842 (1991)

- 11 N.RUCHAUD, J.GRANNEC, P.HAGENMULLER et J.L.SOUBEYROUX
J. Alloys and Compounds 183, 263 (1992)
- 12 J.P.LAVAL et A.ABAOUZ
J. Solid State Chem. 96, 324 (1992)
- 13 J.P.LAVAL et A.ABAOUZ
J. Solid State Chem. 100, 90 (1992)
- 14 R.PAPIERNIK et B.FRIT
Mat. Res. Bull. 19, 509 (1984)
- 15 P.JOUBERT et B.GAUDREAU
Rev. Chim. Min. 12, 289 (1975)
- 16 B.C.TOFIELD, M.POULAIN et J.LUCAS
J. Solid State Chem. 27, 163 (1979)
- 17 H.BODE et E.VOSS
Z. anorg. allg. Chem. 290,1 (1957)
- 18 C.HEBECKER
Z. anorg. allg. Chem. 412, 37 (1975)
- 19 I.D.BROWN
Structure and Bondings in Crystal, Ed. M.O'Keeffe et A.Navrotsky
Vol.II, p.1-29, Academic Press, New York (1981)
- 20 I.D.BROWN et D.ALTERMATT
Acta Cryst. B41, 244 (1985)
- 21 N.E.BRESE et M.O'KEEFFE
Acta Cryst. B47, 192 (1991)

- 22 P.LAGASSIE
Thèse, Université de Bordeaux I (1985)
- 23 J.GRANNEC, L.FOURNES et P.LAGASSIE
Mat. Res. Bull. 25, 1035 (1990)
- 24 R.HOPPE et W.DAHNE
Naturwissenschaften 11, 254 (1962)
- 25 R.D.SHANNON
Acta Cryst. A32, 751 (1976)
- 26 Y.POTIN
Thèse, Université de Bordeaux I (1986)
- 27 G.M.SHELDRIK
SHELX-76. Program for crystal structure determination
Univ. of Cambridge, England (1976)
- 28 Tables Internationales de Cristallographie (1974) Vol.IV
Birmingham : Kynoch Press (Present distributor : Kluwer Academic Publishers,
Dordrecht).
- 29 D.B.WILES et R.A.YOUNG
J. Appl. Cryst. 14, 149 (1981)
- 30 J.RODRIGUEZ-CARVAJAL
FullProf (I.L.L) Grenoble (1990)
- 31 J.GRANNEC, P.LAGASSIE et L.FOURNES
Materials Letters 9, 33 (1989)

- 32 I.D.BROWN et R.D.SHANNON
Acta Cryst. A29, 266 (1973)
- 33 I.D.BROWN et KANG KUN WU
Acta Cryst. B32, 1957 (1976)
- 34 W.H.ZACHARIASEN
J. Less-Common Met. 62, 1 (1978)
- 35 J.C.CHAMPARNAUD-MESJARD
Thèse, Université de Limoges (1978)
- 36 M.O'KEEFFE et B.G.HYDE
Philos. Trans. R. Soc. London A295, 553 (1980)

3^{ème} PARTIE

***ETUDE PAR SPECTROSCOPIE
MÖSSBAUER DE QUELQUES
FLUORURES D'ETAIN DIVALENT***

Au Laboratoire, des travaux ont été consacrés aux corrélations entre caractéristiques structurales et paramètres Mössbauer des composés définis mis en évidence dans des systèmes binaires de type MF_x-SnF_2 . Ces recherches portaient uniquement sur des éléments tétravalent ($M = Sn$) ou divalents ($M = Sr, Ba, Pb$) (1-3). Dans le cas des systèmes contenant un cation monovalent ($M = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4$) plusieurs fluorostannates ont été signalés : si leurs caractéristiques structurales ont été déterminées, en revanche leurs données Mössbauer sont très incomplètes.

Il semblait donc intéressant, d'une part d'entreprendre leur étude systématique par résonance Mössbauer, d'autre part de rassembler tous les paramètres Mössbauer relatifs à l'ensemble des systèmes pour proposer des corrélations les plus générales possibles.

Parmi les différents systèmes $MF-SnF_2$, celui à base de thallium fait apparaître quatre composés définis Tl_2SnF_4 , $TlSnF_3$, $TlSn_2F_5$ et $TlSn_6F_{13}$ alors que tous les autres n'en comportent que deux, correspondant aux formulations $MSnF_3$ et MSn_2F_5 .

L'étude des composés du système $TlF-SnF_2$ fera l'objet du 1^{er} chapitre de cette 3^{ème} Partie. Les deux chapitres suivants seront respectivement consacrés à la caractérisation des fluorures $MSnF_3$ et MSn_2F_5 ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4$). Enfin les corrélations entre données structurales et Mössbauer seront présentées dans un 4^{ème} chapitre.

CHAPITRE I

ETUDES DES COMPOSES DU SYSTEME TlF-SnF₂

I LE SYSTEME TIF-SnF₂

I-1 TRAVAUX ANTERIEURS

Quatre composés ont été isolés dans le système TIF-SnF₂ : Tl₂SnF₄, TlSnF₃, TlSn₂F₅ et TlSn₆F₁₃. Ces fluorures correspondent aux rapports molaires TIF / SnF₂ : 2, 1, 1/2 et 1/6. Le diagramme de phases établi à partir des résultats de l'analyse thermique différentielle est présenté à la figure 1 (4). Seules les données cristallographiques relatives aux trois dernières compositions ont été reportées (Tableau I).

Le composé Tl₂SnF₄ n'a en revanche jamais été parfaitement caractérisé.

TlSnF₃ se décompose à l'état solide au voisinage d'un palier eutectique (E2 sur la Fig.1).

Sa structure consiste en des chaînes infinies de polyèdres d'étain liés par les sommets, le long de l'axe z. Ces chaînes s'associent entre elles par les cations Tl⁺ qui assurent la stabilité du réseau (Fig.2).

Les atomes d'étain présents dans la structure sont de trois types : les environnements de deux d'entre eux sont constitués de bipyramides à base triangulaire distordues [SnF₄E], celui du troisième est un octaèdre déformé [SnF₅E]. Cependant, dans ce dernier cas, une des liaisons Sn-F est très courte (1,706(1)Å). Cette faible distance a été expliquée par un taux d'occupation de 0,56 sur un site du fluor (6). Le remplissage partiel de ce site conduit à un déficit en électron autour de Sn qui est alors compensé par le raccourcissement de la liaison Sn-F. Le polyèdre de coordination du troisième atome d'étain a donc été représenté soit par un octaèdre [SnF₄E□] (□=lacune) soit par une bipyramide à base triangulaire [SnF₄E] (5). Quel que soit le cas envisagé pour ce dernier cation, il est à noter que tous les atomes d'étain de TlSnF₃ ont une coordinence [5] (la coordinence de Sn(II) tient compte des atomes de fluor et de la paire électronique qui pointe vers un des sommets du polyèdre).

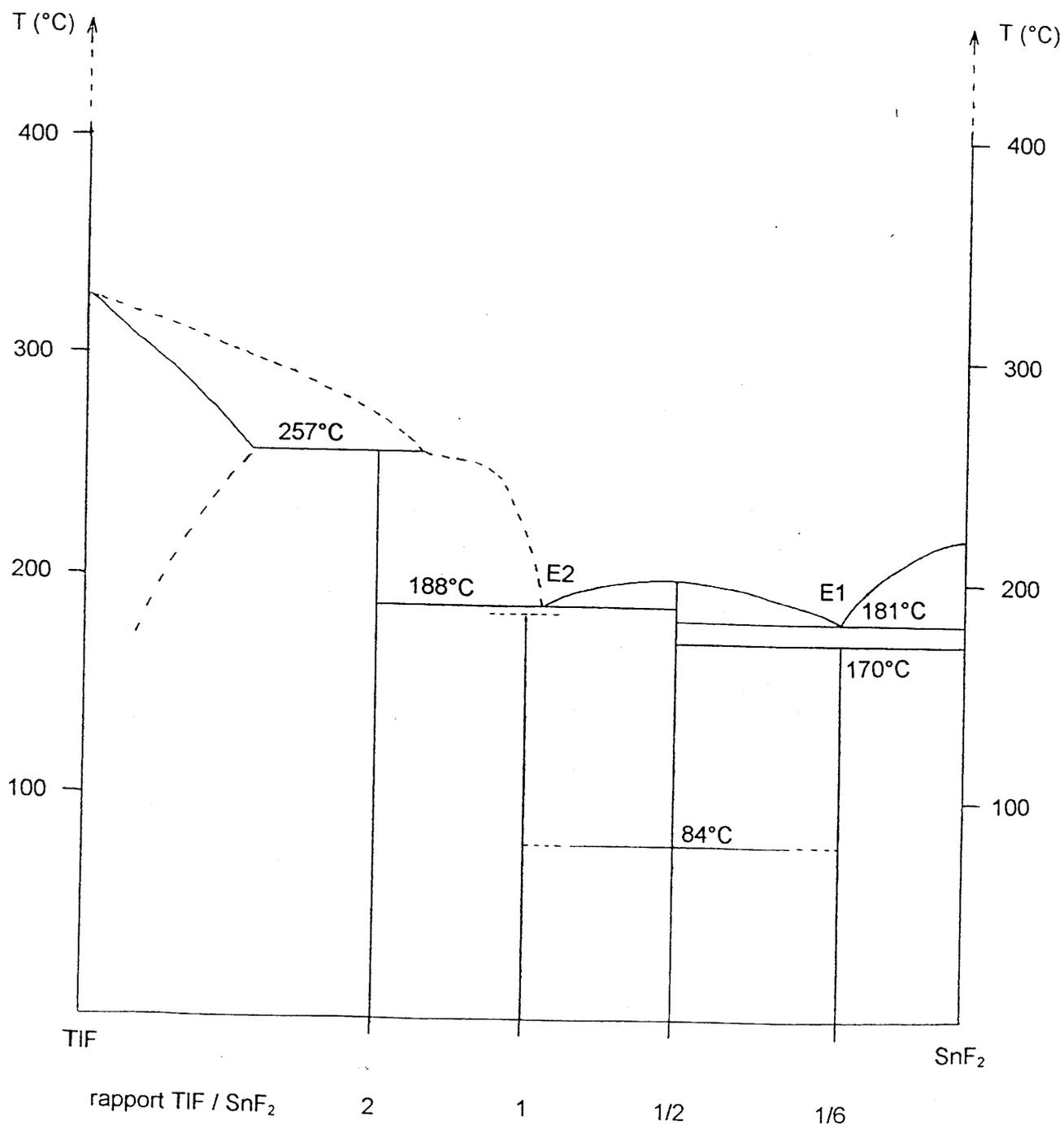


Fig.1 Diagramme binaire TlF-SnF₂ (d'après 4)

Tableau I

Données cristallographiques des composés du système TlF-SnF₂

Composé	TlSnF ₃	TlSn ₂ F ₅	TlSn ₆ F ₁₃
Symétrie	monoclinique	rhomboédrique	triclinique
Groupe d'espace	C2/c	P3	P1 ou P $\bar{1}$
Nombre de groupements formulaires	16	3	1
Paramètres a(Å) b(Å) c(Å) α (°) β (°) γ (°)	15,892 (3) 13,579 (2) 8,226 (1) 113,04 (1)	7,394 (3) 10,248 (5)	6,882 (6) 7,332 (6) 7,269 (7) 93,97 (2) 91,67 (2) 100,60 (3)
Références	5	6	4

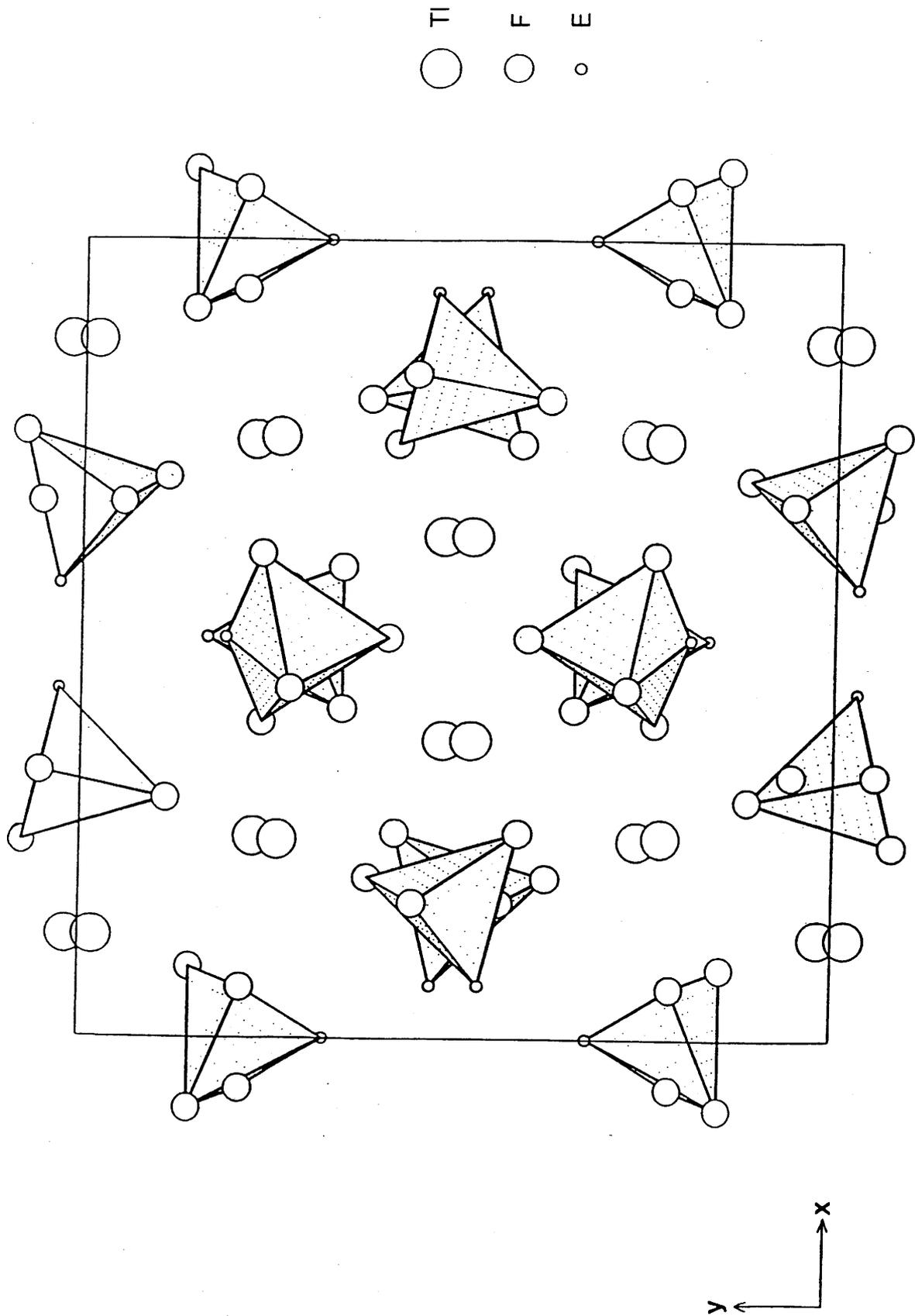


Fig.2 Projection de TlSnF_3 sur le plan xOy .
Représentation des polyèdres d'étain

Le fluorure TlSn_2F_5 possède deux variétés allotropiques. La température de transition est de 84°C . La variété de haute température n'a pas été caractérisée. La structure de TlSn_2F_5 (BT) est isotype de celle de KSn_2F_5 , seule phase ayant fait l'objet d'une détermination structurale (7). La structure de TlSn_2F_5 est constituée par une succession de feuillets perpendiculaires à l'axe z (Fig.3). Les feuillets sont composés de deux couches d'octaèdres déformés $[\text{SnF}_5\text{E}]$; celles-ci sont reliées par une couche contenant uniquement des cations monovalents. Les feuillets ne sont pas liés entre eux, leur écartement étant maintenu par la présence des doublets libres des atomes d'étain qui conduisent à une distance interfeuillets de l'ordre de $1,62\text{\AA}$ pour KSn_2F_5 .

$\text{TlSn}_6\text{F}_{13}$ se décompose à l'état solide à 170°C . Sa structure n'a pas été déterminée, seul le diffractogramme de rayons X a permis de caractériser la phase.

I-2 MISE EN EVIDENCE ET CARACTERISATION DES COMPOSES DU SYSTEME TlF-SnF_2

La synthèse des composés a été effectuée suivant la méthode décrite dans la première partie.

Nous n'avons jamais pu mettre en évidence de façon certaine la phase Tl_2SnF_4 . Le diffractogramme de poudre du produit obtenu présente toujours une quantité non négligeable d'étain (IV) sous forme de Tl_2SnF_6 . Par ailleurs la qualité des cristaux recueillis n'était pas suffisante pour l'exploitation sur diffractomètre. Toutefois une étude préliminaire sur films (Buerger, cristal oscillant et Weissenberg) montrerait une symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace Cmcm et les paramètres $a = 6,38\text{\AA}$ $b = 14,09\text{\AA}$ et $c = 6,92\text{\AA}$. Nous ne pouvons pour le moment confirmer ces résultats.

Les cristaux de TlSn_2F_5 que nous avons préparés présentent les mêmes défauts que ceux obtenus par Vilminot et al.(8). Ces cristaux donnent des taches

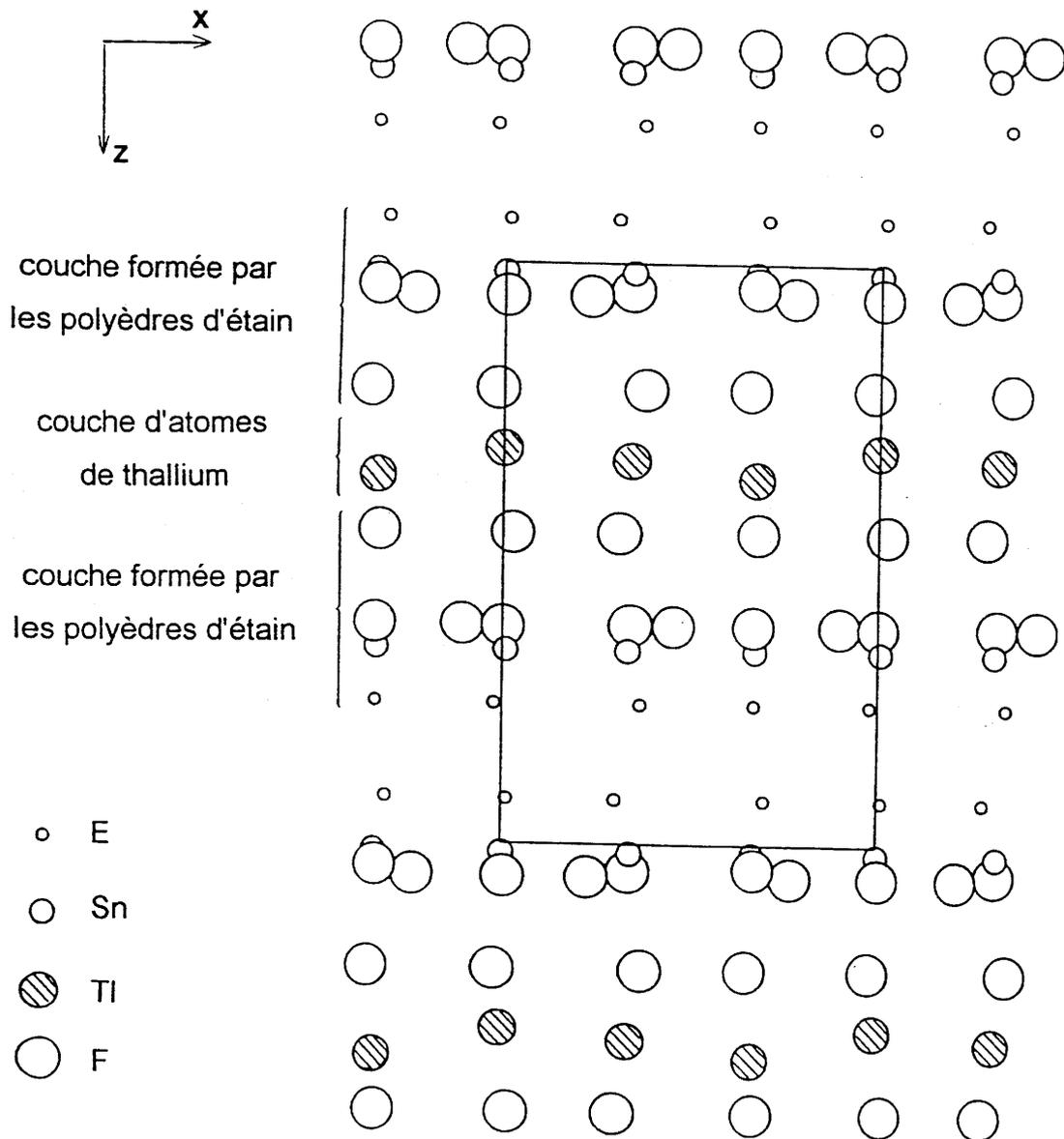


Fig.3 Projection de $TlSn_2F_5$ sur le plan xOz

non ponctuelles et des traînées entre ces taches rendent leur exploitation très difficile, voire impossible. D'autre part, le diffractogramme de poudre présente des raies larges, difficiles à indexer (Fig.4). Un affinement par la méthode de Rietveld n'a pas permis d'atteindre un facteur de reliabilité R_i inférieur à 26,2.

$TiSn_6F_{13}$ a été caractérisé par diffraction X et analyse thermique différentielle. Les deux pics observés par A.T.D. correspondent à la décomposition du produit et au palier eutectique E1 (Fig.1). Les températures significatives de 167 et 179°C que nous avons mesurées sont relativement proches de celles obtenues par Granier et al. (4) qui annonçaient respectivement 170 et 181°C.

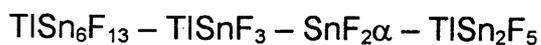
II ETUDE PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DES DIFFERENTS COMPOSES DU SYSTEME TIF-SnF₂

II-1 PARAMETRES MÖSSBAUER A 293K

Compte tenu du taux élevé d'impureté (Ti_2SnF_6) obtenu dans la préparation du composé correspondant à la formulation Ti_2SnF_4 , cette composition n'a pu être étudiée par spectroscopie Mössbauer.

La figure 5 représente les spectres de $TiSnF_3$, $TiSn_2F_5$, $TiSn_6F_{13}$ et $SnF_2\alpha$ déconvolués en un seul doublet quadrupolaire. Les caractéristiques Mössbauer de ces 4 composés sont reportées au tableau II.

La dissymétrie du doublet, visible sur les quatre spectres, résulte de l'anisotropie de vibration du noyau d'étain due à la présence de la paire libre $5s^2$ de l'étain (II). Généralement le noyau vibre plus facilement dans le plan perpendiculaire à l'axe de la paire. Pour les fluorures étudiés, le facteur Goldanskii-Karyagin g_{11} augmente dans l'ordre suivant :



Ceci tendrait à montrer que la paire libre est stéréochimiquement plus active dans $TiSn_2F_5$ que dans les autres composés. Cette stéréoactivité importante peut se

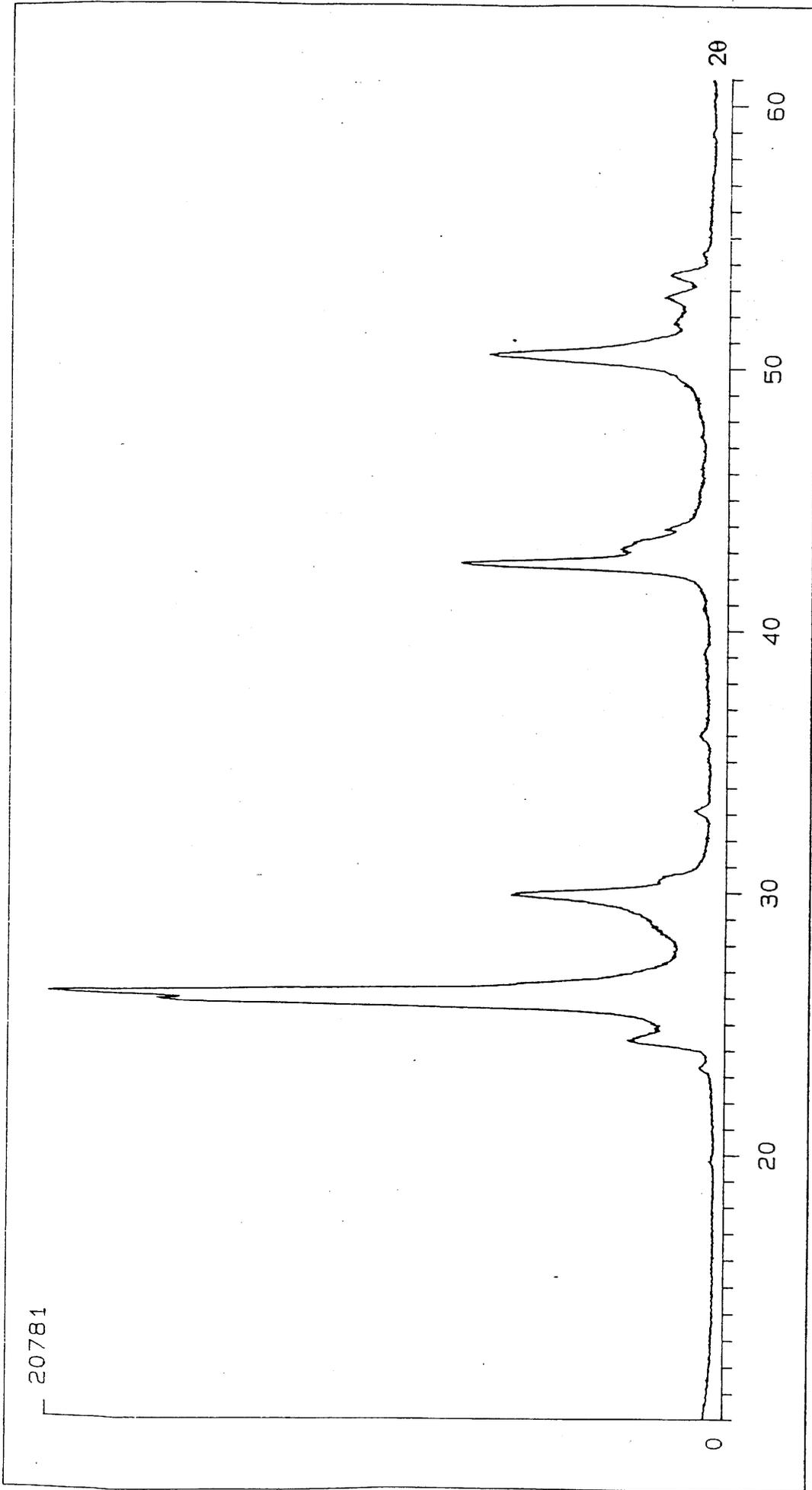


Fig.4 Diffractogramme de rayons X de $TlSn_2F_5$

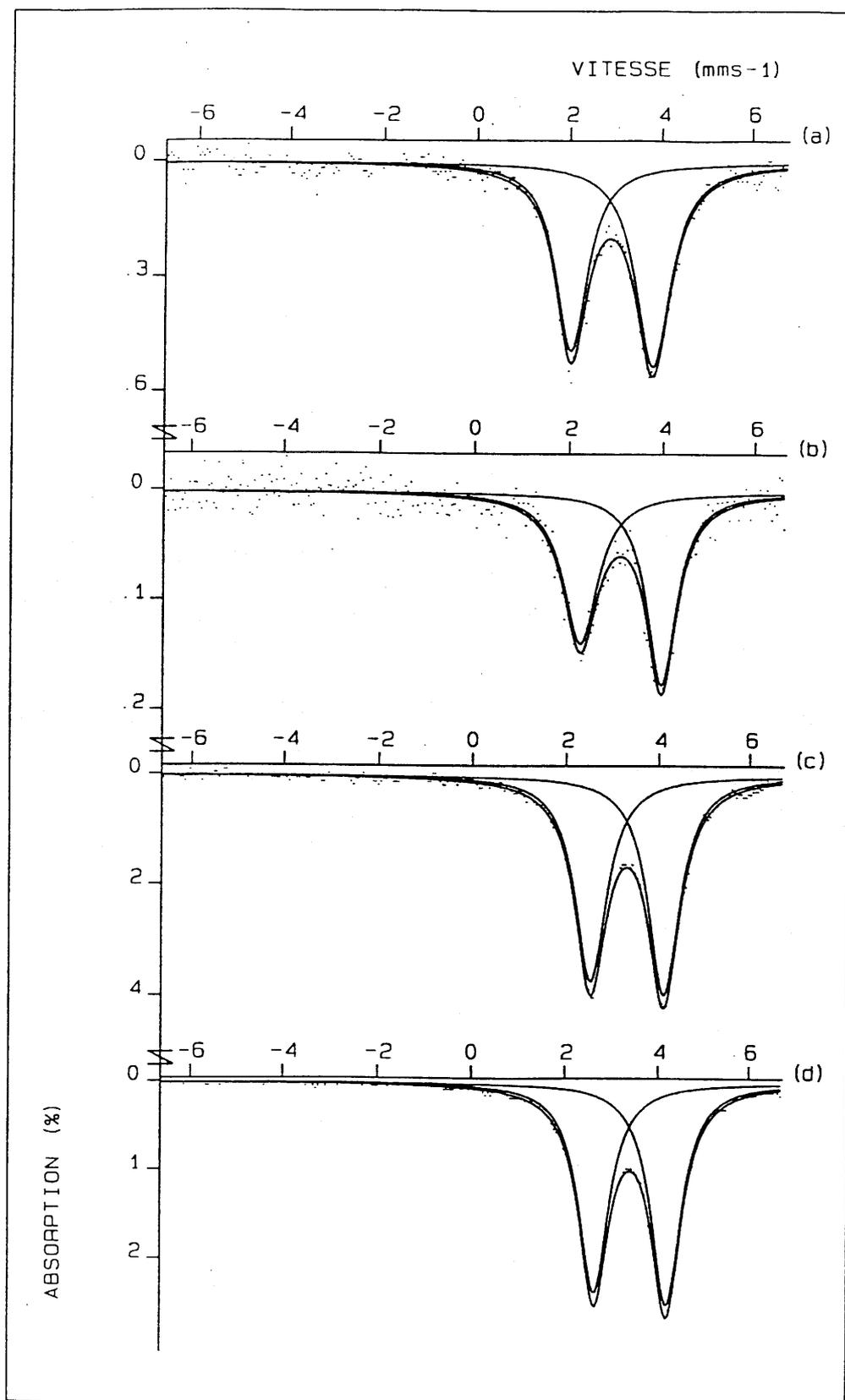


Fig.5 Spectres Mössbauer à 293K de TISnF₃ (a), TISn₂F₅ (b), TISn₆F₁₃ (c) et SnF₂α (d)

Tableau II

Caractéristiques Mössbauer à 293K des composés TISnF_3 , TISn_2F_5 , $\text{TISn}_6\text{F}_{13}$ et $\text{SnF}_2 \alpha$

	TISnF_3	TISn_2F_5	$\text{TISn}_6\text{F}_{13}$	$\text{SnF}_2 \alpha$
$\delta \text{ (mm.s}^{-1}\text{)}$	2,98(3)	3,20(5)	3,38(2)	3,46(4)
$\Delta \text{ (mm.s}^{-1}\text{)}$	1,79(3)	1,75(5)	1,55(2)	1,56(4)
$\Gamma \text{ (mm.s}^{-1}\text{)}$	0,88(6)	0,84(9)	0,82(4)	0,92(1)
g_{11}	1,14(6)	1,37(9)	1,11(4)	1,18(3)

comprendre par l'observation des structures. En effet, celle de TlSn_2F_5 est basée sur un empilement de feuillets perpendiculairement à l'axe z. Dans l'espace interfeuillets les paires sont alignées et pointent les unes vers les autres. On peut alors penser que les répulsions électroniques E-E, particulièrement fortes, amplifient la vibration des noyaux dans le plan xOy. Ce phénomène a également été observé dans les composés $\text{MSn}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Fe, Ni et Zn) (9).

Il est également intéressant de noter que le rapport Tl/Sn et l'éclatement quadrupolaire évoluent dans le même sens (Fig.6). Les données Mössbauer du tableau II montrent aussi que le rapport Tl/Sn et le déplacement isomérique varient en sens inverse (Fig.6).

En utilisant les déplacements isomériques mesurés à 293K pour les quatre composés TlSnF_3 , TlSn_2F_5 , $\text{TlSn}_6\text{F}_{13}$ et $\text{SnF}_2\alpha$ ainsi que l'équation [A.18] de Lees et Flinn, le pourcentage du caractère covalent de la liaison Sn(II)-F a pu être déterminé (Tableau III). Les valeurs obtenues montrent que le caractère covalent de la liaison et le rapport Tl/Sn augmentent dans le même sens. Le phénomène coïncide ici avec un enrichissement en thallium qui induit alors des liaisons Sn-F antagonistes d'autant plus covalentes. Par ailleurs le déplacement isomérique augmente en raison inverse du caractère sp^3 du noyau d'étain (II) (10). Plus le caractère sp^3 est marqué, plus les liaisons Sn-F sont covalentes et plus le déplacement isomérique est faible. L'environnement octaédrique $[\text{SnF}_5\text{E}]$ dans TlSn_2F_5 confère aux liaisons Sn-F un caractère sp^3 moins prononcé que pour les polyèdres $[\text{SnF}_4\text{E}]$ de TlSnF_3 , le déplacement isomérique est donc plus fort.

II-2 EVOLUTION THERMIQUE DES PARAMETRES MÖSSBAUER

II-2-1 Etude du composé TlSnF_3

Les spectres Mössbauer du composé TlSnF_3 ont été enregistrés de 4,2 à 293K, ils sont reportés à la figure 7.

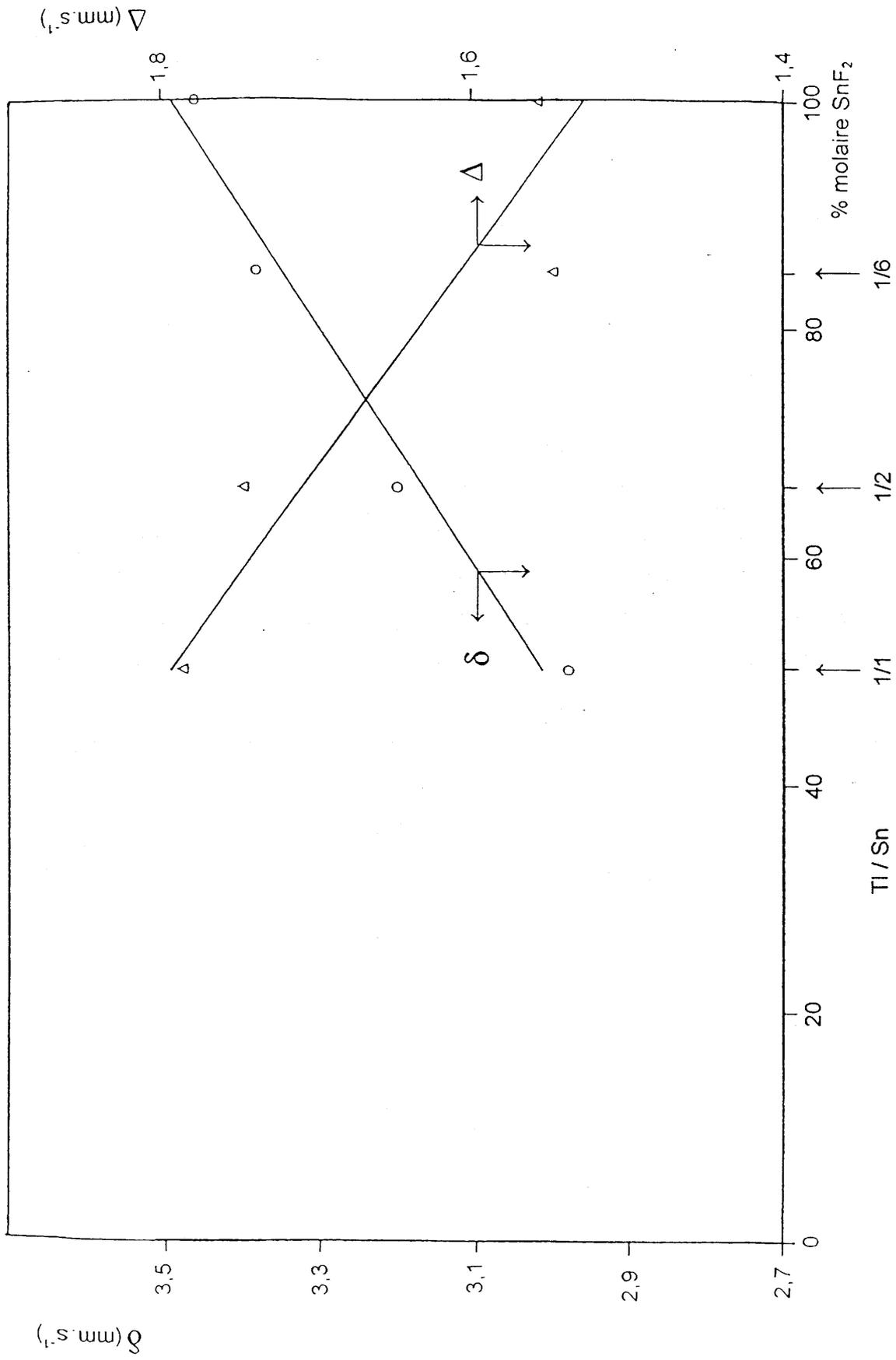


Fig.6 Déplacement isomérique et éclatement quadrupolaire pour les fluorures du système TlF-SnF₂

Tableau III

Caractère p du doublet libre calculé pour les composés TISnF_3 , TISn_2F_5 , $\text{TISn}_6\text{F}_{13}$ et $\text{SnF}_2 \alpha$ en accord avec la relation [A.18]

Composé	Caractère p (%)
TISnF_3	72
TISn_2F_5	64
$\text{TISn}_6\text{F}_{13}$	57
$\text{SnF}_2 \alpha$	54

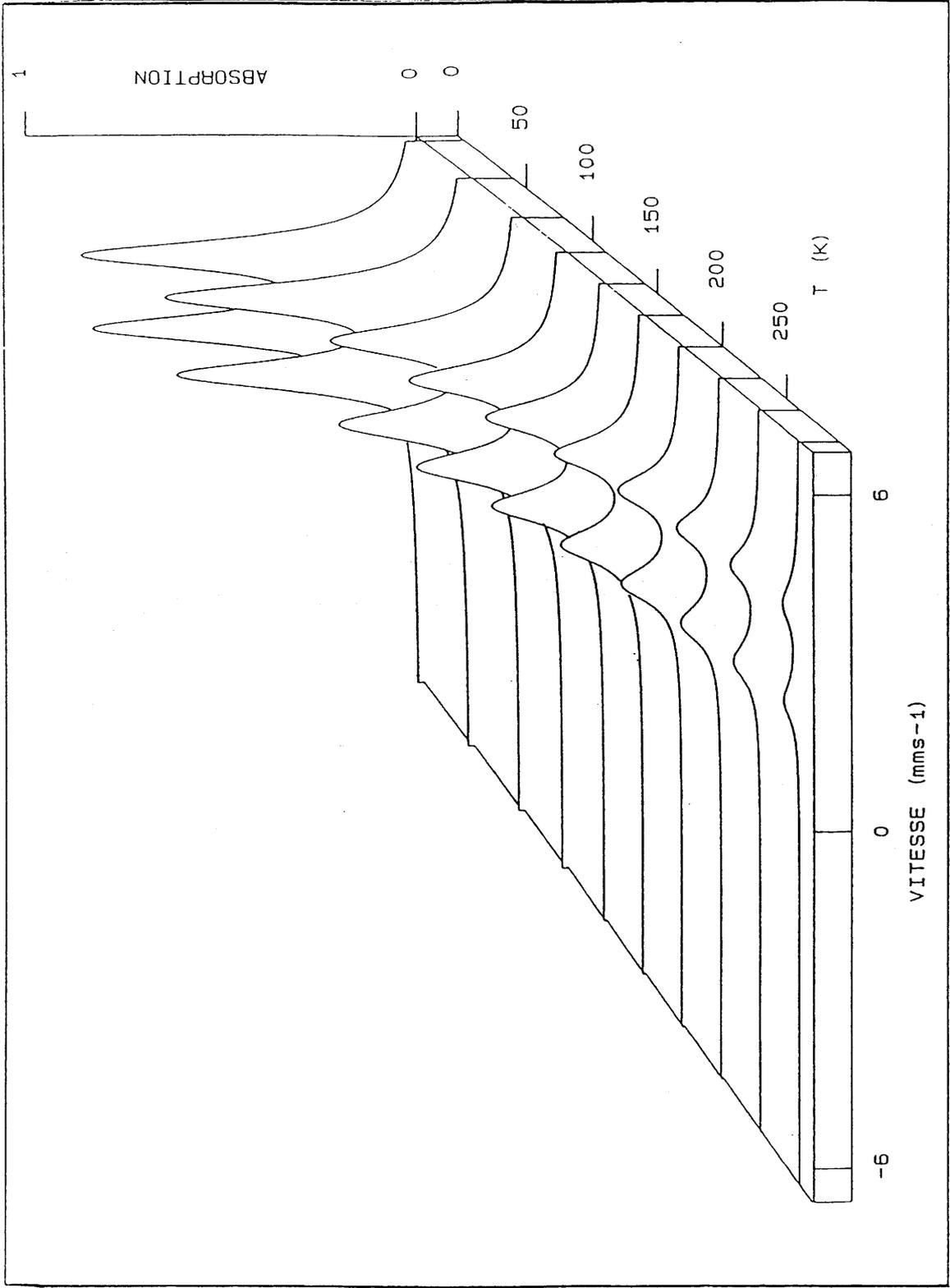


Fig.7 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé $TlSnF_3$

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

$$d\delta/dT = -2,28 \cdot 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

et de calculer la masse effective vibrante correspondante à partir de la relation [A.22] :

$$M_{\text{eff}} = 181 \text{ uma}$$

Nous avons tracé la variation du logarithme de la surface des raies Mössbauer $\text{Ln}[A(TK)/A(77K)] = f(T)$ ramenant ainsi toutes les aires déterminées aux différentes températures à l'aire observée à 77K (Fig.8a) : cette dernière température a été choisie comme limite de validité du domaine des hautes températures. A partir de la pente de cette droite et des relations [A.10] et [A.11], il est alors possible de déduire les températures de réseau θ_M et θ'_M :

$$\theta_M = 123 \text{ K} \quad \theta'_M = 99 \text{ K}$$

La connaissance de ces dernières permet de calculer le facteur Lamb-Mössbauer f par intégration des relations [A.6], [A.10] et [A.11] :

$$f(293\text{K}) = 0,03$$

II-2-2 Etude du composé TISn_2F_5

L'étude Mössbauer de TISn_2F_5 a été effectuée pour $4,2\text{K} \leq T \leq 293\text{K}$. L'évolution des spectres en fonction de la température est représentée sur la figure 9.

La pente de la droite $d\delta/dT = f(T)$ dans le domaine $77\text{K} \leq T \leq 293\text{K}$ pour le noyau d'étain est égale à :

$$d\delta/dT = -1,96 \cdot 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

La masse effective vibrante déduite de cette valeur est :

$$M_{\text{eff}} = 211 \text{ uma}$$

Les températures de réseau déterminées à partir de la pente de la droite $\text{Ln}[A(TK)/A(77K)] = f(T)$ (Fig.8b) sont égales à :

$$\theta_M = 116 \text{ K} \quad \theta'_M = 87 \text{ K}$$

Le facteur Lamb-Mössbauer f calculé à 293 K à partir de ces valeurs est :

$$f(293\text{K}) = 0,02$$

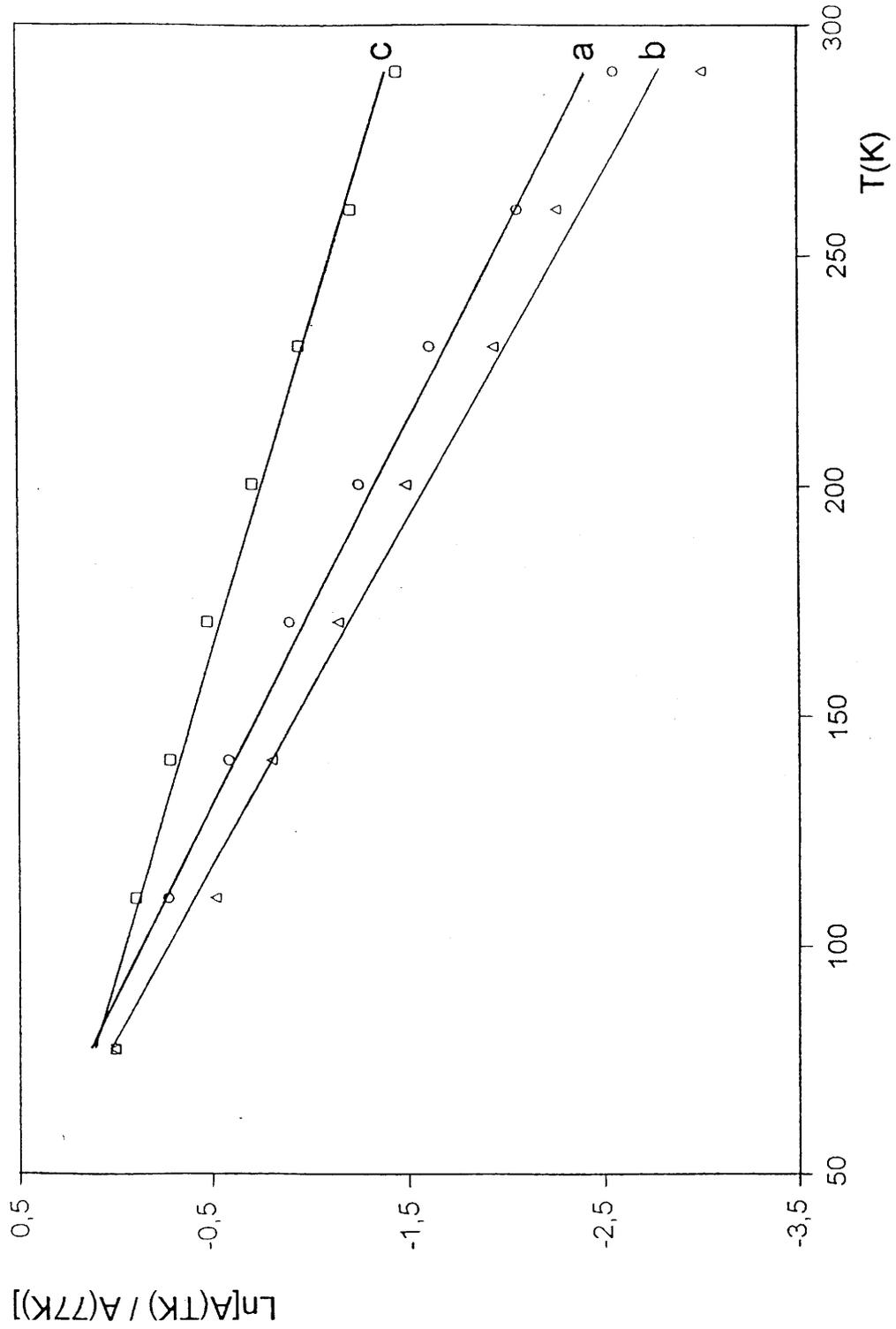


Fig.8 Dépendance thermique de $\ln[A(TK) / A(77K)]$ pour
TlSnF₃ (a), TlSn₂F₅ (b) et TlSn₆F₁₃ (c)

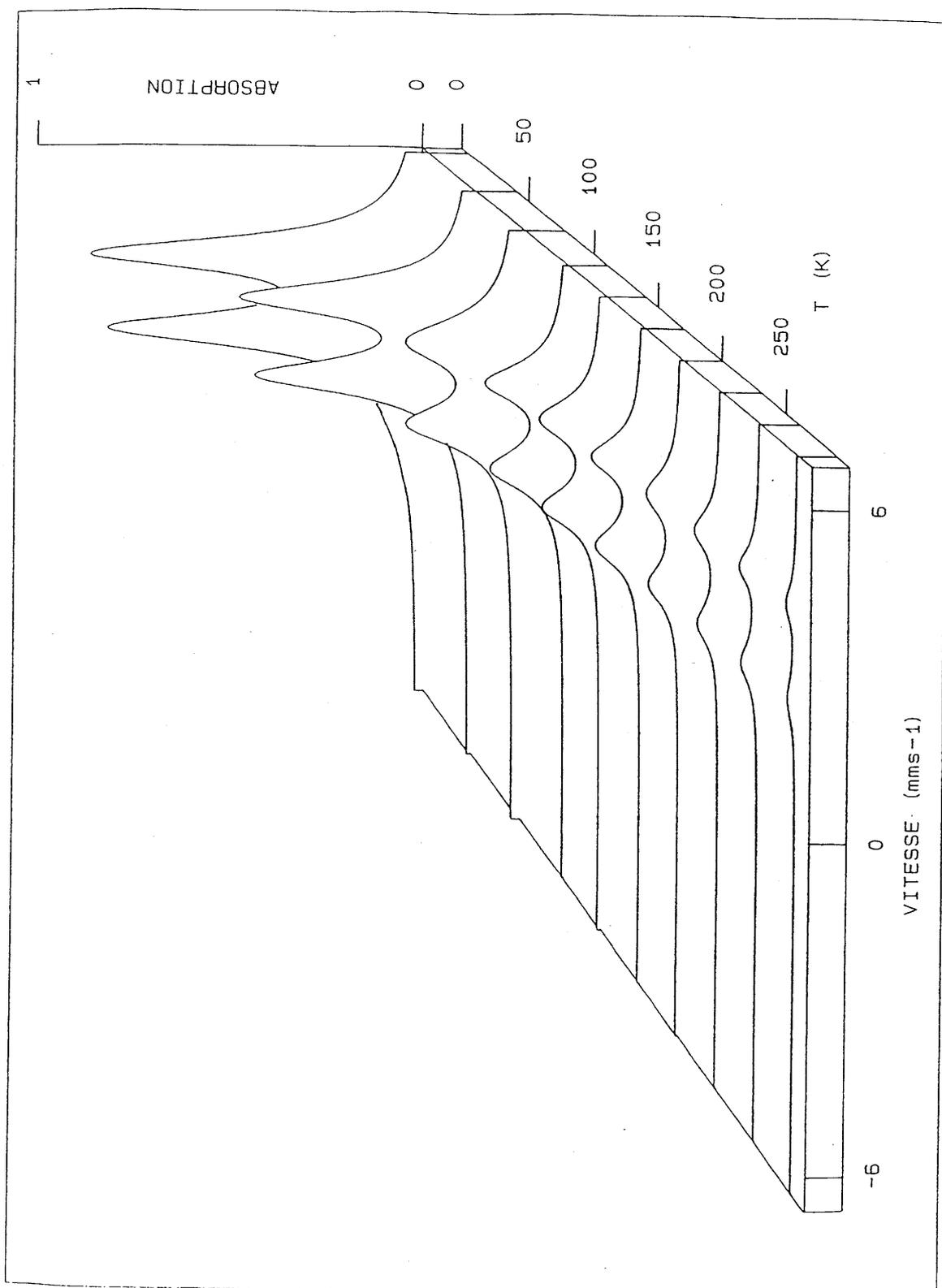


Fig.9 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé TlSn_2F_5

II-2-3 Etude du composé $\text{TISn}_6\text{F}_{13}$

L'évolution thermique des spectres Mössbauer déterminée de 4,2 à 293K est présentée à la figure 10.

La variation du déplacement isomérique en fonction de la température est une droite de pente :

$$d\delta/dT = -3,23 \cdot 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Cette valeur permet de calculer la masse effective vibrante du noyau d'étain :

$$M_{\text{eff}} = 128 \text{ uma}$$

Les températures de réseau ont été déduites comme précédemment de la pente de la droite représentée sur la figure 8c et des relations [A-10] et [A-11] :

$$\theta_M = 159 \text{ K} \quad \theta'_M = 153 \text{ K}$$

A 293K le facteur f prend la valeur :

$$f(293\text{K}) = 0,13$$

II-2-4 Etude du composé $\text{SnF}_2\alpha$

Parmi les nombreux travaux effectués sur SnF_2 (11-14), nous avons retenu ceux de Birchall et al. (14).

La pente de la droite $d\delta/dT = f(T)$, la masse effective vibrante, les températures de réseau θ_M et θ'_M et la fraction sans recul à 293K, tirées des données de Birchall et al., sont les suivantes :

$$d\delta/dT = -2,70 \cdot 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

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

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

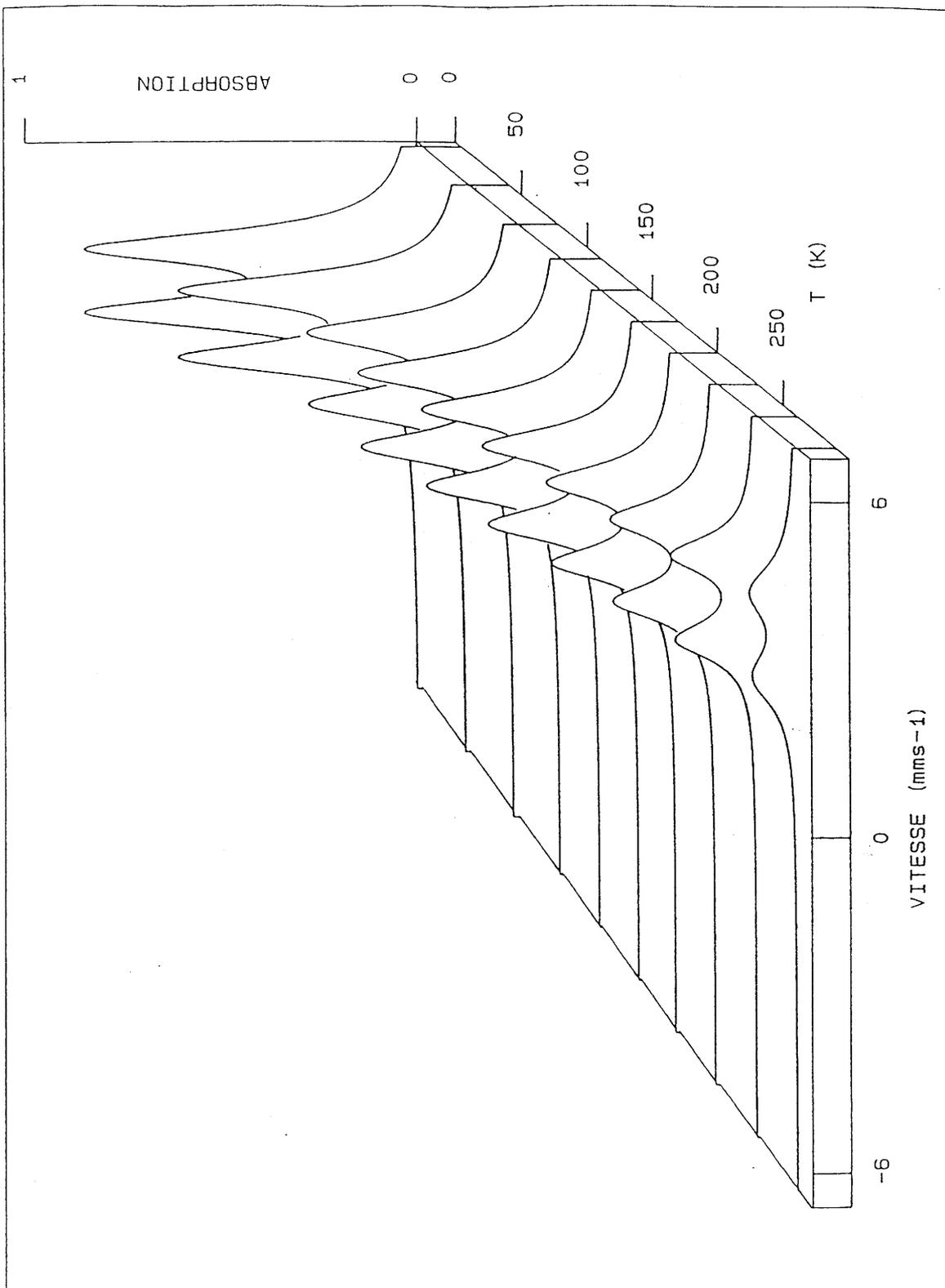


Fig.10 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé $TlSn_6F_{13}$

II-3 PARAMETRES MÖSSBAUER DYNAMIQUES DES COMPOSES DU SYSTEME TIF-SnF₂

Nous avons rassemblé au tableau IV les principaux résultats déduits de l'évolution thermique des paramètres Mössbauer pour les composés du système TIF-SnF₂. La figure 11 montre la dépendance thermique du logarithme du facteur f pour ces composés.

Les valeurs de f à 77 et 293K obtenues notamment pour TISnF₃ et TISn₂F₅ sont relativement faibles comparées à celles d'autres composés d'étain (II) (Tableau V). Dans Sn₃F₈, la valeur élevée de la fraction sans recul avait été attribuée à une forte rigidité du réseau due à la présence de ponts fluor F-Sn(IV)-F-Sn(II)-F (15). Ces valeurs plus faibles du facteur f peuvent s'expliquer par une vibration plus importante du noyau d'étain, vraisemblablement moins lié dans son site. La dissipation d'énergie par vibration de l'atome d'étain est d'autant plus importante que les polyèdres d'étain sont isolés. Dans ZnSn₂F₆.6H₂O où les tétraèdres [SnF₃E] sont indépendants les uns des autres, le facteur $f(293K)$ égal à 0,01 confirme cette hypothèse (9).

Tableau IV

Caractéristiques Mössbauer dynamiques des composés TISnF_3 , TISn_2F_5 , $\text{TISn}_6\text{F}_{13}$ et $\text{SnF}_2 \alpha$

	TISnF_3	TISn_2F_5	$\text{TISn}_6\text{F}_{13}$	$\text{SnF}_2 \alpha$
$\frac{d\delta/dt}{(\text{mm.s}^{-1}.\text{K}^{-1})}$	$-2,28.10^{-4}$	$-1,96.10^{-4}$	$-3,23.10^{-4}$	$-2,70.10^{-4}$
$\frac{d\text{Ln}[A(\text{TK})/A(77\text{K})]}{dT}$ (K^{-1})	$-1,19.10^{-2}$	$-1,32.10^{-2}$	$-7,04.10^{-3}$	$-9,3.10^{-3}$
M_{eff} (uma)	181	211	128	154
θ_M (K)	123	116	159	139
θ'_M (K)	99	87	153	122
$f(293\text{K})$	0,03	0,02	0,13	0,07
$f(77\text{K})$	0,40	0,36	0,58	0,50

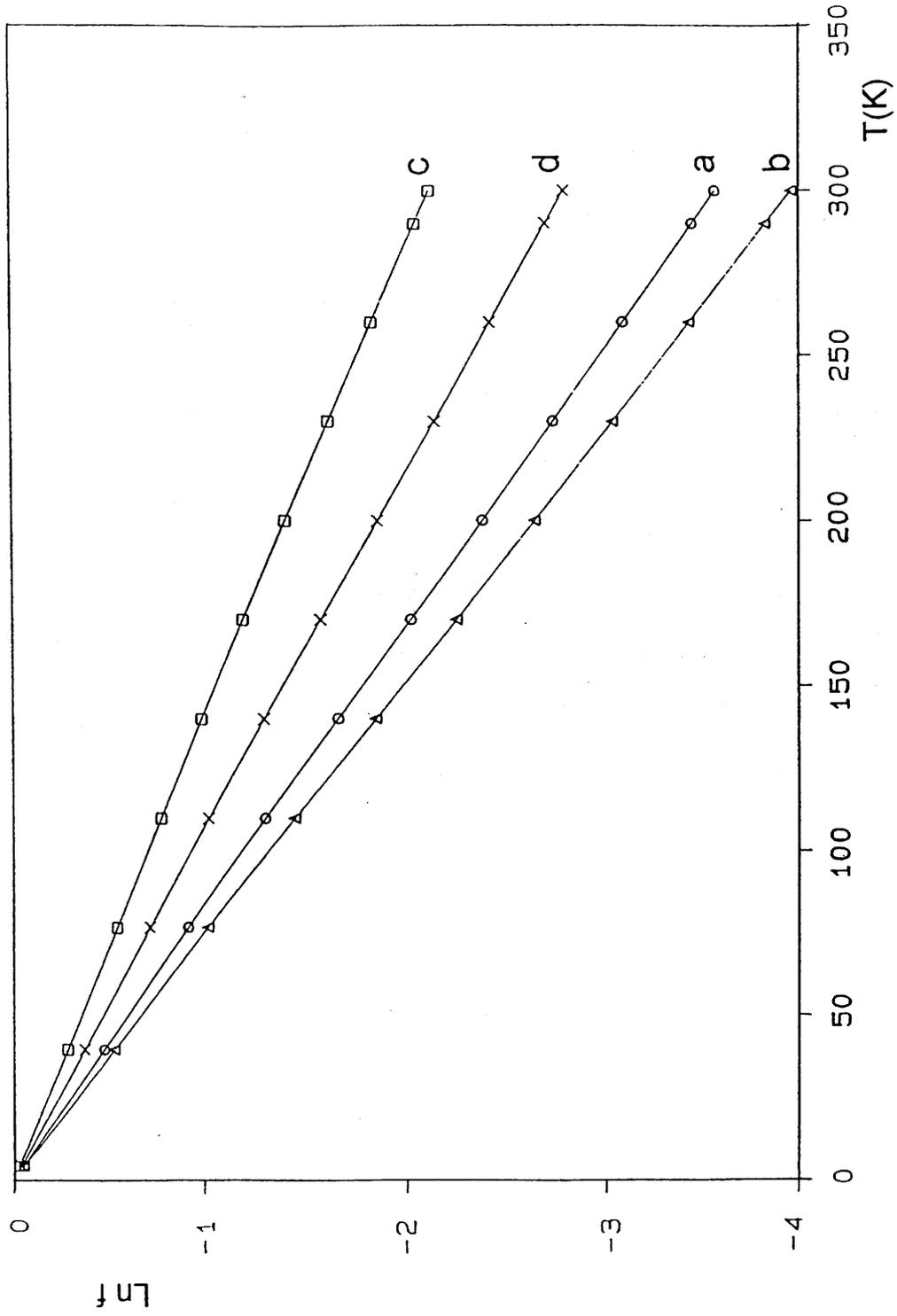


Fig.11 Variations thermiques du logarithme du facteur f pour TlSnF_3 (a), TlSn_2F_5 (b), $\text{TlSn}_6\text{F}_{13}$ (c) et $\text{SnF}_{2\alpha}$ (d)

Tableau V

Facteurs f à 293 et 77K de quelques composés d'étain (II)

	SrSn_2F_6	$\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$	Sn_3F_8	$\text{Sn}_2\text{F}_6 \alpha$
f (293K)	0,12	0,11	0,20	0,15
f (77K)	0,58	0,56	0,66	0,61

CHAPITRE II

**ETUDE DE $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ ET DES COMPOSES DE
FORMULATION MSnF_3 (M = K, Rb, Cs et NH_4)**

Au cours de l'étude des systèmes binaires MF-SnF₂ aucune phase de formulation MSnF₃ n'a pu être isolée avec le sodium. Une stœchiométrie voisine a cependant été mise en évidence, elle correspond à la composition Na₄Sn₃F₁₀. En conséquence, dans ce chapitre nous étudierons en même temps le fluorure Na₄Sn₃F₁₀ et les composés MSnF₃ (M = K, Rb, Cs et NH₄).

I TRAVAUX ANTERIEURS, CARACTERISATION DE Na₄Sn₃F₁₀ ET DES PHASES DE FORMULATION MSnF₃ (M = K, Rb, Cs et NH₄)

I-1 Na₄Sn₃F₁₀

Le polyèdre de coordination des atomes d'étain dans cette structure est une bipyramide à base triangulaire [SnF₄E]. L'assemblage de trois polyèdres liés par les sommets forme des entités [Sn₃F₁₀E₃]. Deux entités [Sn₃F₁₀E₃] indépendantes constituent des tunnels [Sn₃F₁₀E₃]₂ suivant l'axe z. Les paires libres E des 6 atomes d'étain qui délimitent ces cavités pointent vers l'intérieur des tunnels vides. La cohésion entre groupements [Sn₃F₁₀E₃]₂ est assurée par les polyèdres de coordination du sodium (Fig.12) (16).

I-2 LES COMPOSES MSnF₃ (M = K, Rb, Cs et NH₄)

Les études structurales des fluorures MSnF₃ n'ont révélé que les seules isotopies entre RbSnF₃ et TlSnF₃ d'une part (5) et entre CsSnF₃ et CsSnCl₃ d'autre part (17). En général, la substitution du potassium par le rubidium ou le thallium

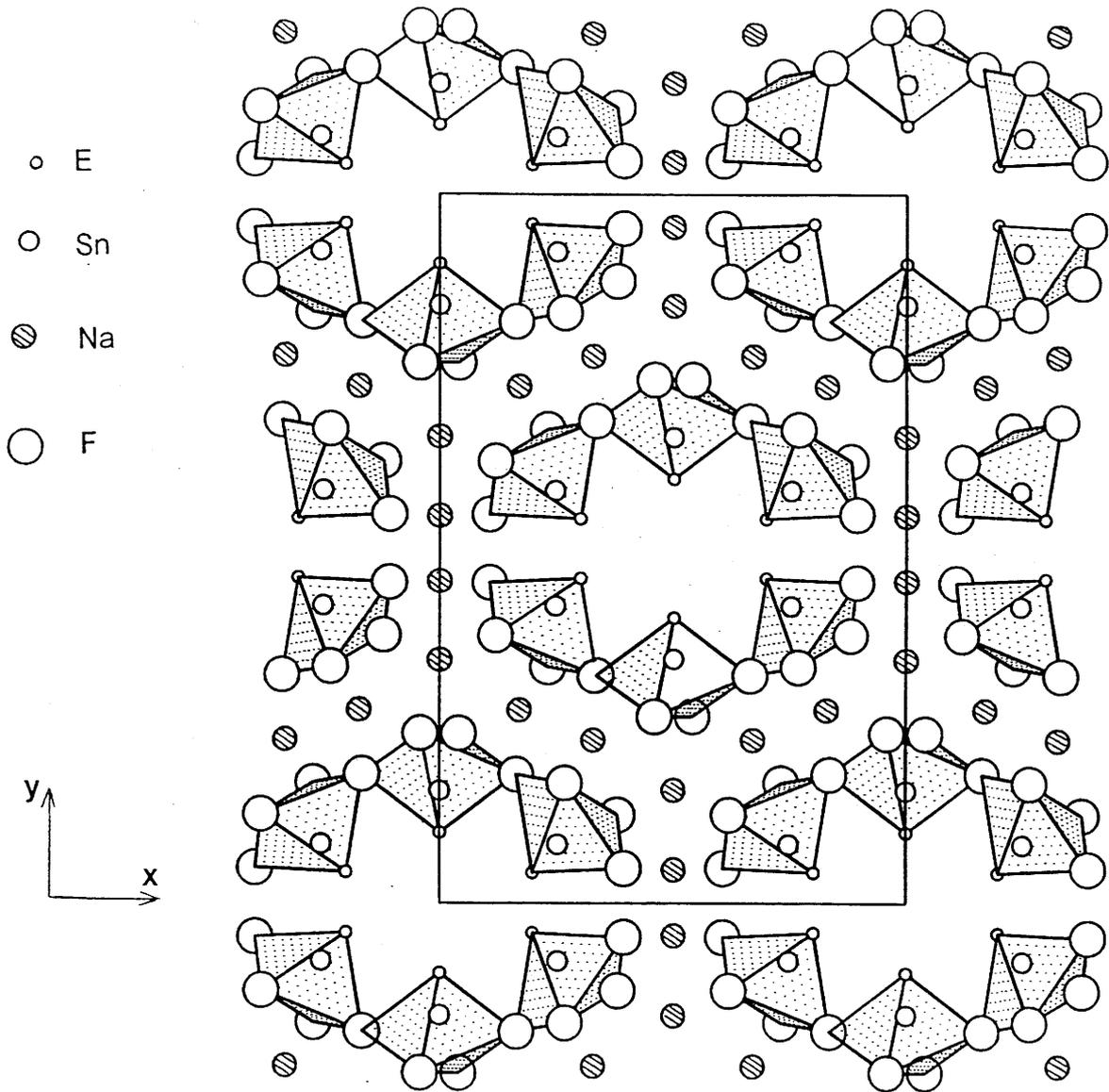


Fig.12 Projection de la structure de $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ sur le plan xOy

dans les composés fluorés se fait sans modification structurale notable. Ceci a été observé notamment pour les composés d'étain (IV) dans la série M_2SnF_6 (18) mais également pour ceux d'étain (II) de formulation MSn_2F_5 comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Il est donc quelque peu surprenant de constater que $KSnF_3$ présente une structure différente de celle de $RbSnF_3$ et $TlSnF_3$. En fait la structure de $KSnF_3$ peut être considérée comme une déformation triclinique de la maille monoclinique base centrée de $RbSnF_3$. Le tableau VI rassemble les caractéristiques cristallographiques des phases $MSnF_3$ déterminées sur monocristaux.

Dans $KSnF_3$, J.D.Foulon et al. (5) trouvent 4 sites pour l'étain et décrivent la structure en considérant pour ce dernier pratiquement un seul environnement constitué de bipyramides à base triangulaire $[SnF_4E]$. Ce modèle fait intervenir certaines distances Sn-F de l'ordre de 2,53Å qui sont trop importantes pour appartenir à un polyèdre de coordination de Sn(II). Le rejet de telles distances conduit alors à représenter la structure de $KSnF_3$ à partir de deux types d'environnements : des bipyramides à base triangulaire $[SnF_4E]$ et des tétraèdres $[SnF_3E]$ (Fig.13). Les bipyramides s'associent pour former des chaînes suivant la direction x alors que les tétraèdres sont isolés. Bipyramides et tétraèdres se trouvent dans des couches parallèles au plan xOy, les polyèdres de coordination du potassium assurant la cohésion entre ces couches.

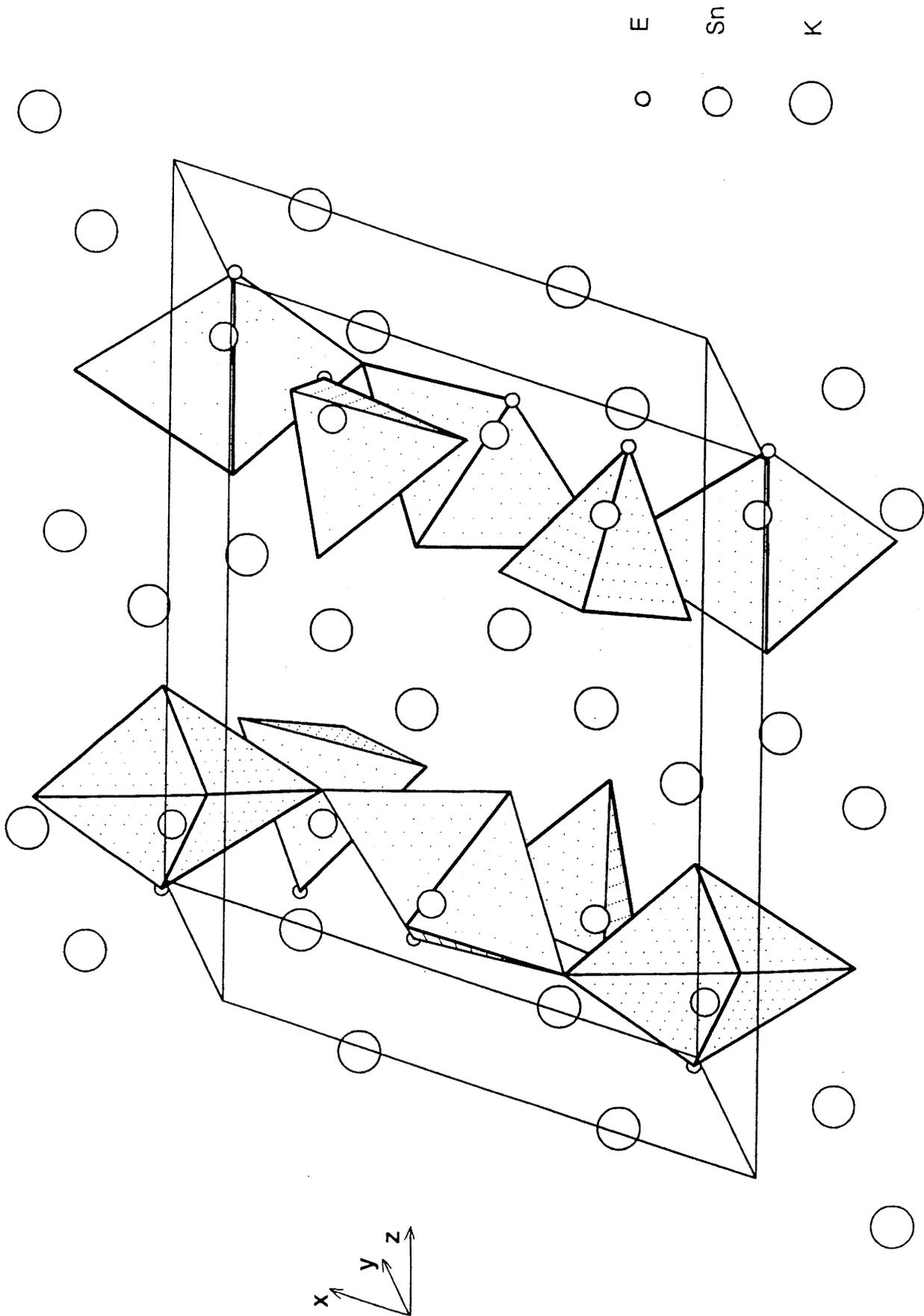
La structure de $RbSnF_3$ est isotype de celle de $TlSnF_3$ qui a été présentée au chapitre précédent (Fig.2) : tous les atomes d'étain se trouvent en coordinence [5].

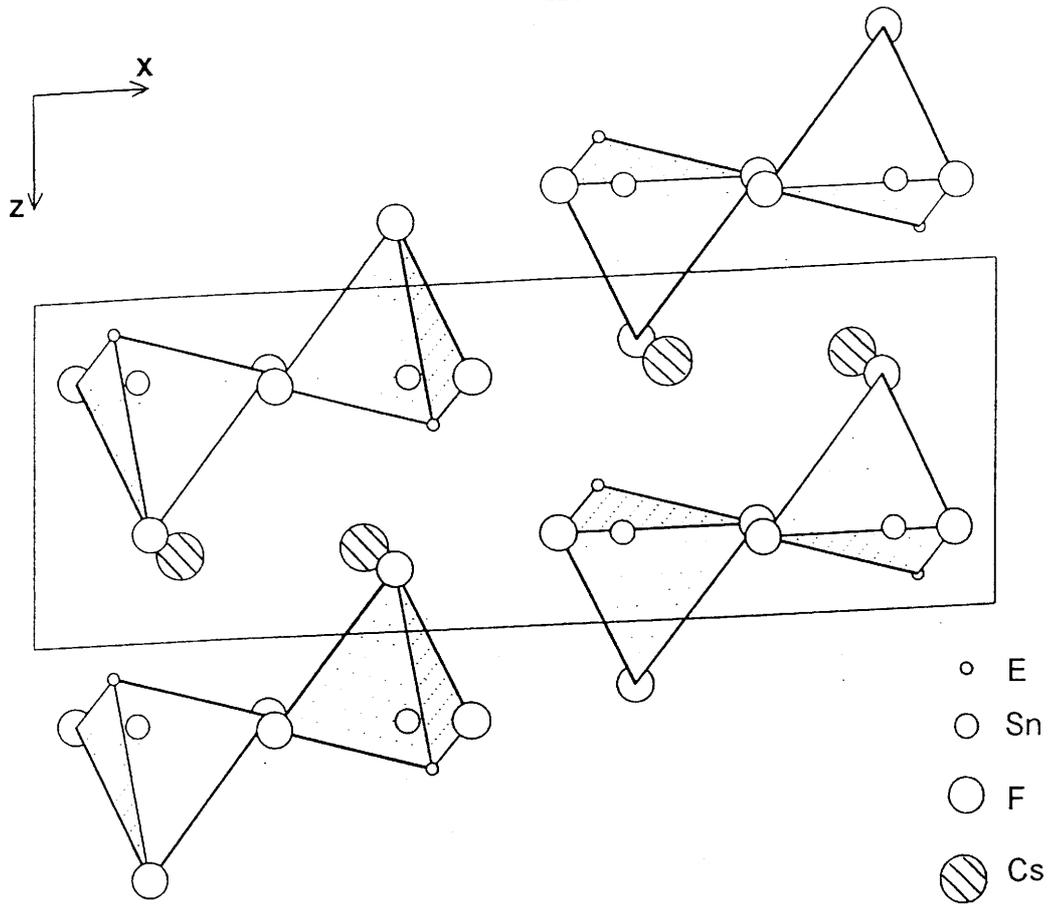
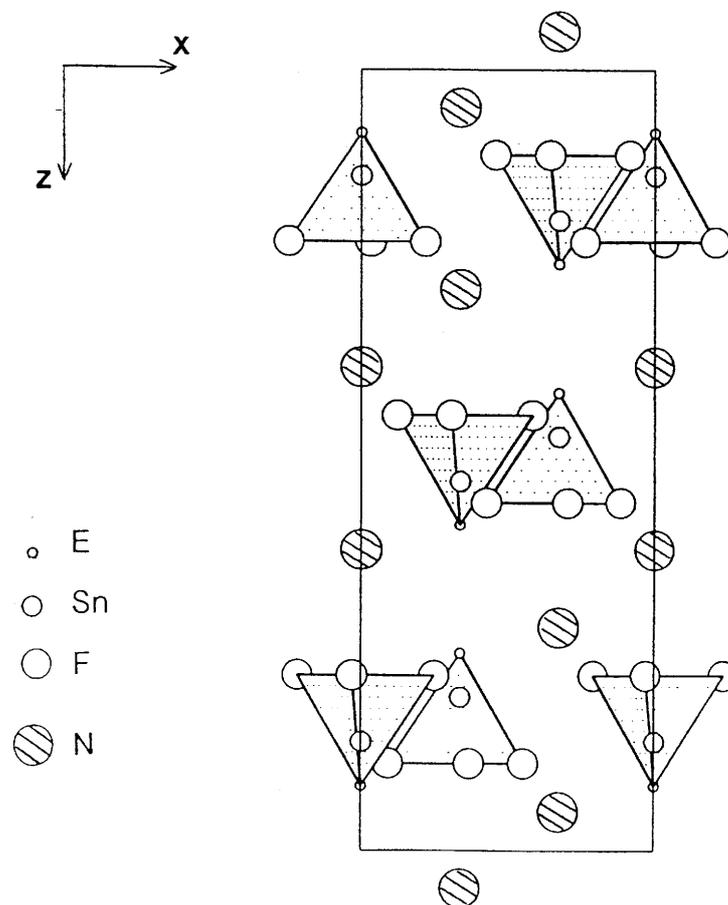
Seul le diffractogramme de poudre de $CsSnF_3$ a été mentionné (20) : la structure a été annoncée isotype de $CsSnCl_3$ (21). Sur cette base, le réseau tridimensionnel du fluorostannate de césium peut être décrit à partir d'un arrangement de cations Cs^+ et d'anions SnF_3^- . L'environnement de l'atome d'étain est alors constitué de tétraèdres $[SnF_3E]$ distordus, isolés les uns des autres. La projection de la structure sur le plan xOz montre clairement que c'est une structure à couches (Fig.14). Ces couches parallèles au plan (101) sont alternativement occupées par les tétraèdres $[SnF_3E]$ ou par le césium.

Tableau VI

Caractéristiques cristallographiques des composés $MSnF_3$ (M = K, Rb, Cs et NH_4)

	groupe spatial	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	Z	Réf.
K	$P\bar{1}$	8,080(1)	9,975(2)	10,321(2)	80,02(1)	72,39(1)	74,50(2)	8	5
Rb	C2/c	16,011(1)	13,586(2)	8,233(1)		112,60(1)		16	5
Cs	$P2_1/n$	14,283(9)	6,530(7)	4,855(4)		90,998(4)		4	17
NH_4	$R\bar{3}$	6,612(1)			67,27(1)			2	19

Fig.13 Vue en perspective de KSnF_3

Fig.14 Projection de la structure de CsSnF_3 sur le plan xOz Fig.15 Projection de la structure de NH_4SnF_3 sur le plan xOz

Parmi les nombreuses études portant sur la cristallographie de NH_4SnF_3 (19, 22, 23), nous avons retenu celle de Bergerhoff et Namgung (19). La structure établie sur la base de ces travaux est représentée sur la figure 15. Elle est constituée d'entités anioniques indépendantes SnF_3^- et de cations NH_4^+ et présente donc des analogies avec la structure de CsSnF_3 . L'augmentation de symétrie par rapport à CsSnF_3 est probablement favorisée par la présence du groupement NH_4^+ moins volumineux que Cs^+ . L'ion ammonium est aussi vraisemblablement responsable d'une disposition différente des tétraèdres $[\text{SnF}_3\text{E}]$ par rapport à ce qui a été observé pour CsSnF_3 . Ces tétraèdres $[\text{SnF}_3\text{E}]$, isolés, se trouvent dans des couches perpendiculaires à l'axe z, les polyèdres de coordination de l'ion ammonium assurant la cohésion entre celles-ci.

I-3 ELABORATION DES COMPOSES

$\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ a été préparé à l'état solide à partir des fluorures binaires pris en proportions stœchiométriques. Le mélange, préalablement broyé, est ensuite soumis à un dégazage sous vide dynamique à 100°C . La synthèse est alors effectuée en tube de platine, scellé sous argon sec. La montée en température est réalisée par paliers jusqu'à 220°C , elle est suivie d'un refroidissement lent ($2^\circ\text{C}/\text{heure}$).

La préparation des composés MSnF_3 est pratiquement analogue à celle de $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$. La principale différence concerne la température maximale de réaction et le mode de refroidissement en fonction du cation monovalent :

- quand $\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+ \text{ et } \text{Cs}^+$, les températures de synthèse sont de $350, 320$ et 450°C respectivement. Dans les trois cas, elles sont supérieures aux températures de fusion non congruente des composés : 304°C (K^+), 278°C (Rb^+), 410°C (Cs^+) (6). L'obtention du produit nécessite alors un refroidissement lent ($2^\circ\text{C}/\text{h}$).

- lorsque $M^+ = NH_4^+$, la réaction s'effectue à basse température (110°C) en raison de la volatilité du fluorure de départ NH_4F . La température de réaction reste inférieure à celle de décomposition du produit (140°C) (6). Dans ces conditions un refroidissement lent n'est plus utile, le composé est alors obtenu par trempe brutale.

II ETUDE PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DES COMPOSES $Na_4Sn_3F_{10}$ ET MnF_3 (M = K, Rb, Cs et NH_4)

II-1 PARAMETRES MÖSSBAUER A 293K

Les spectres Mössbauer relatifs à $Na_4Sn_3F_{10}$, $KSnF_3$, $RbSnF_3$, $CsSnF_3$ et NH_4SnF_3 ont été enregistrés à température ambiante. Ils sont représentés sur la figure 16 par ordre de déplacement isomérique croissant.

Les déconvolutions des spectres ont été effectuées en tenant compte des résultats structuraux :

- pour $KSnF_3$, compte tenu des deux environnements de l'étain que nous avons proposés, le lissage du spectre Mössbauer a été conduit en associant à chacun des deux polyèdres un doublet quadrupolaire. Le bon accord obtenu alors entre le spectre expérimental et le spectre calculé confirme le modèle structural avancé.
- pour tous les autres composés, les spectres Mössbauer ont été lissés en utilisant un seul doublet quadrupolaire.

Les principaux paramètres relatifs à ces spectres sont rassemblés dans le tableau VII.

En se reportant à la structure de $KSnF_3$ (Fig.13), il apparaît que les distances Sn-F sont plus courtes dans les tétraèdres $[SnF_3E]$ ($\langle d_{Sn-F} \rangle = 2,058\text{Å}$) que dans les bipyramides à base triangulaire $[SnF_4E]$ ($\langle d_{Sn-F} \rangle = 2,138\text{Å}$). Les liaisons correspondant à la coordinence [4] de l'étain seraient plus covalentes que celles relatives à la coordinence [5]. Pour ce fluorure, les paramètres Mössbauer hyperfins

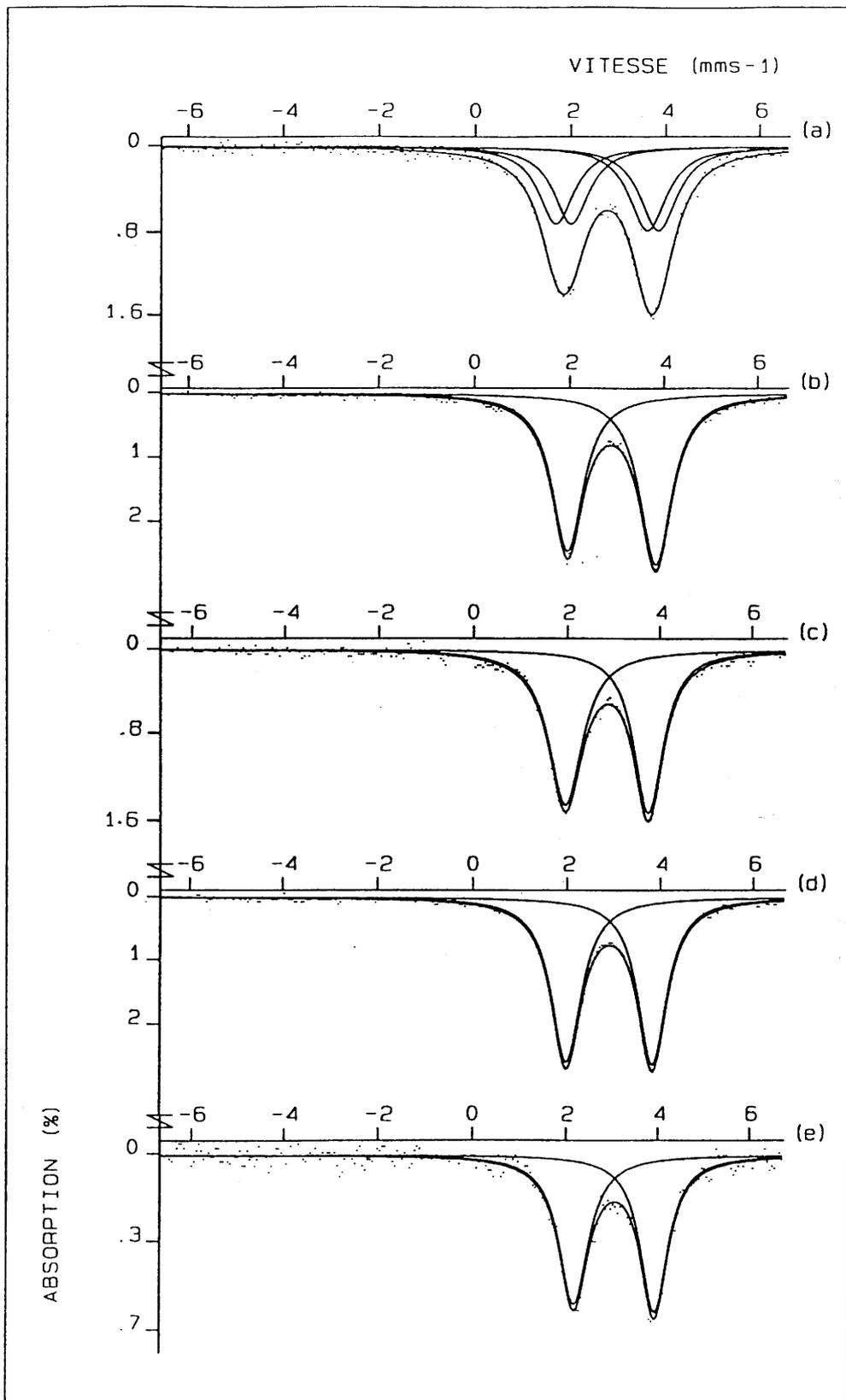


Fig. 16 Spectres Mössbauer à 293K de KSnF_3 (a), $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ (b), RbSnF_3 (c), CsSnF_3 (d) et NH_4SnF_3 (e)

Tableau VII

Caractéristiques Mössbauer à 293K des composés $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ et MSnF_3
(M = K, Rb, Cs et NH_4)

	$\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$	KSnF_3		RbSnF_3	CsSnF_3	NH_4SnF_3
		Sn de type 1	Sn de type 2			
δ (mm.s^{-1})	2,94(1)	2,81(3)	2,85(3)	2,94(2)	2,95(2)	3,14(3)
Δ (mm.s^{-1})	1,88(1)	2,17(3)	1,62(3)	1,81(2)	1,81(2)	1,75(3)
Γ (mm.s^{-1})	0,81(2)	0,89(3)	0,89(3)	0,82(3)	0,73(3)	0,74(5)
g_{11}	1,14(2)	1,19(3)	1,19(3)	1,15(2)	1,02(2)	1,05(6)

à 293K, obtenus pour les deux types d'étain, sont sensiblement différents. Or, dans les composés d'étain (II), le déplacement isomérique est en général d'autant plus faible que la liaison métal-ligand est plus covalente. Dans ces conditions le déplacement isomérique le plus faible ($\delta = 2,81\text{mm.s}^{-1}$) correspondrait au noyau d'étain dans les tétraèdres $[\text{SnF}_3\text{E}]$. Son éclatement quadrupolaire étant plus important ($\Delta = 2,17\text{mm.s}^{-1}$), il semblerait alors que cet environnement soit le moins symétrique.

Pour NH_4SnF_3 la valeur du déplacement isomérique est voisine de celles généralement rencontrées dans les fluorures ; en revanche pour les autres composés MSnF_3 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), les valeurs de ce paramètre sont plus faibles ($< 3\text{mm.s}^{-1}$). Ces valeurs relativement plus petites peuvent s'interpréter par une diminution notable d'électrons s due à l'hybridation des orbitales s et p de l'atome d'étain. Le caractère p du doublet libre de chaque phase a pu être calculé à partir de la relation [A-18] de Lees et Flinn. Les résultats sont reportés au tableau VIII. La contribution importante des orbitales p fait de ces fluorures d'étain ceux dont le caractère covalent des liaisons Sn(II)-F est des plus marqués parmi tous ceux étudiés jusqu'à présent (9-10, 12-15, 24-28). La corrélation entre le déplacement isomérique et l'éclatement quadrupolaire est alors évidente dans la mesure où l'augmentation du caractère $5p^x$ entraîne un accroissement de la contribution de valence. Ainsi, il est logique de constater que δ diminue au fur et à mesure que Δ augmente.

La dissymétrie du doublet, plus ou moins visible sur les spectres, résulte de l'activité stéréochimique de la paire libre qui conduit à une anisotropie de vibration du noyau. L'existence d'un effet Goldanskii-Karyagin peut donc être envisagée. Pour confirmer une telle hypothèse, nous avons enregistré le spectre à 293K de $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ dans deux conditions :

- 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 particulière de l'angle permet de tenir compte de toutes les orientations équiprobables.

Dans ces deux conditions expérimentales le même phénomène est observé. La dissymétrie du doublet quadrupolaire peut donc être attribuée à l'anisotropie de

Tableau VIII

Pourcentage de caractère p des liaisons Sn(II)-F dans $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ et dans les composés MSnF_3 (M = K, Rb, Cs, et NH_4)

Composé	Caractère p (%)
Sn de type 1 KSnF_3	79
Sn de type 2 KSnF_3	77
$\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$	74
RbSnF_3	74
CsSnF_3	73
NH_4SnF_3	66

vibration du noyau d'étain relative à la présence de la paire libre $5s^2$. Cette dissymétrie est plus prononcée dans $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$, KSnF_3 et RbSnF_3 que dans les autres composés.

II-2 EVOLUTION THERMIQUE DES PARAMETRES MÖSSBAUER

II-2-1 Etude du composé $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$

Les spectres Mössbauer de $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ ont été enregistrés de 4,2 à 293K. Ils sont représentés sur la figure 17.

A partir des valeurs du déplacement isomérique, une régression linéaire nous a permis d'obtenir la pente de la droite :

$$d\delta/dT = -3,12 \cdot 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

et de calculer la masse effective vibrante correspondante d'après la relation [A-22] :

$$M_{\text{eff}} = 133 \text{ uma}$$

Les températures de réseau θ_M et θ'_M sont tirées de la pente de la droite $\ln[A(TK)/A(77K)] = f(T)$ et des relations [A-10] et [A-11] :

$$\theta_M = 148 \text{ K} \quad \theta'_M = 140 \text{ K}$$

Ces valeurs permettent de déterminer le facteur Lamb-Mössbauer f à une température donnée par intégration des relations [A-6], [A-10] et [A-11] :

$$f(293\text{K}) = 0,10$$

II-2-2 Etude des composés de formulation MSnF_3 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ et NH_4)

Ces quatre composés ont fait l'objet d'une étude Mössbauer dans le domaine de température compris entre 4,2 et 293K.

Pour KSnF_3 , les valeurs des paramètres Mössbauer dynamiques déterminées étant voisines pour les deux sites, une valeur moyenne sera utilisée.

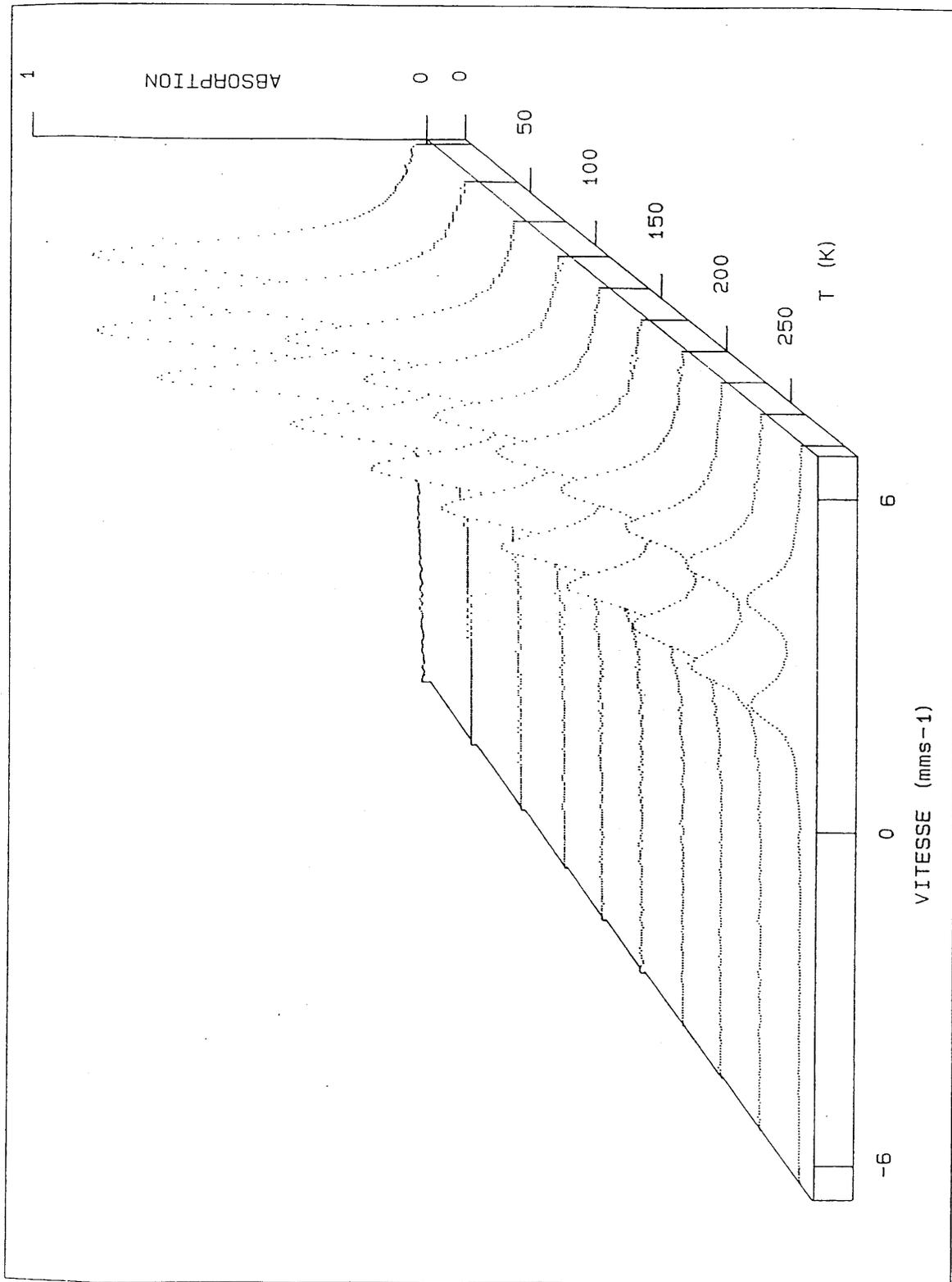


Fig.17 Spectres Mössbauer de $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ à différentes températures

La masse effective vibrante pour chacune de ces phases est déduite de la variation du déplacement isomérique en fonction de la température. Les évolutions $\delta = f(T)$ pour les composés étudiés sont représentées sur la figure 18. Les différentes masses effectives ont été regroupées au tableau IX.

Les variations de la surface des raies Mössbauer normalisées $\ln[A(TK)/A(77K)]$ en fonction de la température pour les fluorures $M\text{SnF}_3$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{et } \text{NH}_4$) sont représentées à la figure 19. A partir de la pente de ces droites et des relations [A-10] et [A-11] il est alors possible de déduire les températures de réseau θ_M et θ'_M (Tableau IX).

La connaissance de ces températures permet de calculer le facteur Lamb-Mössbauer par intégration des relations [A-6], [A-10] et [A-11]. Les fractions sans recul pour $T = 293\text{K}$ et $T = 77\text{K}$ ont été rassemblées au tableau IX.

II-3 PARAMETRES MÖSSBAUER DYNAMIQUES DE $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ ET DES COMPOSES DE FORMULATION $M\text{SnF}_3$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ et NH_4)

Dans le tableau IX nous avons également ajouté les caractéristiques Mössbauer dynamiques de $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$.

Deux observations peuvent être déduites de l'ensemble des valeurs reportées dans le tableau IX :

- Les facteurs f obtenus à 293K sont relativement faibles. Leurs valeurs sont nettement inférieures à celles des oxydes ou oxyfluorures d'étain (II), des fluorures d'étain (IV) (29-31) et même plus faibles que celles observées pour certains fluorures d'étain (II) tels que SrSn_2F_6 ($f_{293\text{K}} = 0,12$) et $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ ($f_{293\text{K}} = 0,11$). Le noyau d'étain est donc moins lié dans son site pour les fluorostannates $M\text{SnF}_3$ que pour les autres cas.
- Les températures de réseau calculées sont également très basses et caractérisent certainement des liaisons assez faibles et des réseaux peu rigides.

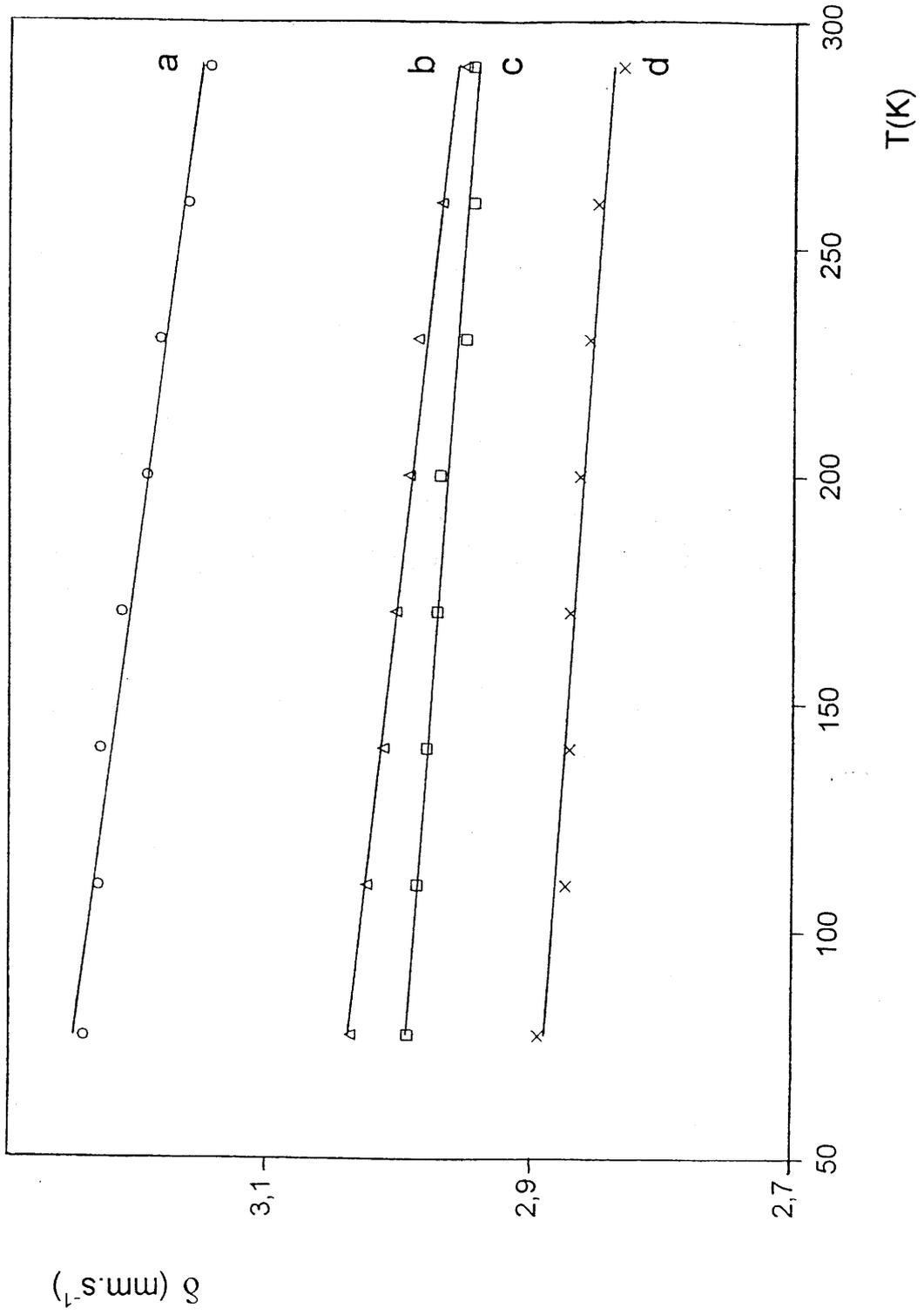


Fig.18 Variations thermiques des déplacements isomériques de NH_4SnF_3 (a), CsSnF_3 (b), RbSnF_3 (c) et KSnF_3 (d)

Tableau IX

Caractéristiques Mössbauer dynamiques des composés $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ et MSnF_3
(M = K, Rb, Cs et NH_4)

	$\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$	KSnF_3	RbSnF_3	CsSnF_3	NH_4SnF_3
$\frac{d\delta}{dT}$ ($\text{mm.s}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$-3,12.10^{-4}$	$-2,43.10^{-4}$	$-2,15.10^{-4}$	$-3,55.10^{-4}$	$-4,00.10^{-4}$
$\frac{d\text{Ln}[A(TK)/A(77K)]}{dT}$ (K^{-1})	$-8,14.10^{-3}$	$-9,77.10^{-3}$	$-1,02.10^{-2}$	$-1,13.10^{-2}$	$-1,42.10^{-2}$
M_{eff} (uma)	133	170	192	117	103
θ_M (K)	148	135	132	126	112
θ'_M (K)	140	113	104	127	120
$f(293\text{K})$	0,10	0,06	0,05	0,04	0,01
$f(77\text{K})$	0,55	0,47	0,45	0,42	0,33

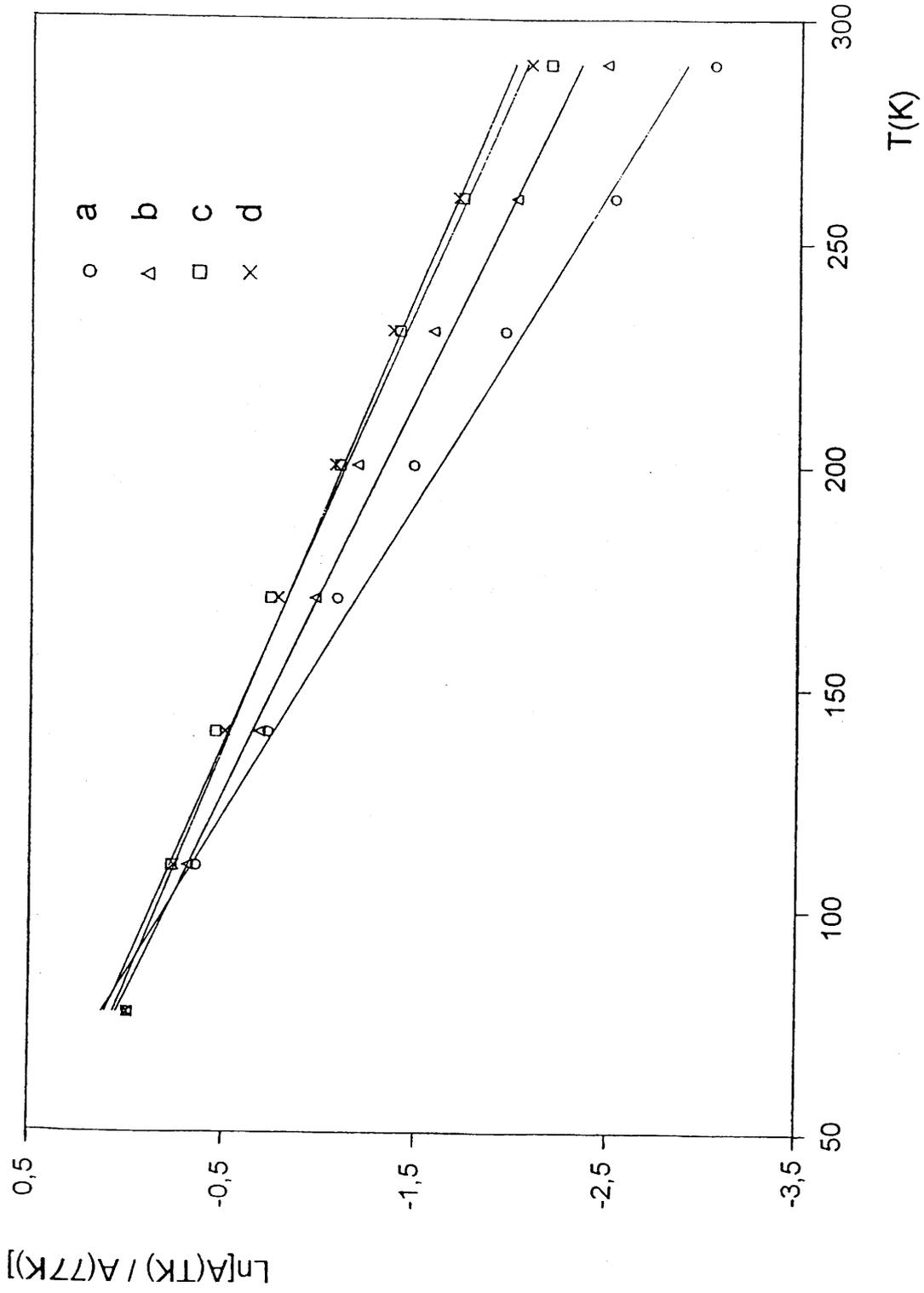


Fig. 19 Dépendance thermique de $\ln[A(TK) / A(77K)]$ pour NH_4SnF_3 (a), CsSnF_3 (b), RbSnF_3 (c) et KSnF_3 (d)

Considérons à présent le facteur Goldanskii-Karyagin du composé $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ ainsi que sa variation en fonction de la température (Fig.20a). Une régression linéaire permet de décrire correctement l'évolution thermique du facteur g_{11} . Celui-ci est égal à 1 pour $T \simeq 12\text{K}$. Pour des températures inférieures à cette valeur, le doublet quadrupolaire devient symétrique, la vibration anisotrope des atomes disparaît.

Nous avons également représenté pour $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ 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.20b). Un modèle linéaire permet également de décrire cette évolution thermique. Le rapport $A^+(\text{TK})/A^-(\text{TK})$ est égal à 1 lorsque $T \simeq 15\text{K}$, valeur voisine de la précédente. Ceci nous permet de confirmer que le facteur g_{11} et le rapport des aires du doublet quadrupolaire sont étroitement liés. Le même comportement a également été observé pour l'ensemble des composés MSnF_3 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ et NH_4).

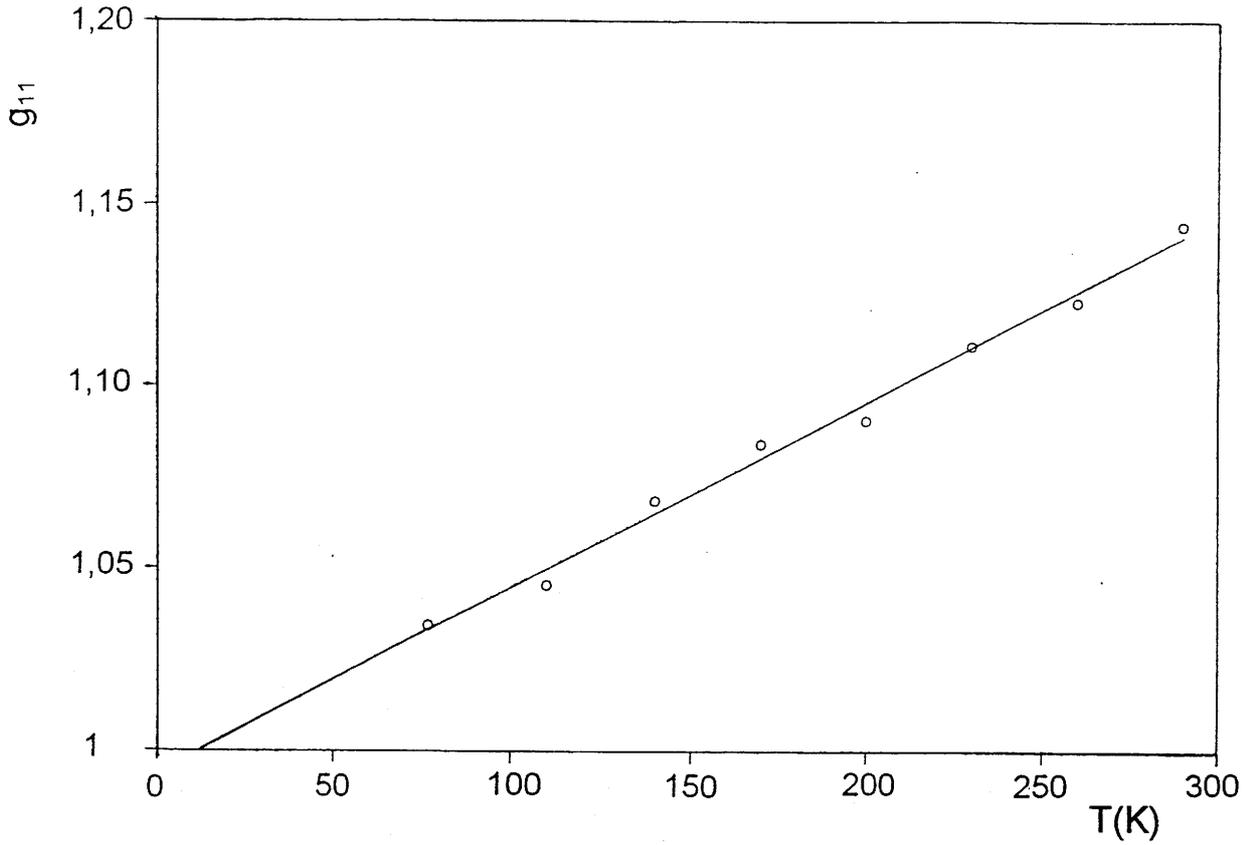


Fig.20a Dépendance thermique du facteur Goldanskii-Karyagin pour $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$

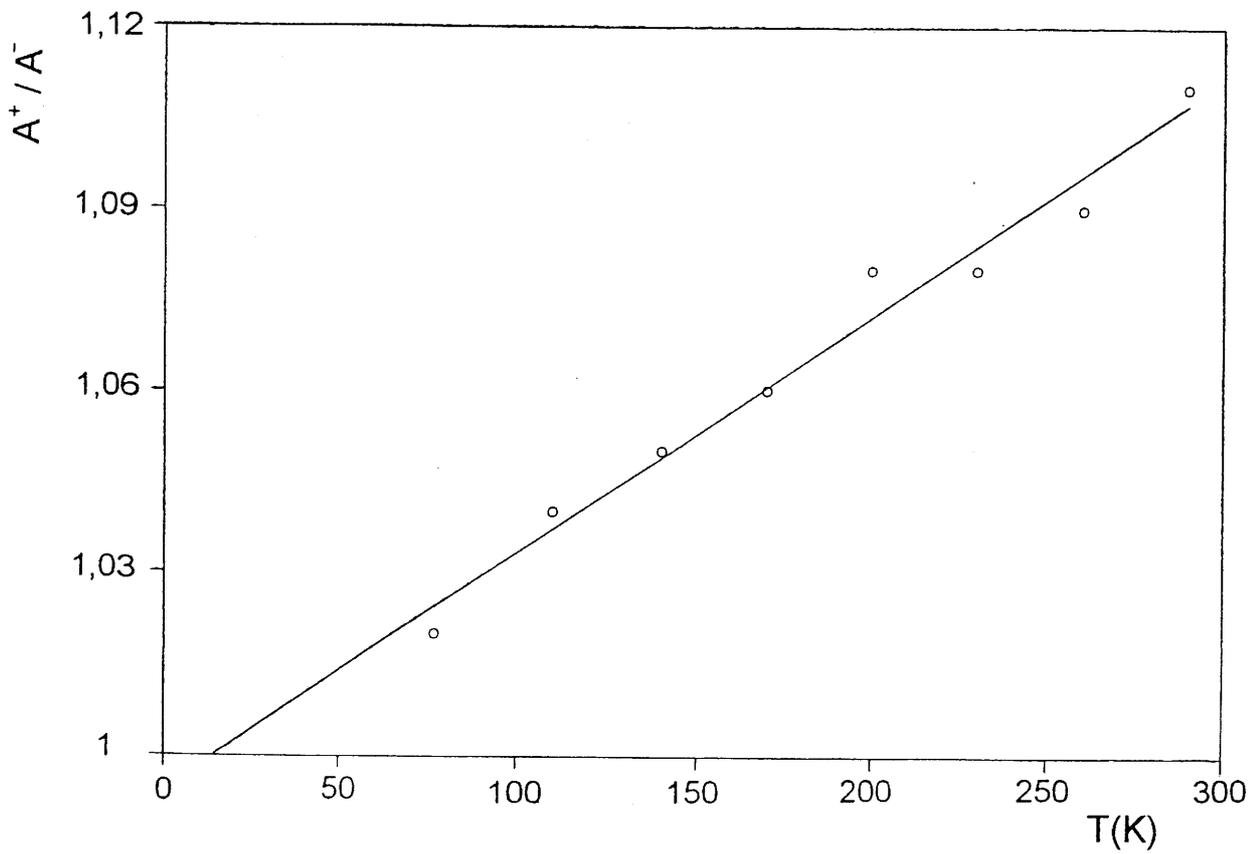


Fig.20b Dépendance thermique du rapport $A^+(TK) / A^-(TK)$ pour $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$

CHAPITRE III

**ETUDE DES COMPOSES DE FORMULATION MSn_2F_5
(M = Na, K, Rb, Cs et NH_4)**

I LES COMPOSES $M\text{Sn}_2\text{F}_5$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ et NH_4)

I-1 TRAVAUX ANTERIEURS

La structure de NaSn_2F_5 a été déterminée par R.R.McDonald et al. (32). La projection sur le plan yOz est représentée à la figure 21. Les atomes d'étain se trouvent dans des tétraèdres $[\text{SnF}_3\text{E}]$. Deux tétraèdres mettent en commun l'atome de fluor le plus éloigné du cation ($2,21\text{Å}$) et constituent ainsi des entités $[\text{Sn}_2\text{F}_5]^-$. Ces groupements isolés forment des pseudo-files suivant l'axe z .

Les composés KSn_2F_5 et RbSn_2F_5 sont isotypes de TlSn_2F_5 . La structure a déjà été décrite au chapitre I.

Les structures des variétés de basse température de $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ (33) et $M\text{Sn}_2\text{F}_5$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$ et Tl) présentent des analogies. Cependant la symétrie de la phase à base d'ammonium est différente de celle des trois autres fluorures. Comme cela a été observé précédemment pour les phases $M\text{SnF}_3$, cette particularité est vraisemblablement due à la présence du groupement NH_4^+ . La projection de la structure de $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ sur le plan (xOz) (Fig.22a) est à rapprocher de celle de TlSn_2F_5 (Fig.3). Une succession de feuilletts parallèles au plan xOy est observée. Ils sont constitués de deux couches de polyèdres d'étain séparées par un plan de cations NH_4^+ . Comme pour TlSn_2F_5 , ces feuilletts ne sont pas liés. La répulsion entre les doublets libres des atomes d'étain conduit cette fois à une distance interfeuilletts de l'ordre de $2,00\text{Å}$.

Une autre originalité de la structure de $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ par rapport à celles des autres phases $M\text{Sn}_2\text{F}_5$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$ et Tl) réside dans la nature des polyèdres d'étain et leur mode d'association. En effet $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ est formé à partir de groupements constitués par 2 bipyramides à base triangulaire et 1 tétraèdre liés par les sommets (Fig.22b).

La nature et le nombre des polyèdres d'étain dans le composé de formulation CsSn_2F_5 restent inconnus.

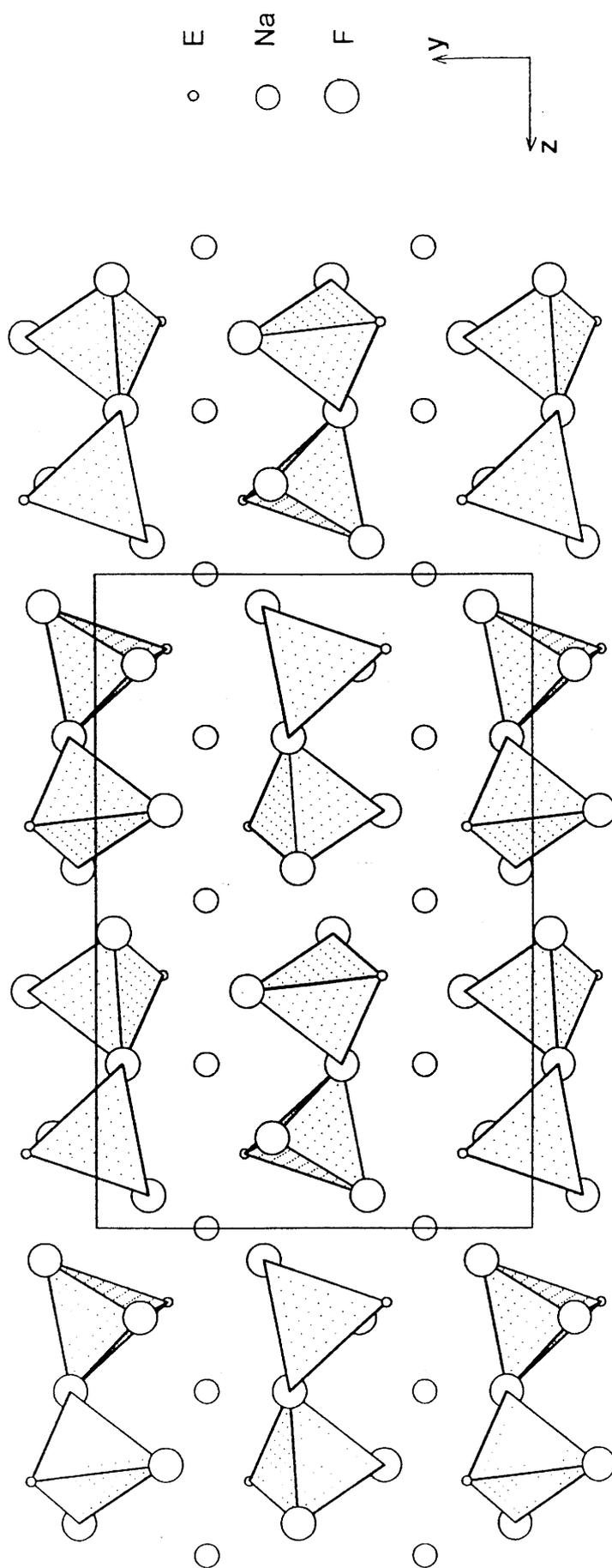
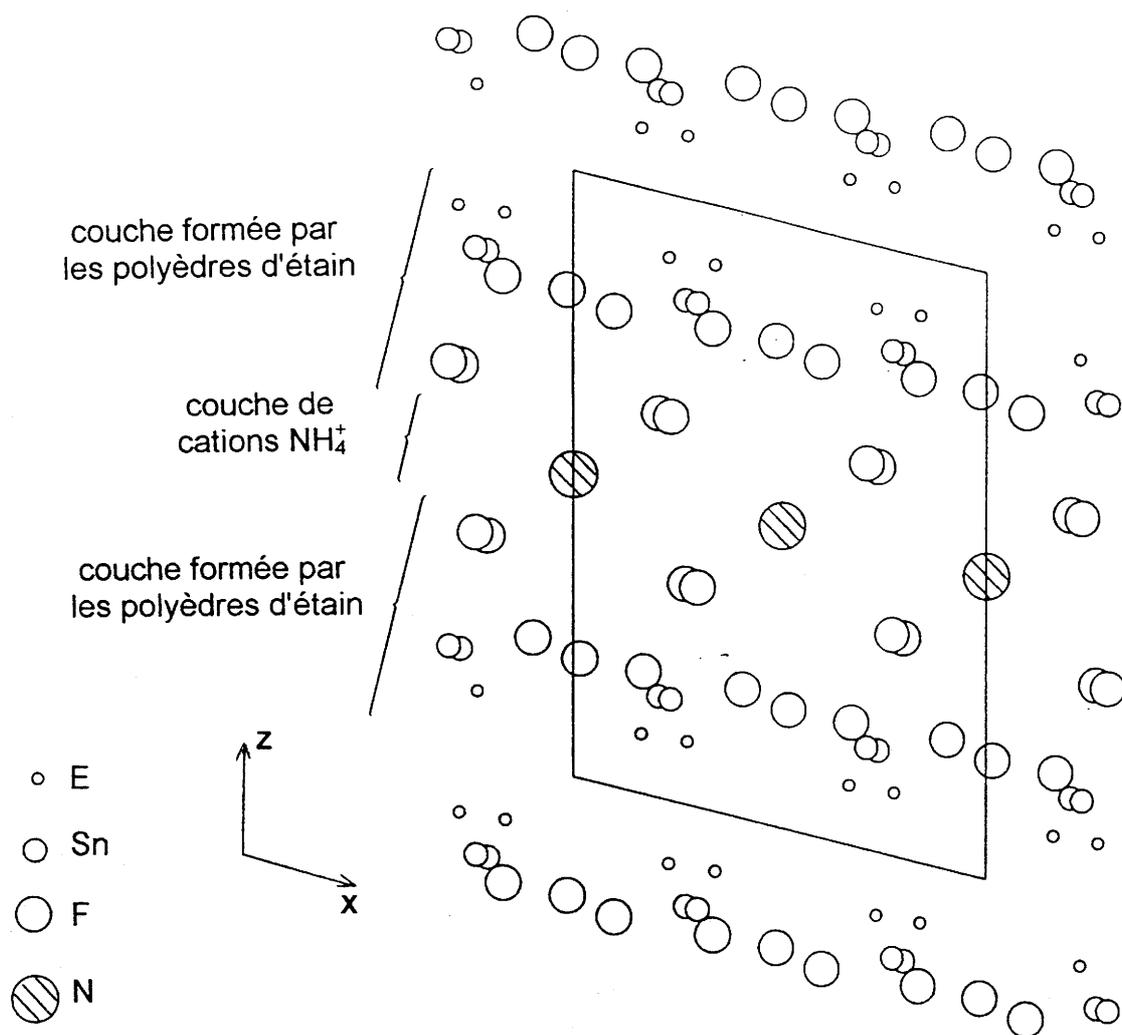
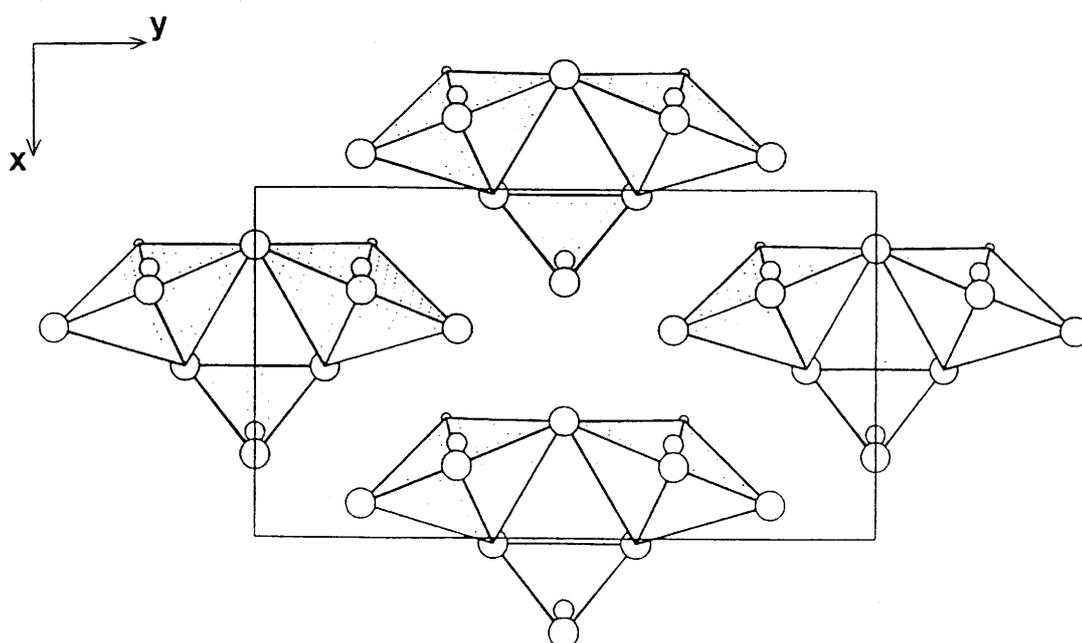


Fig.21 Représentation des polyèdres d'étain dans la structure de NaSn_2F_5

Fig. 22a Projection de $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ sur le plan xOz Fig. 22b Projection sur le plan xOy d'une couche de polyèdres d'étain dans $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$

I-2 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

La préparation des phases MSn_2F_5 s'effectue soit à l'état solide, soit par voie aqueuse.

Dans le cas d'une réaction à l'état solide, un mélange stœchiométrique des fluorures binaires est réalisé. Les produits de départ, préalablement broyés, sont introduits dans un tube de platine scellé sous argon. Le traitement thermique dépend ensuite du cation monovalent étudié :

- quand $M = Na^+$, K^+ et NH_4^+ , les températures maximales, atteintes par paliers, sont respectivement de 220, 300 et 140°C. Le composé est alors obtenu par trempe.
- lorsque $M = Rb^+$ et Cs^+ , les meilleurs résultats ont nécessité de chauffer au-delà de la fusion, soit 360°C pour le rubidium et 340°C pour le césium. L'obtention de chaque produit nécessite alors un refroidissement lent (2°C/heure) afin de pallier la dismutation de SnF_2 .

Les détails de la manipulation pour la préparation des échantillons par voie aqueuse sont donnés dans la 1^{ère} partie de ce travail. Cette technique, qui ne permet pas dans certains cas d'avoir le composé de formulation attendue, est cependant très bien adaptée à l'élaboration des fluorures MSn_2F_5 . En effet sans précaution particulière, les synthèses en solution donnent toujours la phase la plus stable. Ainsi dans les systèmes $MF-SnF_2$ ($M = Na, K, Rb, Cs$ et NH_4), si l'obtention des compositions $MSnF_3$ nécessite l'utilisation de proportions stœchiométriques des fluorures binaires, il suffit en revanche que le rapport SnF_2/MF soit supérieur à 2 pour récupérer des cristaux de composition MSn_2F_5 .

Les produits ont été caractérisés par leur diffractogramme de poudre. Les résultats obtenus sont en parfait accord avec les données cristallographiques des phases MSn_2F_5 qui sont rassemblées au tableau X.

Tableau X

Caractéristiques cristallographiques des composés MSn_2F_5 (M = Na, K, Rb, Cs et NH_4)

	Symétrie	groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Z	Réf.
Na	Quadratique	$P4_2/nbc$	9,020 (3)		13,685 (3)		8	32
K	Rhomboédrique	P3	7,291 (1)		9,861 (2)		3	7
Rb	Rhomboédrique	P3	7,399 (1)		10,126 (4)		3	6
Cs	Orthorhombique		19,20 (4)	12,44 (3)	8,54 (2)		12	20
	Quadratique	$I4/mmm$	4,210 (1)		19,103 (7)		2	6
NH_4	Monoclinique	C2, Cm ou C2/m	7,361 (4)	12,752 (6)	10,492 (5)	103,5	6	33

Certaines divergences subsistent cependant pour CsSn_2F_5 : le diffractogramme de poudre de notre échantillon présente en effet de grandes similitudes avec ceux de J.D.Donaldson (20) ou de S.Vilminot (6) (Tableau Ax-3 et Fig.23). La détermination de la structure de CsSn_2F_5 a été tentée à partir de plusieurs cristaux que nous avons obtenus. Ceux-ci se présentent sous la forme de lamelles excessivement fines et de petites dimensions qui se cassent facilement ou qui se déforment au cours des études. Sur les films (Weissenberg et cristal oscillant) apparaissent alors des taches non ponctuelles et des traînées entre celles-ci. Un tel phénomène, déjà rencontré pour TlSn_2F_5 , entraîne une grande imprécision et il est même impossible de trancher entre une symétrie quadratique ou orthorhombique. D'autre part des taches intermédiaires de très faible intensité ont été décelées entre les strates du réseau principal, ce qui conduirait à doubler ou tripler les paramètres. Il semblerait alors que les caractéristiques déduites de nos cristaux correspondent mieux à celles de J.D.Donaldson : les paramètres b et c calculés sont en fait des multiples du paramètre a déterminé par Vilminot.

II ETUDE PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DES COMPOSES MSn_2F_5 **(M = Na, K, Rb, Cs et NH_4)**

II-1 PARAMETRES MÖSSBAUER A 293K

La figure 24 représente les spectres Mössbauer de NaSn_2F_5 , KSn_2F_5 , RbSn_2F_5 , CsSn_2F_5 et $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ enregistrés à 293K.

Les déconvolutions des spectres ont été effectuées en tenant compte des caractéristiques structurales :

- pour $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$, compte tenu des 2 sites annoncés pour Sn(II), le lissage du spectre Mössbauer a été mené en associant à chacun des deux polyèdres un doublet quadrupolaire. Les intensités relatives aux deux environnements donnent un rapport voisin de 2 pour 1 ce qui est en bon accord avec la structure.

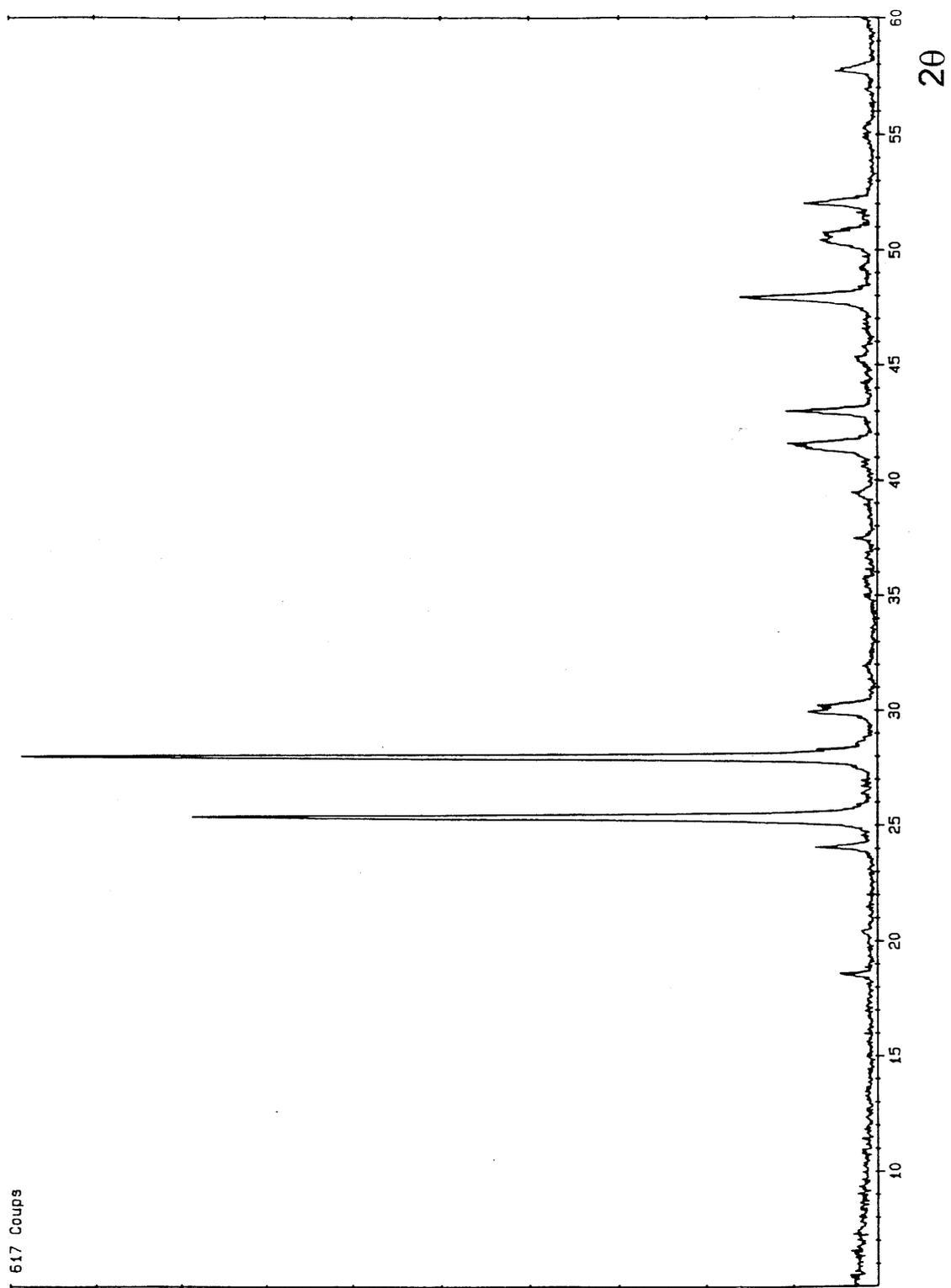


Fig.23 Diffractogramme de rayons X de CsSn₂F₅

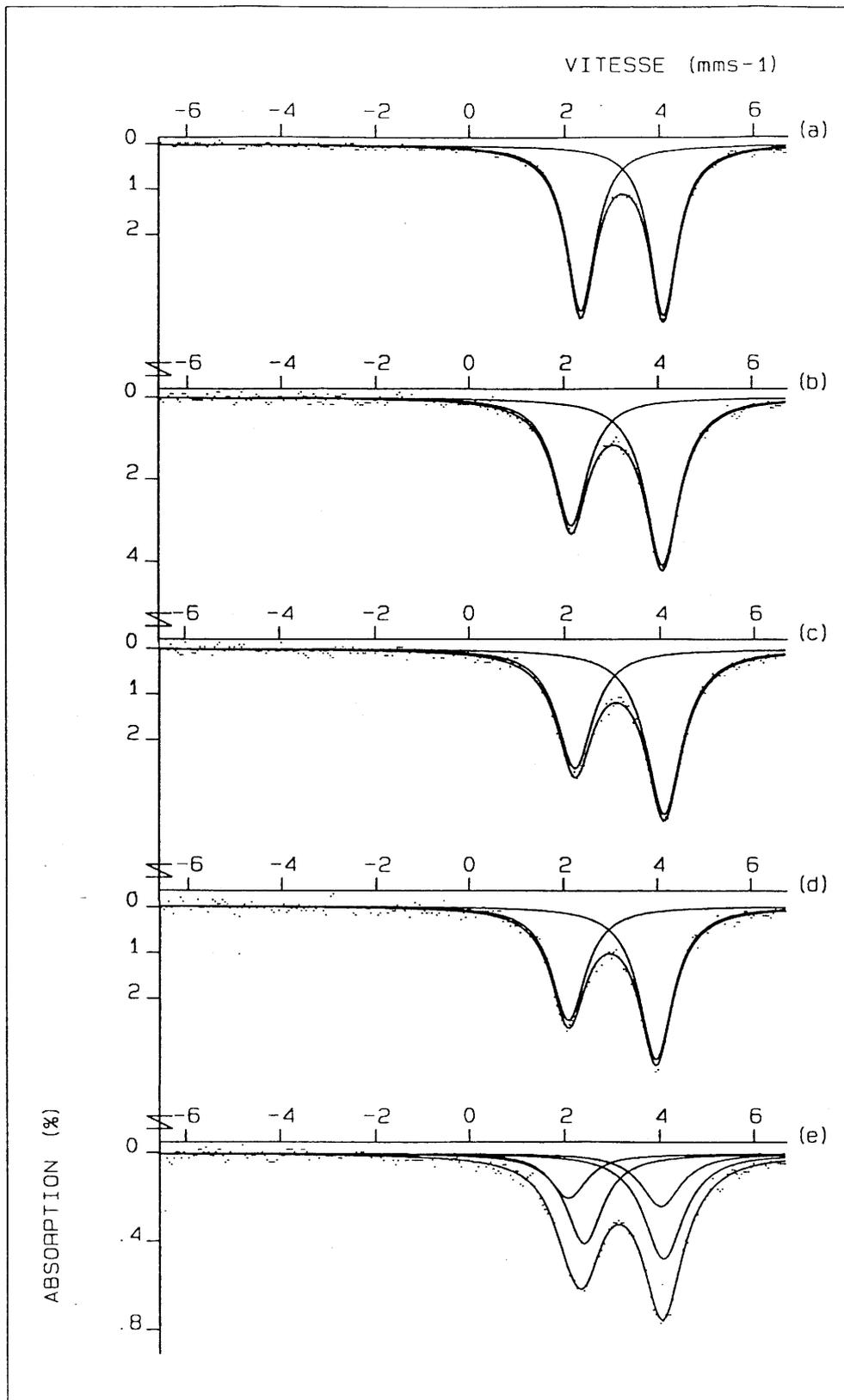


Fig.24 Spectres Mössbauer à 293K de NaSn_2F_5 (a), KSn_2F_5 (b), RbSn_2F_5 (c), CsSn_2F_5 (d) et $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ (e)

- pour les autres composés MSn_2F_5 ($M = Na, K$ et Rb), les spectres Mössbauer ont été lissés en utilisant un seul doublet quadrupolaire.
- dans le cas de la phase à base de césium, nous avons tenté plusieurs fois de déconvoluer le spectre en deux doublets de déplacement isomérique différent. Aucun de ces affinements n'a convergé. Il semble donc que tous les atomes d'étain dans $CsSn_2F_5$ soient situés dans un seul type de polyèdre.

L'ensemble des paramètres Mössbauer déduits de ces spectres est présenté au tableau XI.

Remarquons que la largeur à mi-hauteur des raies pour $CsSn_2F_5$ est du même ordre de grandeur que les largeurs observées pour les autres composés. Ceci confirme l'hypothèse avancée d'un site unique pour les atomes d'étain.

Dans $NH_4Sn_2F_5$, les distances Sn-F des tétraèdres $[SnF_3E]$ sont plus courtes ($\langle d_{Sn-F} \rangle = 2,056\text{Å}$) que les distances Sn-F des bipyramides à base triangulaire $[SnF_4E]$ ($\langle d_{Sn-F} \rangle = 2,200\text{Å}$). Les liaisons correspondant à l'environnement de l'étain en coordinence [4] sont donc plus covalentes que celles relatives à la coordinence [5]. Dans ces conditions, le déplacement isomérique le plus faible ($\delta = 3,07 \text{ mm.s}^{-1}$) peut être attribué au noyau situé dans les tétraèdres. Son éclatement quadrupolaire étant plus important ($\Delta = 2,00 \text{ mm.s}^{-1}$), cet environnement est aussi le plus déformé.

Dans l'ensemble, les valeurs du déplacement isomérique des composés MSn_2F_5 sont supérieures à celles des composés $MSnF_3$ et du même ordre que celles observées pour certains fluorures tels que $SrSnF_4$ ($\delta = 3,17 \text{ mm.s}^{-1}$) et $SrSn_2F_6$ ($\delta = 3,26 \text{ mm.s}^{-1}$). Ces valeurs sont corrélées à la variation de la densité d'électrons 5s. En effet une hybridation s-p entraîne une décroissance du déplacement isomérique et une augmentation de la covalence de la liaison Sn(II)-F. Nous pouvons alors calculer le caractère p de cette liaison grâce à la relation de Lees et Flinn [A-18]. Les résultats de ce calcul sont reportés au tableau XII. Pour les composés contenant un alcalin, les liaisons sont d'autant plus covalentes que le cation est moins électronégatif.

Tableau XI

Caractéristiques Mössbauer à 293K des composés $M\text{Sn}_2\text{F}_5$ (M = Na, K, Rb, Cs et NH_4)

	NaSn_2F_5	KSn_2F_5	RbSn_2F_5	CsSn_2F_5	$\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$	
					Sn de type 1	Sn de type 2
δ (mm.s^{-1})	3,26 (2)	3,17 (2)	3,16 (2)	3,05 (1)	3,07 (7)	3,23 (6)
Δ (mm.s^{-1})	1,76 (2)	1,95 (2)	1,88 (2)	1,87 (1)	2,00 (7)	1,64 (6)
Γ (mm.s^{-1})	0,74 (3)	0,87 (4)	0,91 (3)	0,87(2)	0,94 (5)	0,94 (5)
g_{11}	1,07 (3)	1,20 (4)	1,28 (3)	1,29 (2)	1,23 (5)	1,23 (5)

Tableau XII

Pourcentage de caractère p de la liaison Sn(II)-F dans les composés
 MSn_2F_5 (M = Na, K, Rb, Cs et NH_4)

Composé	Caractère p (%)
$NaSn_2F_5$	61
KSn_2F_5	64
$RbSn_2F_5$	65
$CsSn_2F_5$	70
Sn de type 1 $NH_4Sn_2F_5$	69
Sn de type 2	63

II-2 EVOLUTION THERMIQUE DES PARAMETRES MÖSSBAUER

Les spectres de tous les composés MSn_2F_5 ont été enregistrés de 4,2 à 293K. Afin d'étudier la variation des paramètres Mössbauer en fonction de la température, nous développerons uniquement, à titre d'exemple, les résultats relatifs à $RbSn_2F_5$. Après cette présentation nous comparerons les valeurs des paramètres dynamiques obtenues pour l'ensemble des fluorures MSn_2F_5 . Dans le cas de $NH_4Sn_2F_5$, ces paramètres déterminés pour les deux sites étant voisins, une valeur moyenne sera utilisée.

Les spectres Mössbauer de $RbSn_2F_5$ ont été enregistrés approximativement tous les 30 degrés, ils sont reportés sur la figure 25. Les déplacements isomériques et les éclatements quadrupolaires correspondants ont été regroupés au tableau XIII.

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 :

$$d\delta/dT = -2,13.10^{-4} \text{ mm.s}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

A partir de cette valeur et de la relation [A-22], il est possible de déduire la masse effective vibrante correspondante :

$$M_{\text{eff}} = 194 \text{ uma}$$

La variation $\ln[A(TK) / A(77K)] = f(T)$ a été obtenue en ramenant toutes les aires déterminées à différentes températures à l'aire mesurée à 77K (Fig.26). 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 [A-10] et [A-11] :

$$\theta_M = 137K \quad \theta'_M = 107K$$

Le facteur Lamb-Mössbauer f peut alors être déduit de l'intégration des relations [A-6], [A-10] et [A-11]. La variation thermique du logarithme de f est représentée à la figure 27.

Nous avons procédé de manière identique pour les quatre autres phases étudiées. Les différentes variations thermiques du déplacement isomérique et du logarithme de $A(TK) / A(77K)$ sont linéaires comme pour $RbSn_2F_5$. Les paramètres de réseau ont été déduits des pentes de ces droites. Tous les résultats sont rassemblés au tableau XIV.

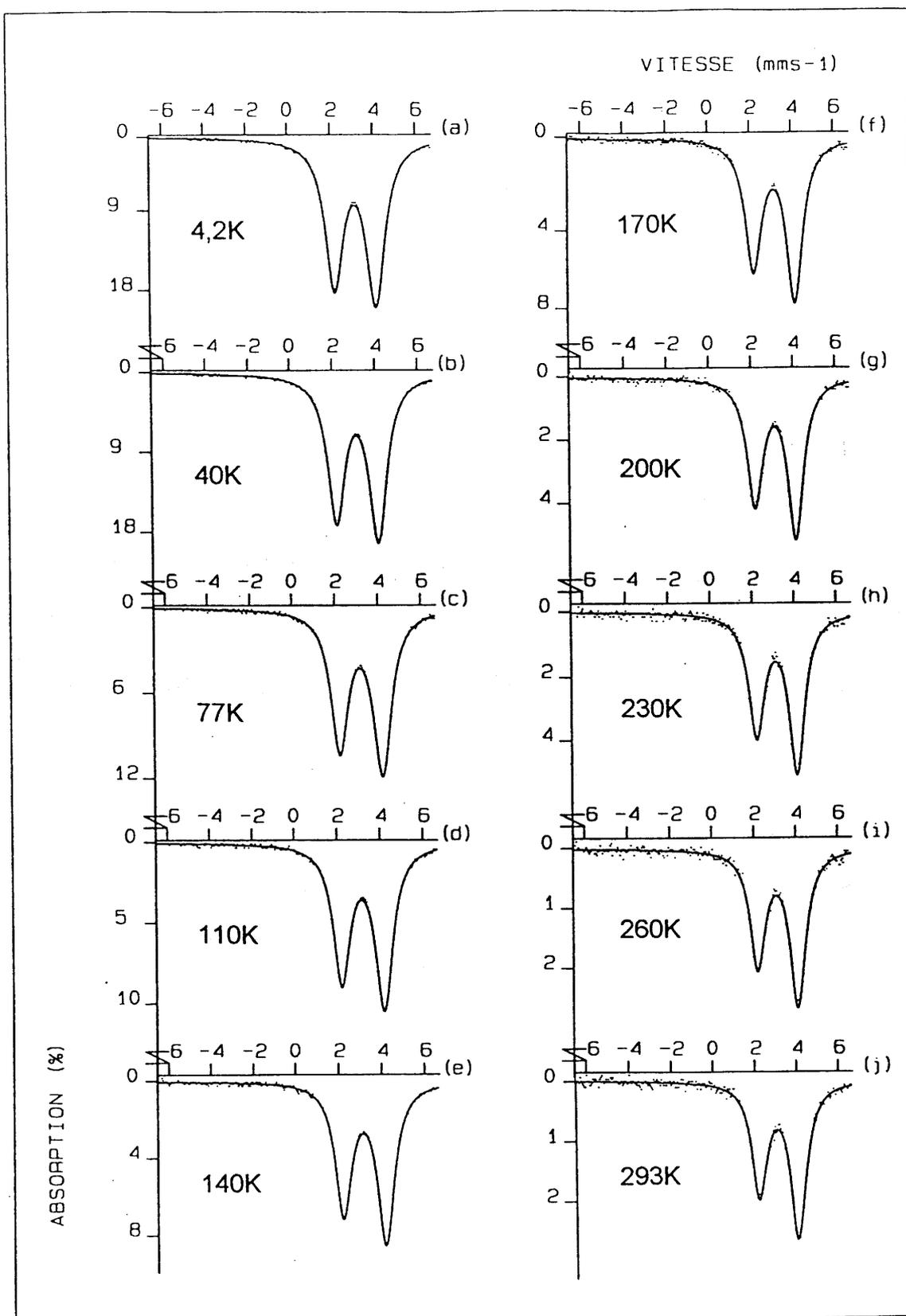


Fig.25 Spectres Mössbauer de RbSn_2F_5 à différentes températures

Tableau XIII

Paramètres Mössbauer de RbSn_2F_5 à différentes températures

T (K)	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})
4,2	3,205 (4)	1,933 (4)
40	3,203 (4)	1,950 (4)
77	3,204 (9)	2,020 (9)
110	3,192 (9)	1,969 (9)
140	3,189 (9)	1,970 (9)
170	3,18 (1)	1,97 (1)
200	3,18 (2)	1,95 (2)
230	3,17 (2)	1,93 (2)
260	3,15 (2)	1,93 (2)
293	3,16 (2)	1,88 (2)

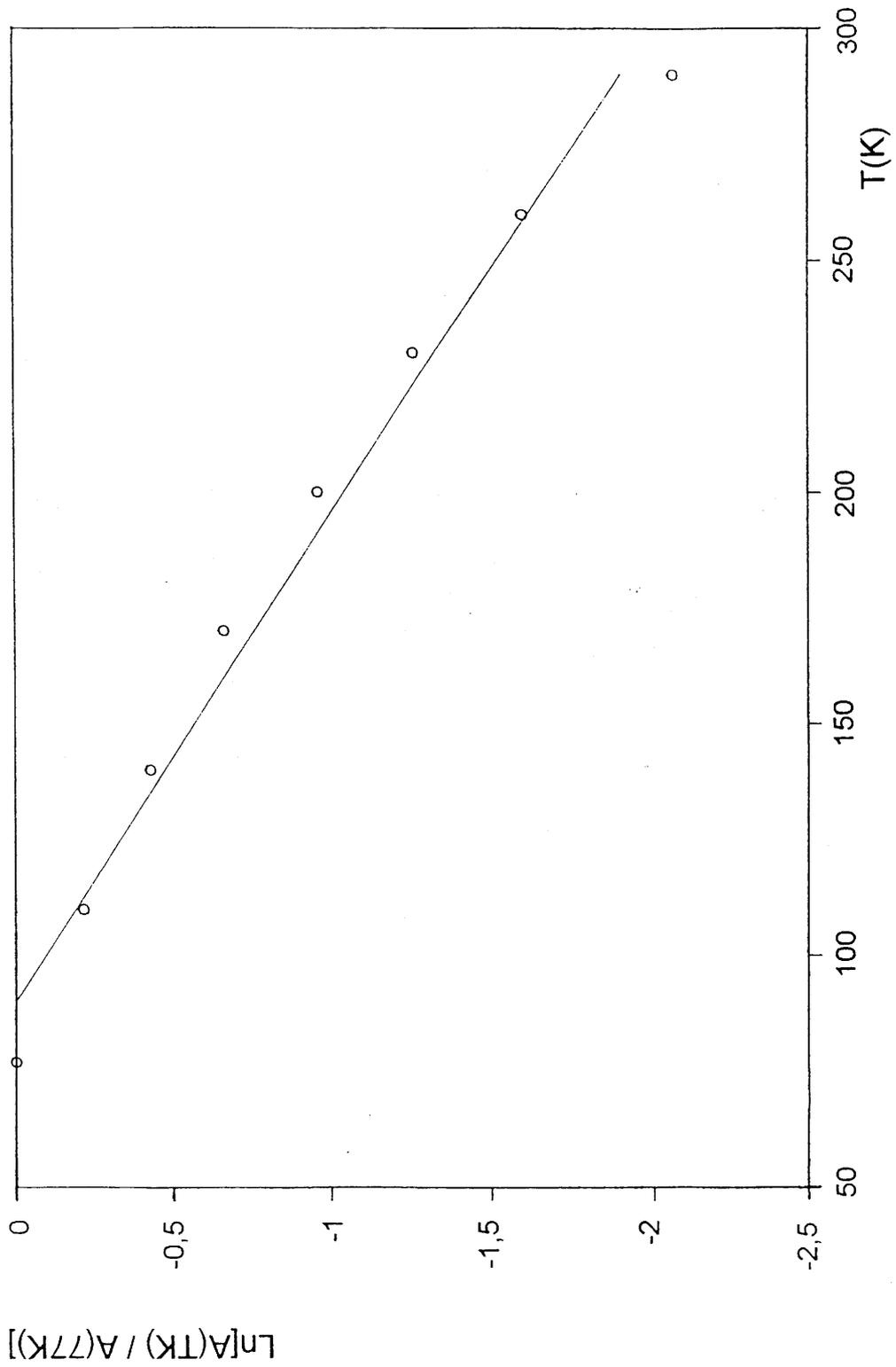


Fig.26 Dépendance thermique de $\ln[A(TK) / A(77K)]$ pour $RbSn_2F_5$

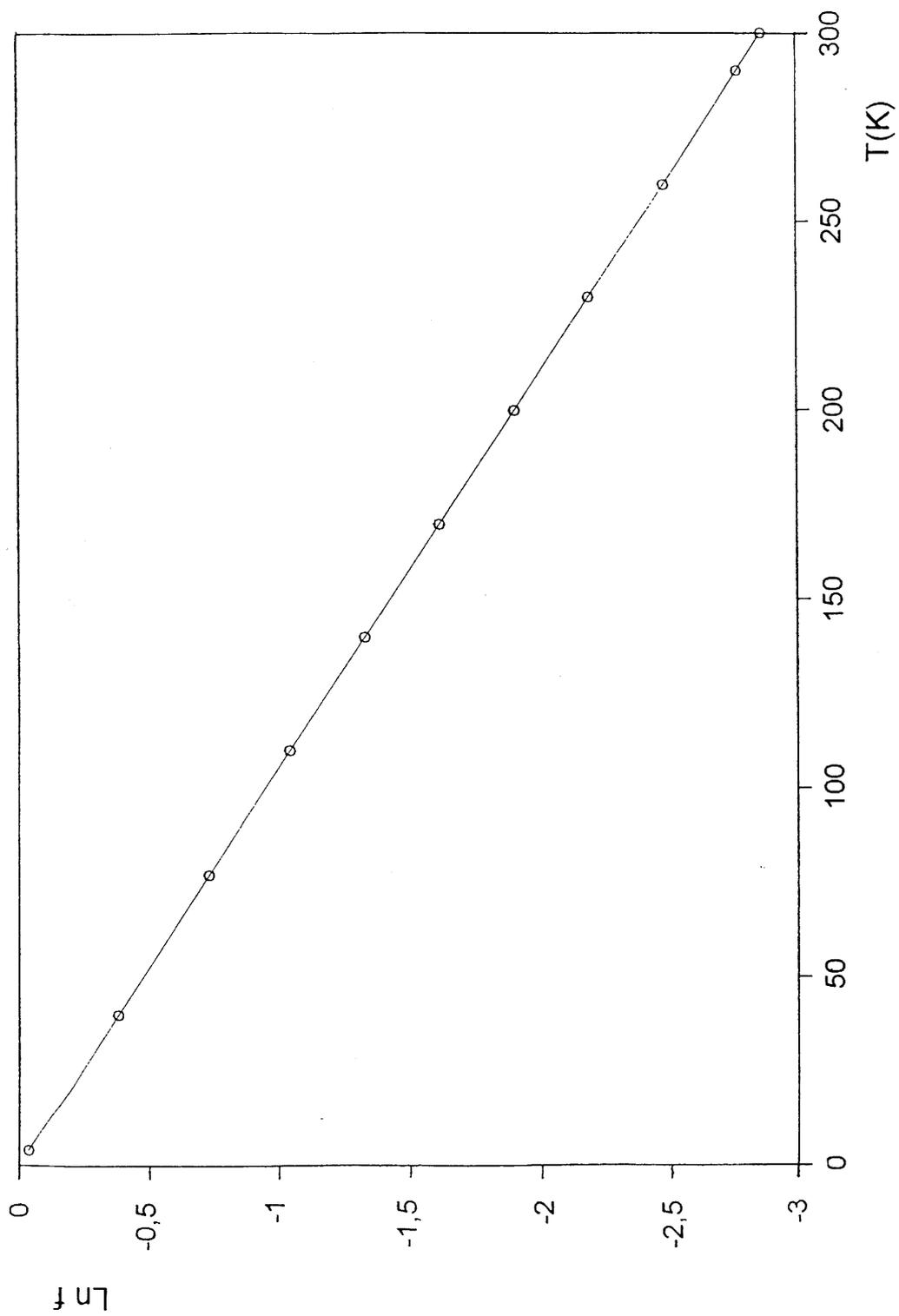


Fig.27 Variation thermique du logarithme du facteur f pour RbSn_2F_5

Tableau XIV

Caractéristiques Mössbauer dynamiques des composés MSn_2F_6 (M = Na, K, Rb, Cs et NH_4)

	NaSn_2F_6	KSn_2F_6	RbSn_2F_6	CsSn_2F_6	$\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_6$
$\frac{d\delta}{dT}$ ($\text{mm.s}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$-3,00.10^{-4}$	$-2,27.10^{-4}$	$-2,13.10^{-4}$	$-3,30.10^{-4}$	$-2,63.10^{-4}$
$\frac{d\text{Ln}[A(TK)/A(77K)]}{dT}$ (K^{-1})	$-7,75.10^{-3}$	$-7,90.10^{-3}$	$-9,51.10^{-3}$	$-1,08.10^{-2}$	$-1,24.10^{-2}$
M_{eff} (uma)	138	182	194	125	157
θ_M (K)	152	150	137	129	120
θ'_M (K)	141	122	107	125	104
$f(293\text{K})$	0,10	0,10	0,06	0,04	0,03
$f(77\text{K})$	0,55	0,54	0,48	0,43	0,38

Les valeurs de f à 293K sont relativement faibles, surtout pour les composés avec $M = \text{Rb}$, Cs et NH_4 . Notons d'autre part que la perte de résonance devient de plus en plus grande quand on se déplace du sodium vers l'ammonium (Tableau XIV). Cette évolution est similaire à celles rencontrées dans les phases MSnF_3 (Tableau IX). Remarquons également que le facteur f à 293K des composés à base de sodium $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ et NaSn_2F_5 sont identiques, tout comme ceux de CsSnF_3 et CsSn_2F_5 .

CHAPITRE IV

**CORRELATIONS ENTRE PROPRIETES
STRUCTURALES ET PARAMETRES MÖSSBAUER
DE QUELQUES FLUORURES D'ETAIN DIVALENT**

Pour les fluorures d'étain (II) des relations entre les données structurales et Mössbauer ont été établies dans de nombreux travaux (9, 10, 15, 26, 27, 31, 34, 35).

Les corrélations entre propriétés structurales et spectroscopiques dépendent des paramètres Mössbauer considérés :

- les caractéristiques dynamiques du réseau permettent une meilleure compréhension des liaisons inter et intramoléculaires dans le solide. Elles sont définies par la dépendance thermique de l'absorption résonnante et du déplacement isomérique. Par ailleurs, l'ordre de grandeur de la fraction sans recul renseigne sur la dimensionalité du matériau.
- le déplacement isomérique, directement relié aux densités électroniques de l'atome d'étain, permet une estimation du caractère ionocovalent des liaisons sonde Mössbauer-ligands.
- l'éclatement quadrupolaire peut s'expliquer, d'une part en terme de non équivalence des ligands voisins du noyau, d'autre part en terme d'hybridation des orbitales liantes et non liantes de Sn(II). Lorsque ce dernier cas existe, la contribution de réseau peut en général être négligée et l'éclatement quadrupolaire est alors fortement corrélé au déplacement isomérique. L'utilisation d'un diagramme de Lees et Flinn est ainsi possible.
- La dissymétrie du doublet Mössbauer renseigne sur le rôle stéréochimique que peut jouer la paire électronique libre $5s^2$ de l'atome d'étain. Dans le cas où celle-ci est stéréochimiquement active elle a une influence sur l'environnement du noyau Sn(II). Il faut alors considérer simultanément le facteur Goldanskii-Karyagin g_{11} et l'éclatement quadrupolaire Δ .

Dans ce chapitre nous présenterons l'interdépendance entre les paramètres Mössbauer et les propriétés des fluorures d'étain (II) contenant un cation monovalent qui ont fait l'objet de ce travail. Nous généraliserons les relations sur la base des résultats précédemment obtenus sur les systèmes binaires MF_x-SnF_2 ($M = Sr, Ba, Pb$ et $Sn(IV)$).

I CORRELATIONS A PARTIR DES PARAMETRES DYNAMIQUES DE RESEAU

Relation fraction sans recul f - vibration des noyaux : rigidité du réseau

Dans le tableau XV nous avons reporté les facteurs f à 293K pour quelques fluorures d'étain (II). Plusieurs remarques découlent de l'examen de ces données :

- les valeurs relativement faibles observées pour l'ensemble des fluorostannates comparées par exemple à celle de l'oxyde SnO ($f = 0,37$) montrent que les réseaux de ces composés sont peu rigides . Les noyaux $Sn(II)$ sont faiblement liés dans le cristal et dissipent de l'énergie par recul de façon relativement importante.
- pour ces fluorures les facteurs Lamb-Mössbauer sont compris entre 0,01 et 0,20. Les plus faibles valeurs sont observées pour les fluorures contenant un cation monovalent, les plus fortes pour ceux à base de cation tétravalent ; les fluorostannates de strontium donnent des valeurs intermédiaires.
- les facteurs f pour $Sn_{10}F_{34}$, $Sn_2F_6\alpha$ et Sn_3F_8 sont plus importants que pour Sn_7F_{16} et $SnF_{2\alpha}$. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse de ponts fluor $F-Sn(IV)-F-Sn(II)-F$, mis en évidence notamment dans Sn_3F_8 , qui augmentent certainement la rigidité du réseau.

Tableau XV

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

	f	Réf.
SnF ₂ α	0,07	31
<u>Composés des systèmes MF-SnF₂</u>		
Na ₄ Sn ₃ F ₁₀	0,10	*
KSnF ₃	0,06	*
RbSnF ₃	0,05	*
CsSnF ₃	0,04	*
TlSnF ₃	0,03	*
NH ₄ SnF ₃	0,01	*
NaSn ₂ F ₅	0,10	*
KSn ₂ F ₅	0,10	*
RbSn ₂ F ₅	0,06	*
CsSn ₂ F ₅	0,04	*
TlSn ₂ F ₅	0,02	*
NH ₄ Sn ₂ F ₅	0,03	*
TlSn ₆ F ₁₃	0,13	*
<u>Composés du système SrF₂-SnF₂</u>		
SrSn ₄ F ₁₀	0,11	30
SrSn ₂ F ₆	0,12	30
SrSnF ₄	0,05	30
<u>Composés du système SnF₄-SnF₂</u>		
Sn ₁₀ F ₃₄	0,14	31
Sn ₂ F ₆ α	0,15	31
Sn ₃ F ₈	0,20	31
Sn ₇ F ₁₆	0,04	31

* ce travail

- les valeurs les plus faibles de f qui ont été observées correspondent aux fluorures de formulation $M\text{SnF}_3$ et $M\text{Sn}_2\text{F}_5$ avec $M = \text{Cs}, \text{Tl}$ et NH_4 . Dans ces composés les polyèdres de coordination de l'étain sont relativement isolés et les réseaux sont alors certainement peu rigides.

Relation fraction sans recul f - température de réseau θ_M : dimensionnalité de la structure

Une autre façon de relier la fraction sans recul et les caractéristiques structurales repose sur la relation [A-10] :

$$f = \exp \left(-\frac{3E_\gamma^2 T}{k_B M c^2 \theta_M^2} \right)$$

A $T = 293\text{K}$, nous avons représenté l'évolution du facteur f en fonction de la température de réseau pour quelques fluorures d'étain (II) (Fig.28). Aux approximations de calcul près, tous les points représentatifs des composés étudiés se placent sur la courbe théorique d'équation :

$$f_{293\text{K}} \simeq \exp \left(-\frac{52,5 \cdot 10^3}{\theta_M^2} \right)$$

Cette courbe peut être divisée en trois domaines suivant les valeurs respectives de $f_{293\text{K}}$ et de θ_M . Les limites des deux domaines extrêmes correspondants aux plus fortes et aux plus faibles valeurs de $f_{293\text{K}}$ peuvent être caractérisées sans trop d'ambiguïté (domaines I et III sur la figure 28). En revanche l'intervalle caractérisant le secteur intermédiaire est plus flou (domaine II), dans la mesure où cette zone recouvre les deux précédentes.

Les trois domaines que nous avons fait apparaître sur la courbe $f_{293\text{K}} = f(\theta_M)$ peuvent s'expliquer en terme de dimensionnalité des structures qui est observée à travers le mode d'association des polyèdres d'étain :

- un domaine correspond à $f_{293\text{K}} \geq 0,12$ et à $\theta_M \geq 159\text{K}$: dans celui-ci apparaît notamment le fluorure Sn_3F_8 pour lequel le caractère tridimensionnel de la structure et l'existence de liaisons interatomiques relativement fortes ont déjà été montrés.

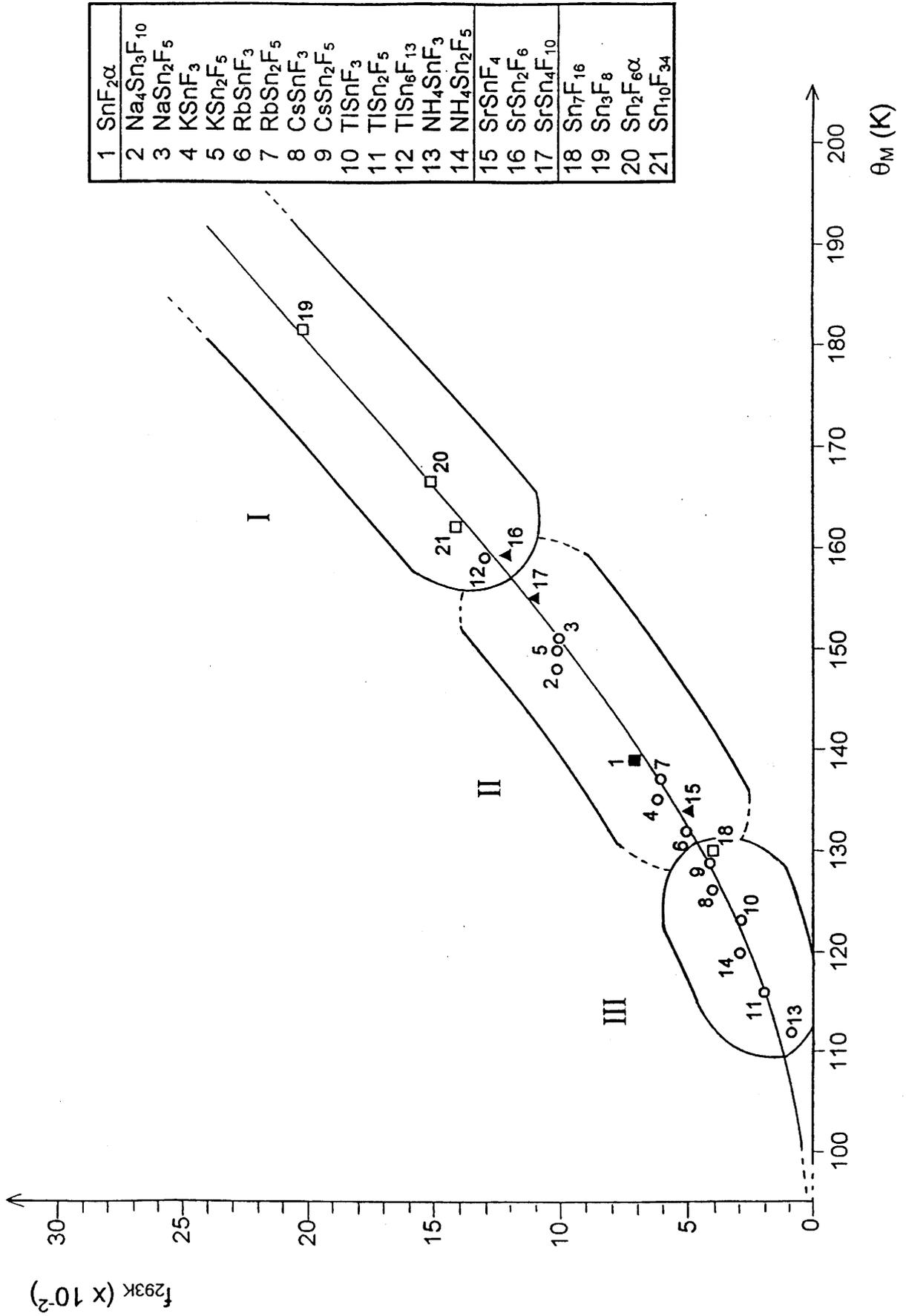


Fig.28 Evolution de la fraction sans recul f_{293K} en fonction de la température de réseau θ_M pour quelques fluorures d'étain (II)

- un autre domaine est caractérisé par des valeurs très faibles de f_{293K} et de θ_M : $f_{293K} < 0,05$ et $\theta_M < 134K$. Ces valeurs sont relatives à des fluorures dont les structures présentent des entités pratiquement isolées contenant les atomes d'étain. La présence de tétraèdres isolés a été notamment signalée pour NH_4SnF_3 ($f_{293K} = 0,01$).
- enfin, un dernier domaine comprend les valeurs intermédiaires : $0,04 \lesssim f_{293K} \lesssim 0,13$ et à $130 \lesssim \theta_M \lesssim 160K$. Dans cette zone se trouve notamment le point caractéristique du composé $SrSnF_4$ pour lequel un comportement bidimensionnel a été mis en évidence (3). On peut penser que ce domaine pourrait correspondre à des matériaux pour lesquels les caractéristiques structurales s'étendraient des fluorures tridimensionnels avec des liaisons interatomiques faibles jusqu'à des matériaux contenant des groupements, relativement gros, de polyèdres isolés.

II CORRELATIONS A PARTIR DES PARAMETRES HYPERFINS

Déplacement isomérique et caractère ionocovalent de la liaison Sn-F

A 293K, pour les différents fluorures étudiés, le pourcentage de caractère p des liaisons Sn-F est calculé à partir des déplacements isomériques par application de la relation [A-18]. Le tableau XVI rassemble les résultats obtenus pour chacun des systèmes MF_x-SnF_2 ($1 \leq x \leq 4$), ils sont classés par valeurs croissantes du déplacement isomérique.

L'étain présente la plus faible densité électronique dans les fluorures $MSnF_3$ et $Na_4Sn_3F_{10}$ pour lesquels le pourcentage de caractère p de la liaison est supérieur à 70%. Pour les autres composés définis des systèmes $MF-SnF_2$ et MF_2-SnF_2 , ce pourcentage est proche de 60% à l'exception toutefois de ceux correspondant à $SrSn_4F_{10}$, $PbSn_4F_{10}$ et $TlSn_6F_{13}$ qui présentent des valeurs voisines de celle calculée

Tableau XVI

Déplacement isomérique à 293K pour quelques fluorures d'étain (II) et pourcentage de caractère p des liaisons Sn-F calculé en accord avec la relation [A-18]

	δ (mm.s ⁻¹)	Caractère p (%)	Réf.
SnF ₂ α	3,46 (4)	54	29
<u>Composés des systèmes</u>			
<u>MF-SnF₂</u>			
KSnF ₃	2,83 (3)	78	*
Na ₄ Sn ₃ F ₁₀	2,94 (1)	74	*
RbSnF ₃	2,94 (2)	74	*
CsSnF ₃	2,95 (2)	73	*
TlSnF ₃	2,98 (3)	72	*
CsSn ₂ F ₅	3,05 (1)	70	*
NH ₄ SnF ₃	3,14 (3)	66	*
NH ₄ Sn ₂ F ₅	3,15 (7)	66	*
RbSn ₂ F ₅	3,16 (2)	65	*
KSn ₂ F ₅	3,17 (2)	64	*
TlSn ₂ F ₅	3,20 (5)	64	*
NaSn ₂ F ₅	3,26 (2)	61	*
TlSn ₆ F ₁₃	3,38 (2)	57	*
<u>Composés des systèmes</u>			
<u>MF₂-SnF₂</u>			
BaSnF ₄	3,090	68	10
SrSnF ₄	3,17 (5)	65	30
PbSnF ₄ α	3,231	63	10
SrSn ₂ F ₆	3,26 (4)	61	30
SrSn ₄ F ₁₀	3,39 (4)	57	30
PbSn ₄ F ₁₀	3,450	54	26
<u>Composés du système</u>			
<u>SnF₄-SnF₂</u>			
Sn ₇ F ₁₆	3,696 (4)	45	29
Sn ₃ F ₈	3,822 (4)	40	29
Sn ₂ F ₆ α	4,103 (4)	29	29
Sn ₁₀ F ₃₄	4,510 (4)	13	29

* ce travail

pour $\text{SnF}_2\alpha$. Enfin, les liaisons Sn-F les plus ioniques sont mises en évidence pour les phases du système $\text{SnF}_4\text{-SnF}_2$ pour lesquelles le pourcentage de caractère p est inférieur à 50%.

Quelques remarques générales peuvent être formulées sur la base des résultats obtenus :

- pour chaque système $\text{MF}_x\text{-SnF}_2$, la liaison Sn-F est d'autant plus covalente que le rapport atomique F/Sn est élevé.
- pour l'ensemble des systèmes, si on considère un rapport atomique F/Sn déterminé, le déplacement isomérique dépend de la charge du cation M. Plus celle-ci est élevée et plus le déplacement isomérique est grand :

Composé	Rapport atomique F/Sn	δ (mm.s ⁻¹)
KSnF ₃	3	2,83
SrSn ₂ F ₆	3	3,26
Sn ₂ F ₆ α	3	4,10

Il apparaît donc que l'ionicté de la liaison Sn-F sera d'autant plus marquée que la liaison antagoniste M-F sera plus covalente.

Nous avons représenté sur la figure 29 les intervalles de variation du déplacement isomérique pour les trois systèmes $\text{SnF}_4\text{-SnF}_2$, $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$ et TlF-SnF_2 d'une part et pour les fluorures de formulation MSn_2F_5 et MSnF_3 (M = Na, K, Rb et Cs) d'autre part. Les déplacements isomériques de quelques composés caractéristiques ont également été reportés sur cette figure.

Ce schéma illustre parfaitement l'évolution précédemment annoncée : le déplacement chimique des fluorostannates (II) d'élément M décroît avec la charge du cation M.

Deux autres remarques peuvent être déduites de l'observation de la figure 29. D'une part, pour l'ensemble des fluorures étudiés, les déplacements isomériques sont compris entre 4,51 et 2,83 mm.s⁻¹. Les valeurs limites peuvent être rapprochées de celles obtenues à partir de l'équation [A-18] et qui sont de 4,84 mm.s⁻¹ pour un

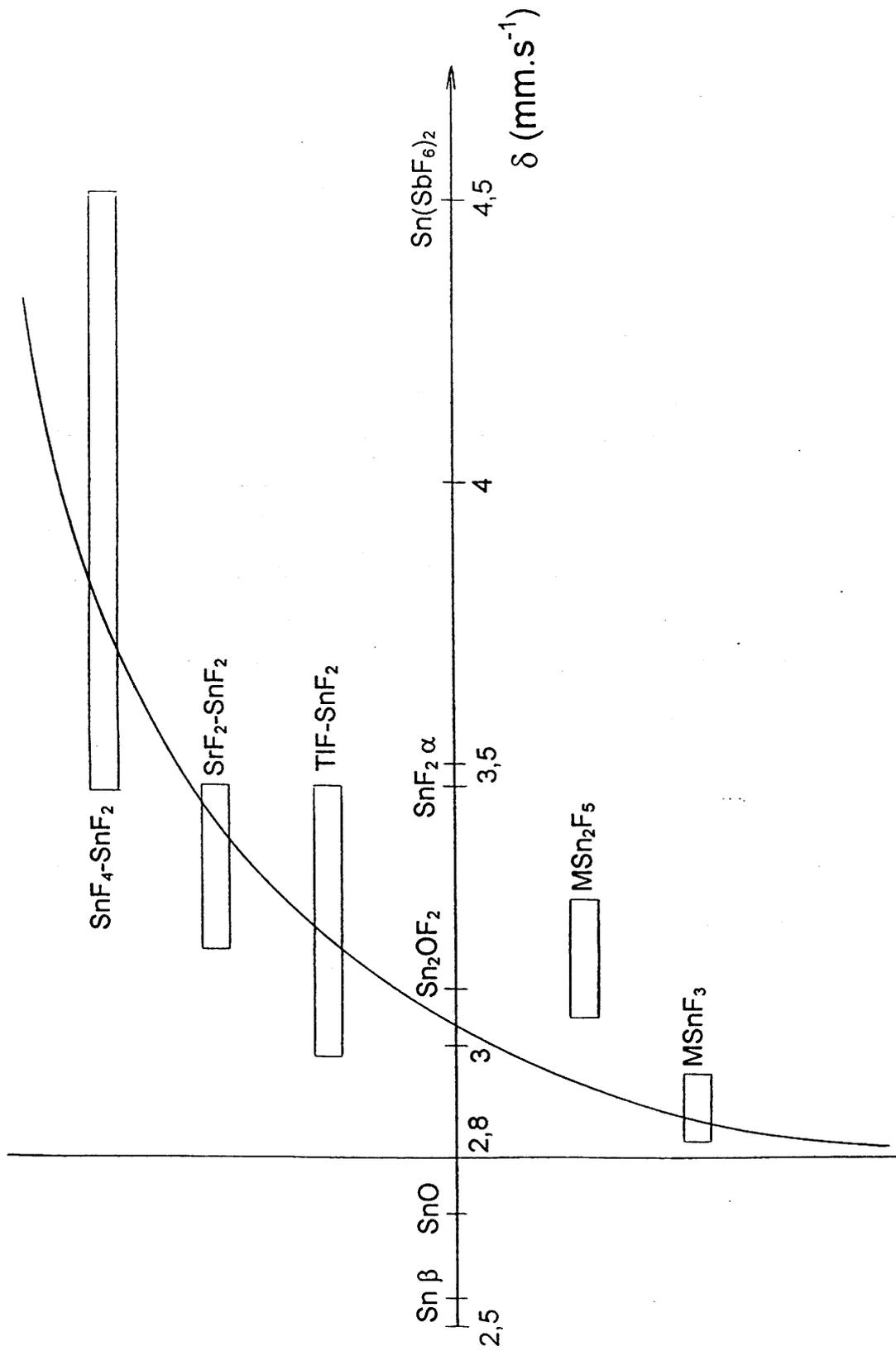


Fig.29 Variation du déplacement isomérique à 293K pour les composés des systèmes $\text{SnF}_4\text{-SnF}_2$, $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$, TlF-SnF_2 et pour les composés de formulation MSn_2F_5 et MSnF_3

ion Sn(II) idéal ($4d^{10}5s^2$) et de $2,26 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour une configuration 5s-5p à caractère purement covalent. Dans ces conditions, la liaison Sn-F est la plus ionique pour $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$ et la plus covalente pour KSnF_3 . D'autre part, les déplacements isomériques des fluorostannates (II) semblent tendre asymptotiquement vers une valeur voisine de $2,80 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ qui correspondrait alors à une borne inférieure pour cette famille de composés.

Déplacement isomérique et polarisabilité du cation M

Comparons à présent les déplacements isomériques relatifs aux composés de même formulation. Pour les composés MSn_2F_5 ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs) le déplacement isomérique et la polarisabilité du cation monovalent varient en sens inverse (Fig.30a). Dans le cas des phases MSnF_3 ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs) la polarisabilité du cation et le déplacement isomérique ne semblent pas interdépendants (Fig.30b). L'absence apparente de corrélation entre ces deux caractéristiques s'explique vraisemblablement par la faible variation du déplacement isomérique observée pour les composés MSnF_3 (Fig.29).

Déplacement isomérique et hybridation

Compte tenu de la présence d'électrons p dans les composés étudiés, l'évolution de l'éclatement quadrupolaire et du déplacement isomérique doivent être considérés simultanément. Un diagramme de Lees et Flinn est alors utilisé (Fig.31). 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 liaisons sont essentiellement planaires avec des contributions égales de caractère p_x et p_y . L'intersection des droites A et B correspond à un éclatement quadrupolaire nul et un déplacement isomérique très élevé. Ces valeurs caractérisent un noyau Sn(II) dans une symétrie sphérique et des liaisons Sn-F extrêmement ioniques.

La figure 31 montre une concentration importante de points représentatifs des fluorures d'étain dans un domaine défini par des valeurs de δ comprises entre 2,8 et

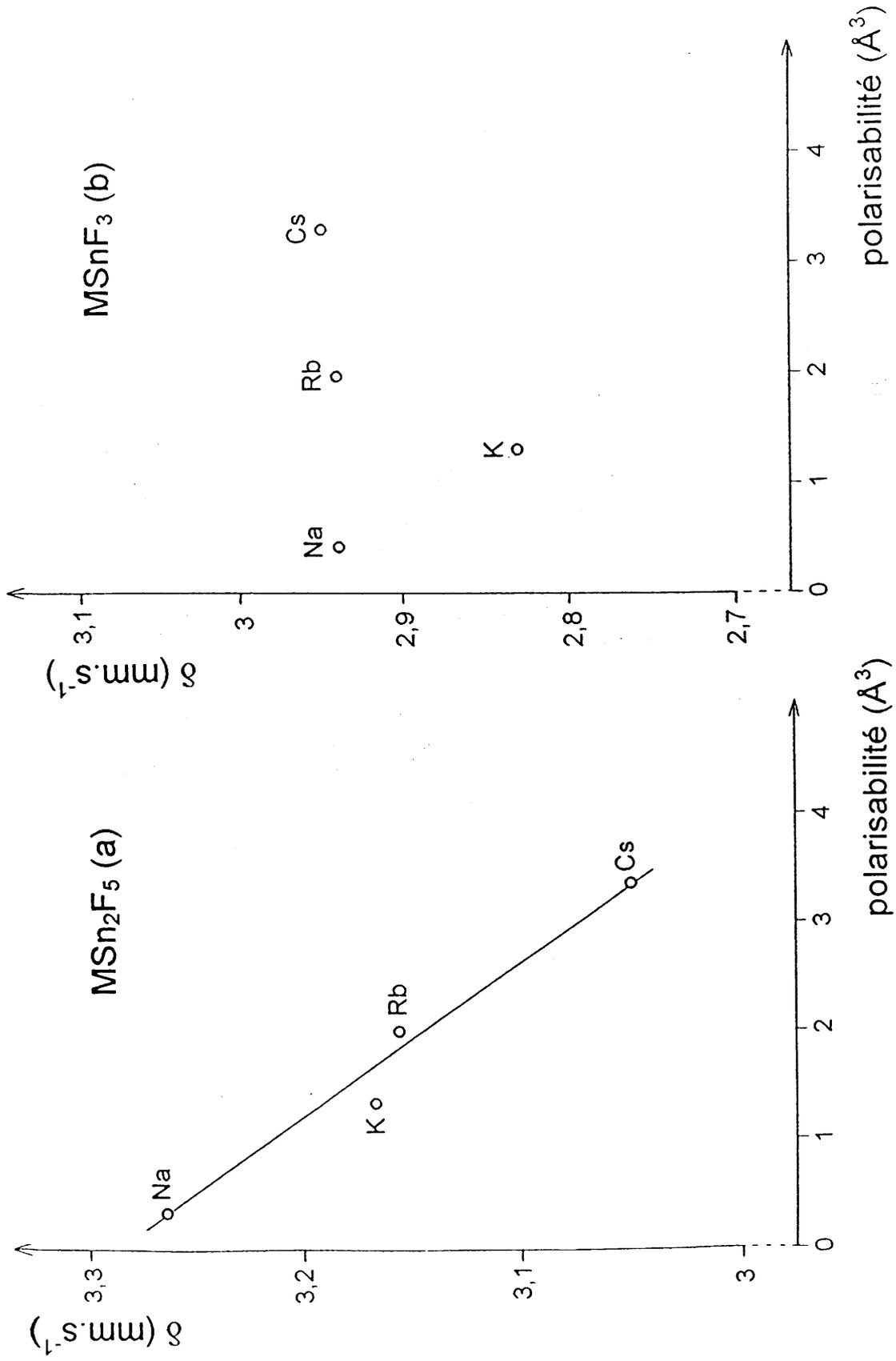


Fig.30 Evolution du déplacement isomérique à 293K en fonction de la polarisabilité du cation pour les fluorures MSn₂F₅ (a) et les composés MSnF₃ et Na₄Sn₃F₁₀ (b)

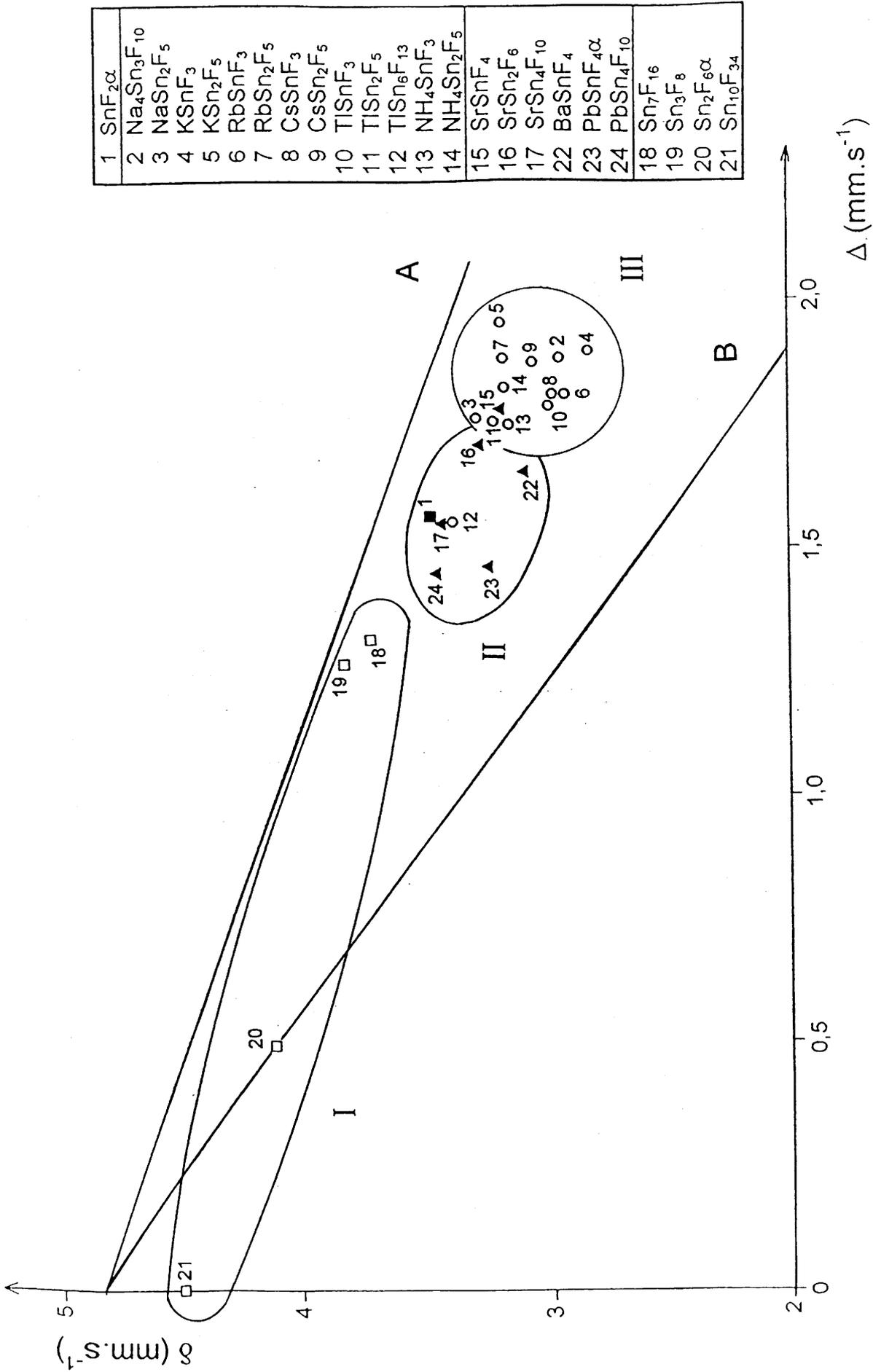


Fig.31 Evolution du déplacement isomérique en fonction de l'éclatement quadrupolaire pour quelques fluorostannates (II)

3,5 mm.s⁻¹ et entre 1,4 et 2 mm.s⁻¹ pour l'éclatement quadrupolaire. Tous ces points sont proches de la droite A. Il semblerait donc que seule une orbitale p_z soit engagée dans l'hybridation de la liaison Sn-F. Celle-ci se caractérise par une décroissance de la densité électronique et donc 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 accroissement de l'éclatement quadrupolaire.

Comme nous l'avons déjà montré pour les systèmes MF_x-SnF₂ (1 ≤ x ≤ 4), l'influence de la charge du cation M apparaît également sur la figure 31. En effet, pour M = Sn(IV), l'éclatement quadrupolaire est faible et le déplacement isomérique est élevé (Domaine I). Pour les cations divalents des valeurs moyennes pour les deux paramètres hyperfins sont observées (Domaine II). Enfin, pour les cations monovalents, l'éclatement quadrupolaire est important et le déplacement isomérique relativement petit (Domaine III).

Paramètres hyperfins et taux d'activité du doublet libre 5s²

L'hybridation de la liaison Sn-F entraîne une augmentation de l'activité stéréochimique de la paire électronique 5s². L'influence de celle-ci sur les paramètres Mössbauer hyperfins a été précisée précédemment. Il est alors intéressant de quantifier cet effet stéréochimique et donc de définir un taux de paire non engagée qui est donné par le rapport :

$$\text{Sn-E} / \langle \text{Sn-F} \rangle$$

La paire E est dite :

- non engagée si elle est délocalisée sur les orbitales hybrides 5sp. Dans ces conditions elle est stéréochimiquement active.
- inerte si elle reste sur une orbitale atomique non hybridée 5s.

Le tableau XVII rassemble les taux de paire non engagée et les paramètres Mössbauer hyperfins (δ et Δ) pour quelques fluorures. Toutes les distances Sn-E ont été calculées en utilisant un programme de calcul mis au point par M.Saux à partir d'un modèle théorique proposé par J.Galy (36).

La présence des paires électroniques libres sur un atome entraîne un excès de densité électronique selon la direction de la paire qui coïncide avec l'axe principal du gradient de champ électrique. Plus la paire est non engagée, plus le V_{zz} est important, plus l'éclatement quadrupolaire est fort et plus le déplacement isomérique est faible. Ce comportement est notamment confirmé pour les composés $M\text{SnF}_3$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ et NH_4) (Tableau XVII) :

- l'activité du doublet et l'éclatement quadrupolaire varient dans le même sens
- l'activité du doublet et le déplacement isomérique varient en sens inverse.

III CORRELATIONS A PARTIR DU FACTEUR GOLDANSKII-KARYAGIN

Les composés où une hybridation présentant un caractère p_z est mise en évidence dans la liaison Sn-F ont 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 de ce paramètre en fonction de l'éclatement quadrupolaire est représentée sur la figure 32. La majorité des points correspondant aux différents composés se situe dans un domaine défini par une valeur de Δ supérieure à $1,26 \text{ mm.s}^{-1}$ et des valeurs de g_{11} comprises entre 1 et 1,42.

Rappelons qu'un facteur g_{11} égal à l'unité caractérise une isotropie du facteur f . La paire $5s^2$ semble alors ne jouer aucun rôle stéréochimique ; c'est le cas pour $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$ et $\text{Sn}_2\text{F}_6\alpha$. D'autre part pour $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$ l'absence d'éclatement quadrupolaire est dû à une symétrie sphérique de l'environnement de l'étain (II) : le doublet non partagé doit alors être délocalisé.

Un facteur g_{11} supérieur à 1 est significatif d'une anisotropie de vibration du noyau qui peut s'expliquer par une activité stéréochimique de la paire $5s^2$.

Dans le cas où une telle activité se manifeste, l'environnement de l'étain est alors très distordu et une anisotropie de vibration du noyau semble en résulter. Pour

Tableau XVII

Taux de paire non engagée et paramètres hyperfins (δ et Δ) à 293K pour quelques fluorures $M\text{SnF}_3$

Composé		Distances Sn-E	Distances <Sn-F>	Taux	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)
KSnF ₃	Sn1	1,03	2,05	50	<2,83>	<1,90>
	Sn2	1,06	2,06	51		
	Sn3	1,08	2,13	51		
	Sn4	1,17	2,14	55		
RbSnF ₃	Sn1	0,95	2,07	46	2,94	1,81
	Sn2	1,06	2,17	49		
	Sn3	1,06	2,13	50		
TlSnF ₃	Sn1	0,95	2,04	47	2,98	1,79
	Sn2	1,04	2,16	48		
	Sn3	1,02	2,16	47		
NH ₄ SnF ₃		0,89	2,07	43	3,14	1,75

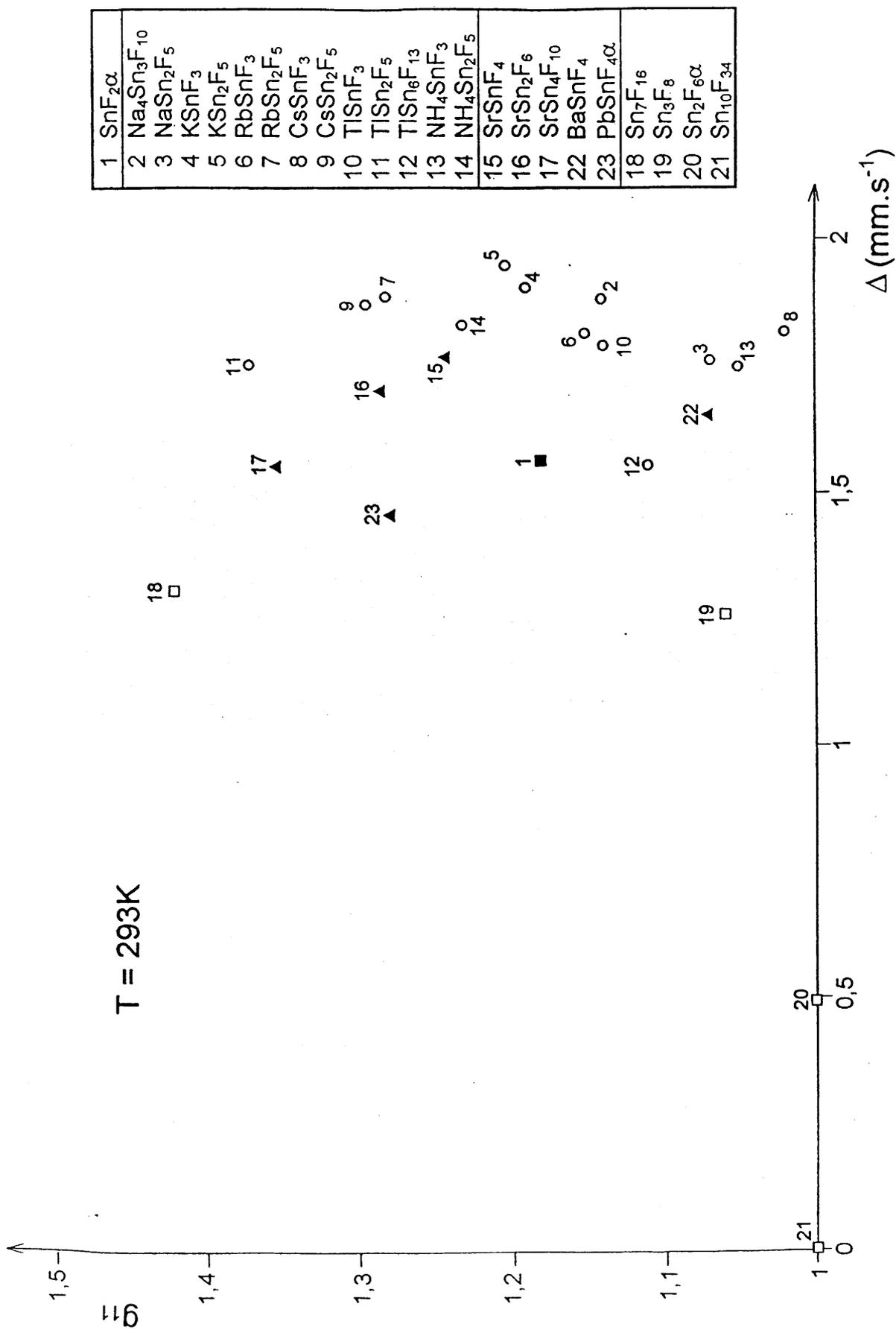


Fig.32 Evolution du facteur g_{11} en fonction de l'éclatement quadrupolaire pour quelques fluorures d'étain (II)

de nombreux fluorures, cette vibration des noyaux est favorisée dans le plan perpendiculaire à l'axe de la paire électronique. Lorsque les paires électroniques de deux atomes d'étain pointent l'une vers l'autre, l'effet électronique répulsif accentue l'anisotropie de vibration et conduit à des valeurs plus élevées pour le facteur g_{11} .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA 3^{ème} PARTIE

- 1 P.LAGASSIE
Thèse, Université de Bordeaux I (1985)
- 2 Y.POTIN
Thèse, Université de Bordeaux I (1986)
- 3 C.MIRAMBET
Thèse, Université de Bordeaux I (1991)
- 4 W.GRANIER, S.VILMINOT, G.NABIAS, J.M.LETOFFE et P.CLAUDY
Rev. Chim. Min., 19, 36 (1982)
- 5 J.D.FOULON, J.DURAND, A.LARBOT, L.COT et A.SOUFIANE
Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 30, 87 (1993)
- 6 S.VILMINOT, W.GRANIER, A.SOUFIANE, L.COT, J.M.LETOFFE et
P.CLAUDY
Rev. Chim. Min., 22, 125 (1985)
- 7 S.VILMINOT, R.BACHMANN et H.SCHULZ
Solid State Ionics, 9 et 10, 559 (1983)
- 8 S.VILMINOT, G.PEREZ, W.GRANIER et L. COT
Rev. Chim. Min., 17, 397 (1980)
- 9 Y.CALAGE, H.DUROY, G.FEREY et F.VARRET
Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 27, 633 (1990)

- 10 J.D.DONALDSON et B.J.SENIOR
J. Chem. Soc A, 1798 (1966)
- 11 G.DENES, J.PANNETIER, J.LUCAS et J.Y.LE MAROUILLE
J. Solid State Chem., 30, 335 (1979)
- 12 T.BIRCHALL, G.DENES, K.RUEBENBAUER et J.PANNETIER
J Chem. Soc. Dalton Trans., 9, 1831 (1981)
- 13 T.BIRCHALL, G.DENES, K.RUEBENBAUER et J.PANNETIER
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 12, 2296 (1981)
- 14 T.BIRCHALL, G.DENES, K.RUEBENBAUER et J.PANNETIER
Hyp. Int., 29, 1327 (1986)
- 15 L.FOURNES, J.GRANNEC, B.LESTIENNE, Y.POTIN et P.HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 21, 1247 (1986)
- 16 G.BERGERHOFF et L.GOOST
Acta Cryst., B26, 19 (1970)
- 17 A.LARI-LAVASSANI, L.COT, C.GENEYS et C.AVINENS
C.R. Acad. Sc. Paris, 280C, 1211 (1975)
- 18 A.LARI-LAVASSANI, G.JOURDAN, C.AVINENS et L.COT
C.R. Acad. Sc. Paris, 279C, 193 (1974)
- 19 G.BERGERHOFF et H.NAMGUNG
Acta Cryst., B34, 699 (1978)
- 20 J.D.DONALDSON, J.D.O'DONOGUE et R.OTENG
J. Chem. Soc., 3876 (1965)

- 21 F.R.POULSEN et S.E.RASMUSSEN
Acta Chem. Scand., 24, 150 (1970)
- 22 G.BERGERHOFF et L.GOOST
Acta Cryst., B29, 632 (1973)
- 23 E.ACKER, K.RECKER et S.HAUSSÜHL
J. Cryst. Growth, 35, 165 (1976)
- 24 J.D.DONALDSON et B.J.SENIOR
J. Chem. Soc. A, 1821 (1967)
- 25 T.BIRCHALL, P.A.W.DEAN et R.J.GILLESPIE
J. Chem. Soc. A, 1777 (1971)
- 26 L.FOURNES, J.GRANNEC, Y.POTIN et P.HAGENMULLER
Solid State Comm., 59, 833 (1986)
- 27 G.DENES
J. Solid State Chem., 74, 343 (1988)
- 28 Y.CALAGE, R.TORTEVOIS et F.VARRET
J. Phys. Chem. Solid, 51, 911 (1990)
- 29 R.H.HERBER
Phys. Rev. B., 27, 4013 (1983)
- 30 L.FOURNES, J.GRANNEC, C.MIRAMBET, B.DARRIET et P.HAGENMULLER
Z. anor. allg. Chem. 601, 93 (1991)
- 31 L.FOURNES, J.GRANNEC et Y.POTIN
Hyp. Int., 55, 1137 (1990)

- 32 R.R.McDONALD, A.C.LARSON et D.T.CROMER
Acta Cryst., 17, 1104 (1964)
- 33 A.SOUIFIANE, S.VILMINOT et L.COT
Z. anorg. allg. Chem., 556, 233 (1988)
- 34 L.FOURNES, P.LAGASSIE, Y.POTIN, J.GRANNEC et P.HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 21, 999 (1986)
- 35 J.GRANNEC, L.FOURNES, P.LAGASSIE, P.HAGENMULLER et J.C. COUSSEINS
Mat. Res. Bull., 25, 815 (1990)
- 36 J.GALY, G.MEUNIER, S.ANDERSSON et A.ÅSTRÖM
J. Solid State Chem., 13, 142 (1975)

CONCLUSION

L'objectif poursuivi au cours de ce travail était d'étudier des composés contenant un cation capable d'adopter plusieurs coordinences.

Nous nous sommes tout d'abord proposé de caractériser des fluorozirconates d'éléments trivalents. Notre attention s'est portée sur l'élaboration et la caractérisation des phases du système inédit $\text{TlF}_3\text{-ZrF}_4$. Les structures des deux composés définis $\text{Tl}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{F}_{3,33}$ et $\text{TlZr}_3\text{F}_{15}$ ont pu être déterminées par la méthode de Rietveld. La phase cubique, $\text{Tl}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{F}_{3,33}$, constitue un des seuls cas de fluorures où le thallium (+III) possède la coordinence [7]. L'originalité de la phase rhomboédrique, $\text{TlZr}_3\text{F}_{15}$, réside dans la répartition cationique. L'extension de cette étude a permis de mettre en évidence, pour les composés $\text{MZr}_3\text{F}_{15}$, une distribution des cations M^{3+} et Zr^{4+} qui dépend essentiellement de la taille du cation trivalent. Ainsi un ordre cationique parfait n'est observé que pour les petits cations M^{3+} (In^{3+}).

Les relations structurales entre ces fluorozirconates et ReO_3 ont également été établies.

La seconde partie de ce travail a été consacrée à l'étude des systèmes MF-SnF_2 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ et NH_4). L'objectif était de synthétiser des phases contenant un noyau résonnant susceptibles d'être analysées par spectroscopie Mössbauer.

Après une présentation rapide des structures des composés du système TlF-SnF_2 , l'étude par résonance Mössbauer de TlSnF_3 , TlSn_2F_5 et $\text{TlSn}_6\text{F}_{13}$ a été présentée. Nous avons ainsi montré que le caractère covalent de la liaison Sn-F augmente avec le rapport Tl/Sn . L'anisotropie importante observée dans le fluorure

TiSn_2F_5 peut en outre être attribuée non seulement au rôle stéréochimique actif de la paire électronique libre $5s^2$ de l'étain (II) mais aussi à la disposition de ces paires situées en vis à vis dans la structure.

Dans le cas des phases $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ et MSnF_3 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ et NH_4), la spectroscopie Mössbauer a montré que ces matériaux présentent un caractère covalent très marqué des liaisons Sn-F. Elle a également permis de mettre en évidence dans KSnF_3 deux sites distincts pour l'étain.

Le déplacement isomérique des phases MSn_2F_5 et le caractère sp^3 de la liaison Sn(II)-F varient en sens inverse. Le fort effet Goldanskii-Karyagin de certaines phases a été là aussi relié à la disposition relative des paires $5s^2$ dans la structure.

L'évolution thermique des paramètres Mössbauer des divers composés a conduit à la détermination des fractions sans recul f et aux températures de Debye du noyau d'étain. Les facteurs f excessivement faibles montrent que le noyau Sn(II) est très peu lié dans son site et dissipe une grande quantité d'énergie par recul.

Le dernier objectif de ce travail était d'établir des relations entre paramètres Mössbauer et données structurales de fluorostannates (II). Plusieurs corrélations ont été proposées. Elles mettent en évidence la dimensionalité des matériaux et montrent l'influence de la charge du cation M contenu dans ces fluorostannates ainsi que l'activité stéréochimique du doublet $5s^2$ de l'étain.

Des travaux seront poursuivis sur de nouveaux fluorures : ils devraient permettre de compléter les informations sur la cristallographie de ce type de matériaux.

ANNEXE

TABLEAUX D'INDEXATION

Tableau Ax-1

Indexation du diffractogramme de poudre de $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$

hkl	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_{max}
001	4,061	4,079	100
011	2,871	2,879	45
111	2,345	2,349	13
002	2,030	2,034	15
012	1,816	1,819	25
112	1,658	1,660	13
022	1,436	1,436	4
003	1,354	1,354	6
013	1,284	1,285	3
113	1,224	1,224	2
222	1,172	1,172	1
023	1,126	1,127	1
123	1,085	1,085	2
014	0,985	0,985	2
033	0,957	0,957	1
133	0,932	0,932	1
024	0,908	0,908	1

Tableau Ax-2

Indexation du diffractogramme de poudre de $TiZr_3F_{15}$

hkl	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_{max}
110	6,098	6,162	2
012	4,934	4,968	8
202	3,836	3,858	100
211	3,759	3,811	28
300	3,521	3,542	26
122	3,247	3,263	13
113	3,176	3,190	15
220	3,049	3,062	26
131	2,833	2,844	20
401	2,569	2,602	4
024	2,467	2,473	14
321	2,368	2,391	4
214	2,287	2,294	9
232	2,223	2,228	8
134	2,020	2,025	4
502	1,976	1,981	20
241	1,965	1,979	21
404	1,918	1,921	13
422	1,879	1,879	7
006	1,860	1,864	8
324	1,829	1,833	13
333	1,784	1,782	14
431	1,716	1,726	1
520	1,691	1,693	18
342	1,658	1,659	8
306	1,645	1,647	8
226	1,588	1,590	5

Tableau Ax-3

Indexation du diffractogramme de poudre de CsSn_2F_5 d'après
S.Vilminot (6) et J.D.Donaldson (20)

d_{obs}	2θ	I/I_{max}	h k l (Vilminot)	h k l (Donaldson)
4,7666	18,60	6	0 0 4	4 0 0
4,3584	20,36	2		0 0 2
3,6958	24,06	9		2 1 2
3,5092	25,36	84	0 1 3	0 2 2
3,1863	27,98	100	0 0 6	6 0 0
2,9820	29,94	10	1 1 0	6 0 1
2,9570	30,20	9		0 3 2
2,8014	31,92	2		
2,3989	37,46	3	0 0 8	
2,2818	39,46	4	0 1 7	5 0 3
2,1762	41,46	12	1 1 6	6 3 2
2,1027	42,98	12	0 2 0	4 3 3
2,0053	45,18	3		5 3 3
1,8961	47,94	17	0 1 9	—
1,8098	50,38	8	1 2 3	—
1,7978	50,74	8		—
1,7566	52,02	10	0 2 6	—
1,6615	55,24	2		—
1,5959	57,72	6	0 0 12	—

— : raies obtenues mais non indexées par l'auteur

LEGENDES DES FIGURES DE LA 1^{ère} PARTIE

- Fig.1 Montage utilisé pour la cristallisation à partir d'une solution aqueuse de HF
- Fig.2 Représentation de la cellule spéciale pour produits hygroscopiques
- Fig.3 Absorption résonnante des noyaux
a : transition dans la source et l'absorbeur
b : émission et absorption résonnante des rayons gamma dans le cas de noyaux libres
c : émission et absorption résonnante des rayons gamma dans le cas de noyaux liés
- Fig.4 Variation du coefficient Lamb-Mössbauer en fonction de la température
- Fig.5 Etat fondamental et premier état excité du noyau ^{119}Sn pour la source et l'absorbeur — Déplacement isomérique
- Fig.6 Evolution du déplacement isomérique pour l'étain à 293K en fonction de la configuration électronique
- Fig.7 Eclatement quadrupolaire
- Fig.8 Evolution du déplacement isomérique avec l'éclatement quadrupolaire à 293K de quelques composés stanneux
- Fig.9 Représentation schématique de la cellule Mössbauer
- Fig.10 Ensemble pour spectrométrie Mössbauer à basse température

LEGENDES DES FIGURES DE LA 2^{ème} PARTIE

- Fig.1 Relation structurale entre ReO_3 et le type SmZrF_7
- Fig.2 Relation structurale entre ReO_3 et le type $\text{LnZr}_2\text{F}_{11}$
- Fig.3 Diffractogramme de rayons X de $\text{Tl}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{F}_{3,33}$
 a) ... points expérimentaux ; — diffractogramme calculé
 b) position des raies
 c) diffractogramme différence
- Fig.4 Ensemble des positions anioniques possibles autour d'un cation dans $\text{Tl}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{F}_{3,33}$
- Fig.5 Exemple d'octaèdre (a) et de bipyramide pentagonale (b) rencontrés dans $\text{Tl}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{F}_{3,33}$
- Fig.6 Enchaînement possible des polyèdres MF_6 et $\text{M}'\text{F}_7$ dans $\text{Tl}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{F}_{3,33}$ (d'après 14)
- Fig.7 Spectre Mössbauer à 293K de $\text{Tl}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{F}_{3,33}$ dopé à l'étain IV (a) et de SnF_4 (b)
- Fig.8 Spectres RMN de $\text{Tl}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{F}_{3,33}$ à différentes températures
- Fig.9 Diffractogramme de rayons X de $\text{TlZr}_3\text{F}_{15}$
 A : après le premier affinement
 B : après le troisième affinement
 a) ... points expérimentaux ; — diffractogramme calculé
 b) position des raies
 c) diffractogramme différence

- Fig.10 Environnements cationiques dans $TiZr_3F_{15}$ relatifs respectivement aux sites $(18e)^a$ et $(6a)^b$
- Fig.11 Structure de $TiZr_3F_{15}$
- Fig.12 Projection de $TiZr_3F_{15}$ sur le plan xOy avec superposition des hélices
- Fig.13 Spectre Mössbauer à 293K de $TiZr_3F_{15}$ dopé à l'étain (IV)
- Fig.14 Spectre Mössbauer à 293K de $EuZr_3F_{15}$
- Fig.15 Représentation d'une couche de polyèdres MF_6 et MF_8 partageant leurs sommets dans $MZr_3F_{15} \alpha$
- Fig.16 Transformation d'un cube ReO_3 en deux prismes trigonaux par pontage de deux cations par un fluor de type F1 sur deux couches successives de la structure $MZr_3F_{15} \alpha$
- Fig.17 Mécanisme structural de transformation d'un plan carré 4^4 (a) en un réseau $[3.4^3] [3^2.4^3]^2$ (c) (notation de Schläfli) lui-même dérivé d'un réseau plan semi-régulier $3^2.4.3.4$ (b)
- Fig.18 Couche $MZr_3F_{15} \beta$. Le plan cationique est le même que dans $MZr_3F_{15} \alpha$ bien que la nature des polyèdres soit différente
- Fig.19 Position des anions excédentaires F1 dans $MZr_3F_{15} \alpha$ par rapport à ReO_3 . Les flèches schématisent les déplacements cationiques vers les anions excédentaires. Les cubes situés dans la direction $[111]$ sont hachurés.
- Fig.20 Position des anions excédentaires F3 dans $MZr_3F_{15} \beta$ par rapport à ReO_3
- Fig.21 Distorsion d'un cube de type ReO_3 par insertion d'anions pontants dans $MZr_3F_{15} \beta$

LEGENDES DES FIGURES DE LA 3^{ème} PARTIE

- Fig.1 Diagramme binaire TIF-SnF₂ (d'après 4)
- Fig.2 Projection de TISnF₃ sur le plan xOy, représentation des polyèdres d'étain
- Fig.3 Projection de TISn₂F₅ sur le plan xOz
- Fig.4 Diffractogramme de rayons X de TISn₂F₅
- Fig.5 Spectres Mössbauer à 293 K de TISnF₃ (a), TISn₂F₅ (b), TISn₆F₁₃ et SnF₂α (d).
- Fig.6 Déplacement isomérique et éclatement quadrupolaire pour les fluorures du système TIF-SnF₂
- Fig.7 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé TISnF₃
- Fig.8 Dépendance thermique de Ln[A(TK)/A(77K)] pour TISnF₃ (a), TISn₂F₅ (b) et TISn₆F₁₃ (c)
- Fig.9 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé TISn₂F₅
- Fig.10 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé TISn₆F₁₃
- Fig.11 Variation thermique du logarithme du facteur f pour TISnF₃ (a), TISn₂F₅ (b), TISn₆F₁₃ (c) et SnF₂α (d)
- Fig.12 Projection de la structure de Na₄Sn₃F₁₀ sur le plan xOy
- Fig.13 Vue en perspective de KSnF₃

Fig.14 Projection de la structure de CsSnF_3 sur le plan xOz

Fig.15 Projection de la structure de NH_4SnF_3 sur le plan xOz

Fig.16 Spectres Mössbauer à 293K de KSnF_3 (a), $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ (b), RbSnF_3 (c), CsSnF_3 (d) et NH_4SnF_3 (e)

Fig.17 Spectres Mössbauer de $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ à différentes températures

Fig.18 Variations thermiques des déplacements isomériques de NH_4SnF_3 (a), CsSnF_3 (b), RbSnF_3 (c), KSnF_3 (d)

Fig.19 Dépendance thermique de $\text{Ln}[A(\text{TK}) / A(77\text{K})]$ pour NH_4SnF_3 (a), CsSnF_3 (b), RbSnF_3 (c) et KSnF_3 (d)

Fig.20 Dépendance thermique du facteur Goldanskii-Karyagin (a) et du rapport $A^+(\text{TK})/A^-(\text{TK})$ (b) pour $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$

Fig.21 Représentation des polyèdres d'étain dans la structure de NaSn_2F_5

Fig.22 a : Projection de $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ sur le plan xOz
b : Projection sur le plan xOy d'une couche de polyèdres d'étain dans $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$

Fig.23 Diffractogramme de rayons X de CsSn_2F_5

Fig.24 Spectres Mössbauer à 293K de NaSn_2F_5 (a), KSn_2F_5 (b), RbSn_2F_5 (c), CsSn_2F_5 (d) et $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ (e)

Fig.25 Spectres Mössbauer de RbSn_2F_5 à différentes températures

Fig.26 Dépendance thermique de $\text{Ln}[A(\text{TK}) / A(77\text{K})]$ pour RbSn_2F_5

- Fig.27 Variation thermique du logarithme du facteur f pour RbSn_2F_5
- Fig.28 Evolution de la fraction sans recul $f_{293\text{K}}$ en fonction de la température de réseau θ_M pour quelques fluorures d'étain (II)
- Fig.29 Variation du déplacement isomérique à 293K pour les composés des systèmes $\text{SnF}_4\text{-SnF}_2$, $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$, TlF-SnF_2 et pour les composés de formulation MSn_2F_5 et MSnF_3
- Fig.30 Evolution du déplacement isomérique à 293K en fonction de la polarisabilité du cation pour les fluorures MSn_2F_5 (a) et les composés MSnF_3 et $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ (b)
- Fig.31 Evolution du déplacement isomérique en fonction de l'éclatement quadrupolaire pour quelques fluorostannates (II)
- Fig.32 Evolution du facteur g_{11} en fonction de l'éclatement quadrupolaire pour quelques fluorures d'étain (II)

LISTE DES TABLEAUX DE LA 2^{ème} PARTIE

- Tableau I** Caractéristiques cristallographiques, conditions d'acquisition des données et facteurs de reliabilité obtenus après affinement Rietveld pour $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$
- Tableau II** Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope obtenus pour les deux affinements de $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$
- Tableau III** Ensemble des distances cation-fluor pour $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$
(Les notations des atomes sont celles utilisées à la figure 4)
- Tableau IV** Forces électrostatiques de liaison pour les cations dans $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$ suivant l'environnement des atomes de zirconium (les distances cation-fluor utilisées dans le calcul sont des distances moyennes)
- Tableau V** Caractéristiques cristallographiques, conditions d'acquisition des données et facteurs de reliabilité retenus pour $TIZr_3F_{15}$
- Tableau VI** Coordonnées atomiques et facteur d'agitation thermique isotrope pour $TIZr_3F_{15}$
- Tableau VII** Principales distances interatomiques (Å) pour $TIZr_3F_{15}$
- Tableau VIII** Caractéristiques cristallographiques, conditions d'enregistrement des données pour les cristaux de $GdZr_3F_{15}$ et YZr_3F_{15}
- Tableau IX** Coordonnées atomiques et coefficients du tenseur d'agitation thermique isotrope (ou équivalent) et anisotrope ($U \times 10^{-4}$) pour $Gd(Y)Zr_3F_{15}$

- Tableau X** Caractéristiques cristallographiques, conditions d'enregistrement et paramètres affinés pour les phases $MZr_3F_{15} \alpha$
(M = Pr, Eu, Yb, Lu et In)
- Tableau XI** Paramètres structuraux affinés des phases $MZr_3F_{15} \alpha$
(M = Pr, Eu, Yb, Lu et In)
- Tableau XII** Principales distances interatomiques dans les phases $MZr_3F_{15} \alpha$
(M = Pr, Eu, Gd, Y, Yb, Lu et In)
- Tableau XIII** Valeurs de R_{ij} (Å) données par Brese et O'Keeffe (21) et valeurs utilisées pour le calcul des forces électrostatiques de liaison
- Tableau XIV** Forces électrostatiques de liaison pour les cations dans les phases $MZr_3F_{15} \alpha$ (M = Pr, Eu, Gd, Y, Yb, Lu, Tl et In)

LISTE DES TABLEAUX DE LA 3^{ème} PARTIE

- Tableau I** Données cristallographiques des composés du système TlF-SnF₂
- Tableau II** Caractéristiques Mössbauer à 293K des composés TlSnF₃, TlSn₂F₅, TlSn₆F₁₃ et SnF₂α
- Tableau III** Caractère p du doublet libre calculé pour les composés TlSnF₃, TlSn₂F₅, TlSn₆F₁₃ et SnF₂α en accord avec la relation [A.18]
- Tableau IV** Caractéristiques Mössbauer dynamiques des composés TlSnF₃, TlSn₂F₅, TlSn₆F₁₃ et SnF₂α

- Tableau V** Facteurs f à 293 et 77K de quelques composés d'étain (II)
- Tableau VI** Caractéristiques cristallographiques des composés MSnF_3 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ et NH_4)
- Tableau VII** Caractéristiques Mössbauer à 293K des composés $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ et MSnF_3 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ et NH_4)
- Tableau VIII** Pourcentage de caractère p des liaisons Sn(II)-F dans $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$ et dans les composés MSnF_3 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ et NH_4)
- Tableau IX** Caractéristiques Mössbauer dynamiques des composés $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{F}_{10}$, et MSnF_3 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ et NH_4)
- Tableau X** Caractéristiques cristallographiques des phases MSn_2F_5 ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{et } \text{NH}_4$)
- Tableau XI** Caractéristiques Mössbauer à 293K des composés MSn_2F_5 ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ et NH_4)
- Tableau XII** Pourcentage de caractère p de la liaison Sn(II)-F dans les composés MSn_2F_5 ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ et NH_4)
- Tableau XIII** Paramètres Mössbauer de RbSn_2F_5 à différentes températures
- Tableau XIV** Caractéristiques Mössbauer dynamiques des composés MSn_2F_5 ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{et } \text{NH}_4$)
- Tableau XV** Facteurs f à 293K relatifs à l'étain (II) pour quelques fluorures

- Tableau XVI** Déplacement isomérique à 293K pour quelques fluorures d'étain (II) et pourcentage de caractères p des liaisons Sn-F calculé en accord avec la relation [A-18].
- Tableau XVII** Taux de paire non engagée et paramètres hyperfins (δ et Δ) à 293K pour quelques fluorures $MSnF_3$

LISTE DES TABLEAUX DE L'ANNEXE

- Tableau Ax-1** Indexation du diffractogramme de poudre de $Tl_{0,67}Zr_{0,33}F_{3,33}$
- Tableau Ax-2** Indexation du diffractogramme de poudre de $TlZr_3F_{15}$
- Tableau Ax-3** Indexation du diffractogramme de poudre de $CsSn_2F_5$ d'après S.Vilminot (6) et J.D.Donaldson (19)

