



**HAL**  
open science

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

Christine Mirambet

► **To cite this version:**

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

**HAL Id: tel-00163665**

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

Submitted on 17 Jul 2007

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

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

N° d'ordre : 598

# THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

PAR

*Christine MIRAMBET*  
*Maître ès-Sciences*

---

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

---

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

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

*Président*

*Examineurs*



*A mes parents*

*A François*

*A Claude*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

# SOMMAIRE

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

<b><u>CHAPITRE II : FLUORURES D'ETAIN DE STRUCTURE FLUORINE</u></b>	<b>36</b>
<b><u>OU DERIVANT DE ReO<sub>3</sub></u></b>	
<b>II.1. Le système SrF<sub>2</sub>-SnF<sub>2</sub></b>	<b>37</b>
II.1.1. Mise en évidence et caractérisation cristallographique des composés du système SrF <sub>2</sub> -SnF <sub>2</sub>	39
II.1.2. Etude par la méthode de Rietveld du composé SrSnF <sub>4</sub>	39
II.1.2.1. Affinement par la méthode de Rietveld	39
II.1.2.2. Description de la structure et discussion	41
II.1.3. Etude par résonance magnétique du <sup>19</sup> F du composé SrSnF <sub>4</sub>	48
II.1.3.1. Traitement du signal et résultats expérimentaux	48
II.1.3.2. Discussion	54
II.1.4. Etude par spectroscopie Mössbauer du système SrF <sub>2</sub> -SnF <sub>2</sub>	54
II.1.4.1. Paramètres Mössbauer à 293 K des différents composés du système SrF <sub>2</sub> -SnF <sub>2</sub>	54
II.1.4.2. Evolution thermique des paramètres Mössbauer des composés du système SrF <sub>2</sub> -SnF <sub>2</sub>	56
II.1.4.2.1. Etude du composé SrSnF <sub>4</sub>	56
II.1.4.2.2. Etude du composé SrSn <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	60
II.1.4.2.3. Etude du composé SrSn <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	63
II.1.4.2.4. Etude du composé SnF <sub>2</sub> α	63
II.1.4.3. Paramètres Mössbauer dynamiques des composés du système SrF <sub>2</sub> -SnF <sub>2</sub>	65
<b>II.2. Les fluorostannates de formule M<sup>II</sup>Sn<sup>IV</sup>F<sub>6</sub></b>	<b>68</b>
II.2.1. Etude des transitions structurales dans le composé Sn <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	72
II.2.1.1. Mesures par microcalorimétrie	72
II.2.1.2. Etude par résonance Mössbauer	74
II.2.1.3. Etude par diffraction des neutrons	77
II.2.2. Le composé FeSnF <sub>6</sub>	84
II.2.2.1. Analyse radiocristallographique et étude de la transition structurale	84
II.2.2.2. Etude Mössbauer	84
II.2.2.2.1. Etude Mössbauer sur le noyau <sup>57</sup> Fe	88
II.2.2.2.2. Etude Mössbauer sur le noyau <sup>119</sup> Sn	91
<b>Bibliographie du Chapitre II</b>	<b>98</b>



**CHAPITRE III : FLUORURES D'ANTIMOINE ET DE**  
**CATIONS DIVALENTS**

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

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

# **INTRODUCTION**

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

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

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

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

Nous avons poursuivi ce travail par les caractérisations cristallographiques et spectroscopiques de quelques fluorures d'étain de structure fluorine ou dérivant de  $\text{ReO}_3$ .

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

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

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

# *Chapitre I*

## *LES PARAMETRES MÖSSBAUER*

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

Les principaux paramètres Mössbauer sont :

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

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

## **1.1. LE FACTEUR LAMB-MÖSSBAUER $f$**

### **1.1.1. Généralités sur le facteur $f$**

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

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

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

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

sable avec cet isotope.

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

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

### 1.1.2. Dépendance thermique du facteur f

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

### ***1.1.3. Détermination expérimentale du facteur $f$***

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

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

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

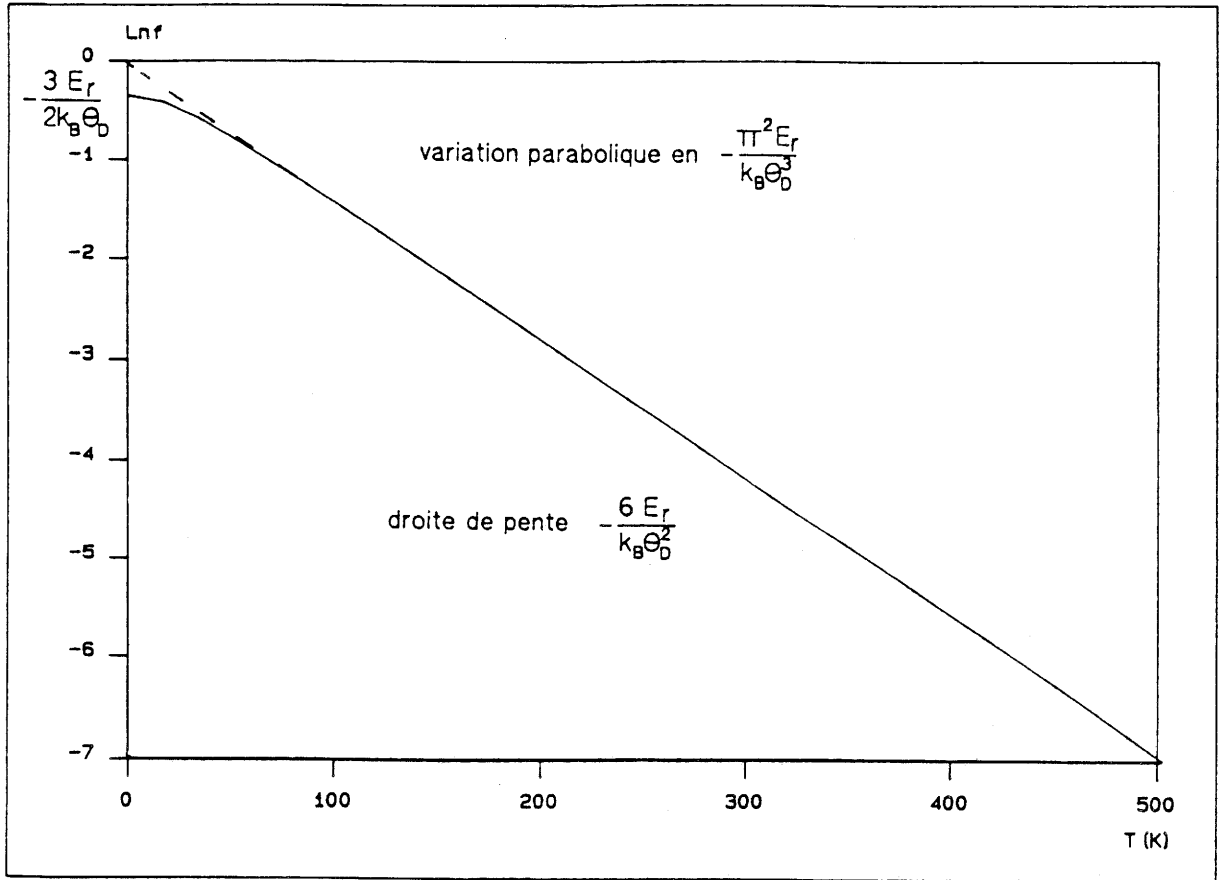


Fig. 1 Variation du coefficient Lamb-Mössbauer en fonction de la température.

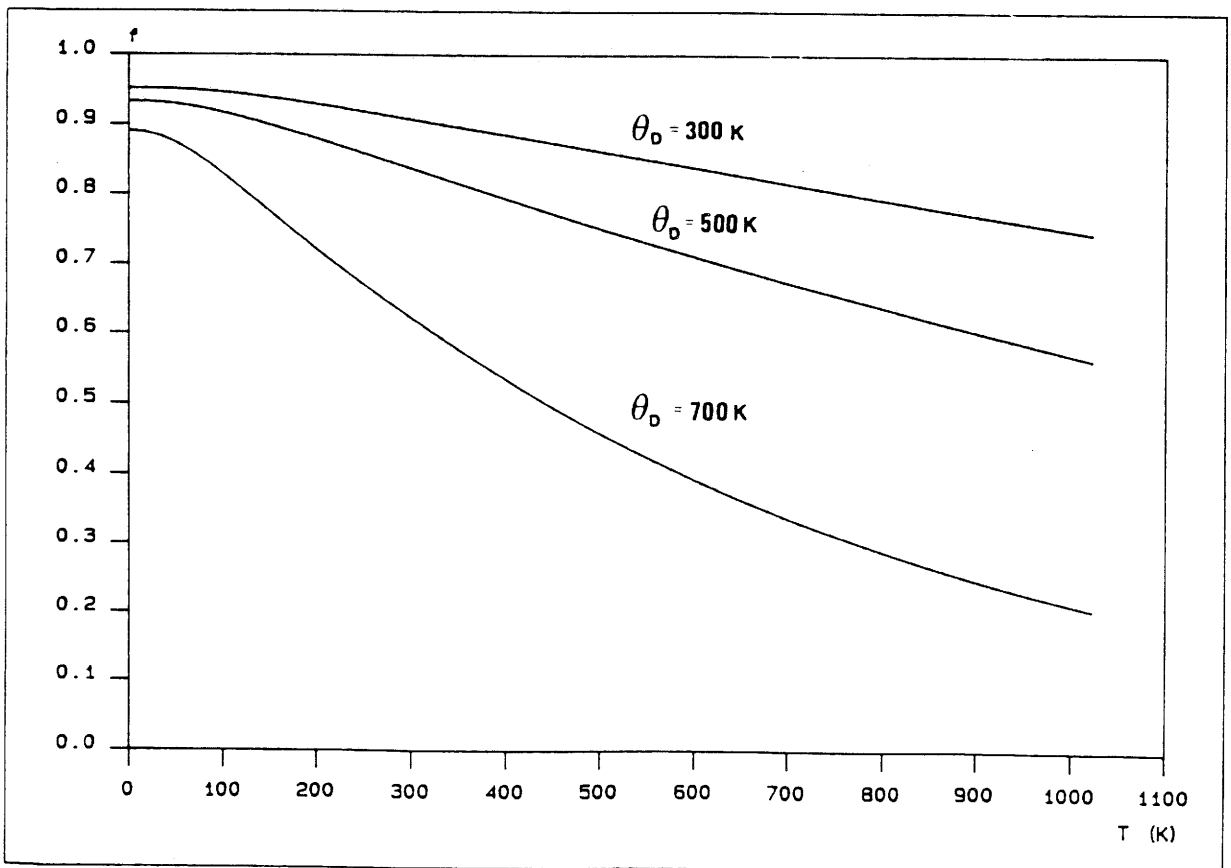


Fig. 2 Dépendance thermique du coefficient Lamb-Mössbauer pour des composés du fer présentant des températures de Debye différentes.

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

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

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

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

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

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

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

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

La détermination de la température  $\theta_D$  permet alors de calculer le facteur  $f$  à partir de la relation :

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

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

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

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

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

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

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

## I.2. LE DEPLACEMENT ISOMERIQUE $\delta$

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

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

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

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

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

COMPOSE	$f_{300K}$	$\theta_D$	REF.	
SrFeO <sub>2,50</sub>	site octa	0,79	425 K	(4)
	site tétra	0,85		
SrFeO <sub>3</sub>	0,86	556 K	(5)	
La <sub>2</sub> LiFeO <sub>6</sub>	0,90	670 K	(6)	

**Tableau I**

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

COMPOSE	$f_{300K}$	$\theta_M$	$\theta'_M$	REF.
SnO	0,37	229	193	(3)
SnF <sub>4</sub>	0,45	255	208	(7)
SnF <sub>2</sub>	0,07	139	122	(7)

**Tableau II**

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

- $\Delta R/R$  est négatif dans le cas du fer et de l'antimoine.  
 $\delta$  diminue quand  $|\Psi|^2$  augmente.
  
- $\Delta R/R$  est positif pour le noyau d'étain.  
Dans ce cas,  $\delta$  diminue quand  $|\Psi|^2$  diminue.

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

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

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

#### *1.2.1.1. Cas du fer*

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

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

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

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

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

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

#### ***1.2.1.2. Cas de l'étain***

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

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

où  $n_s$  et  $n_p$  représentent les nombres d'électrons 5s et 5p. Cette relation est applicable uniquement lorsque le déplacement isomérique est mesuré par rapport à  $\text{BaSnO}_3$ .

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

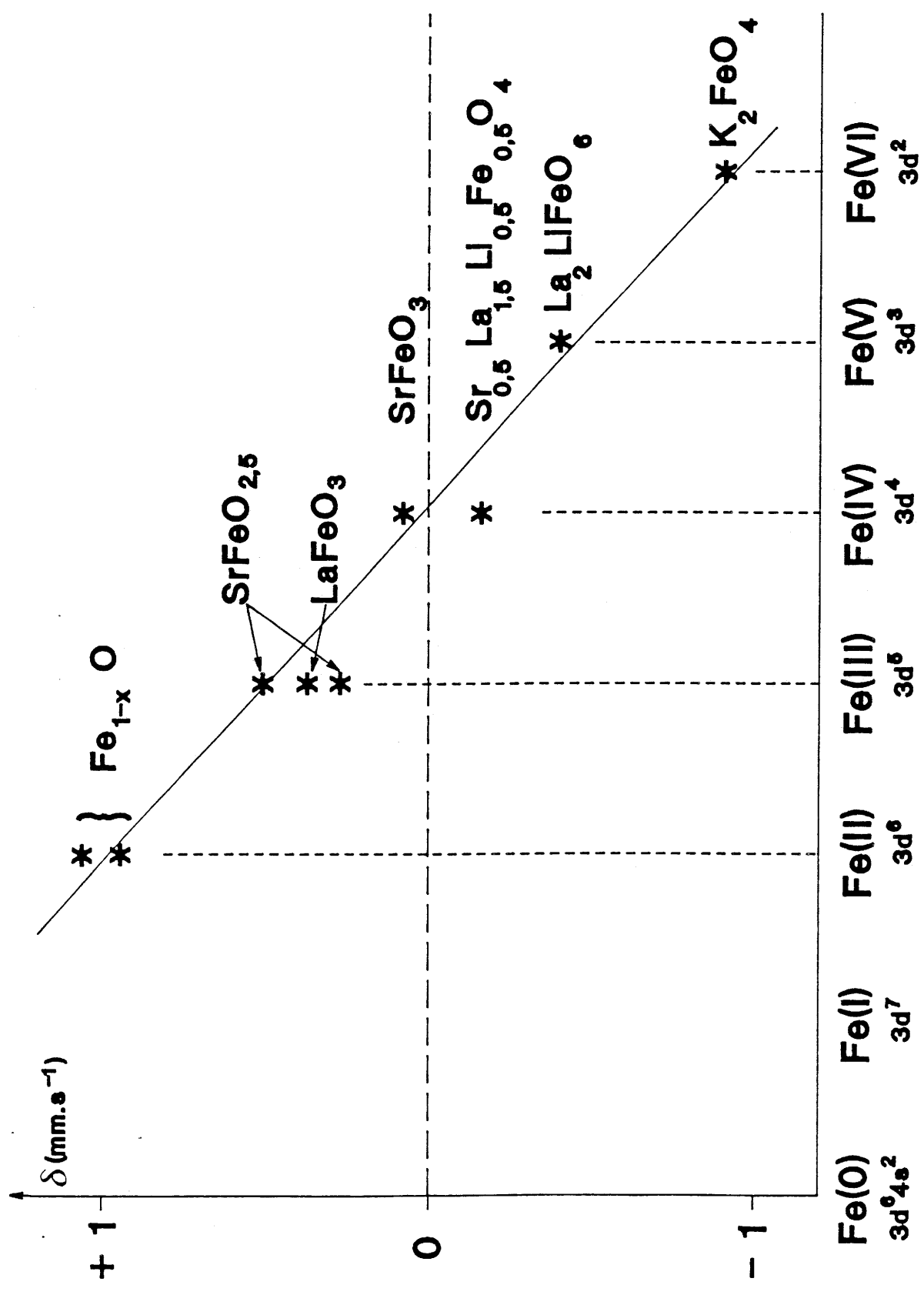


Fig. 3 Evolution du déplacement isomérique à 293 K avec le degré d'oxydation du fer dans les composés oxygénés.



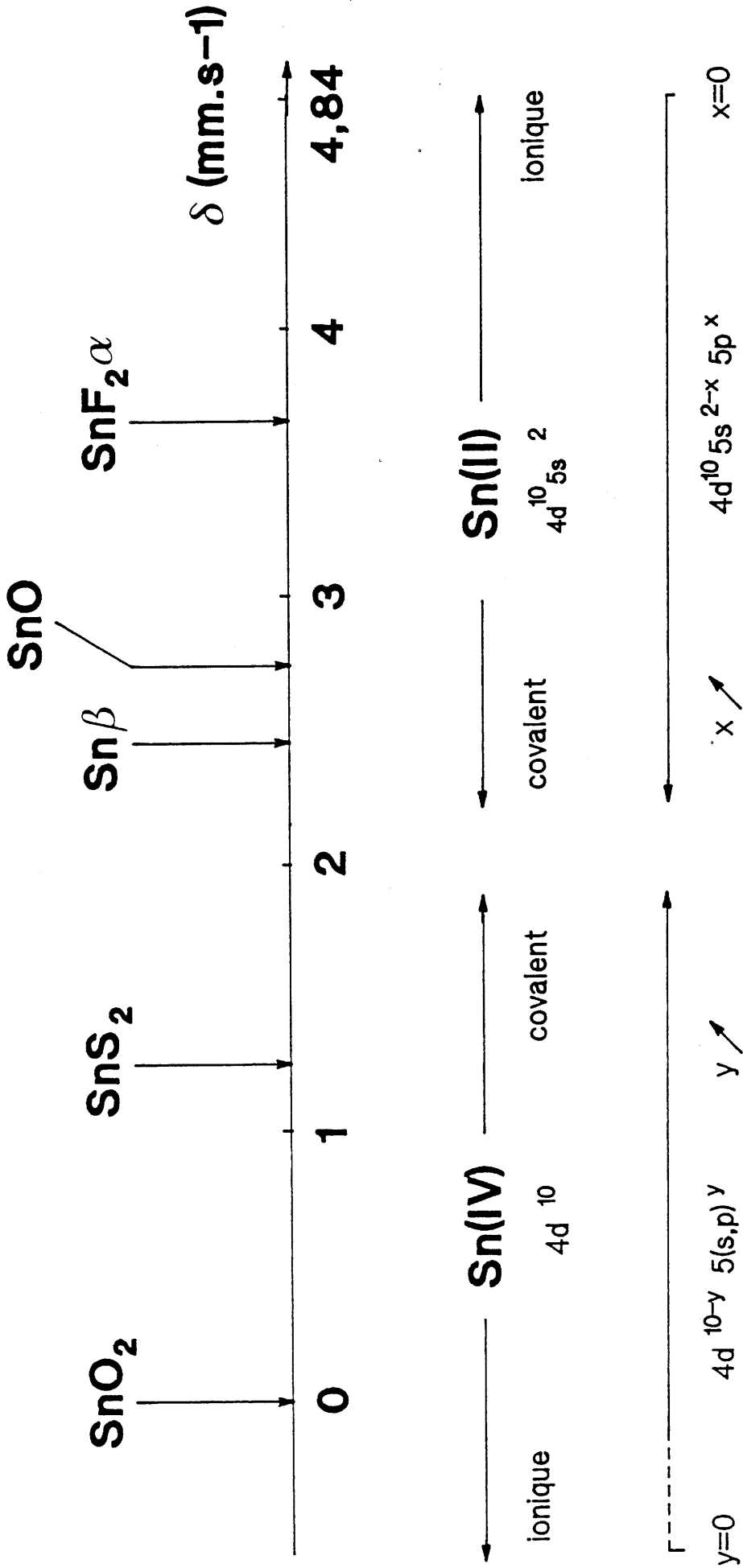


Fig. 4 Evolution du déplacement isomérique pour l'étain en fonction de la configuration électronique à 293 K.

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

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

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

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

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

$\chi_p$  : électronégativité dans l'échelle de Pauling.

Cet effet est illustré par la comparaison du déplacement isomérique dans le fluorure d'étain  $\text{SnF}_4$  et dans le dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ . La valeur de  $\delta$  observée dans  $\text{SnF}_4$  ( $\delta = -0,36 \text{ mm.s}^{-1}$ ) (12) est inférieure à celle du noyau d'étain (IV) dans  $\text{SnO}_2$  ( $\delta = 0,0 \text{ mm.s}^{-1}$ ), résultat en accord avec la différence de caractère ionocovalent de la liaison atome Mössbauer - ligande.

### *1.2.1.3. Cas de l'antimoine*

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

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

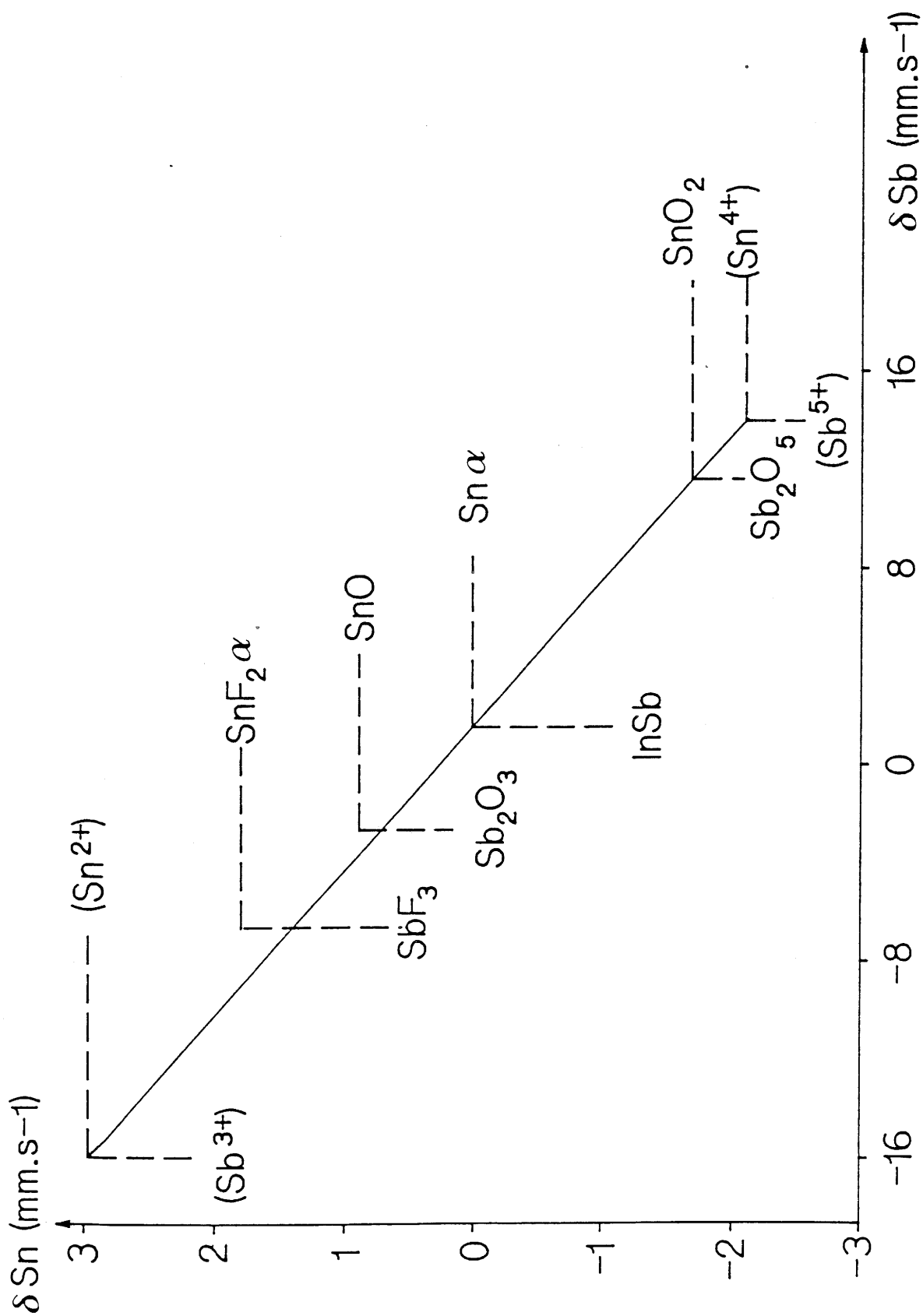


Fig. 5 Comparaison entre les déplacements isomériques des composés isoélectroniques de l'étain et de l'antimoine. Les valeurs entre parenthèses sont des valeurs idéales obtenues par le calcul.

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

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

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

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

#### **1.2.2. Variation du déplacement isomérique avec la température**

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

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

Le terme  $\delta_I$  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  $\delta_{SOD}$  correspond à l'effet Doppler du second ordre (Second Order Doppler) :  $\delta_{SOD}$  est proportionnel à la vitesse quadratique du noyau Mössbauer et donc fonction de la température. Pour un solide de Debye, ce terme est donné par la relation :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 1.3. L'ECLATEMENT QUADRUPOLAIRE $\Delta$

#### 1.3.1. Les interactions quadrupolaires

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

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

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

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

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

Le moment quadrupolaire  $eQ$  du noyau est de :

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

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

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

$V_{zz}$  s'écrit alors :

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

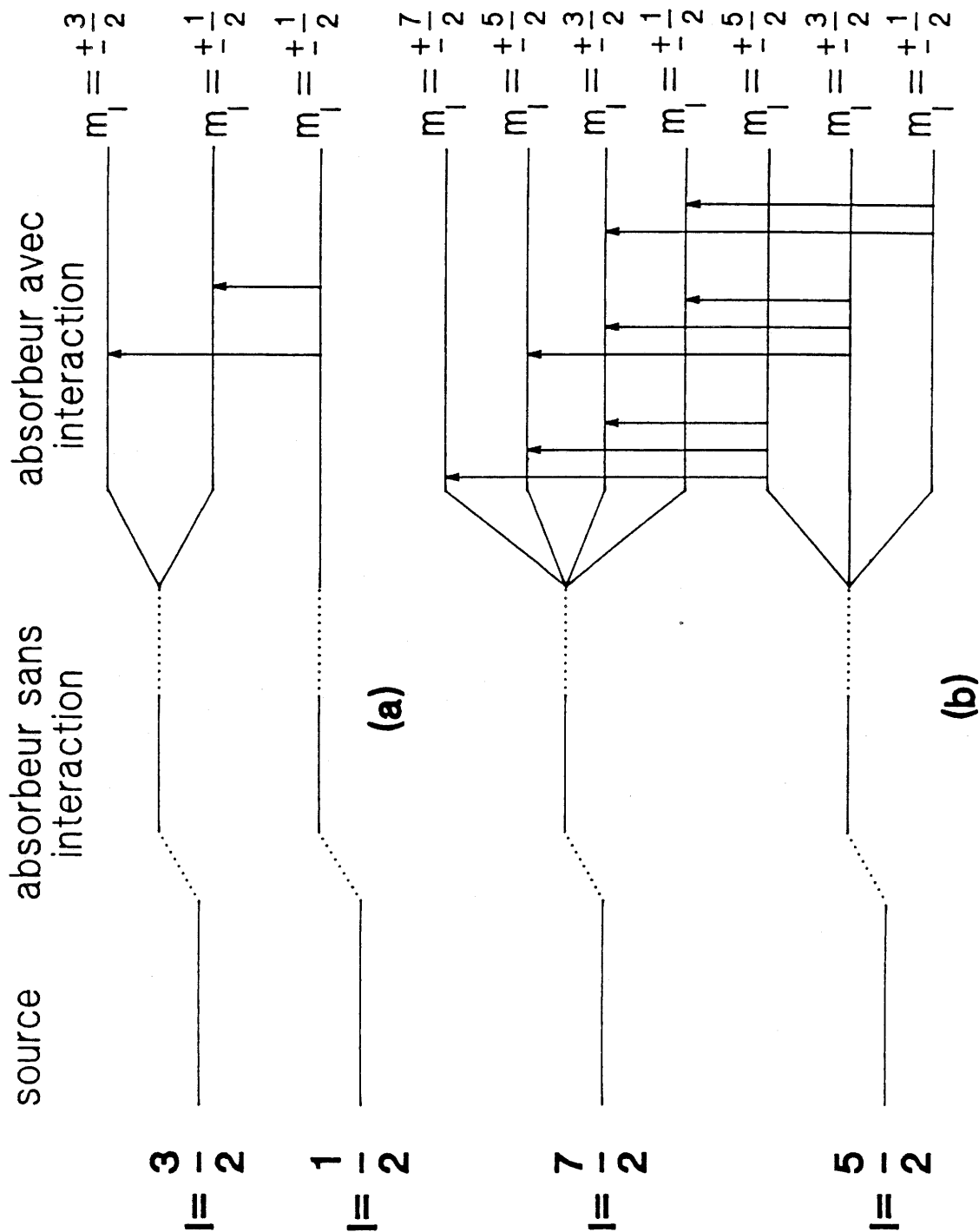


Fig. 6 Levée de dégénérescence des niveaux fondamentaux et excités dans le cas d'interactions quadripolaires.

a - pour une transition  $(\frac{3}{2}) - (\frac{1}{2})$

b - pour une transition  $(\frac{7}{2}) - (\frac{5}{2})$ .

où  $R$  et  $\gamma_\infty$  sont les facteurs d'anti-écran de Sternheimer (13).

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

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

#### I.3.2.1. Composés du fer

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

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

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

#### I.3.2.2. Composés de l'étain

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



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

***Tableau III***

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

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

***Tableau IV***

Eclatements quadrupolaires relatifs au noyau d'étain (IV) des composés du système SnF<sub>2</sub>-SnF<sub>4</sub> à 293 K.

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

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

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

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

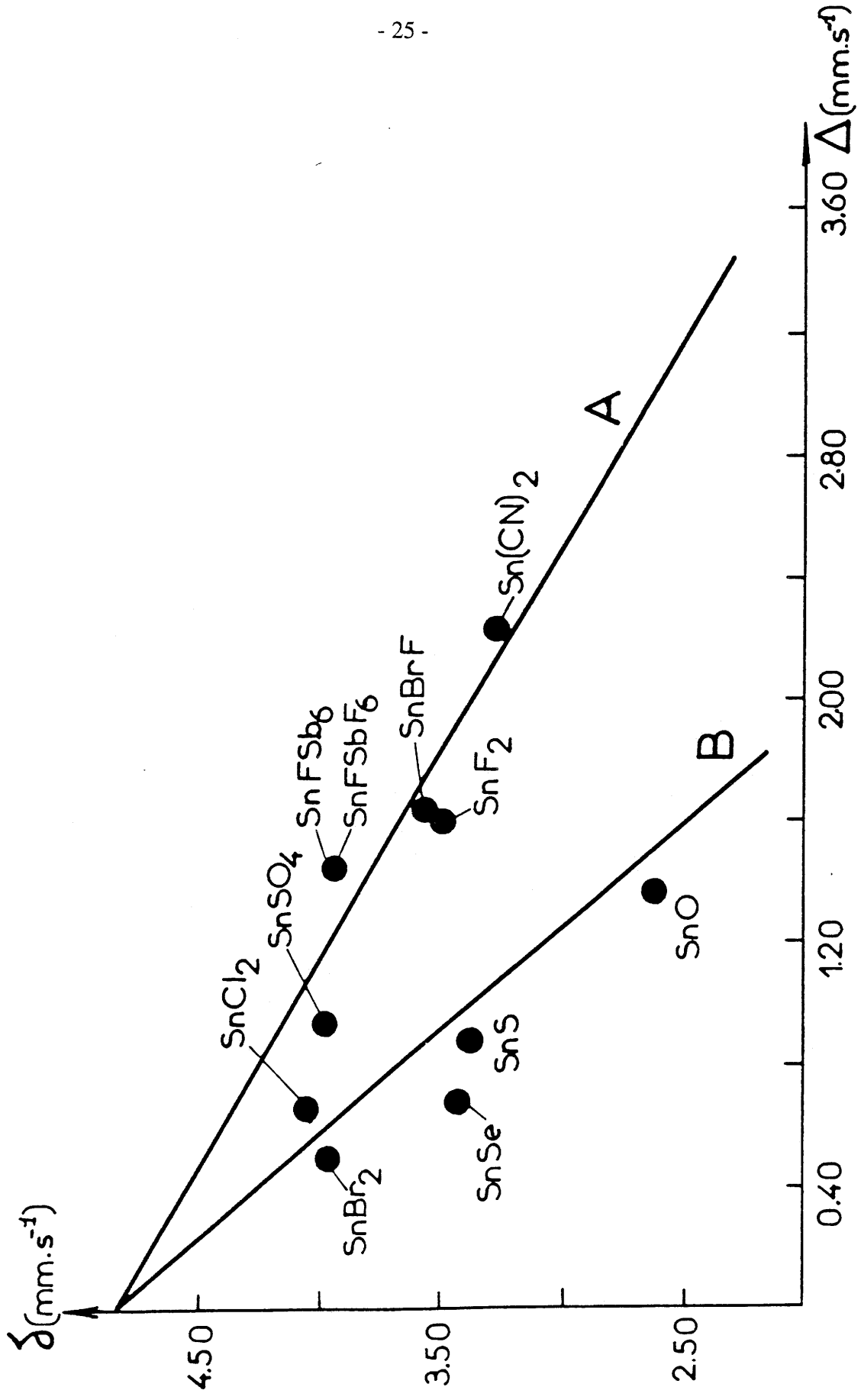


Fig. 7 Evolution du déplacement isomérique avec l'éclatement quadrupolaire de quelques composés stanneux à 293 K.

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

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

### *1.3.2.3. Composés de l'antimoine*

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

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

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

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

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

COMPOSE	$\Delta(\text{mm.s}^{-1})$	REF.
$\text{SnF}_2\alpha$	1,561	(12)
$\text{Sn}_7\text{F}_{16}$	1,312	(12)
$\text{Sn}_3\text{F}_8$	1,265	(12)
$\text{Sn}_2\text{F}_6\alpha$	0,493	(12)
$\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$	0	(12)

***Tableau V***

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

COMPOSE	$\Delta(\text{mm.s}^{-1})$	REF.
$\text{SbF}_3$	19,6	(21)
$\text{NaSbF}_4$	18,6	(21)
$\text{Na}_2\text{SbF}_5$	15,4	(21)
$\text{K}_2\text{SbF}_5$	14,3	(21)

***Tableau VI***

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

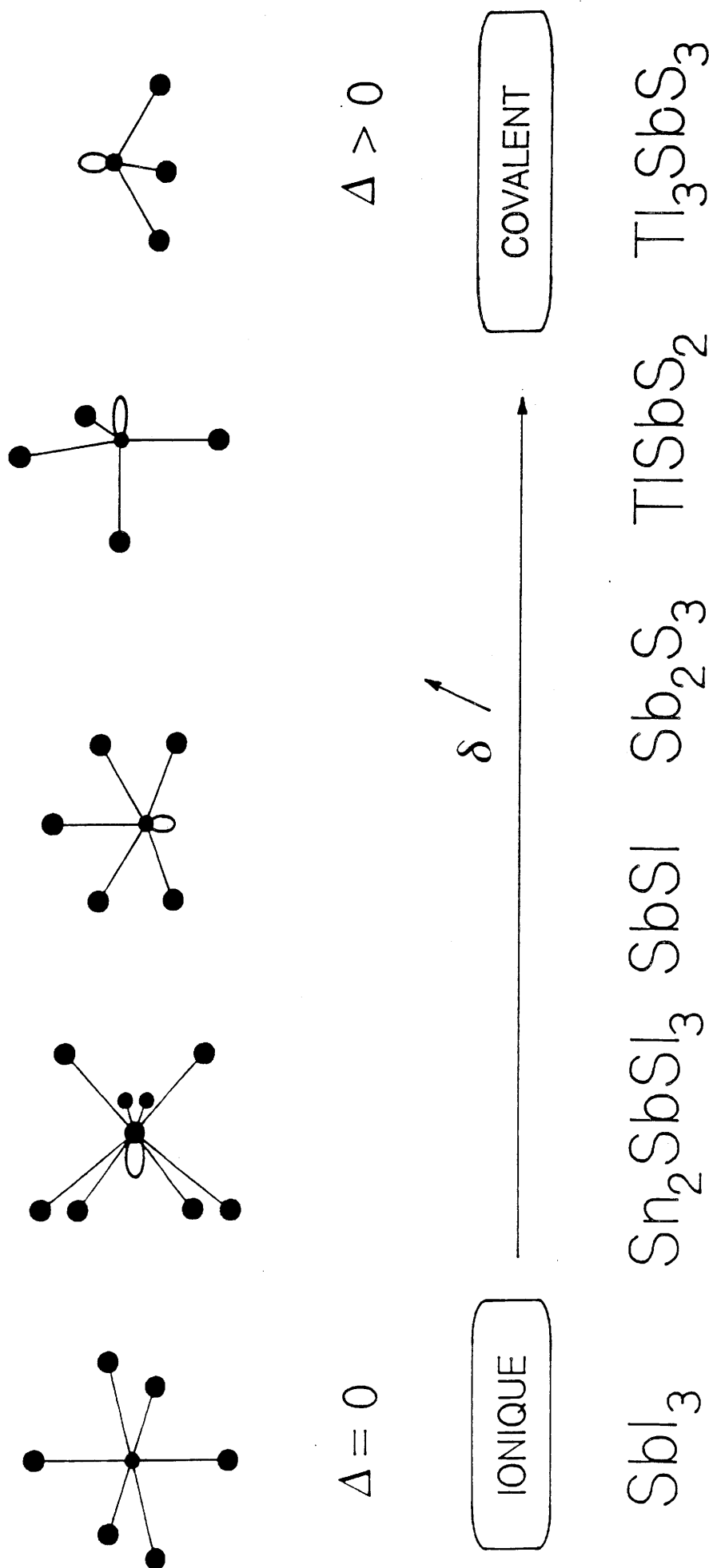


Fig. 8 Schéma d'évolution du déplacement isomérique et de l'éclatement quadrupolaire en fonction du caractère ionocovalent des liaisons dans quelques composés d'antimoine.

#### I.4. LE FACTEUR GOLDANSKII-KARYAGIN §11

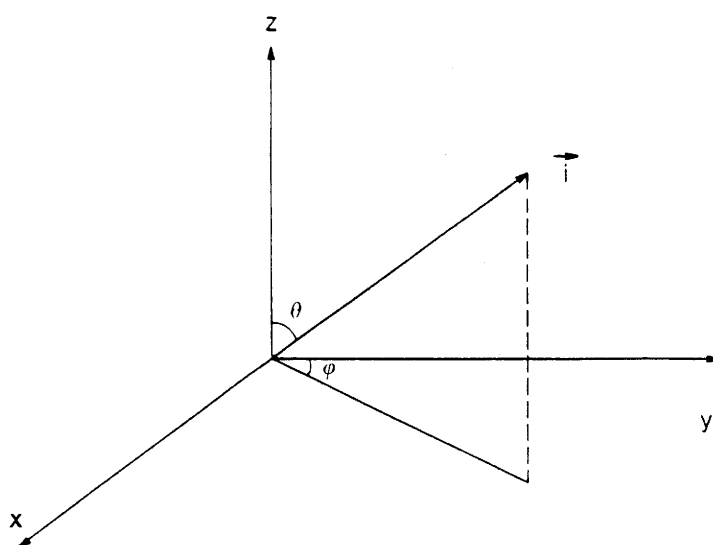
##### I.4.1. Rapport des intensités des raies d'un doublet quadrupolaire

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

On peut poser  $f = \exp(-\langle k^2 X^2 \rangle)$  ; si  $f$  ne dépend pas de  $\theta$ , 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  $\epsilon$  tel que :  $\epsilon = k^2 (\langle Z^2 \rangle - \langle X^2 \rangle)$ , on obtient :

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

Le rapport d'intensité des pics devient alors :

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

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

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



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

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

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

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

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

- la modification de l'orientation des atomes en faisant varier l'angle  $\theta$ ,
- 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  $\gamma$  et le plan de l'échantillon est égal soit à  $90^\circ$  soit  $56^\circ 44'$  (angle magique correspondant aux orientations équiprobables).

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

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

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

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

***Tableau VII***

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

**BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I**

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

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

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

## *Chapitre II*

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

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

- des phases dérivées de la structure fluorine. Celles qui seront étudiées contiennent exclusivement de l'étain divalent. Elles ont été isolées dans le système  $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$ ,
- deux fluorures stoechiométriques de formule générale  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$  dérivant de  $\text{ReO}_3$ . Dans l'un d'entre eux,  $\text{Sn}_2\text{F}_6$ , l'étain est présent à deux degrés d'oxydation. Dans l'hexafluorostannate (de fer)  $\text{FeSnF}_6$ , seul le degré d'oxydation maximum apparaît pour l'étain. Ce dernier composé présente en outre l'avantage de contenir deux noyaux résonnants  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{119}\text{Sn}$  qui permettent de réaliser des mesures Mössbauer sur les deux sondes.

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

Au cours des études réalisées sur les systèmes  $\text{MF}_2\text{-SnF}_2$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$  et  $\text{Pb}$ ), la mise en évidence de plusieurs fluorures ternaires a été annoncée (Tableau VIII) (1, 11-17). L'analyse de ces différents travaux fait apparaître, d'une part des désaccords sur l'existence de certaines phases et des divergences sur les paramètres cristallographiques de ces dernières, d'autre part des données structurales incomplètes sur de nombreux composés. Une mise au point s'avérait donc nécessaire. Notre choix s'est porté sur le système  $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$  pour lequel l'existence de trois phases  $\text{SrSnF}_4$ ,  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$  et  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$  semblait bien établie.

M	Sr	Ba	Pb
<p>Formule générale des composés</p>			
<p><math>M\text{SnF}_4</math></p>	<p>Quadratique P4/nmm Z = 2 a = 4,1754(8) Å c = 11,448 (2) Å Réf. (11, 12)</p>	<p>Quadratique P4/nmm Z = 2 a = 4,355(1) Å c = 11,2922(3) Å Réf. (13)</p>	<p>Quadratique P4/nmm Z = 2 a = 4,2196(13) Å c = 11,415 (3) Å Réf. (11, 12)</p>
<p><math>M\text{Sn}_2\text{F}_6</math></p>	<p>Orthorhombique Z = 4 a = 9,83 (2) Å b = 8,62(2) Å c = 7,17(2) Å Réf. (1)</p>	<p>Orthorhombique Z = 4 a = 15,38(2) Å b = 9,32(2) Å c = 4,31(5) Å Réf. (1)</p>	<p>Réf. (1)</p>
<p><math>M\text{Sn}_4\text{F}_{10}</math></p>	<p>Orthorhombique Z = 2 a = 11,62(3) Å b = 4,97(2) Å c = 8,33(2) Å Réf. (1)</p>	<p>Monoclinique Z = 4 a = 10,73(3) Å b = 7,59(2) Å c = 10,73(3) Å <math>\beta = 68^\circ</math> Réf. (1)</p>	<p>Cubique Fm3m Z = 4/5 a = 5,9541(5) Å Réf. (15)</p>

**Tableau VIII**

Données cristallographiques des composés  $M\text{SnF}_4$ ,  $M\text{Sn}_2\text{F}_6$  et  $M\text{Sn}_4\text{F}_{10}$  (M = Sr, Ba et Pb).



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

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

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

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

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

#### **II.1.2.1. Affinement par la méthode de Rietveld**

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

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

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

Le fond continu est optimisé par un fichier "points de fond". Celui-ci est obtenu soit par une interpolation linéaire, soit par une fonction polynômiale d'ordre 5 en  $2\theta$ . Cette dernière méthode a été indispensable dans le cas du composé  $\text{SrSnF}_4$ .

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

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

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

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

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

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

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

pour les intensités intégrées.

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

pour les profils.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### II.1.2.2. Description de la structure et discussion

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

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

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

**Tableau IX**

Conditions expérimentales et caractéristiques de l'affinement Rietveld pour SrSnF<sub>4</sub>.

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

Tableau X

Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope (ou équivalents) et anisotrope pour SrSnF<sub>4</sub>

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

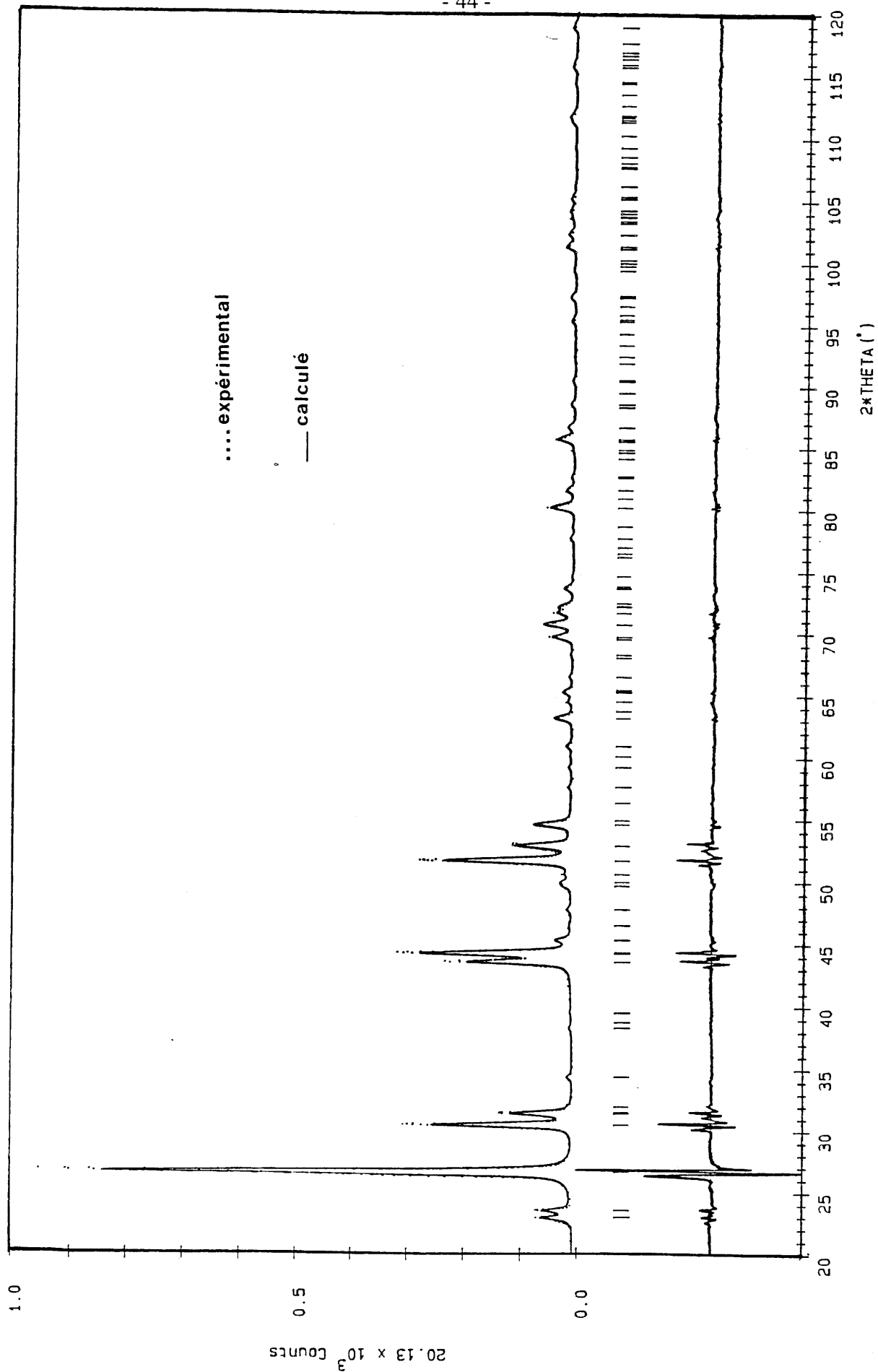


Fig. 9 Spectres expérimental et calculé du composé SrSnF<sub>4</sub> (au-dessous : spectre différence).

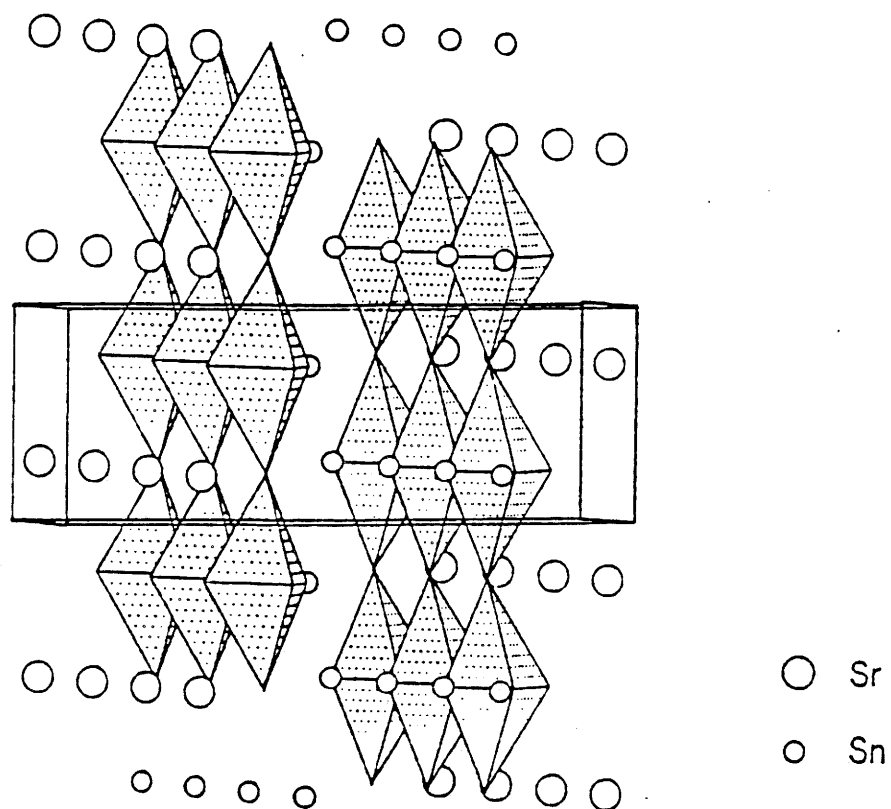


Fig. 10 Représentation tridimensionnelle de la structure de SrSnF<sub>4</sub>.

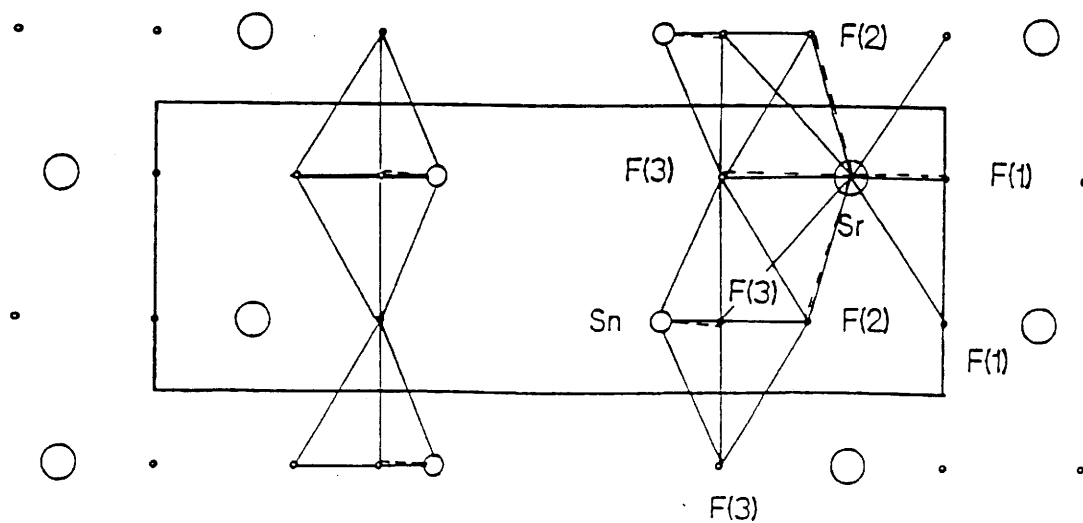


Fig. 11 Projection de la structure de SrSnF<sub>4</sub> selon la direction [100].

particulier qui a déjà été rencontré dans quelques fluorures d'étain comme  $\text{BaSnF}_4$  (13) et  $\text{SnF}_2\alpha$  (21). La présence de la paire libre E dans la direction axiale entraîne une distorsion de l'octaèdre. La liaison Sn-F(2) est plus courte (2,097 Å) que les liaisons Sn-F(3) (2,251 Å) (Tableau XI). Ceci s'explique certainement par de fortes interactions E-F(3) qui entraînent un raccourcissement de la distance Sn-F(2).

Dans le cas de la structure  $\text{SnF}_2\alpha$ , l'atome Sn(2) est également localisé dans une pyramide ( $\text{SnF}_5$ ) (21, 22), mais les quatre liaisons formant le plan de base sont toutes différentes. La liaison axiale Sn-F est plus courte que les quatre liaisons équatoriales comme dans le composé  $\text{SrSnF}_4$ .

Comme le montre la projection de la structure de  $\text{SrSnF}_4$  selon la direction [100] représentée à la figure 11, chaque atome de strontium est entouré de douze atomes de fluor. Quatre de ces atomes sont du type F(1) et sont communs à deux atomes de strontium. Les quatre atomes F(2) sont échangés entre un atome de strontium et un atome d'étain (F(2) en position axiale dans la pyramide ( $\text{SnF}_5$ )). De même, les quatre atomes F(3) relient un atome de strontium et un atome d'étain (F(3) dans le plan de base de la pyramide ( $\text{SnF}_5$ )). Les distances interatomiques Sr-F ont été reportées au tableau XI.

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

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

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

Des résultats analogues avaient été obtenus dans le cas du composé  $\text{BaSnF}_4$  (13). Dans ce fluorure, la distance Sn-F(2) est également plus courte (2,029 Å)



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

**Tableau XI**

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans SrSnF<sub>4</sub>.

que les distances Sn-F(3) (2,282 Å). De plus, les facteurs d'agitation thermique anisotrope ont des valeurs très élevées pour les atomes de fluor F(2) et F(3). L'atome F(2) présente une forte agitation thermique dans le plan xy, alors qu'elle est très prononcée dans le plan yz pour l'atome F(3). Ce phénomène a été expliqué par une conductivité ionique notable de BaSnF<sub>4</sub> de l'ordre de 10<sup>-2</sup>Ω.cm<sup>-1</sup> à 500 K et par une énergie d'activation de 0,34 eV en-dessous de 400 K (17).

Pour confirmer l'hypothèse d'une mobilité des atomes de fluor dans SrSnF<sub>4</sub> et expliquer la forte agitation thermique de F(2) et F(3), nous avons entrepris une étude de ce composé par résonance magnétique nucléaire du <sup>19</sup>F. Ce phénomène avait été pressenti par une étude antérieure (23).

### **II.1.3. Etude par résonance magnétique nucléaire du <sup>19</sup>F du composé SrSnF<sub>4</sub>**

#### **II.1.3.1. Traitement du signal et résultats expérimentaux**

La variation thermique du signal du <sup>19</sup>F dans SrSnF<sub>4</sub> a été suivie de 150 à 410 K. La figure 12 illustre les étapes caractéristiques de cette évolution. La variation thermique de la largeur de raie mesurée à mi-hauteur  $\Delta\nu_{1/2}$  est représentée à la figure 13.

A basse température, le signal de RMN du <sup>19</sup>F est constitué de deux raies (P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>) caractéristiques de deux types de fluor. Un programme de simulation permet la déconvolution du signal en ses deux composantes (Fig. 14), qui fait apparaître une proportion sensiblement identique des deux types de fluor.

A température croissante et dès 170 K environ, la raie P<sub>1</sub> diminue ; corrélativement, en position médiane, une raie P<sub>m</sub> apparaît, caractéristique de fluor mobiles. A son tour, mais à une température supérieure à 170 K, la raie P<sub>2</sub> voit son intensité diminuer au profit de la raie P<sub>m</sub>, traduisant également une mobilité du second type de fluor. La figure 15 illustre une étape de cette double mobilité des ions fluor. Un échange s'établit donc entre les deux types de fluor. A 243 K, les proportions respectives de fluor fixes (de type F<sub>A</sub> et F<sub>B</sub>) et mobiles F<sub>m</sub> sont les suivantes :

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

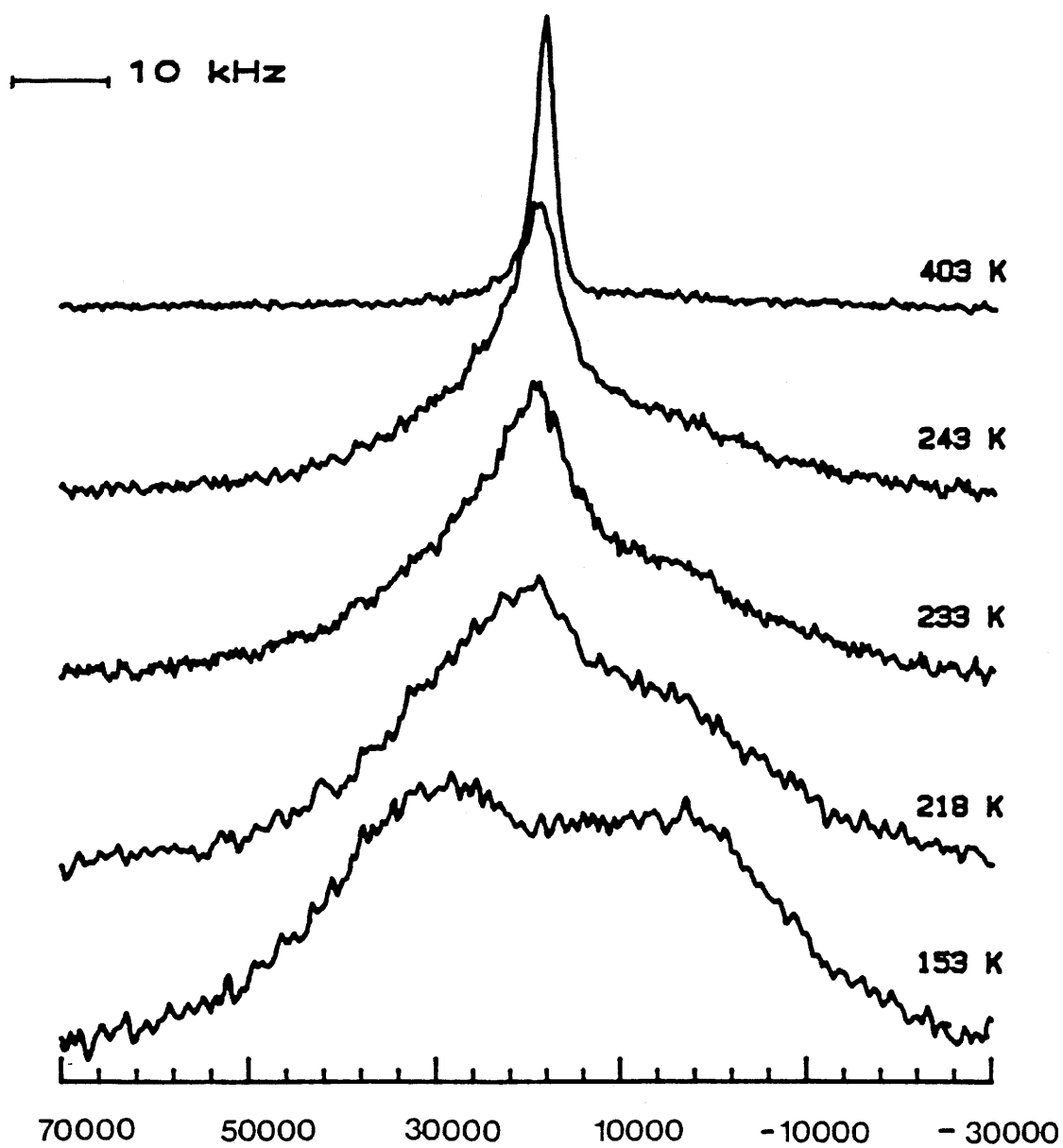


Fig. 12 Spectres RMN de SrSnF<sub>4</sub> à différentes températures.

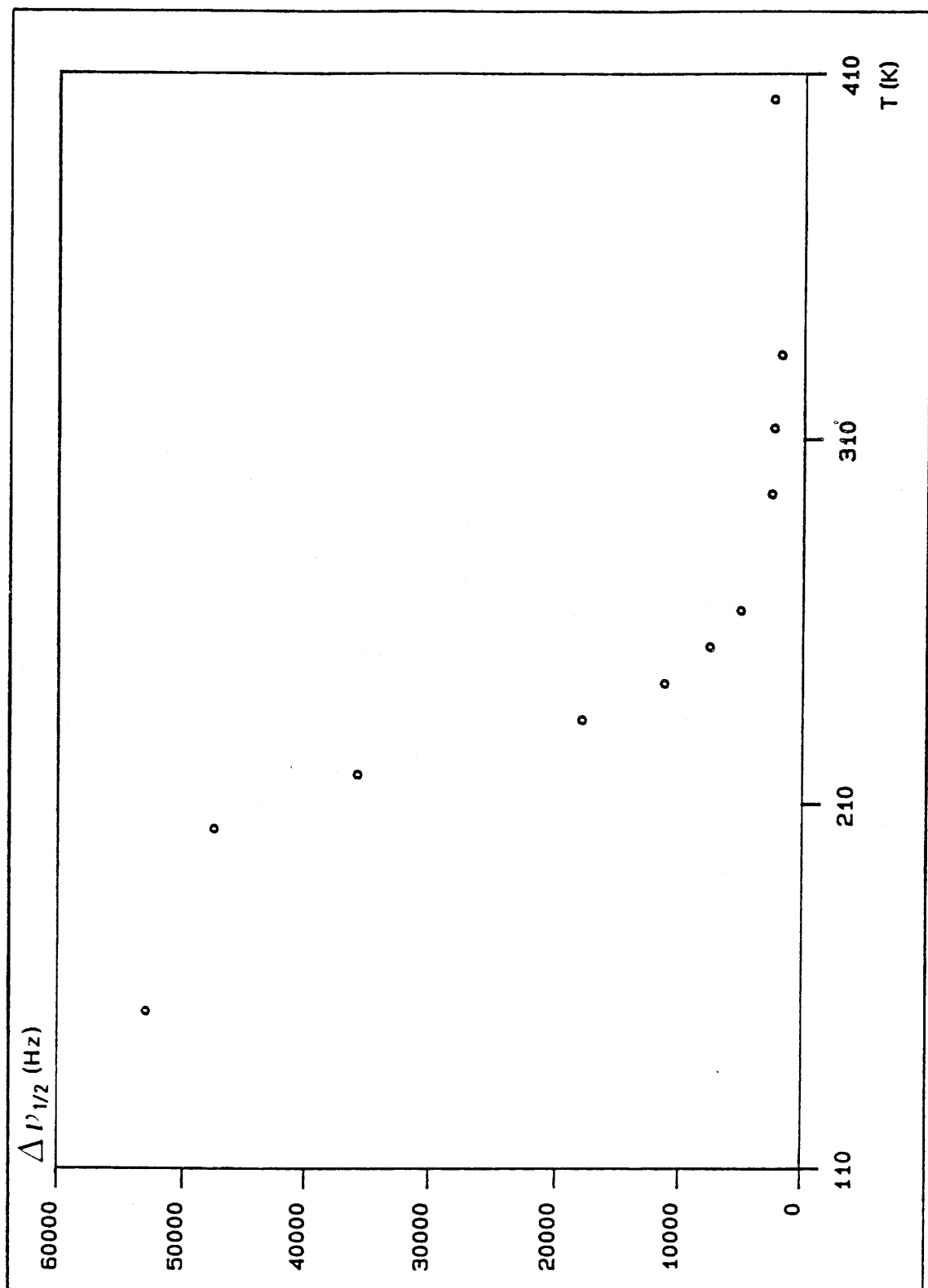


Fig. 13 Variation de la largeur à mi-hauteur  $\Delta P_{1/2}$  de la raie RMN en fonction de la température.

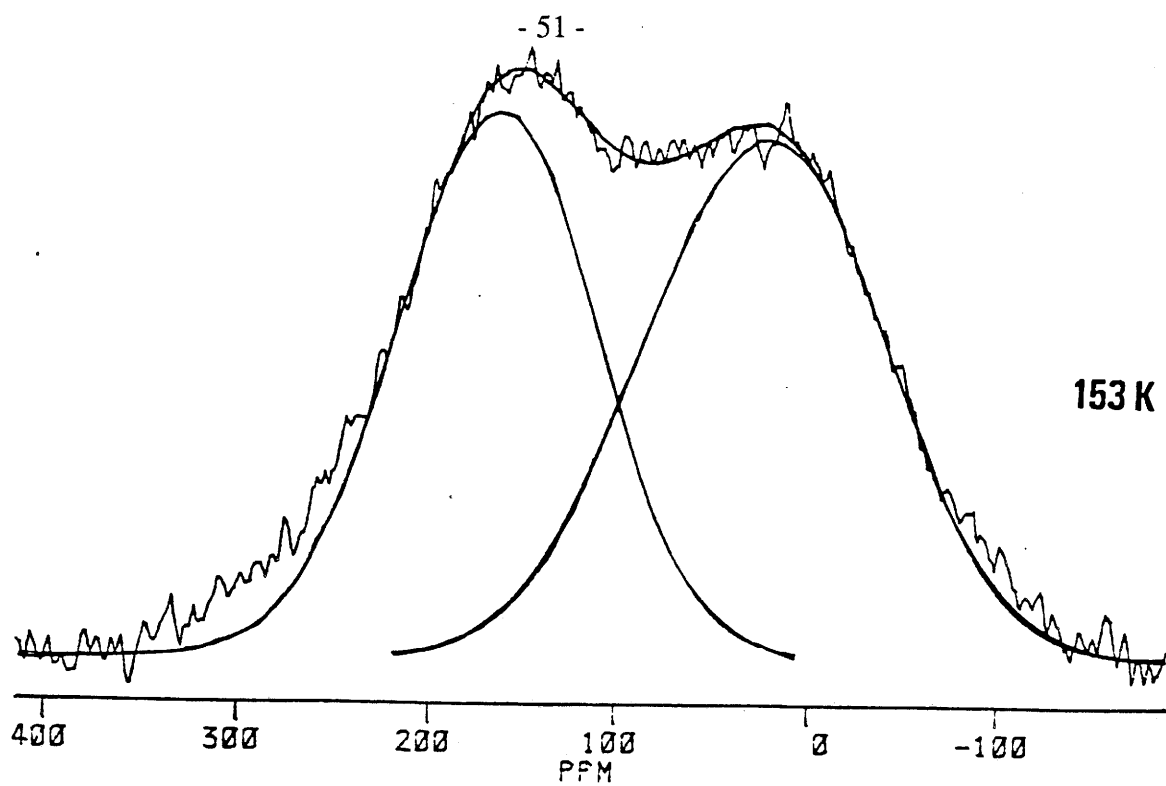


Fig. 14 Déconvolution du spectre RMN du  $^{19}\text{F}$  de  $\text{SrSnF}_4$  à 153 K.

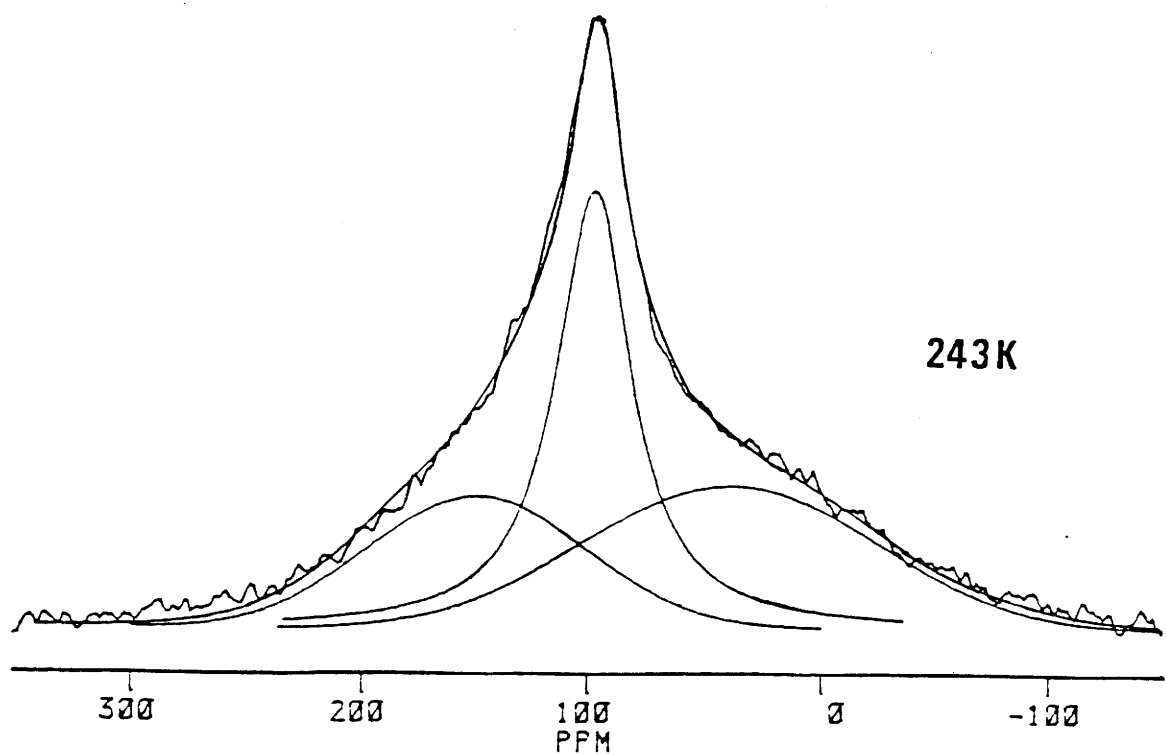


Fig. 15 Déconvolution du spectre RMN du  $^{19}\text{F}$  de  $\text{SrSnF}_4$  à 243 K.

TYPE DE FLUOR	%	COMPOSANTES ELEMENTAIRES DU SIGNAL
F <sub>A</sub>	25	P <sub>2</sub>
F <sub>B</sub>	34	P <sub>1</sub>
F <sub>m</sub>	41	P <sub>m</sub>

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

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

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

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

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

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

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

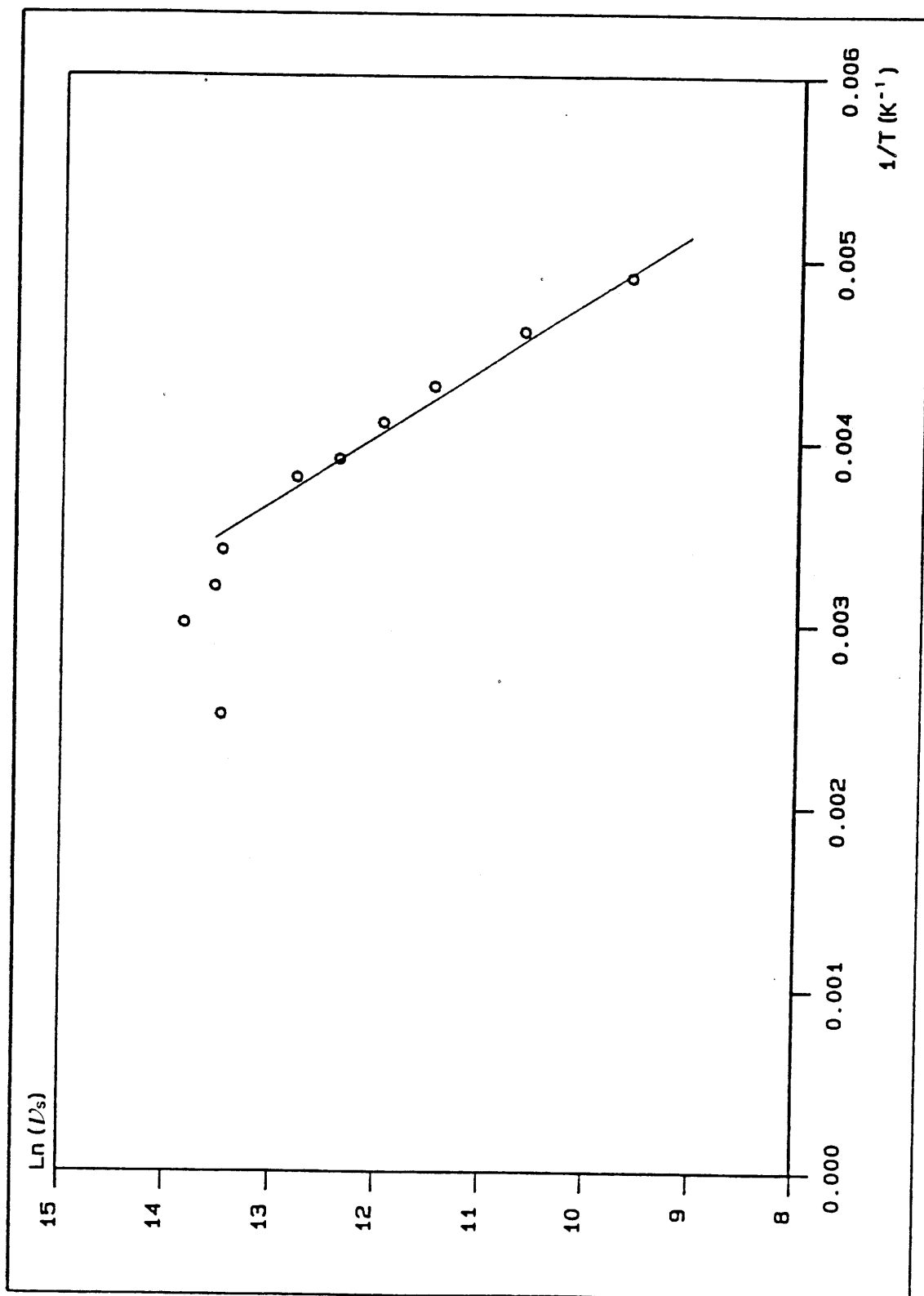


Fig. 16 Variation du logarithme de la fréquence de saut en fonction de l'inverse de la température.

### **II.1.3.2. Discussion**

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

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

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

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

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

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

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



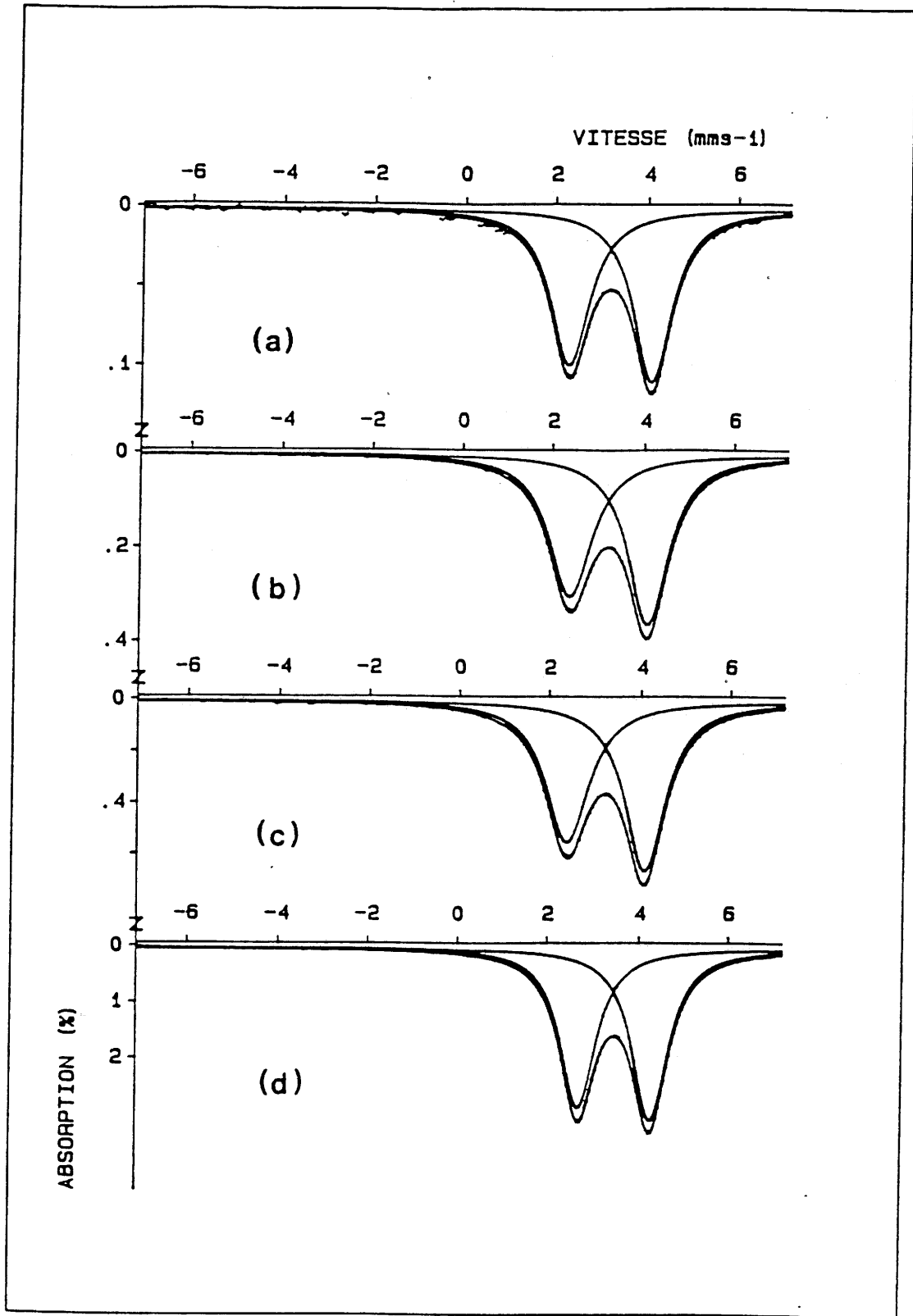


Fig. 17 Spectres Mössbauer à 293 K de  $\text{SrSnF}_4$  (a),  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$  (b),  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$  (c) et  $\text{SnF}_2\alpha$  (d).

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

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

La dissymétrie est d'autant plus prononcée que le rapport atomique Sr / Sn diminue. Ceci tendrait à montrer que le rôle stéréochimique de la paire libre de l'étain (II) serait donc plus important dans le composé  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$  que dans  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$  et  $\text{SrSnF}_4$ . Il est également intéressant de noter que le rapport Sr / Sn et l'éclatement quadrupolaire évoluent dans le même sens (Fig. 18). Les données Mössbauer rassemblées au tableau XII montrent d'autre part que le rapport Sr / Sn et le déplacement isomérique varient en sens inverse (Fig. 18).

En utilisant les déplacements isomériques mesurés à 293 K pour les quatre composés  $\text{SrSnF}_4$ ,  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$ ,  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$  et  $\text{SnF}_2\alpha$  ainsi que l'équation [I-12] de Lees et Flinn, le pourcentage de caractère covalent du doublet libre peut être déterminé (Tableau XIII). Les valeurs obtenues montrent que le caractère covalent de la liaison Sn(II) - F et le rapport Sr / Sn augmentent dans le même sens. Le phénomène coïncide ici avec un enrichissement en strontium qui induit alors des liaisons Sn-F antagonistes d'autant plus covalentes.

#### II.1.4.2. Evolution thermique des paramètres Mössbauer des composés du système $\text{SrF}_2$ - $\text{SnF}_2$

##### II.1.4.2.1. Etude du composé $\text{SrSnF}_4$

Les spectres Mössbauer du composé  $\text{SrSnF}_4$  ont été enregistrés de 4,2 à 383 K, ils sont reportés à la figure 19.

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

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

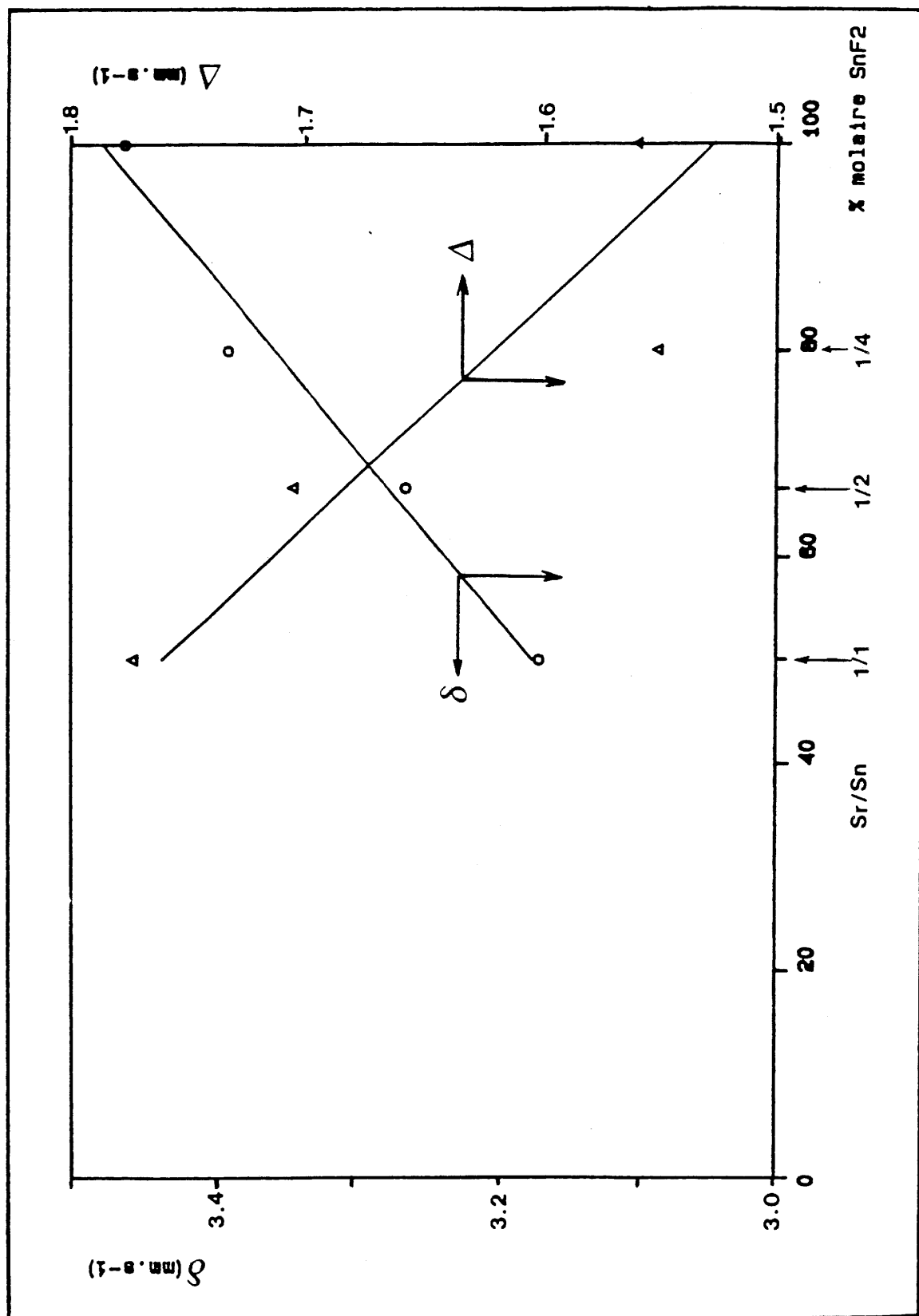


Fig. 18 Déplacement isomérique et éclatement quadrupolaire pour les fluorures du système SrF<sub>2</sub>-SnF<sub>2</sub>.

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

**Tableau XII**

Caractéristiques Mössbauer des composés SrSnF<sub>4</sub>, SrSn<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, SrSn<sub>4</sub>F<sub>10</sub> et SnF<sub>2</sub>α à 293 K.

- δ : déplacement isomérique à 293 K par rapport à CaSnO<sub>3</sub>  
 Δ : éclatement quadropolaire  
 g<sub>11</sub> : paramètre Goldanskii-Karyagin.

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

**Tableau XIII**

Caractère p du doublet libre calculé pour les composés SrSnF<sub>4</sub>, SrSn<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, SrSn<sub>4</sub>F<sub>10</sub> et SnF<sub>2</sub>α en accord avec l'équation [I-12].

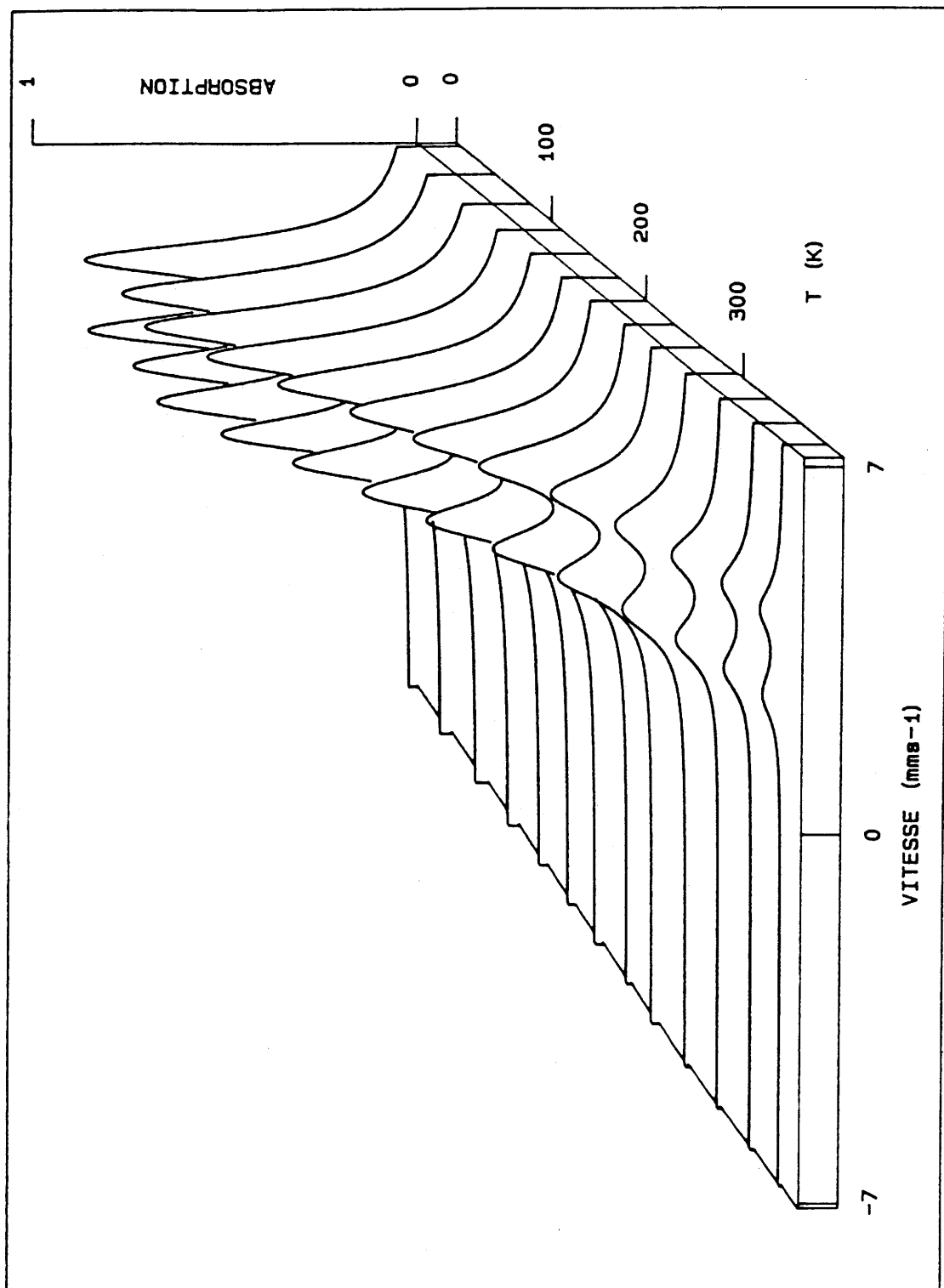


Fig. 19 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé SrSnF<sub>4</sub>.

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

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

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

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

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

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

#### *II.1.4.2.2. Etude du composé $\text{SrSn}_2\text{F}_6$*

L'étude Mössbauer de  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$  a été effectuée pour  $4,2 \leq T \leq 475 \text{ K}$ . L'évolution des spectres en fonction de la température est représentée à la figure 21.

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

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

Cette valeur permet de déduire la masse effective vibrante :

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

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

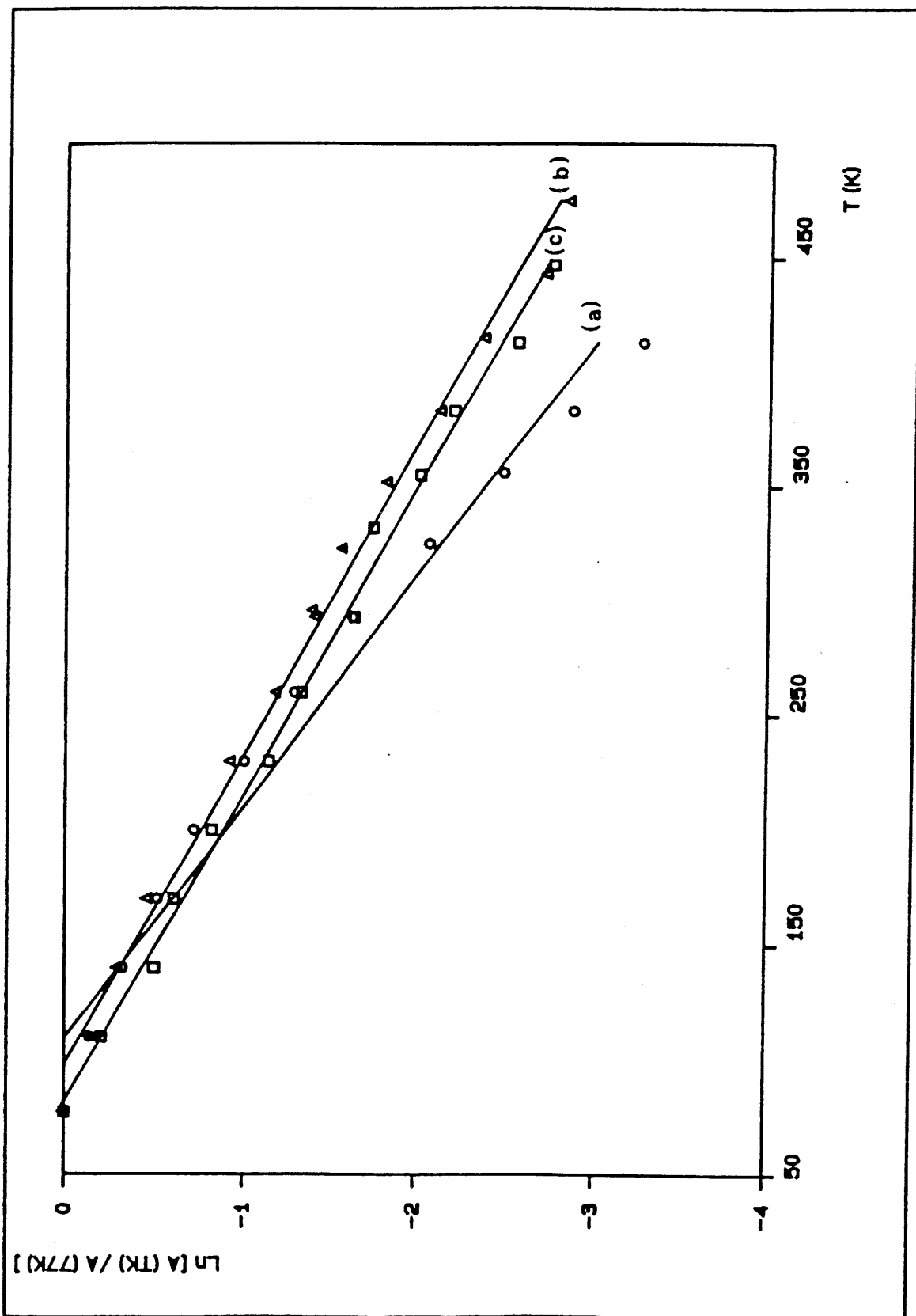


Fig. 20 Dépendance thermique de  $\ln [A(TK) / A(77K)]$  pour  $\text{SrSnF}_4$  (a),  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$  (b) et  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$  (c).

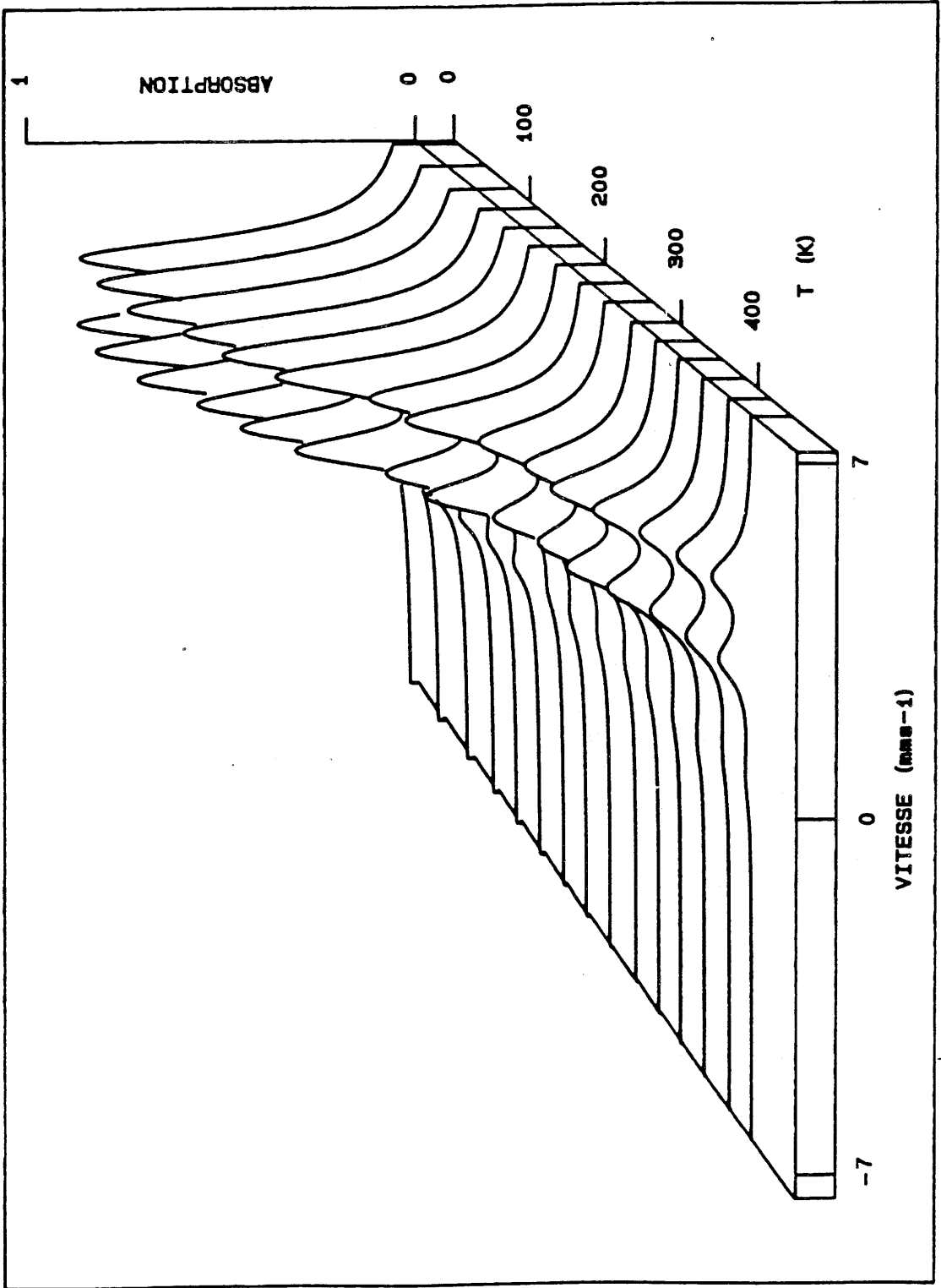


Fig. 21 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$ .



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

Elles conduisent à une fraction sans recul à 293 K :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

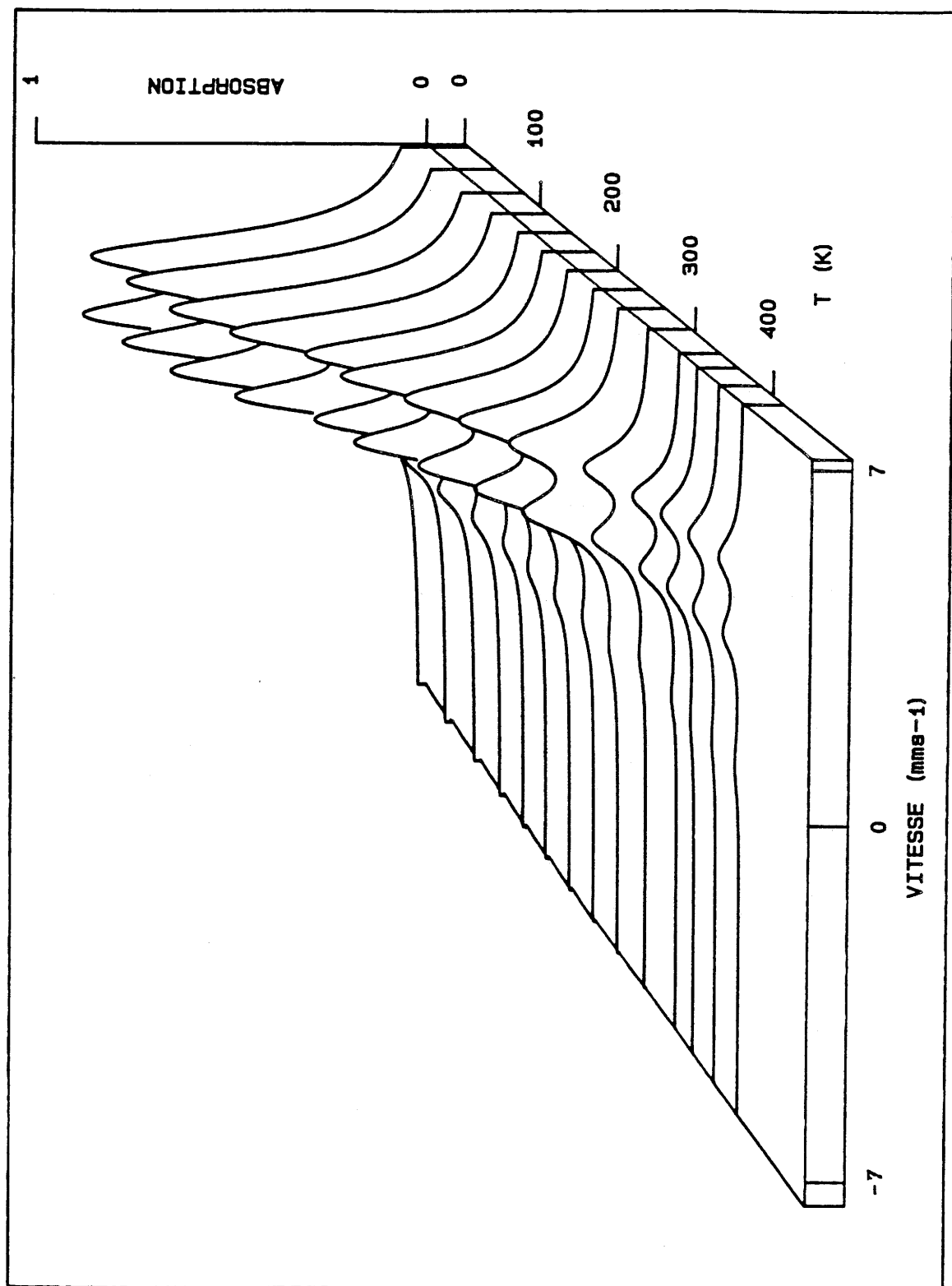


Fig. 22 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ .

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

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

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

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

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

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

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

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

Les principaux résultats déduits de l'évolution thermique des paramètres Mössbauer pour les composés du système  $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$  sont rassemblés au tableau XIV. La dépendance thermique du logarithme du facteur  $f$  pour les quatre composés  $\text{SrSnF}_4$ ,  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$ ,  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$  et  $\text{SnF}_2\alpha$  est représentée à la figure 23.

Les facteurs  $f$  obtenus à 293 K pour les composés  $\text{SrSnF}_4$ ,  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$  et  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$  sont inférieurs à celui déterminé pour le noyau d'étain dans  $\text{Sn}_3\text{F}_8$  ( $f_{293\text{K}} = 0,20$ ) (6). Dans ce dernier fluorure, la valeur relativement élevée de la fraction sans recul  $f$  avait été attribuée à une forte rigidité du réseau due à la présence de ponts fluor  $\text{F-Sn(IV)-F-Sn(II)-F}$ . Ces valeurs plus faibles du facteur  $f$  peuvent s'expliquer par une vibration plus importante du noyau d'étain. Ce dernier, dans les trois composés précédents est vraisemblablement moins lié dans son site et la dissipation d'énergie par vibration de l'atome d'étain (II) est plus importante que dans le cas du noyau Sn dans  $\text{Sn}_3\text{F}_8$ .

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

***Tableau XIV***

Caractéristiques Mössbauer dynamiques des composés  
SrSnF<sub>4</sub>, SrSn<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, SrSn<sub>4</sub>F<sub>10</sub> et SnF<sub>2</sub>α.

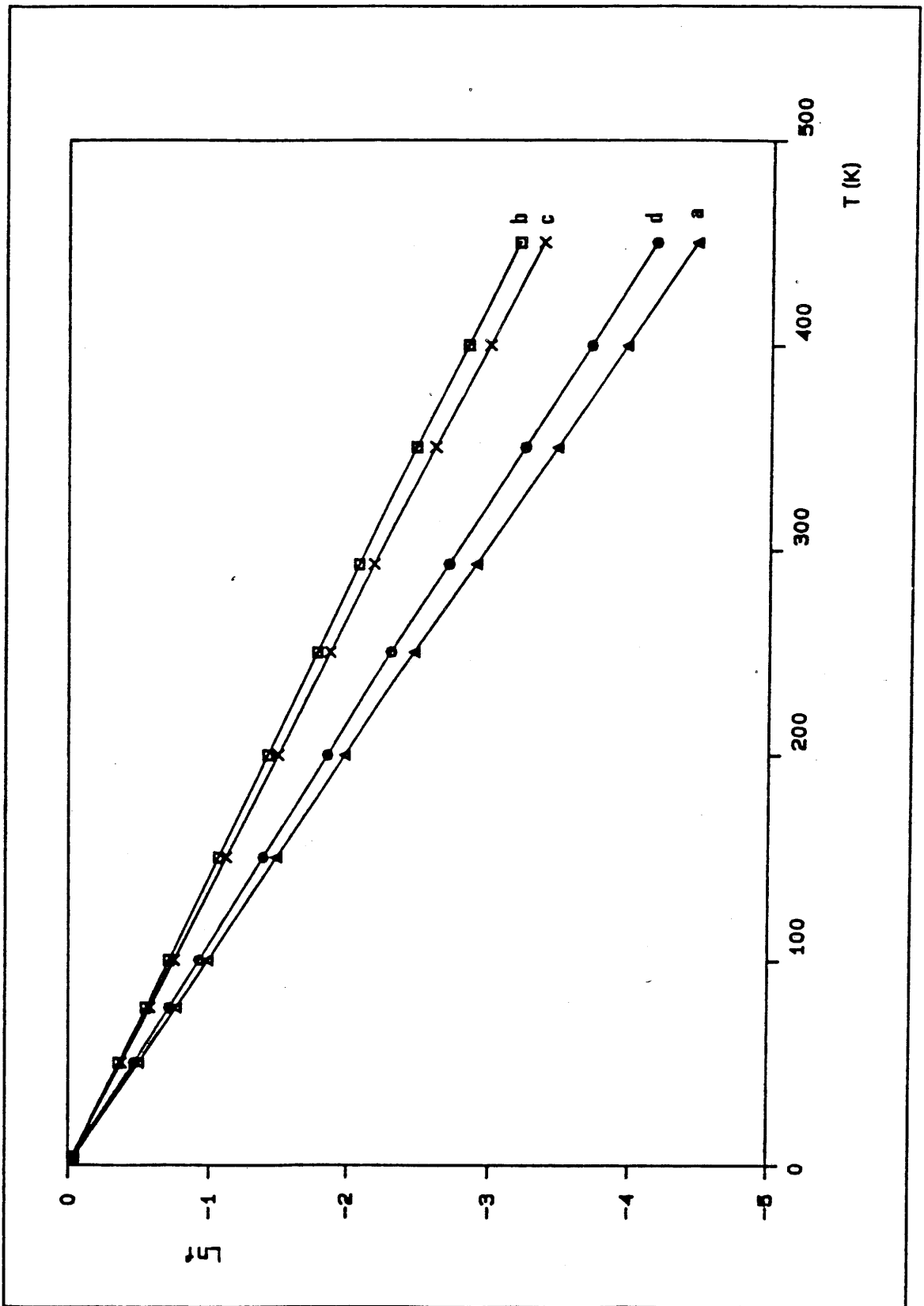


Fig. 23 Variation thermique du logarithme du facteur  $f$  pour  $\text{SrSnF}_4$  (a),  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$  (b),  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$  (c) et  $\text{SnF}_2\alpha$  (d).

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

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

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

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

Les types structuraux rencontrés dans les composés de formule générale  $M^{\text{II}}M^{\text{IV}}\text{F}_6$  dépendent de la taille des cations divalent et tétravalent (26-28 et références citées). Lorsque les deux rayons cationiques sont suffisamment petits, ces fluorures ternaires cristallisent à température ambiante essentiellement avec la symétrie rhomboédrique de type  $\text{LiSbF}_6$  (groupe d'espace  $R\bar{3}$ ) ou avec la symétrie cubique de type  $\text{ReO}_3$  ordonné (groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) (Fig. 26). C'est en particulier le cas de nombreux hexafluorostannates  $M^{\text{II}}\text{SnF}_6$  (27-30). La plupart des composés de ce type possèdent par ailleurs deux ou plusieurs variétés allotropiques (26, 27, 31-33).

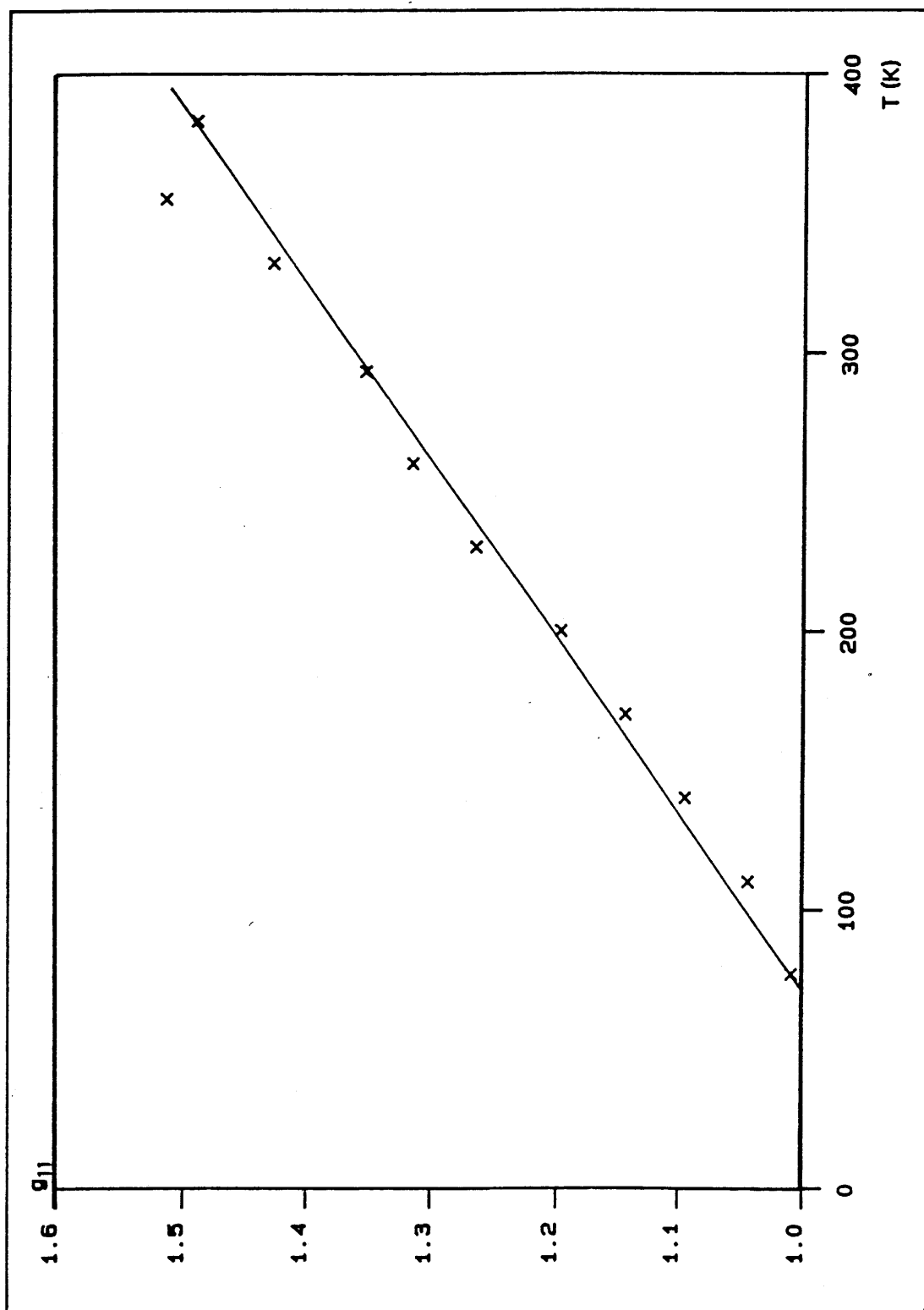


Fig. 24 Dépendance thermique du facteur Goldanskii-Karyagin du composé  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ .

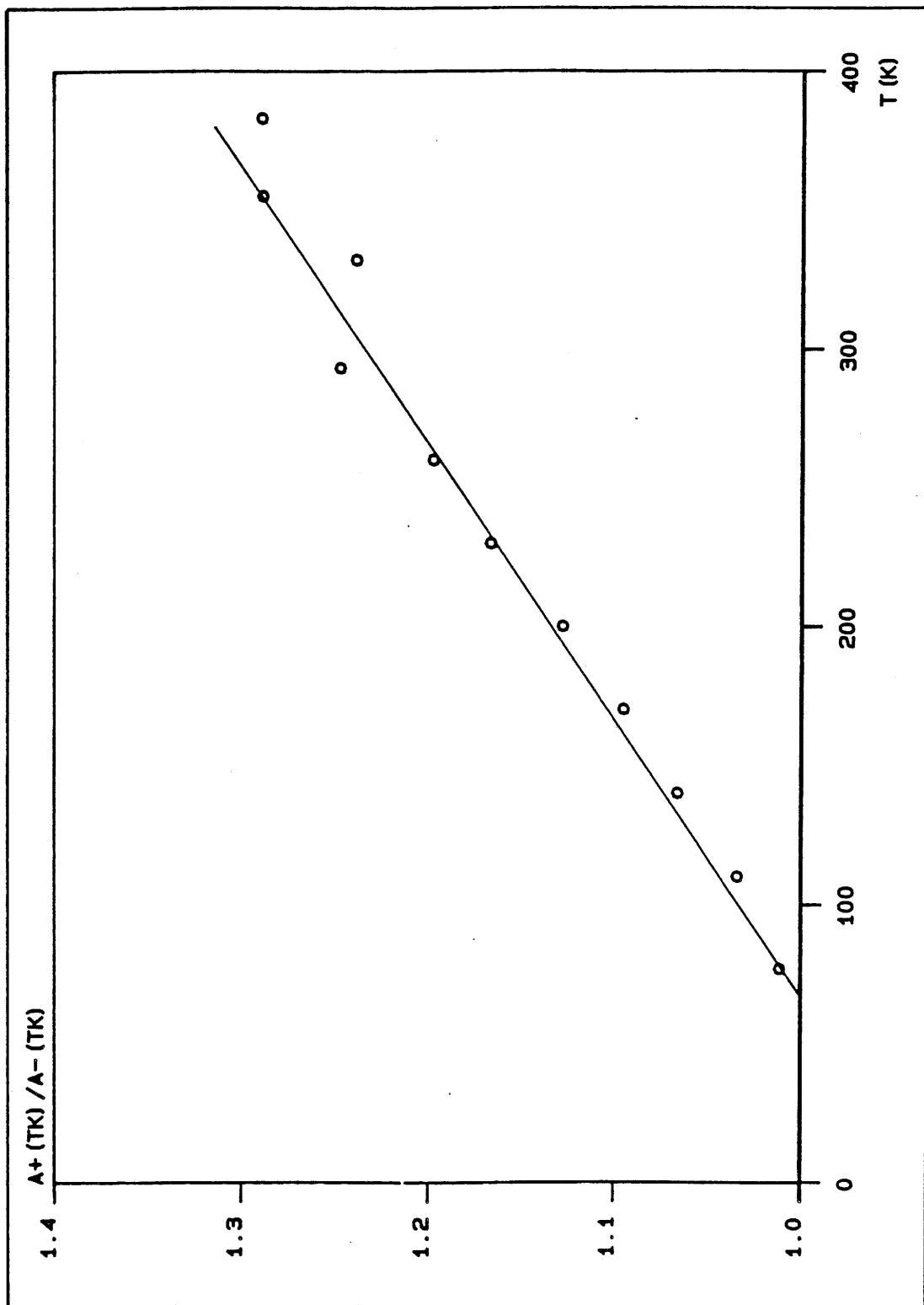


Fig. 25 Variation en fonction de la température du logarithme de  $A^+(TK) / A^-(TK)$  du composé  $SrSn_4F_{10}$ .



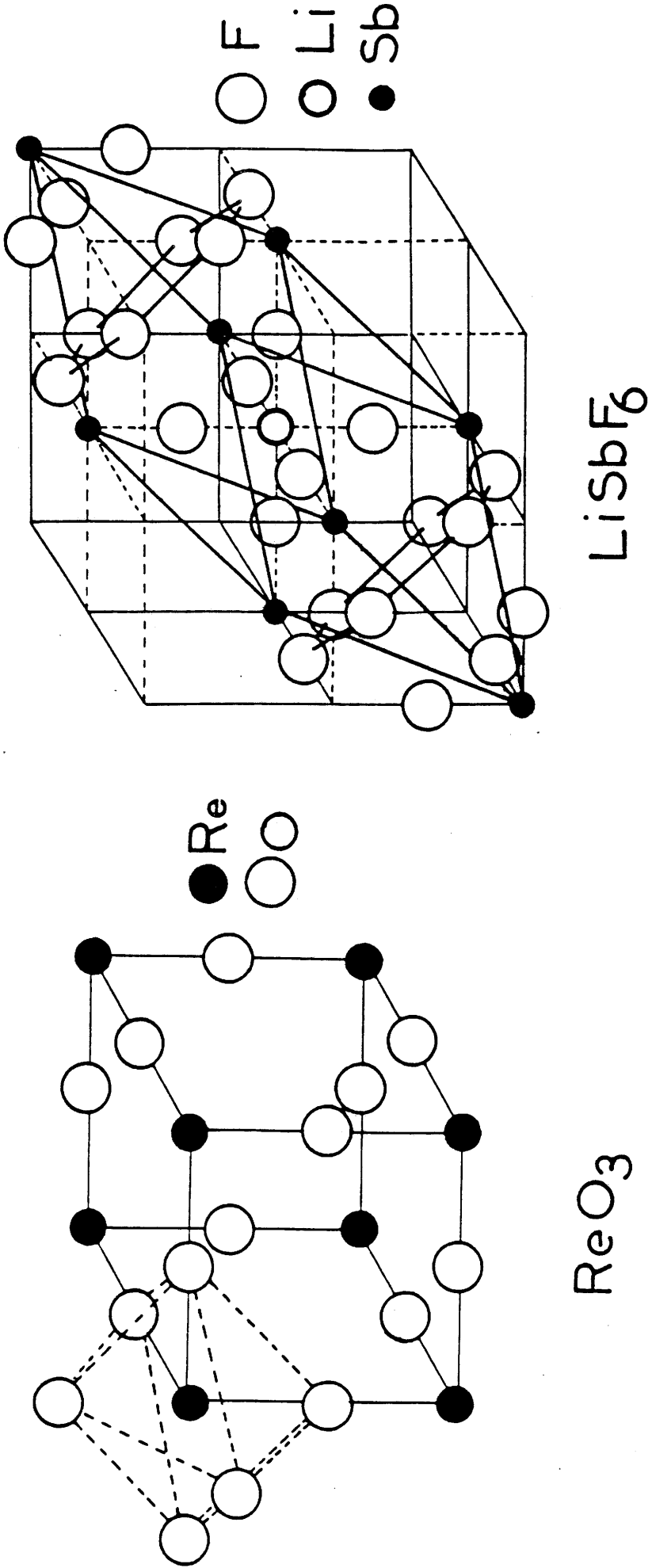


Fig. 26 Types structuraux ReO<sub>3</sub> et LiSbF<sub>6</sub>.

Dans le cas de  $\text{Sn}_2\text{F}_6$ , deux températures de transition avaient été annoncées mais les structures des différentes formes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  n'avaient pu être déterminées (8). Il était donc indispensable de préciser si un ordre cationique existait entre l'étain (II) et l'étain (IV). Une réponse pouvait être apportée par la diffraction de neutrons.

Pour le fluorostannate  $\text{FeSnF}_6$ , seule la forme rhomboédrique de basse température avait été signalée (30). Il nous a semblé intéressant de vérifier si plusieurs variétés allotropiques pouvaient également exister pour ce composé. Ce fluorure présente en outre l'avantage de comporter deux éléments susceptibles d'être étudiés par résonance Mössbauer, rendant ainsi possible la mise en évidence de transitions structurales. De telles caractérisations ont en effet été réalisées par exemple au moyen de la source  $^{119}\text{Sn}$  pour le composé  $\text{Sn}_2\text{F}_6$  (8), soit grâce à la source  $^{57}\text{Fe}$  pour les composés  $\text{FeZrF}_6$  ou  $\text{MZrF}_6 : \text{Fe}^{2+}$  ( $M = \text{Cr}, \text{Cu}$ ) (34, 35). D'autre part, cette technique permettait également d'envisager la détermination d'un certain nombre de paramètres dynamiques du réseau, contribuant ainsi à une meilleure connaissance des liaisons dans le matériau.

### II.2.1. Etude des transitions structurales dans le composé $\text{Sn}_2\text{F}_6$

#### II.2.1.1. Mesures par microcalorimétrie

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

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

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

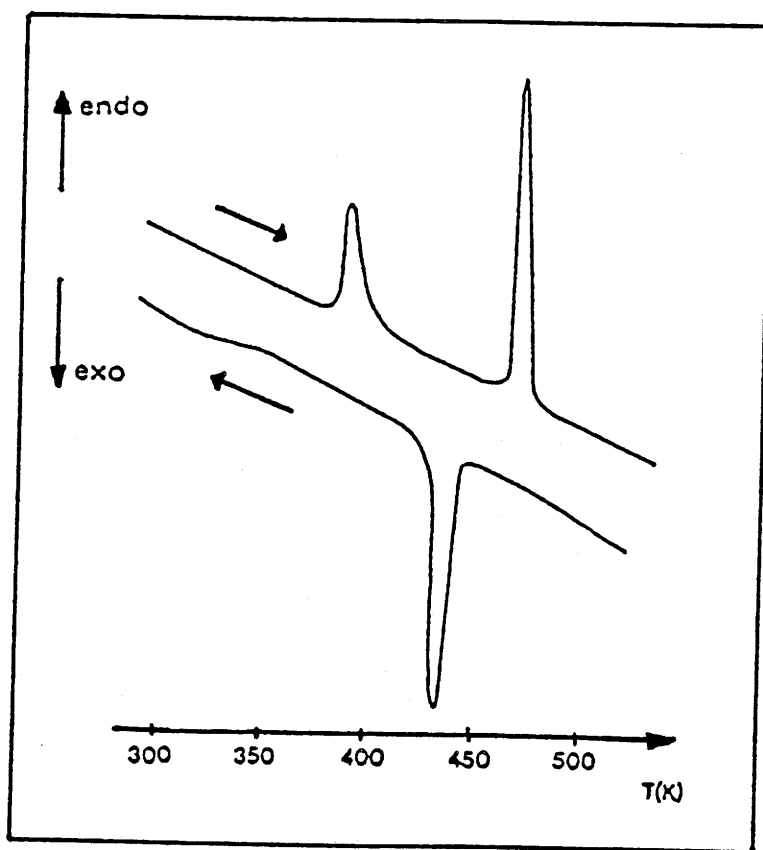


Fig. 27 Diagramme de mesure par microcalorimétrie de  $\text{Sn}_2\text{F}_6$ .

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

### ***II.2.1.2. Etude par résonance Mössbauer***

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

Lorsque la température augmente, l'environnement de Sn(IV) dans la variété  $\alpha$  devient plus symétrique et ne paraît plus évoluer dans la variété  $\beta$ . La symétrie de l'octaèdre ( $\text{Sn(IV)F}_6$ ) semble donc ne plus subir de changement. Toutefois, le domaine de température de notre étude est trop faible pour préciser suffisamment son évolution.

L'environnement de Sn(II) de la variété  $\alpha$  subit la même évolution que celle de Sn(IV), mais lors du passage à la variété  $\beta$  l'éclatement quadrupolaire augmente sensiblement. L'environnement de Sn(II) pourrait alors être moins symétrique. T. Birchall et coll. ont signalé un comportement analogue pour  $\text{SnF}_2$ . Ils l'ont attribué à des effets stéréochimiques différents du doublet libre dans les deux phases  $\alpha$  et  $\gamma$  de  $\text{SnF}_2$  (25). La même explication pourrait être envisagée pour  $\text{Sn}_2\text{F}_6$ .

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

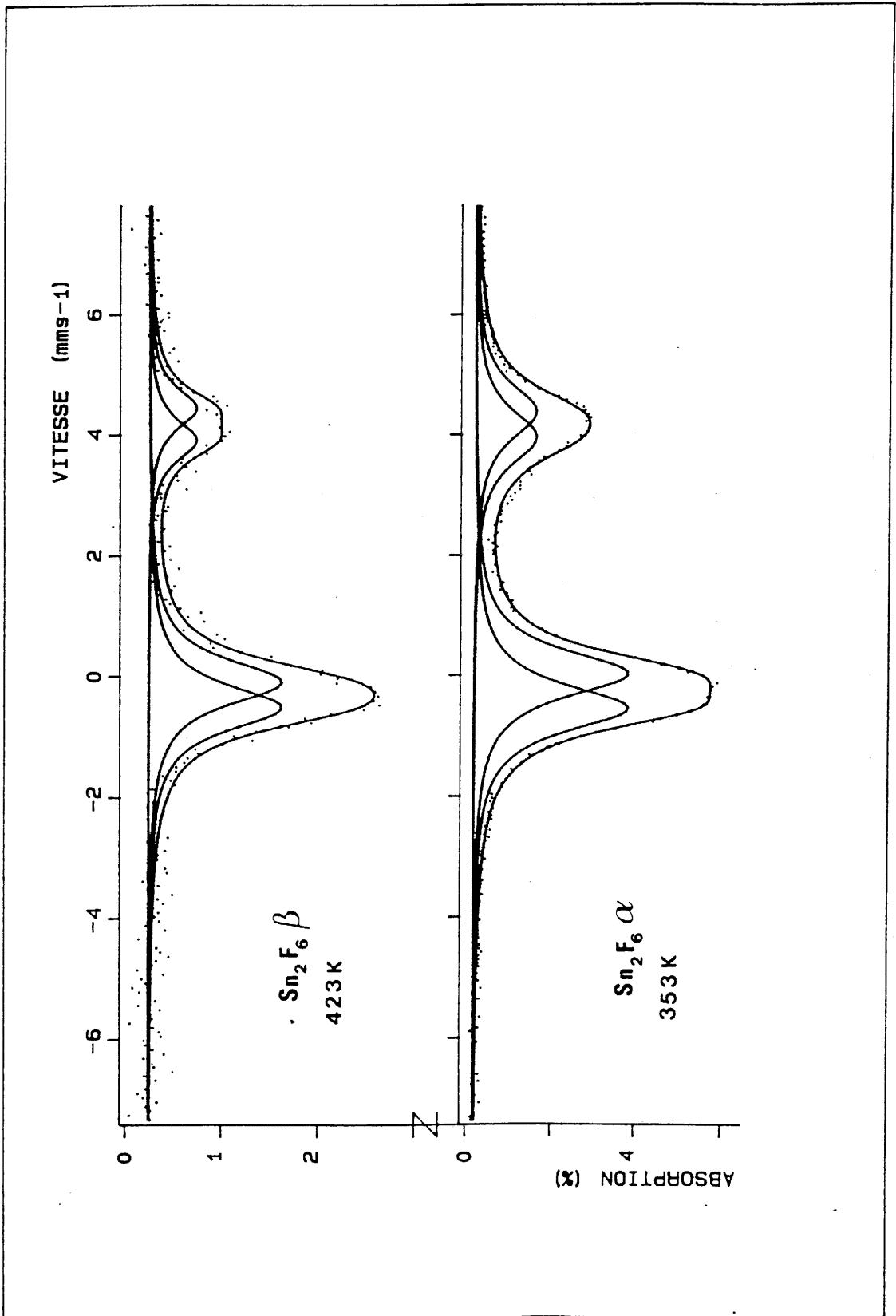


Fig. 28 Spectres Mössbauer de  $\text{Sn}_2\text{F}_6\alpha$  à 353 K et  $\text{Sn}_2\text{F}_6\beta$  à 423 K.

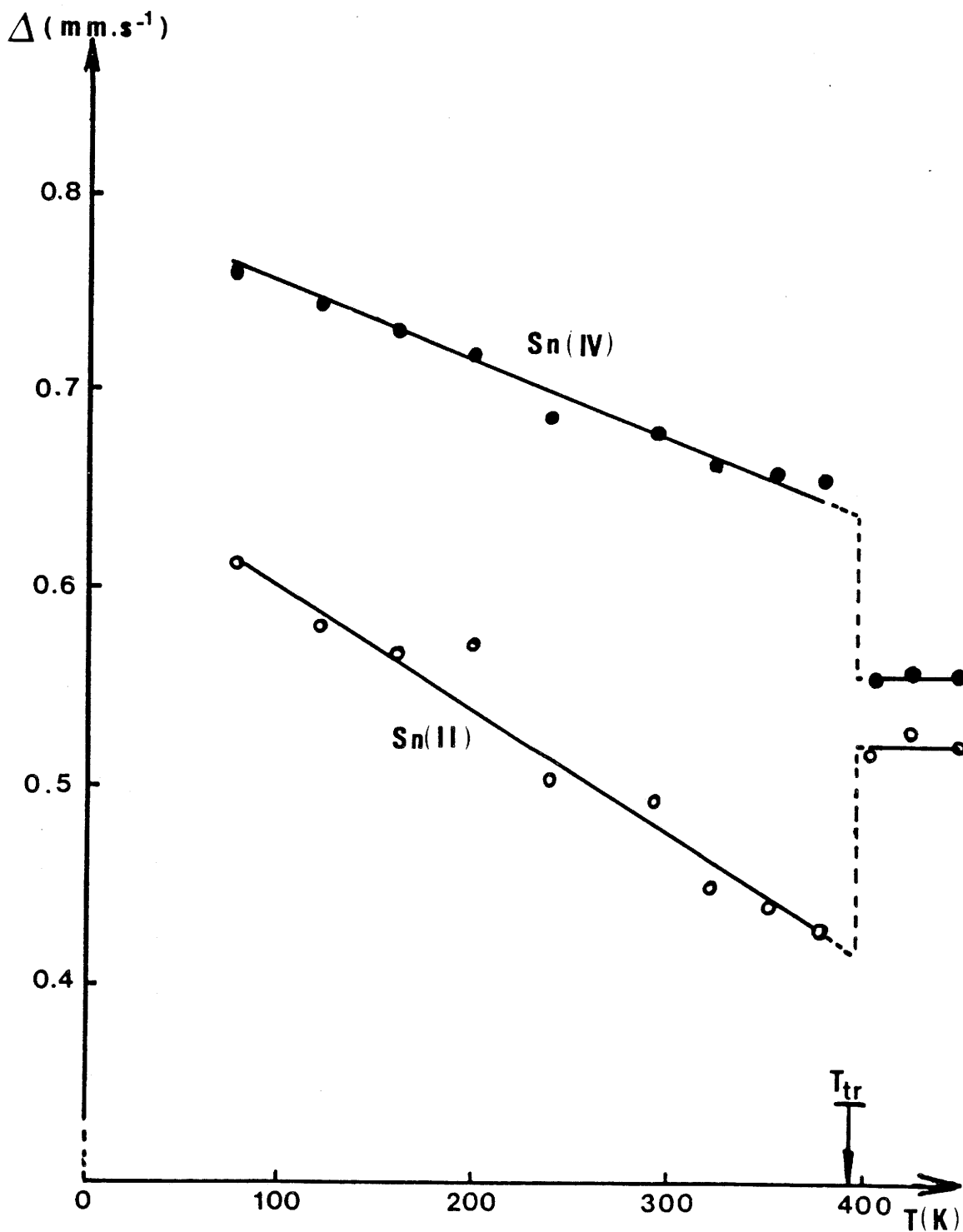


Fig. 29 Variation thermique des éclatements quadrupolaires de Sn (II) et Sn (IV) de  $\text{Sn}_2\text{F}_6$ .

### II.2.1.3. Etude par diffraction de neutrons

Pour réaliser les mesures par diffraction de neutrons sur  $\text{Sn}_2\text{F}_6$ , l'utilisation d'une quantité importante du produit ( $\approx 2$  g) a été nécessaire. Dans ces conditions, malgré de nombreux recuits suivis de broyages, il n'a pas été possible d'obtenir un produit parfaitement pur. Une analyse quantitative effectuée par résonance Mössbauer montre que l'échantillon contient environ 7 % de  $\text{Sn}_3\text{F}_8$ . Cette impureté caractérisée sans ambiguïté n'a pas gêné les mesures.

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

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

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

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

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

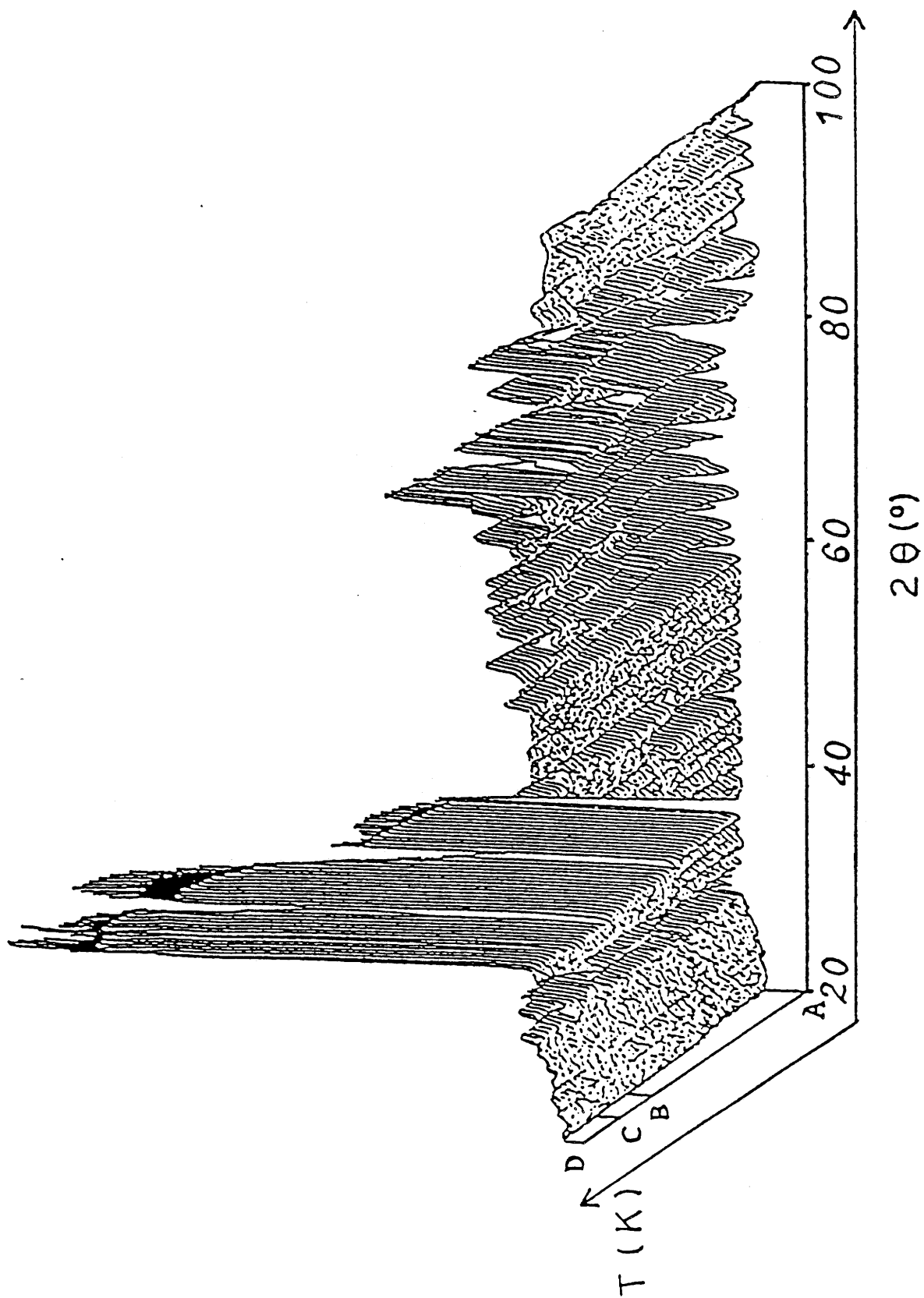


Fig. 30 Evolution thermique des diffractogrammes des neutrons de  $\text{Sn}_2\text{F}_6$

A  $\rightarrow$  B : Température croissante de 295 à 497 K

B  $\rightarrow$  C : Température constante de 497 K



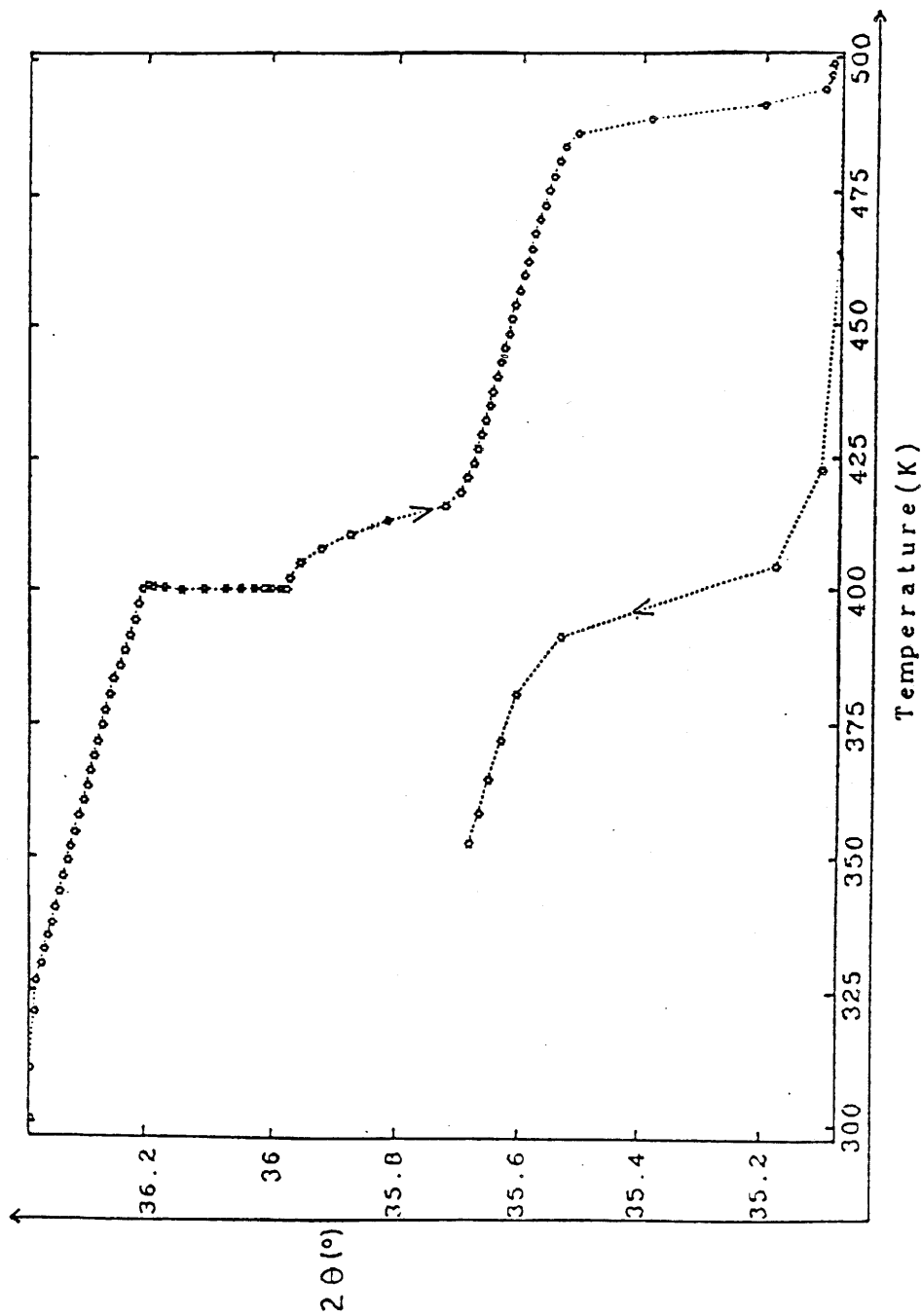


Fig. 31 Dépendance thermique de la position du pic le plus intense montrant les différentes transitions structurales.

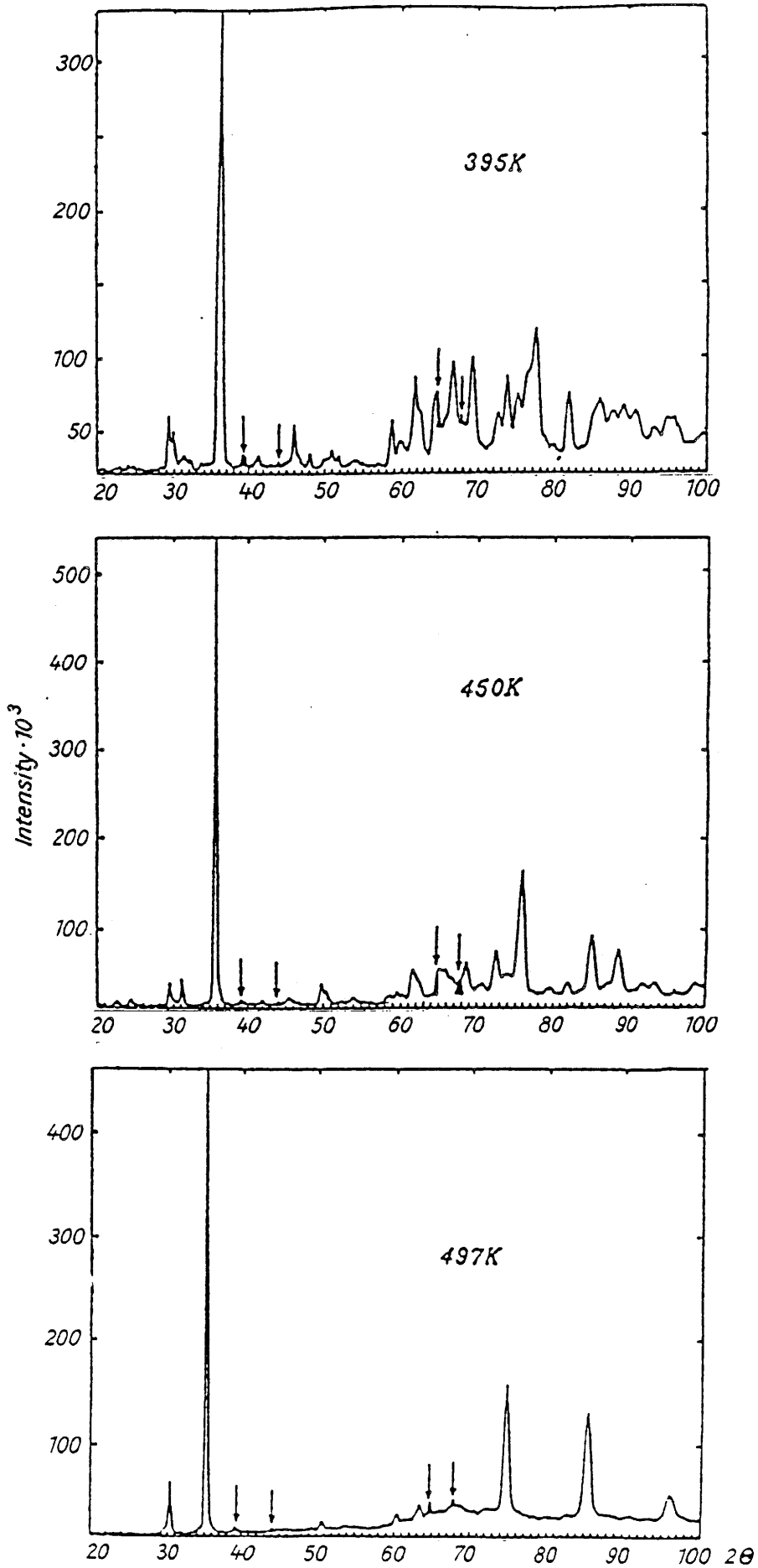


Fig. 32 Spectres de diffraction de neutrons de  $\text{Sn}_2\text{F}_6$  à diverses températures (flèches : raies relatives à  $\text{Sn}_3\text{F}_8$ ).

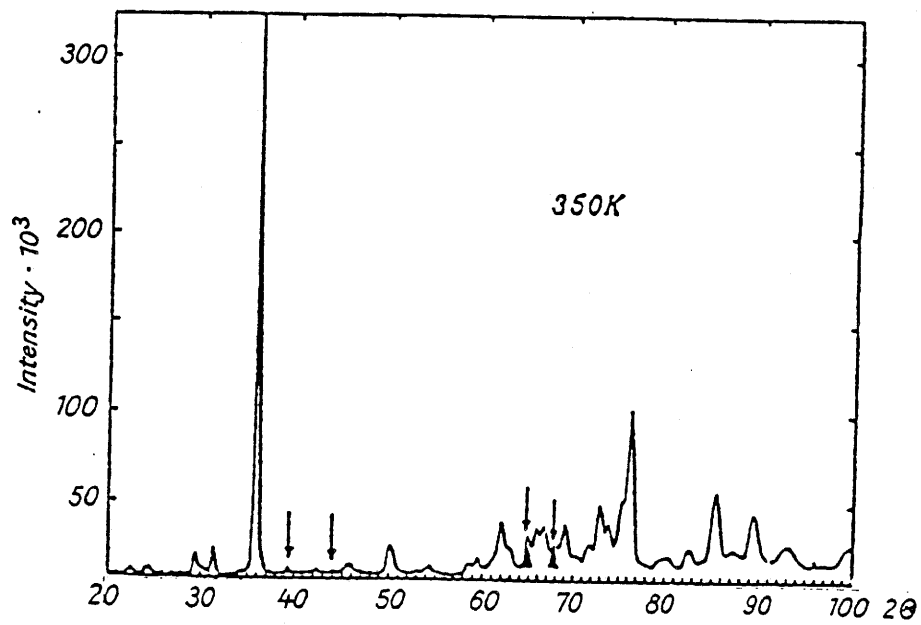


Fig. 33 Spectre de diffraction de neutrons de  $\text{Sn}_2\text{F}_6$  après refroidissement de 497 à 350 K.

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

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

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

Les valeurs des longueurs de diffusion sont :

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

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

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

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

***Tableau XV***

Intensités observées et calculées du spectre de diffraction de neutrons de Sn<sub>2</sub>F<sub>6</sub> $\gamma$  (497 K).

Atomes	Site	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
Sn (1)	4a	0	0	0	4,2 (1)
Sn (2)	4b	1/2	1/2	1/2	4,2 (1)
F	24e	0,276(3)	0	0	0,1 (1)

***Tableau XVI***

Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de la forme haute température  $\gamma$  de Sn<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (497 K).

La structure de la forme  $\gamma$  de  $\text{Sn}_2\text{F}_6$  est présentée à la figure 34. Deux types d'octaèdres réguliers ( $\text{SnF}_6$ ) apparaissent : l'un relatif à l'atome d'étain en site (4a) conduit à de grandes distances interatomiques, l'autre correspondant au site (4b) donne des distances plus courtes. On peut donc conclure que l'étain (II) est localisé dans les sites (4a) et l'étain (IV) dans les sites (4b). L'ordre cationique est donc établi sans ambiguïté. Les distances  $\text{Sn(II)-F} = 2,29 \text{ \AA}$  et  $\text{Sn(IV)-F} = 1,86 \text{ \AA}$  sont du même ordre de grandeur que celles reportées pour  $\text{Sn}_3\text{F}_8\alpha$  ( $2,096 \leq \text{Sn(II)-F} \leq 2,550 \text{ \AA}$ ) et  $\text{Sn(IV)-F} \simeq 1,965 \text{ \AA}$  (40).

## ***II.2.2. Le composé $\text{FeSnF}_6$***

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

Le composé isolé après trempe cristallise avec une maille de type  $\text{LiSbF}_6$ . Les résultats en système hexagonal sont en excellent accord avec ceux des auteurs précédents (30) :  $a = 5,270 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,063 \text{ \AA}$ . Les données relatives au spectre de poudre de  $\text{FeSnF}_6$  sont reportées en annexe au tableau A.II.4.

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

Une tentative de caractérisation de la variété haute température par diffraction X s'est avérée infructueuse par suite d'une réaction entre  $\text{FeSnF}_6$  et le capillaire de quartz. Il est raisonnable toutefois de penser qu'elle est de type  $\text{ReO}_3$  ordonné comme d'autres phases de l'étain (IV), par exemple  $\text{M}^{\text{II}}\text{SnF}_6$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Cd}$ ) (31, 27, 32).

### ***II.2.2.2. Etude Mössbauer***

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

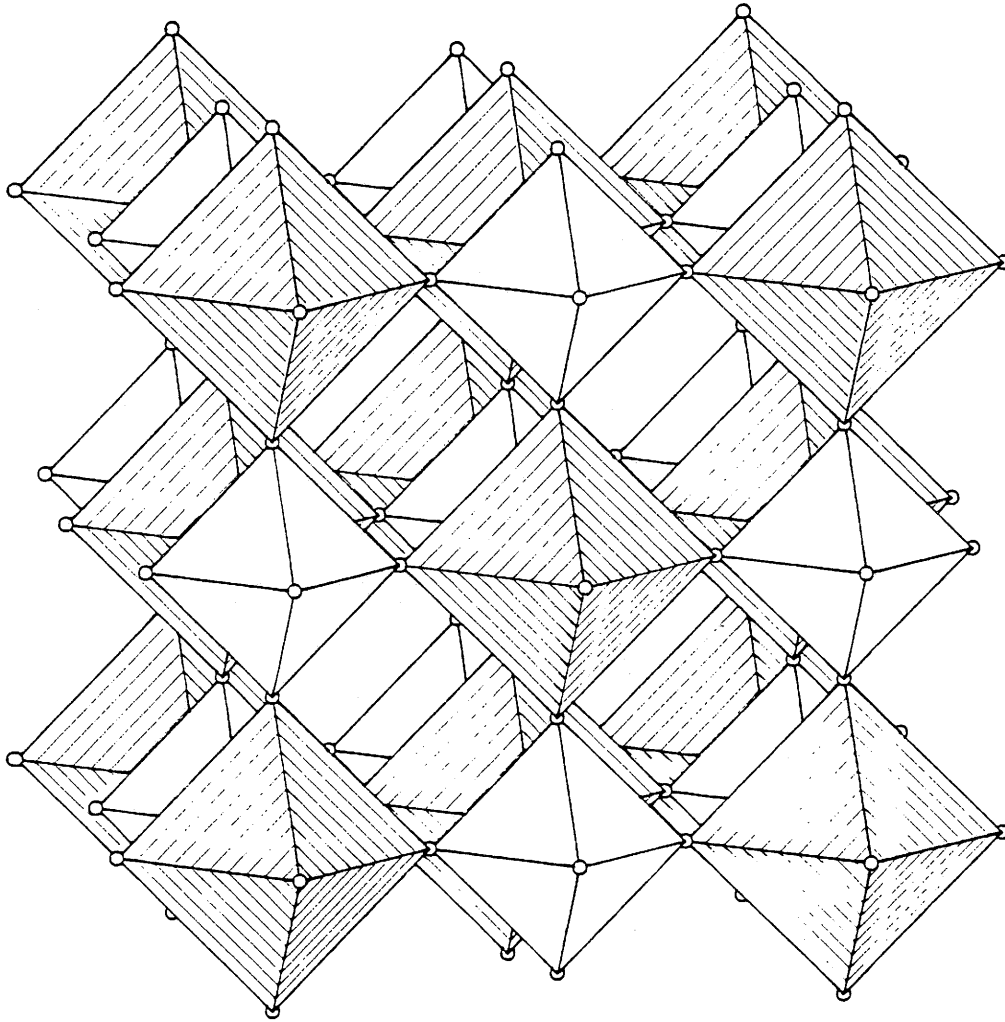


Fig. 34 Structure du composé  $\text{Sn}_2\text{F}_6\gamma$ .

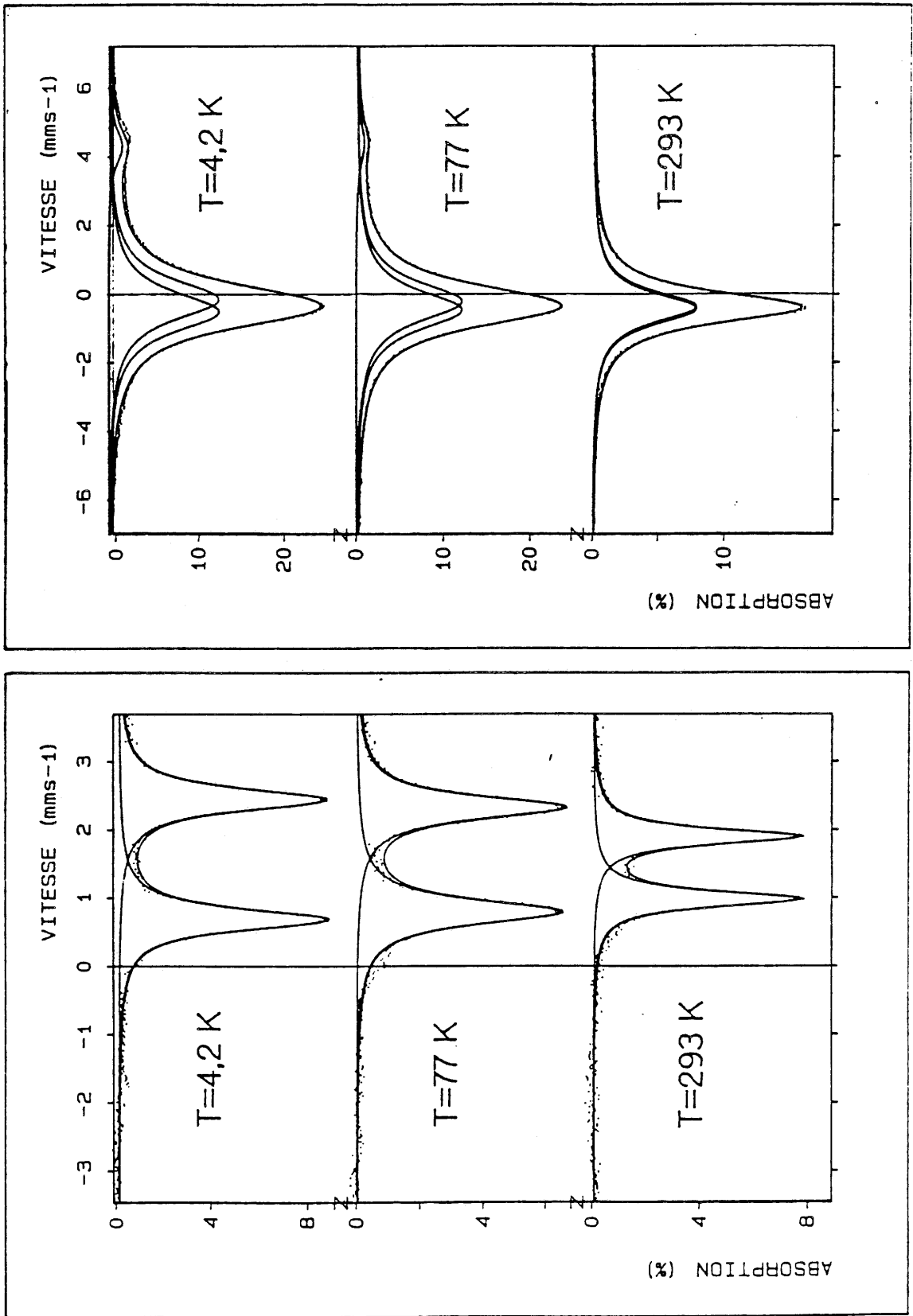


Fig. 35 Spectres Mössbauer relatifs aux noyaux <sup>57</sup>Fe et <sup>119</sup>Sn pour FeSnF<sub>6</sub> à différentes températures.



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

***Tableau XVII***

Paramètres Mössbauer du composé  $\text{FeSnF}_6$  relatifs à  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{119}\text{Sn}$ .

### II.2.2.2.1. Etude Mössbauer sur le noyau $^{57}\text{Fe}$

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés de 4,2 à 635 K. L'étude en température a été limitée à  $T = 635$  K : au-delà de cette température, on observe en effet une décomposition de  $\text{FeSnF}_6$  due à la réactivité du produit vis-à-vis du porte-échantillon en cuivre, entraînant une formation importante de fluorure ferreux  $\text{FeF}_2$ .

Un bon lissage des spectres expérimentaux a été obtenu en admettant pour les deux raies du fer un doublet quadrupolaire symétrique. L'éclatement quadrupolaire correspondant dénote un écart à la symétrie sphérique de l'environnement du noyau résonnant. On peut donc envisager un site du fer relativement distordu : cette propriété serait en accord avec le type  $\text{LiSbF}_6$  observé par diffraction X qui correspond à un ordre cationique au sein d'une phase  $\text{ReO}_3$ .

Le déplacement isomérique déterminé à 293 K est caractéristique des composés du fer (II), la valeur de  $\delta$  obtenue est supérieure à celle trouvée pour le fluorure  $\text{FeF}_2$  ( $\delta_{\text{FeF}_2} = 1,37 \text{ mm.s}^{-1}$ ) (41). De plus, l'éclatement quadrupolaire pour  $\text{FeSnF}_6$  est très inférieur à celui existant dans le cas de  $\text{FeF}_2$  ( $\Delta = 2,79 \text{ mm.s}^{-1}$ ) (41).

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

Pour le composé  $\text{FeSnF}_6$ , un programme de calcul utilisant l'équation [I.15] a permis d'obtenir une courbe lissée à partir des points expérimentaux (Fig. 36). La valeur de la température de Debye déduite de cette courbe est  $\theta_D \simeq 400$  K. La variation du déplacement isomérique en fonction de la température  $d\delta/dT$  mesurée sur la partie rectiligne de la courbe, c'est-à-dire pour  $T > 400$  K est égale à  $7,16 \cdot 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

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

La variation thermique de l'éclatement quadrupolaire a également été étudiée. Une étude analogue réalisée sur le composé  $\text{FeZrF}_6$  par J. Pebler et coll. (34) avait permis de mettre en évidence une transition de phase vers 212,3 K. Au-delà de cette température l'éclatement quadrupolaire s'annulait. La variété basse température de

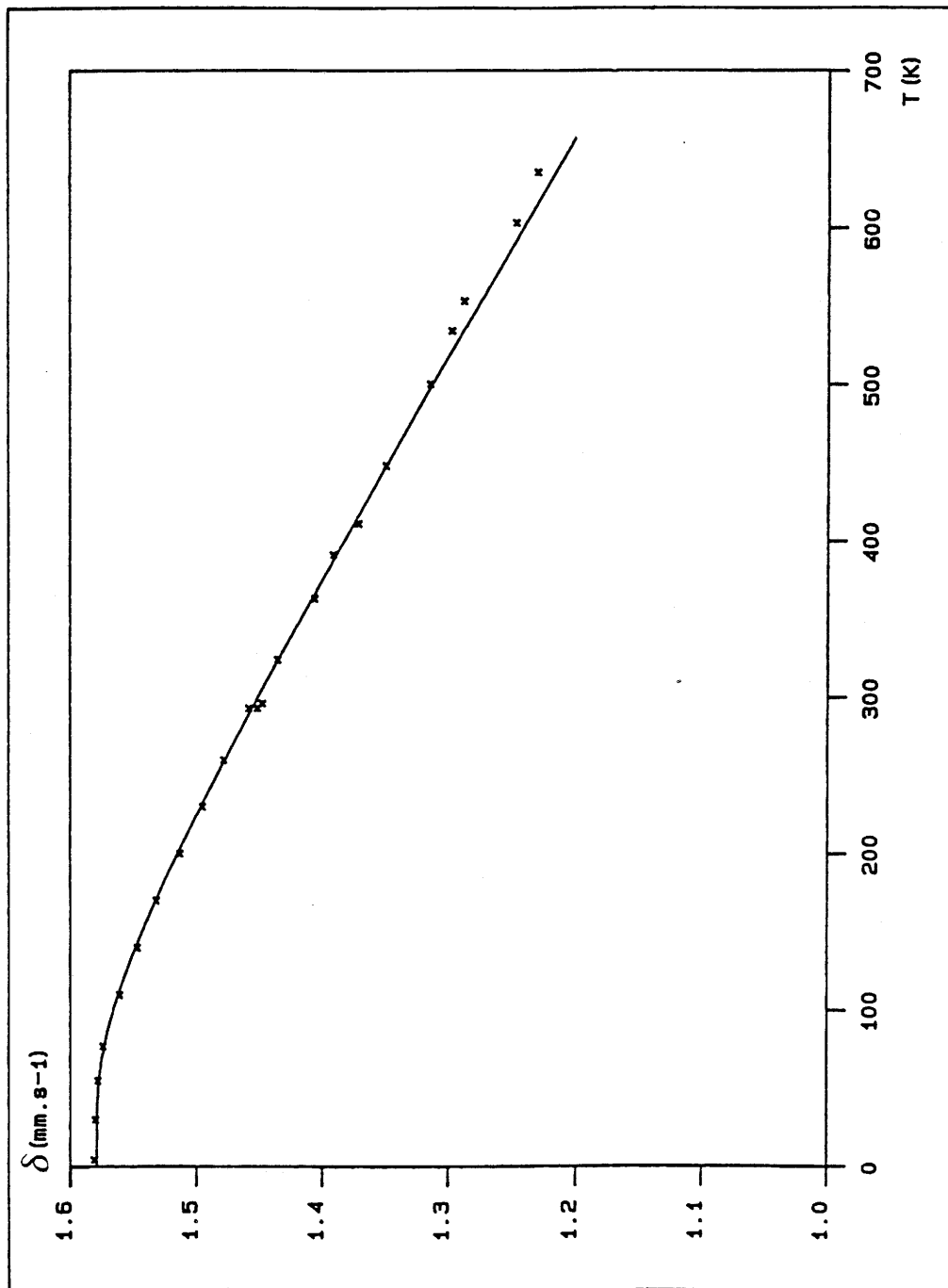


Fig. 36 Variation du déplacement isomérique relatif au  $^{57}\text{Fe}$  de  $\text{FeSnF}_6$  en fonction de la température.

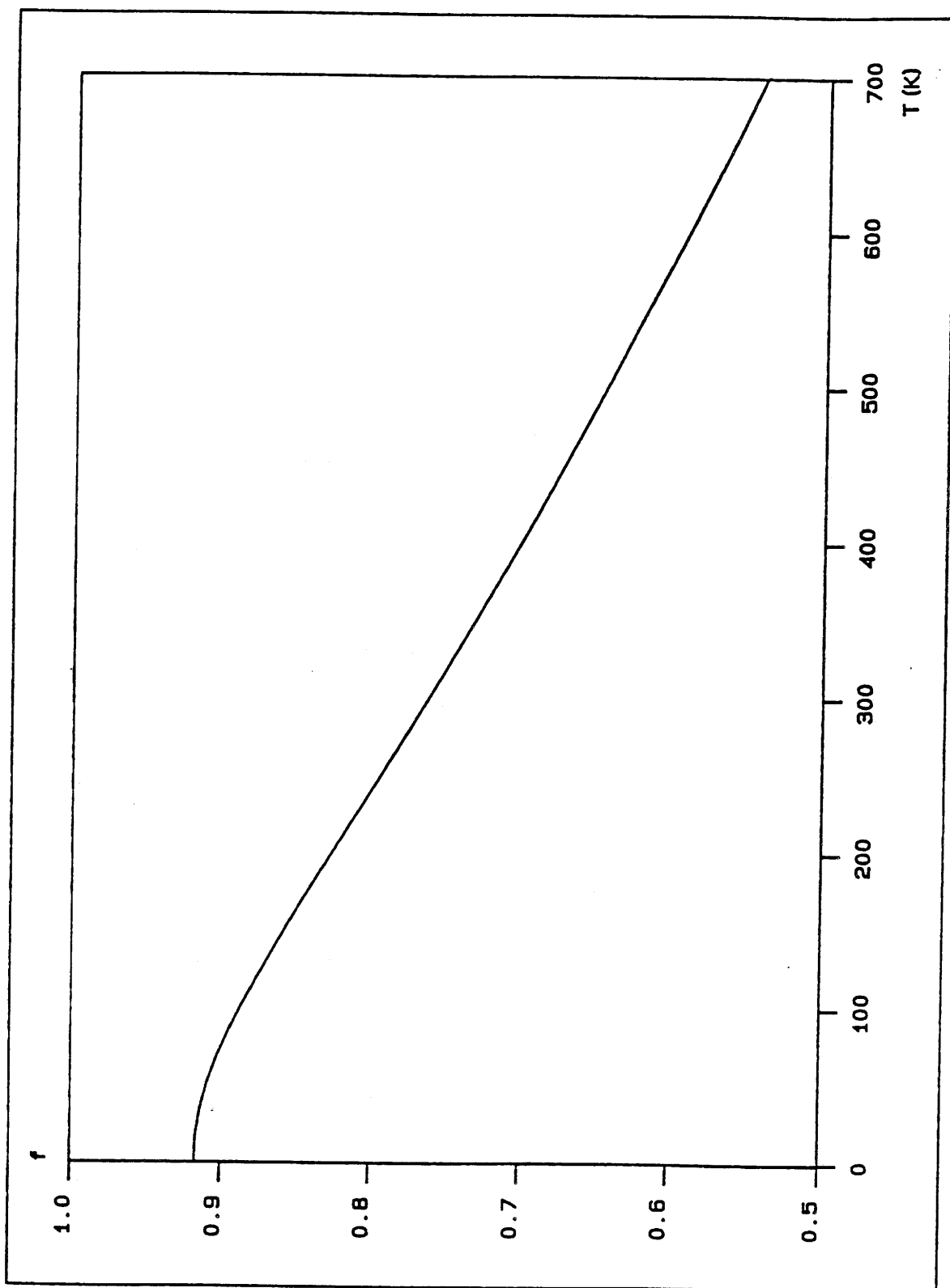


Fig. 37 Variation du facteur  $f$  relatif au  $^{57}\text{Fe}$  de  $\text{FeSnF}_6$  en fonction de la température.

$\text{FeZrF}_6$  était de type  $\text{LiSbF}_6$ , celle de haute température cristallisait dans une maille cubique de type  $\text{ReO}_3$  ordonné. La figure 38 montre la variation thermique des spectres Mössbauer relatifs au noyau  $^{57}\text{Fe}$ . On observe une coalescence des deux pics du doublet quadrupolaire à haute température. L'éclatement quadrupolaire diminuant fortement avec la température, il semble donc que le site occupé par le noyau de Fe devienne de plus en plus symétrique.

L'impossibilité d'étudier  $\text{FeSnF}_6$  au-delà de 635 K n'a pas permis d'observer un spectre Mössbauer constitué d'une raie unique. Pour pallier à cet inconvénient, une courbe indiquant la dépendance thermique de l'éclatement quadrupolaire  $\Delta = f(1/T)$  a été tracée en utilisant la forme polynômiale de  $\Delta$  calculée à partir des valeurs expérimentales (Fig. 39). Ce modèle mathématique montre qu'il doit exister une température pour laquelle l'éclatement quadrupolaire devient nul. La valeur de  $753 \pm 40$  K est obtenue par le calcul. Plusieurs modèles mathématiques ont été envisagés, mais seul le modèle utilisant la forme polynômiale  $\Delta = f(1/T)$  a permis d'obtenir un accord acceptable avec la température de transition observée par analyse thermique différentielle. L'hypothèse envisagée selon laquelle la variété de haute température de  $\text{FeSnF}_6$  est de type  $\text{ReO}_3$  ordonné semble donc confirmée puisque dans ce cas le site occupé par l'atome de fer a une symétrie sphérique, et conduit donc à un éclatement quadrupolaire nul. On peut cependant penser, en raison du pic d'ATD observé, qu'une discontinuité de  $\Delta$  se produit au moment de la transition, même si celle-ci est faible. L'extrapolation de  $\Delta$  qui est très approximative devrait donc conduire à une température quelque peu supérieure à celle que donne la mesure thermique.

#### II.2.2.2.2. Etude Mössbauer sur le noyau $^{119}\text{Sn}$

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

L'éclatement quadrupolaire observé implique un écart à la symétrie sphérique ; la valeur de  $\Delta$  déterminée à 293 K pour  $\text{FeSnF}_6$  ( $\Delta = 0,178 \text{ mm.s}^{-1}$ ) est très inférieure à celle trouvée pour le tétrafluorure d'étain  $\text{SnF}_4$  ( $\Delta = 1,82 \text{ mm.s}^{-1}$ ) (5, 9). L'étude de l'éclatement quadrupolaire en fonction de la température a également été effectuée. Elle montre que  $\Delta$  décroît lorsque la température croît et semble même devenir nul à 477 K. Ce résultat tend à confirmer que le site occupé par l'étain (IV)

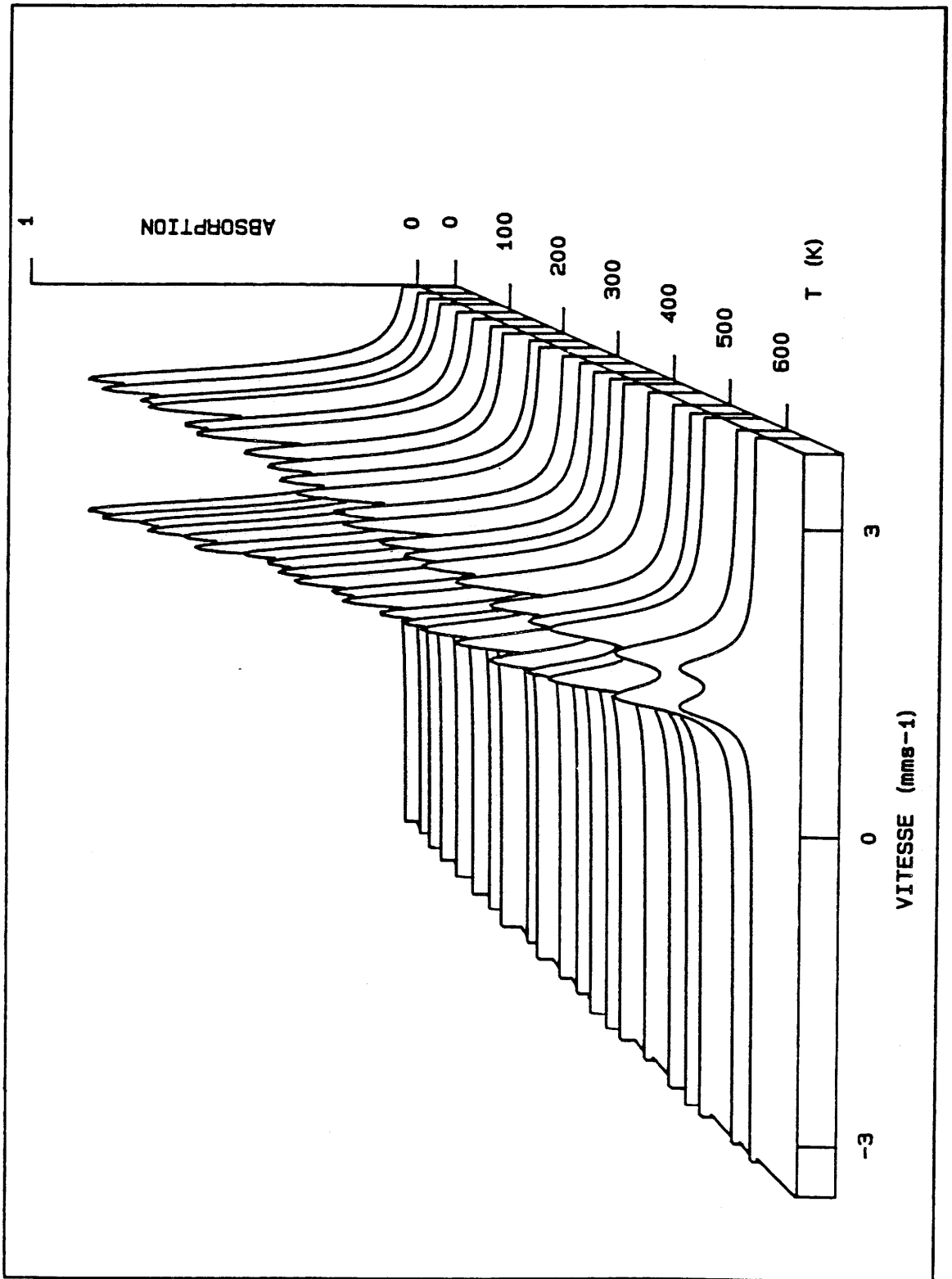


Fig. 38 Dépendance thermique des spectres Mössbauer de FeSnF<sub>6</sub> relatifs au noyau <sup>57</sup>Fe

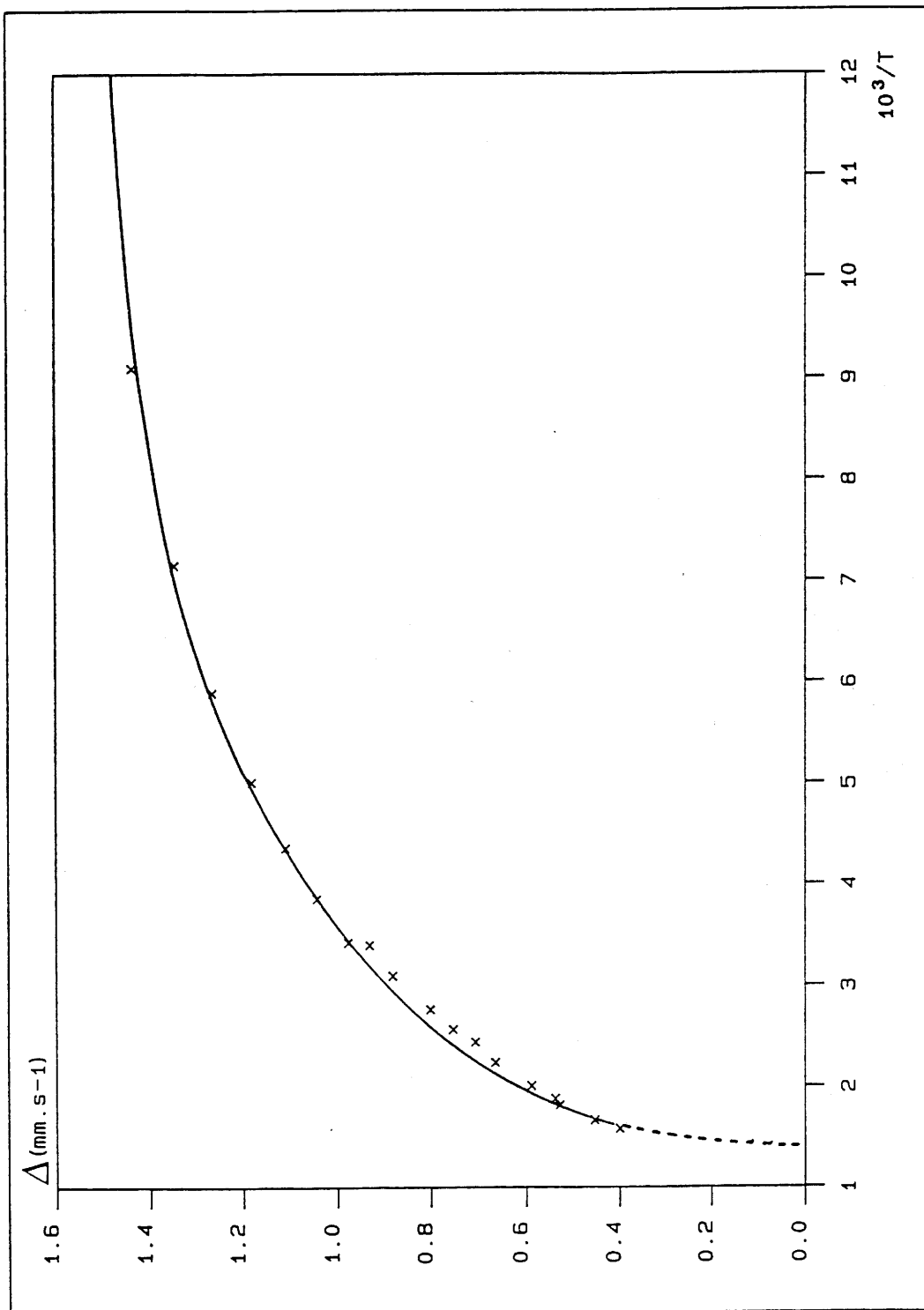


Fig. 39 Evolution en fonction de l'inverse de la température absolue de l'éclatement quadrupolaire relatif au noyau  $^{57}\text{Fe}$  du composé  $\text{FeSnF}_6$ .

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

Le déplacement isomérique déterminé à 293 K pour le composé  $\text{FeSnF}_6$  correspond à la valeur  $\delta = -0,515 \text{ mm.s}^{-1}$  qui caractérise bien un composé d'étain (IV); cette valeur est inférieure à celle obtenue pour le fluorure  $\text{SnF}_4$  ( $\delta_{\text{SnF}_4} = -0,359 \text{ mm.s}^{-1}$ ), ce qui implique, comme on pouvait le prévoir en raison de la compétition avec la liaison Fe-F, une ionicité plus importante de la liaison Sn-F.

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

La valeur obtenue pour le fluorostannate  $\text{FeSnF}_6$  est  $d\delta/dT = -2,87 \cdot 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . La masse effective vibrante  $M_{\text{eff}}$  peut alors être déduite de la dépendance thermique du déplacement isomérique en utilisant la relation [I.17]. Le calcul conduit à  $M_{\text{eff}} = 144 \text{ uma}$ .

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

Les principaux résultats sont rassemblés au tableau XVIII. A titre de comparaison, ceux relatifs au tétrafluorure d'étain  $\text{SnF}_4$  y sont également reportés (5, 9). Une incontestable similitude entre les caractéristiques Mössbauer dynamiques de  $\text{FeSnF}_6$  et  $\text{SnF}_4$  apparaît. La masse effective vibrante du noyau d'étain est cependant plus importante dans le cas de  $\text{SnF}_4$ . Ce résultat montre que le noyau d'étain vibre plus aisément dans  $\text{SnF}_4$  que dans  $\text{FeSnF}_6$ . Cette propriété se traduit par une température de réseau correspondante plus faible dans  $\text{SnF}_4$ . Les valeurs des facteurs  $f$  sont toutefois identiques : 0,45 à 293 K et 0,81 à 77 K. Il en résulte donc que le noyau d'étain se comporte de manière analogue vis-à-vis des deux réseaux bien que les structures soient différentes.



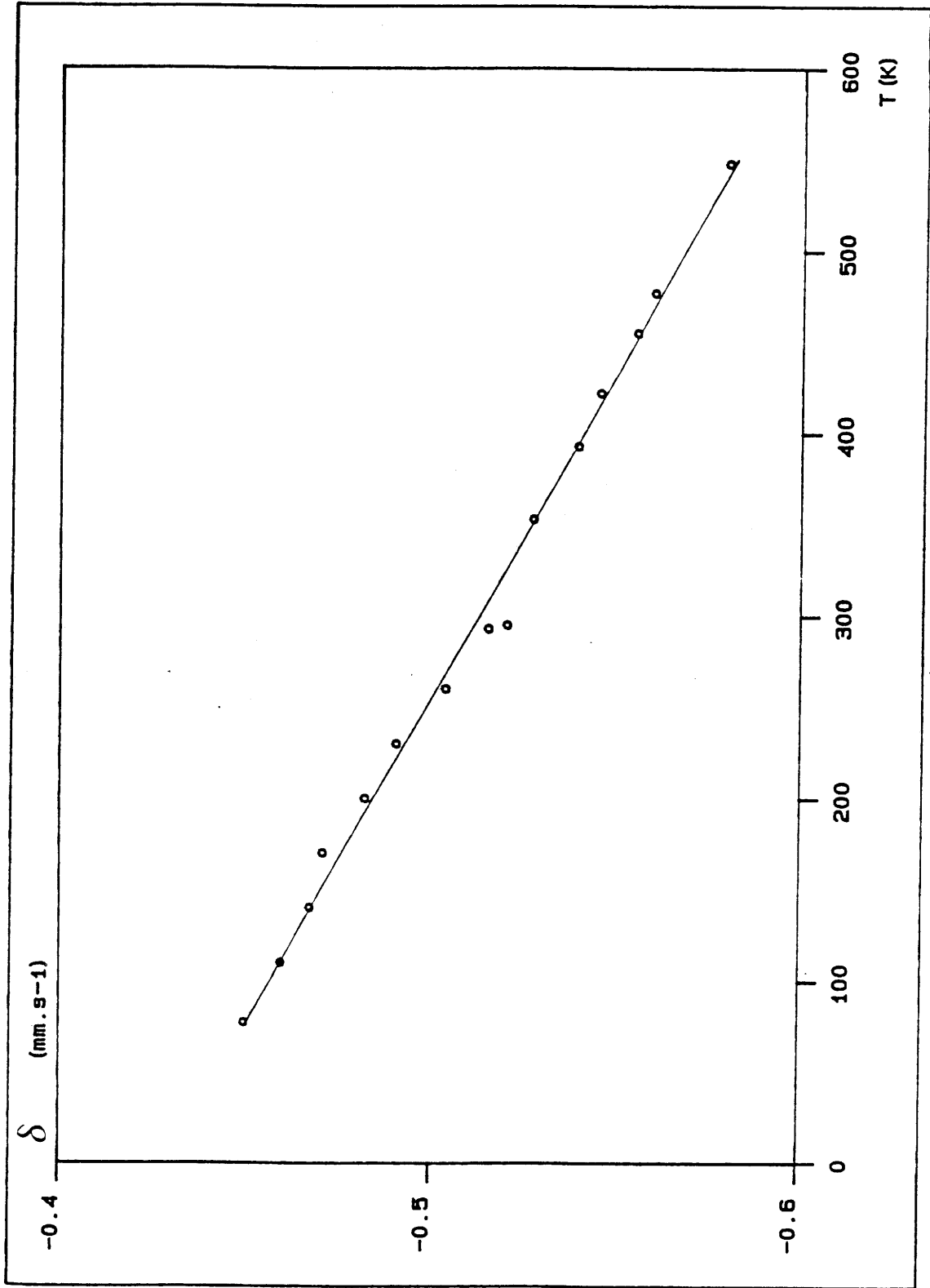


Fig. 40 Dépendance thermique du déplacement isomérique relatif au noyau  $^{119}\text{Sn}$  du composé  $\text{FeSnF}_6$ .

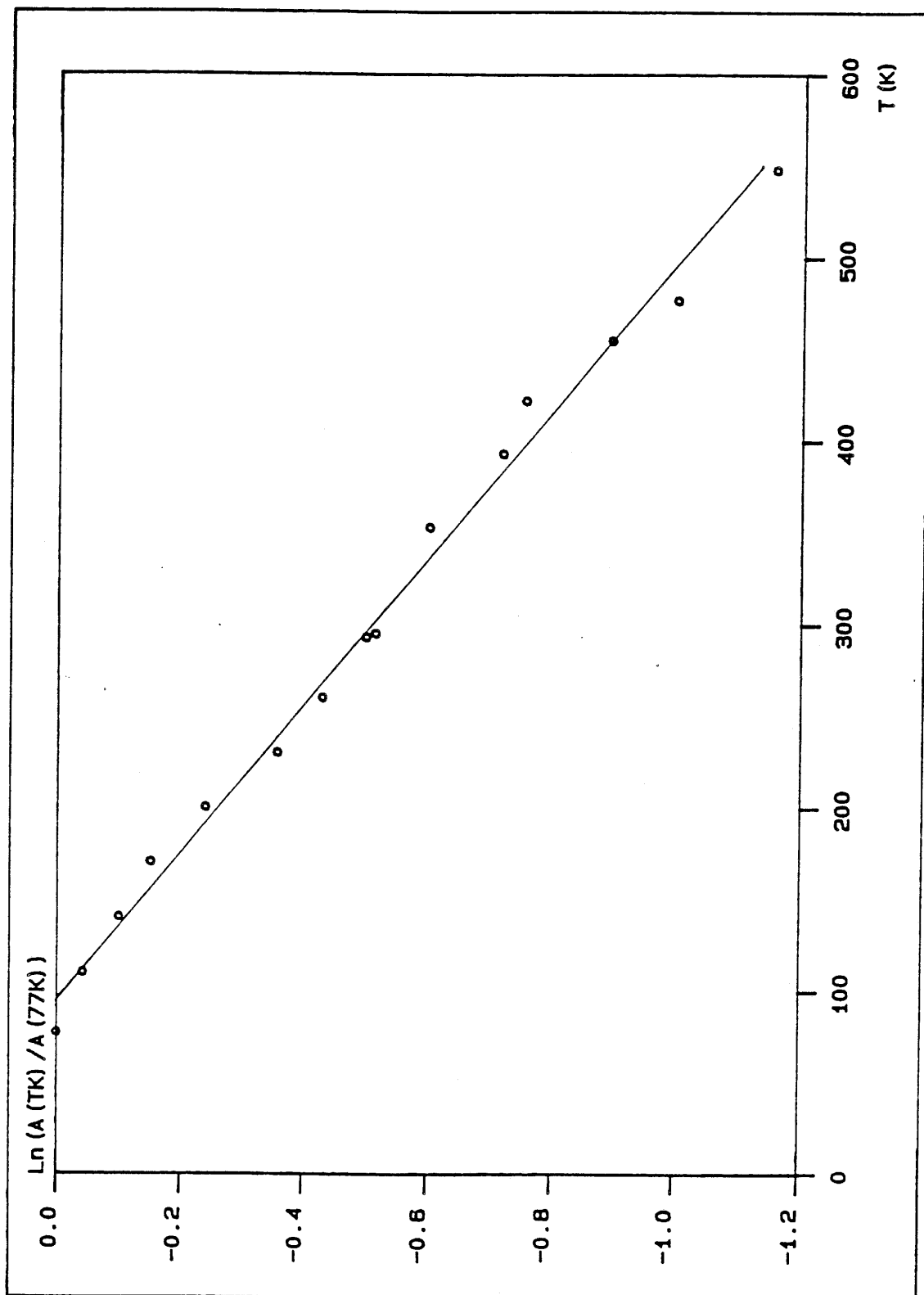


Fig. 41 Variation de  $\ln[A(TK) / A(77K)]$  avec la température pour  $\text{FeSnF}_6$  relativement à  $^{119}\text{Sn}$ .

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

***Tableau XVIII***

Caractéristiques Mössbauer dynamiques relatives au noyau <sup>119</sup>Sn des composés FeSnF<sub>6</sub> et SnF<sub>4</sub>.

**BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II**

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

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

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

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

**Chapitre III**

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### III.2.1. Caractérisations cristallographiques

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

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

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

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

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

### III.2.2. Détermination des structures

Deux monocristaux transparents et incolores, un de forme assimilable à un parallélépipède (30 x 40 x 60  $\mu\text{m}$ ) pour SrSbF<sub>5</sub>, le second sphérique (90  $\mu\text{m}$  de diamètre) pour BaSbF<sub>5</sub>, ont été utilisés pour le relevé des intensités diffractées.

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

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

Les corrections de Lorentz-polarisation ont été appliquées aux 2698 réflexions non nulles de SrSbF<sub>5</sub> et aux 4055 réflexions non nulles de BaSbF<sub>5</sub> à l'aide du programme SHELX 76 (18).

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

Les moyennes des réflexions équivalentes ont permis d'extraire 596 réflexions indépendantes pour SrSbF<sub>5</sub> et 914 réflexions indépendantes pour BaSbF<sub>5</sub> telles que  $(I / \sigma(I)) > 3$  avec  $\sigma(I) = |I_T + I_F|^{1/2}$  où  $I_T$  et  $I_F$  correspondent respectivement à l'intensité totale et à l'intensité du fond continu.

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

**Tableau XIX**

Principales conditions d'acquisition des données et de l'affinement des structures de SrSbF<sub>5</sub> et BaSbF<sub>5</sub>.

### III.2.3. Affinement des structures

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

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

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

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

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

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

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

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

➤ pour  $\text{SrSbF}_5$

$$R = 0,028 \qquad R_w = 0,035 \qquad R_{int} = 0,016$$

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

➤ pour  $\text{BaSbF}_5$

$$R = 0,015 \qquad R_w = 0,022 \qquad R_{int} = 0,017$$

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

Les densités électroniques résiduelles sont de l'ordre de  $1,6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  au voisinage des atomes de Ba dans  $\text{BaSbF}_5$  et de  $1,4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  au voisinage des atomes de Sb dans  $\text{SrSbF}_5$ .

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

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

Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope dans le groupe  $\text{Pbcm}$  pour  $\text{SrSbF}_5$  et  $\text{BaSbF}_5$  respectivement sont donnés au tableau XX, les distances interatomiques et les angles de liaison au tableau XXI.

#### **III.2.4. Description des structures**

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

##### **III.2.4.1. Environnement de l'ion antimoine**

La géométrie du site  $(\text{SbF}_5\text{E})^{2-}$  est octaédrique. L'atome d'antimoine se situe à l'extérieur d'une pyramide à base rectangulaire constituée de cinq atomes de fluor. La paire électronique libre E pointe vers le sixième sommet de l'octaèdre. Ce type d'environnement a été signalé également dans les composés  $\text{M}_2\text{SbF}_5$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Tl}$ ) et  $\text{KSbF}_4$ . Il a été observé à la fois pour  $\text{SrSbF}_5$  et  $\text{BaSbF}_5$ . La distance séparant l'atome d'antimoine du plan de base de la pyramide est sensiblement la même pour les deux fluorures :  $0,51 \text{ \AA}$  dans  $\text{SrSbF}_5$  et  $0,50 \text{ \AA}$  dans  $\text{BaSbF}_5$ .

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

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

**Tableau XX**

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope pour SrSbF<sub>5</sub> (a) et BaSbF<sub>5</sub> (b).

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

Code de symétrie

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

(ii) x,y-1,z ;

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

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

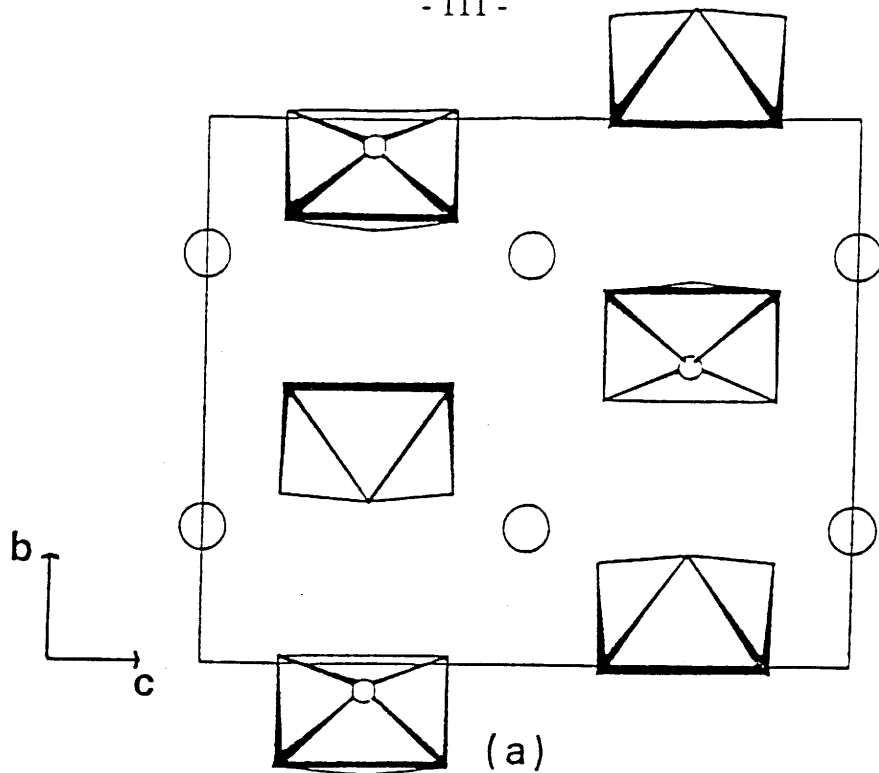
(v) -x,y-1/2,z ;

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

**Tableau XXI**

Distances (Å) et angles de liaison (°) dans MSbF<sub>5</sub> (M = Sr, Ba).





○ M (Sr, Ba)

○ Sb

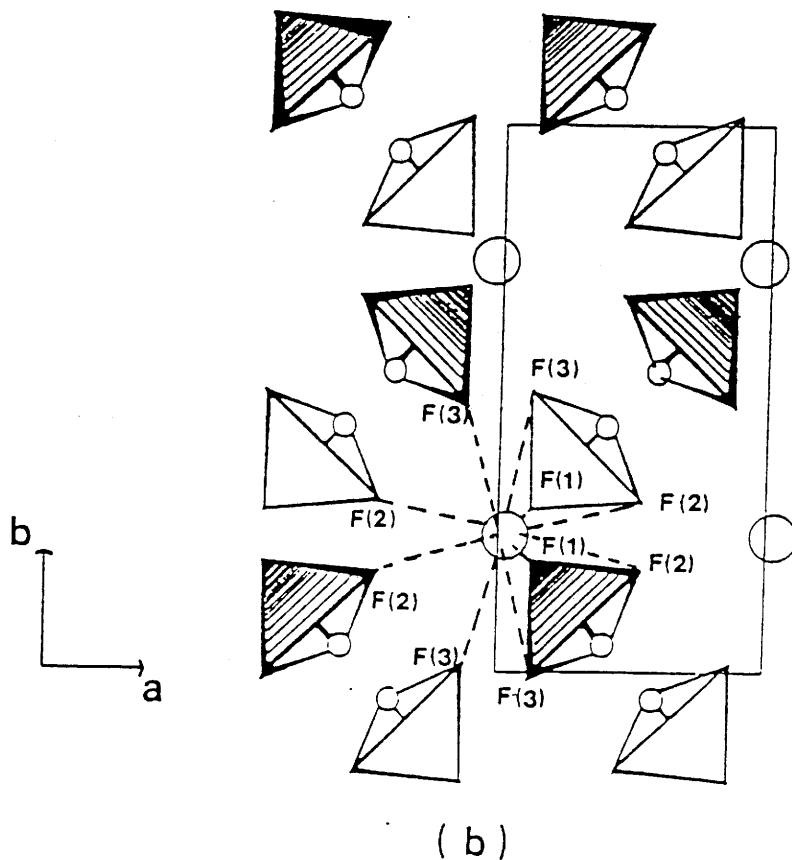


Fig. 42 Projections de la structure MSbF<sub>5</sub> (M = Sr, Ba) selon [100] (a) et [001] (b).

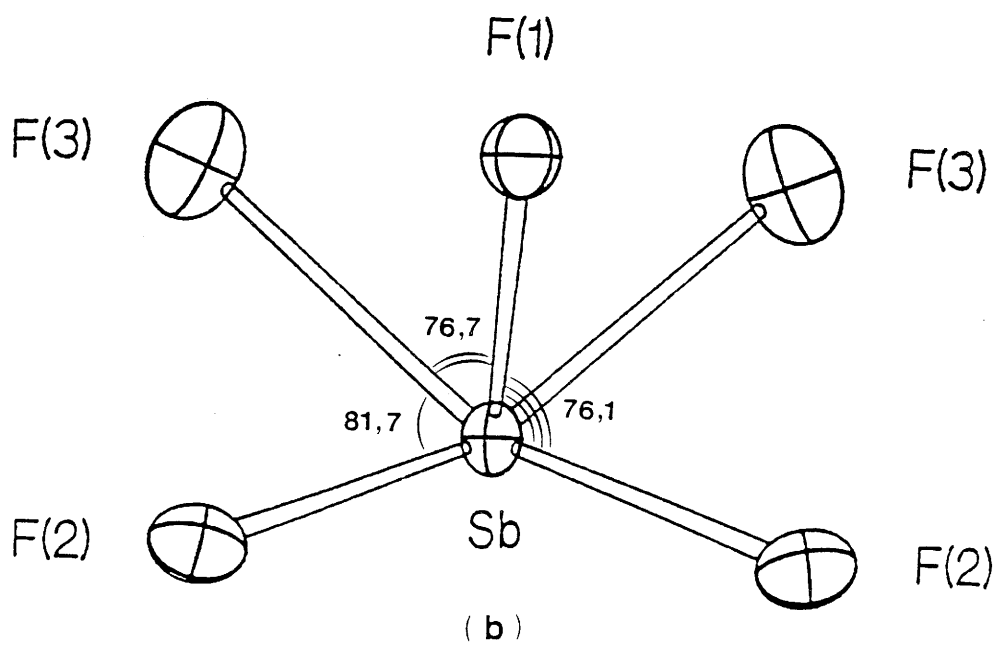
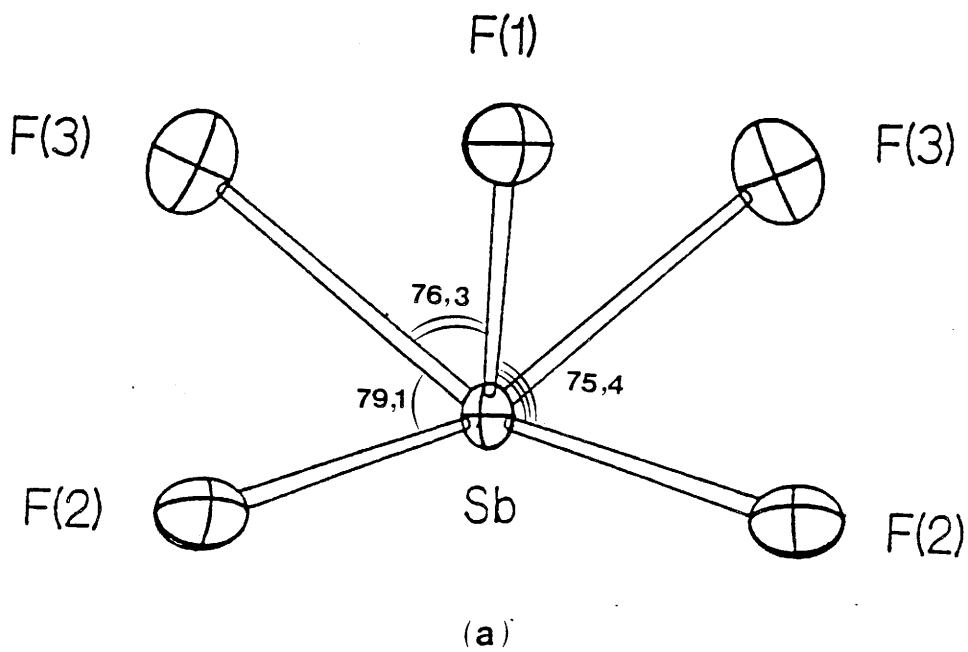


Fig. 43 Angles de liaison dans l'environnement de l'antimoine dans  $\text{SrSbF}_5$  (a) et dans  $\text{BaSbF}_5$  (b).

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

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

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

Pour la même raison, les angles F<sub>eq</sub>(2)-Sb-F<sub>ax</sub>(1) et F<sub>eq</sub>(3)-Sb-F<sub>ax</sub>(1) sont inférieurs à 90° (Fig. 43) :

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

BaSbF <sub>5</sub>	F(2)-Sb-F(1) = 76,1° F(3)-Sb-F(1) = 76,7°
--------------------	--

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

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

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

#### **III.2.4.2. Environnement des ions alcalino-terreux**

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

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

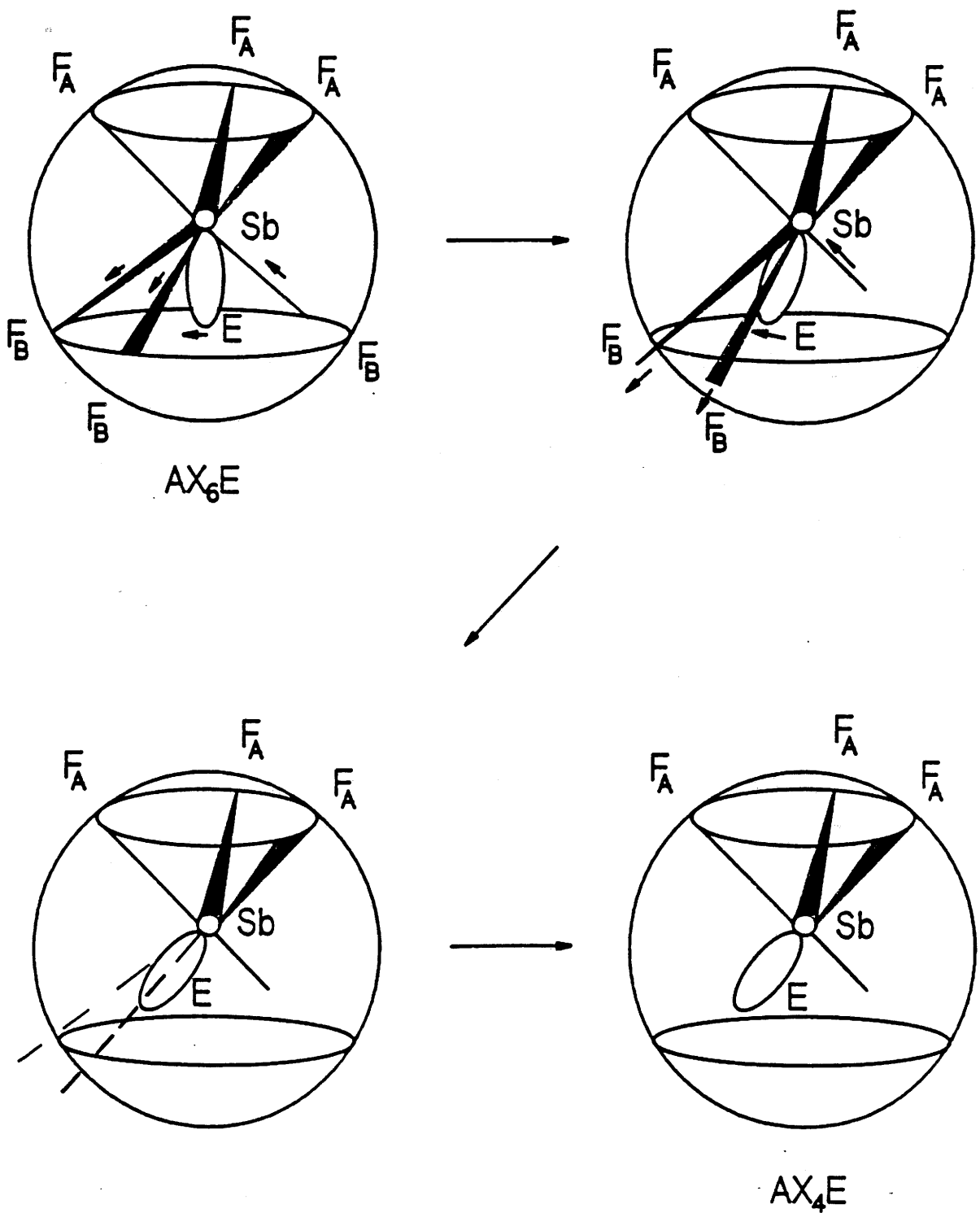


Fig. 44 Mécanisme d'évolution de l'octaèdre monocapé  $AX_6E$  à la bipyramide trigonale  $AX_4E$  [d'après (20)].

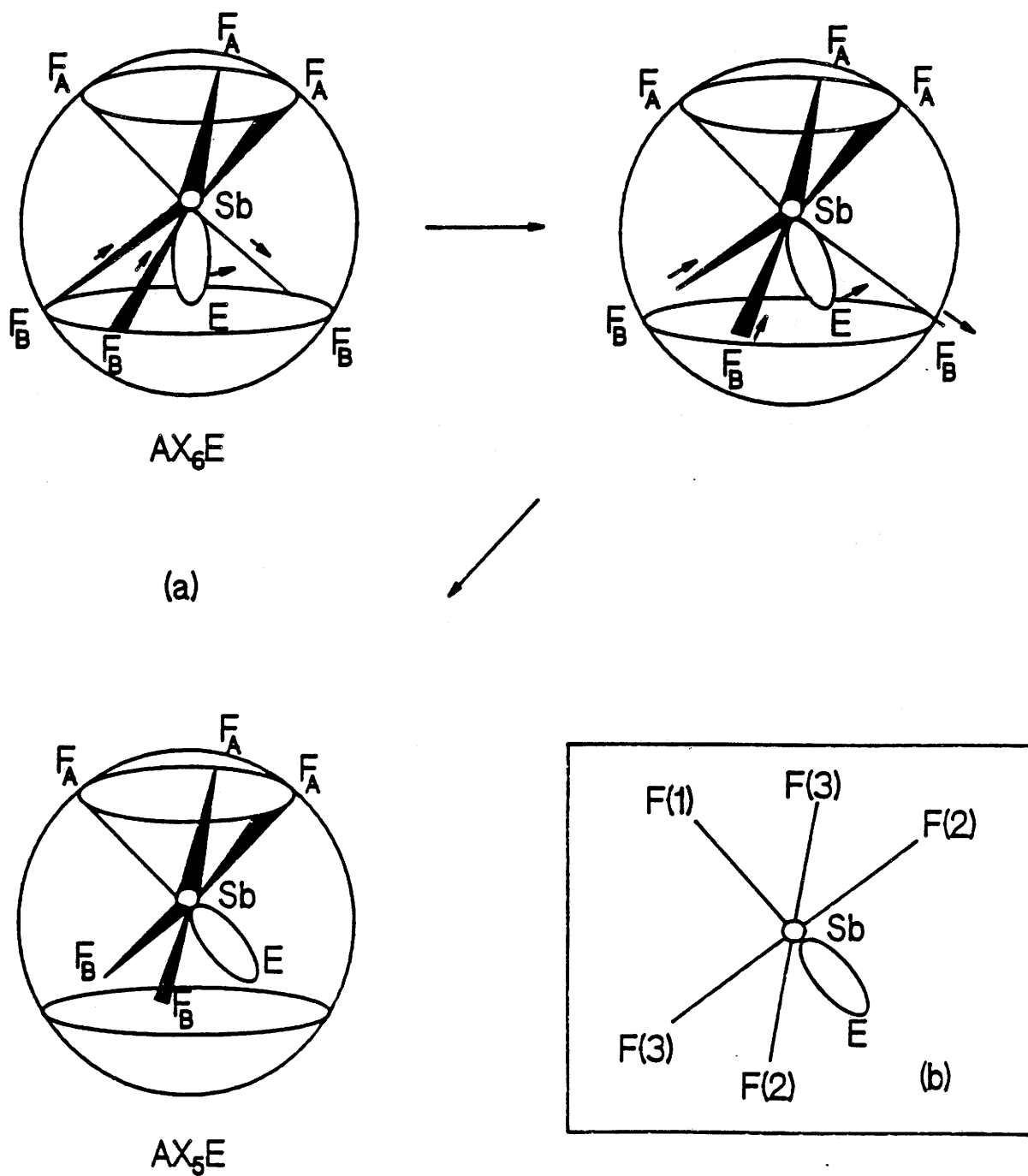


Fig. 45 Mécanisme d'évolution de l'octaèdre monocapé  $AX_6E$  à l'octaèdre  $AX_5E$  (a) [d'après (20)].

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

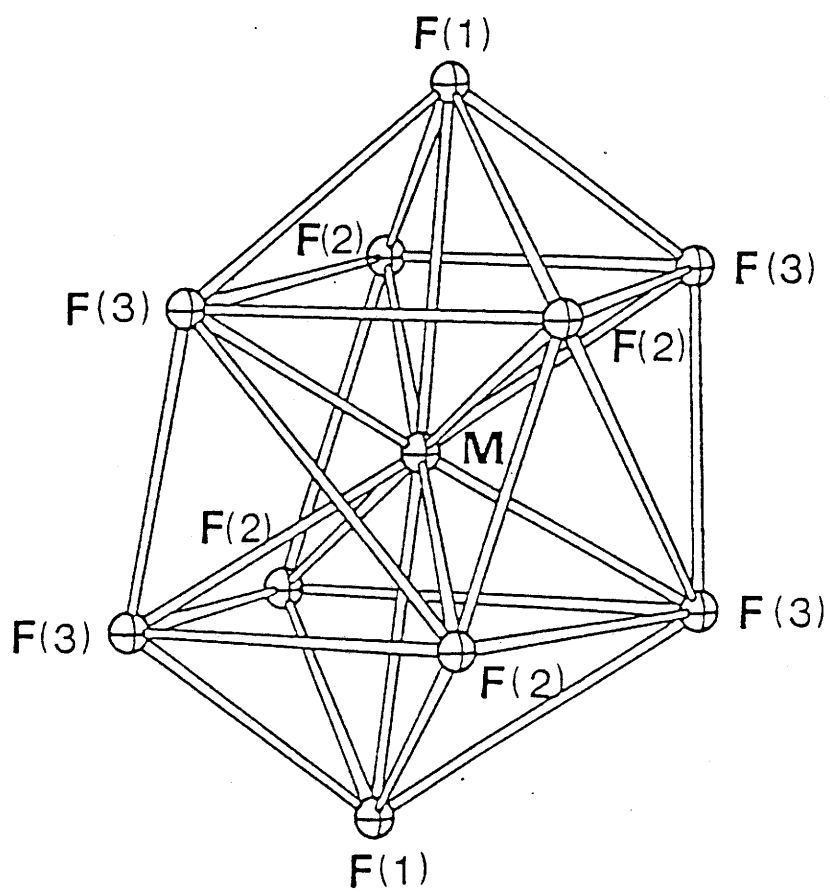


Fig. 46 Environnement des ions alcalino-terreux dans les composés MSbF<sub>5</sub> (M = Sr, Ba).

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

La structure montre que deux pyramides (SbF<sub>5</sub>) partagent une face (F(1), F(2), F(3)) avec le polyèdre MF<sub>10</sub> alors que quatre autres pyramides sont liées par un seul de leurs sommets F(2) ou F(3) à ce polyèdre (Fig. 46 et 42.b).

### III.2.4.3. Environnement des ions fluor

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

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

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



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

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

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

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

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

#### III.3.2. Etude diélectrique

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

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

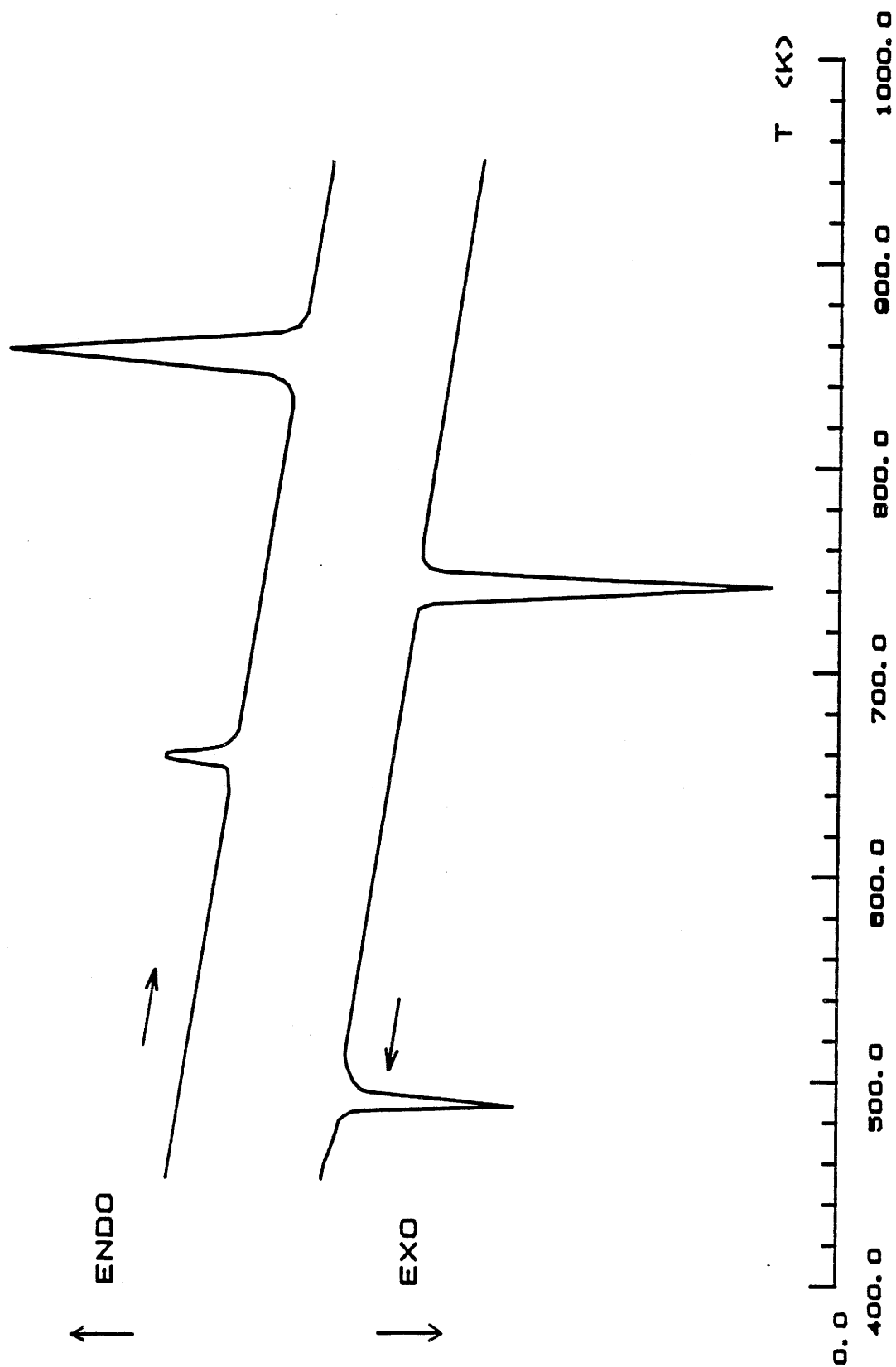


Fig. 47 Diagramme d'analyse thermique différentielle pour BaSbF<sub>5</sub>.

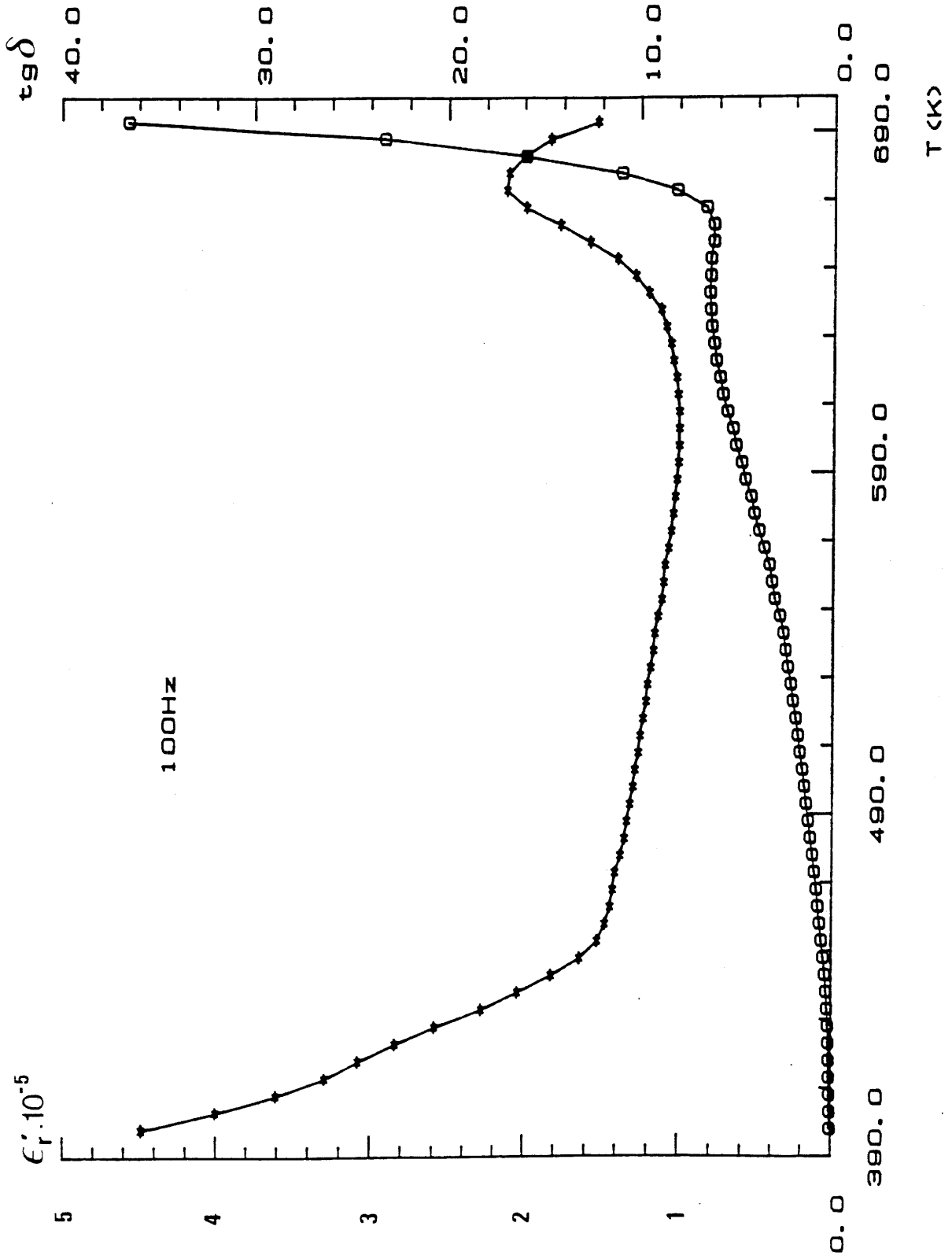


Fig. 48 Variation thermique de  $\epsilon_r'$  et de  $tg \delta$  pour une céramique de composition BaSbF<sub>5</sub> à 100 Hz.

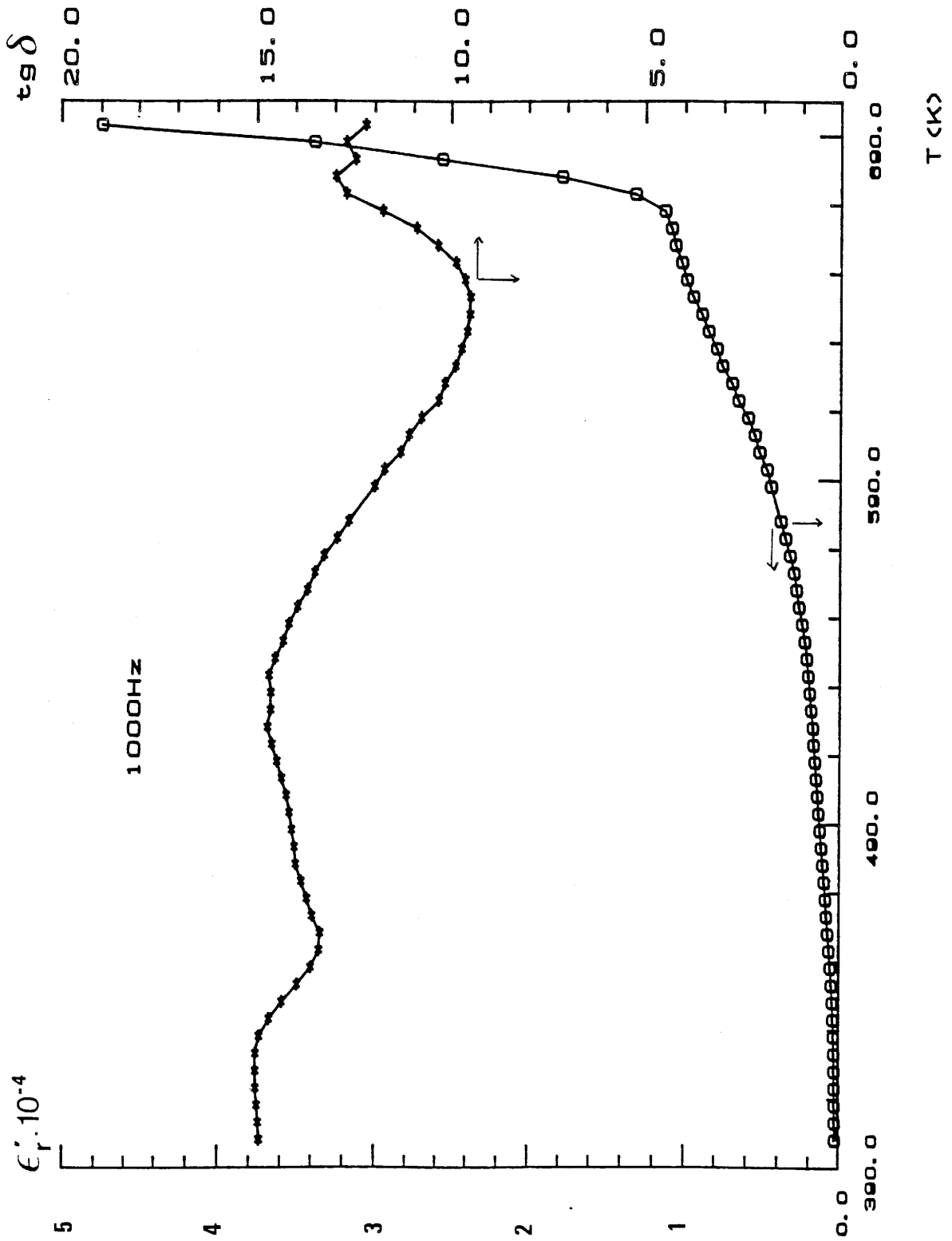


Fig. 49 Variation thermique de  $\epsilon_r'$  et de  $tg \delta$  pour une céramique de composition  $BaSbF_5$  à 1000 Hz.

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

Pour BaSbF<sub>5</sub>, les maxima de la variation thermique de  $\epsilon'_T$  ne sont pas aussi nets que ceux mis en évidence dans la plupart des ferroélectriques classiques. Ce phénomène peut certainement être attribué à la mauvaise compacité de la pastille de BaSbF<sub>5</sub>. Il faut signaler en outre une réaction du matériau avec les électrodes. Une étude par diffraction X après mesures diélectriques a montré en effet la formation de BaF<sub>2</sub> en surface ; le coeur de la pastille n'est cependant pas altéré. La mise en évidence d'un minimum de  $\text{tg } \delta$  respectivement pour 100 et 1000 Hz confirme toutefois l'existence d'une transition.

Lorsque la fréquence augmente, une nette diminution de  $\epsilon'_T$  et  $\epsilon''_T$  est observée. L'abaissement de  $\epsilon'_{T \text{ max}}$  couplé au déplacement simultané de  $T_{\epsilon'_{T \text{ max}}}$  avec la fréquence vers les hautes températures pourraient être dûs à l'existence d'une relaxation dipolaire de type Debye (Tableaux XXII et XXIII). La forte valeur de la permittivité maximale ( $\epsilon'_{T \text{ max}} 650 \text{ K} = 8,043 \cdot 10^5$  pour 100 Hz) d'une part, et l'existence d'un maximum de  $\epsilon'_T$  et d'un minimum de  $\text{tg } \delta$  à la même température d'autre part, laissent présumer que la transition pourrait être de nature ferroélectrique-paraélectrique. Dans ces conditions, le groupe d'espace serait alors Pbc2<sub>1</sub>. Les règles d'extinction  $k = 2n + 1$  pour 0kl et  $l = 2n + 1$  pour h0l observées sur les clichés de BaSbF<sub>5</sub> sont compatibles avec deux groupes d'espace Pbcm et Pbc2<sub>1</sub>. L'affinement de la structure effectué dans le groupe d'espace Pbc2<sub>1</sub> n'a pas permis d'améliorer de façon significative les résultats obtenus à partir du groupe Pbcm. Avec le groupe Pbcm, les quatre atomes de fluor 2 x F(2) et 2 x F(3) se trouvent dans un même plan (plan de base de la pyramide à base rectangulaire (SbF<sub>5</sub>)). Le calcul effectué avec le groupe Pbc2<sub>1</sub> fait apparaître un très faible déplacement de ces quatre fluor qui ne se situent plus exactement dans un plan. L'analyse radiocristallographique n'a pas permis de décider, compte tenu des valeurs quasiment égales obtenues dans les deux cas pour les facteurs de reliabilité. Les mesures diélectriques en faisant apparaître une transition probablement de type ferroélectrique-paraélectrique laissent penser que BaSbF<sub>5</sub> cristalliserait bien dans une symétrie orthorhombique, mais plutôt avec le groupe d'espace Pbc2<sub>1</sub>.

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

**Tableau XXII**

Valeurs des parties réelle et imaginaire  $\epsilon'_T$  et  $\epsilon''_T$  de la constante diélectrique relative à diverses températures pour la fréquence de 100 Hz pour BaSbF<sub>5</sub>.

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

**Tableau XXIII**

Valeurs des parties réelle et imaginaire  $\epsilon'_T$  et  $\epsilon''_T$  de la constante diélectrique relative à diverses températures pour la fréquence de 1000 Hz pour BaSbF<sub>5</sub>.

### III.4. ETUDE PAR RESONANCE MÖSSBAUER

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

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

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

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

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

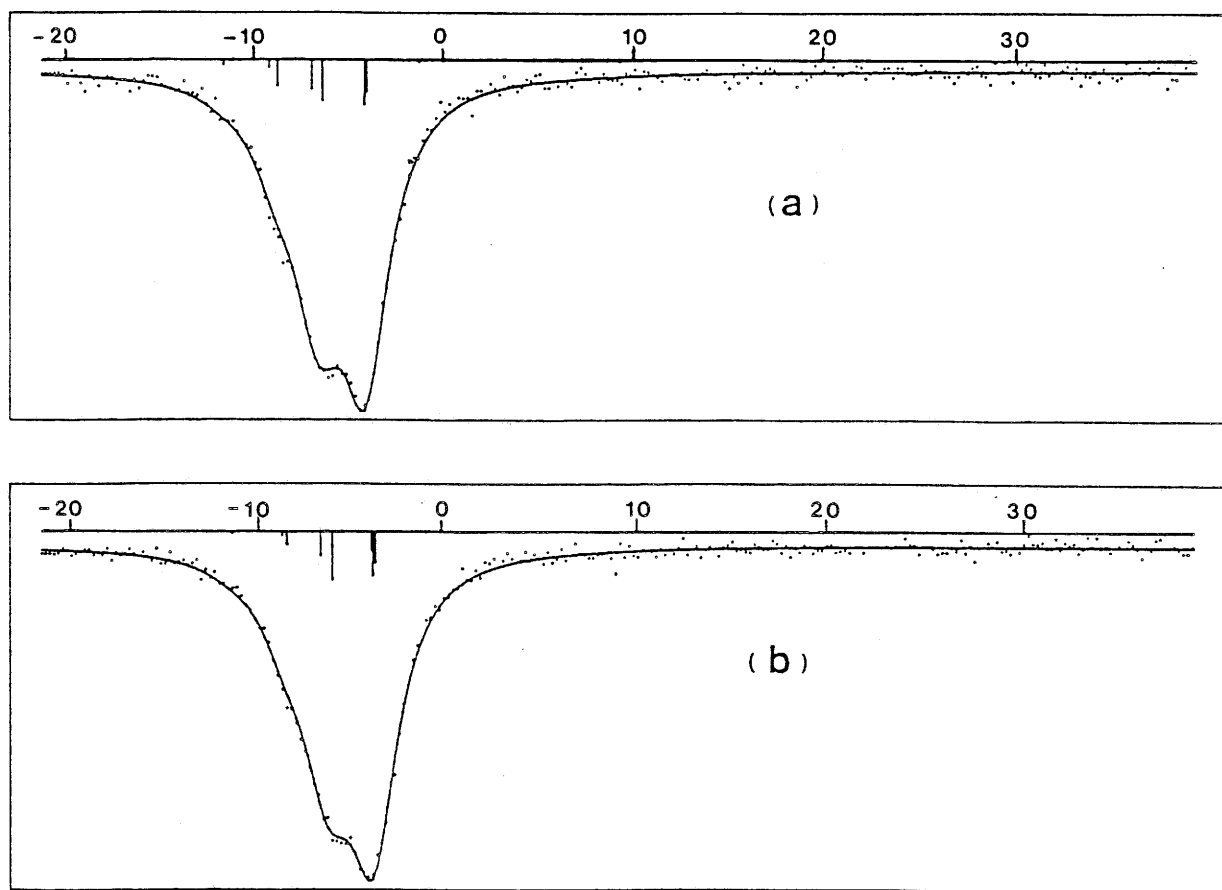


Fig. 50 . Spectres Mössbauer de  $\text{SrSbF}_5$  (a) et de  $\text{BaSbF}_5$  (b) à 4,2 K.



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

\* Ce travail

Tableau XXIV

Caractéristiques Mössbauer des composés M<sup>II</sup>SbF<sub>5</sub> (M = Sr, Ba), M<sup>I</sup><sub>2</sub>SbF<sub>5</sub> (M<sup>I</sup> = Na, K) et N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>SbF<sub>5</sub> à 4,2 K.

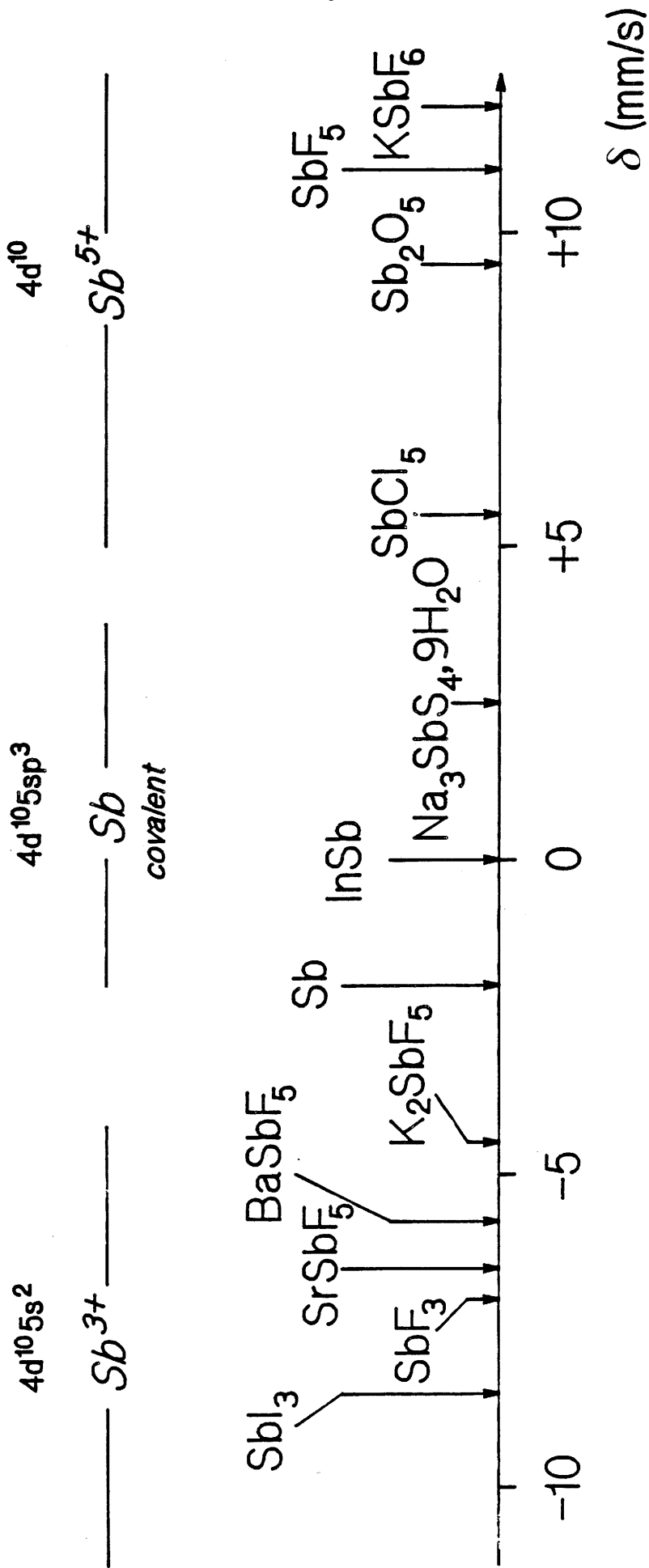


Fig. 51 Gamme des déplacements isométriques relative à <sup>121</sup>Sb (28).

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

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

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

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

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

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

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

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

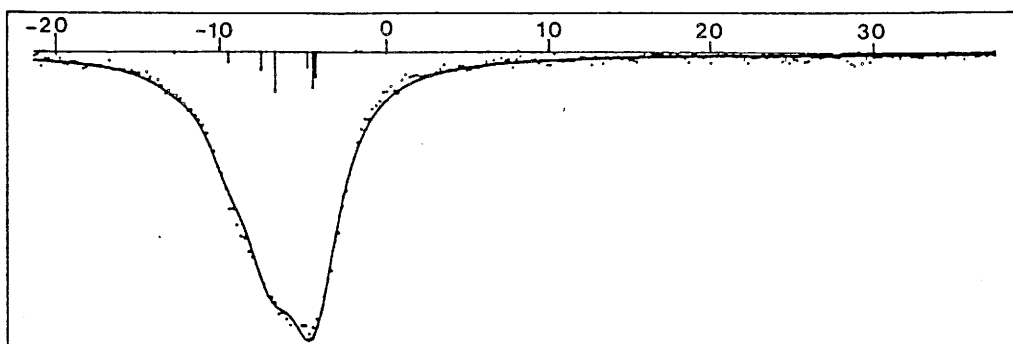


Fig. 52 Spectre Mössbauer du composé  $\text{SrSb}_2\text{F}_8$  à 4,2 K.

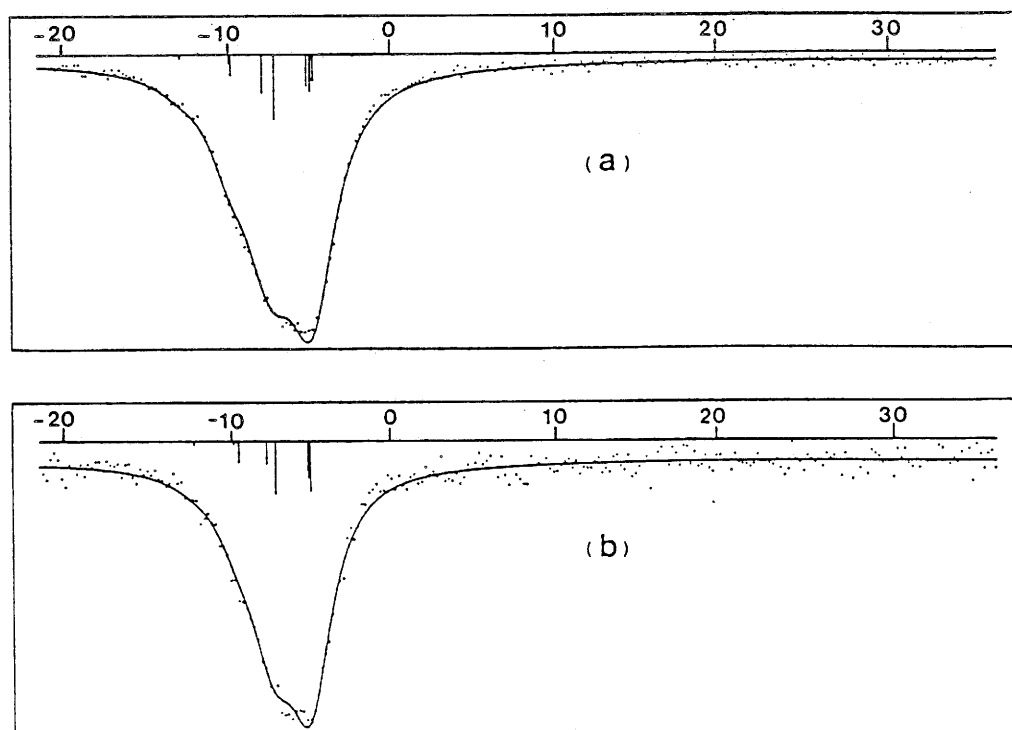


Fig. 53 Spectres Mössbauer du composé  $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{F}_{13}$  (a) et de la solution solide limite  $\text{Pb}_{0,60}\text{Sb}_{0,40}\text{F}_{2,40}$  (b) à 4,2 K.

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

\* Ce travail

Tableau XXV

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

est décrit dans la littérature comme formé de deux pyramides trigonales liées par un sommet conduisant à une coordinence 5 pour l'atome d'antimoine ( $\text{SbF}_4\text{E}^-$ ) ( $\langle \text{Sb-F} \rangle = 2,02 \text{ \AA}$ ) (Fig. 44). R. Fourcade et G. Mascherpa (20) ont montré que cette coordination serait en fait égale à 7 en tenant compte de deux atomes de fluor supplémentaires pour lesquels les liaisons Sb-F sont plus longues (2,77 Å et 2,89 Å). L'environnement de Sb (III) dans  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  peut être décrit comme un octaèdre monocapé 3.3.1. sans pour autant négliger le caractère de coordinence 5. En utilisant ce modèle et en considérant les résultats de la résonance Mössbauer,  $\text{SrSb}_2\text{F}_8$  pourrait être décrit avec un site de type octaèdre monocapé. Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption observé pour le spectre Mössbauer de  $\text{SrSb}_2\text{F}_8$  étant relativement élevée, l'existence de deux sites pour l'antimoine pouvait être envisagée. Des calculs effectués à partir de ce modèle n'ont pas conduit à un lissage correct du spectre expérimental alors qu'un affinement de bonne qualité est obtenu à partir d'un seul site et confirme ainsi l'hypothèse structurale proposée.

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

Les données Mössbauer calculées pour la limite de la solution solide cubique  $\text{Pb}_{0,60}\text{Sb}_{0,40}\text{F}_{2,40}$  sont proches de celles obtenues pour  $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_5\text{F}_{19}$  (tableau XXV). La structure cristalline de  $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_5\text{F}_{19}$  n'ayant pas été déterminée, pour caractériser le site de l'antimoine, un rapprochement peut être envisagé avec le composé  $\text{KSbF}_3\text{Cl}$ . B. Ducourant et R. Fourcade (16) ont montré que les raies intenses des spectres de diffusion Raman de  $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_5\text{F}_{19}$  apparaissaient à des fréquences peu différentes de celles observées pour  $\text{KSbF}_3\text{Cl}$ . Dans  $\text{KSbF}_3\text{Cl}$ , le polyèdre de l'antimoine est constitué d'un octaèdre monocapé 3.3.1. avec trois liaisons Sb-F plus

courtes que les trois liaisons Sb-Cl. Comme pour  $\text{SrSb}_2\text{F}_8$  et  $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{F}_{13}$ , une coordination 7 pour l'environnement de l'antimoine peut être encore avancée pour  $\text{Pb}_{0,60}\text{Sb}_{0,40}\text{F}_{2,40}$ .

### III.5. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES COMPOSES $\text{SrSbF}_5$ et $\text{BaSbF}_5$

La structure des composés  $\text{M}^{\text{II}}\text{SbF}_5$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) peut être considérée comme étant constituée de groupements  $(\text{SbF}_5)^{2-}$  isolés les uns des autres. Les modes de vibration pourront être décrits en termes de modes internes et externes des groupements  $(\text{SbF}_5)^{2-}$  (vibrations translatoires et librations). A température ambiante, d'après les données cristallographiques, la maille primitive de  $\text{M}^{\text{II}}\text{SbF}_5$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ), de symétrie orthorhombique, peut être décrite dans le groupe d'espace  $\text{Pbcm-D}_{2h}$  avec quatre entités formulaires par maille. Les ions  $\text{M}^{2+}$  et les polyèdres  $(\text{SbF}_5)$  occupent respectivement des sites  $\text{C}_2(x)$  et  $\text{C}_s$  dans la maille primitive. La figure 54 représente les modes normaux de vibration d'un édifice  $\text{AX}_5$  (ou  $\text{ZXY}_4$ ) de symétrie  $\text{C}_{4v}$ . Nous avons reporté sur le tableau XXVI les corrélations existant entre les modes de vibration du motif  $(\text{SbF}_5)$  à l'état libre, dans son site puis dans la maille élémentaire.

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

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

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

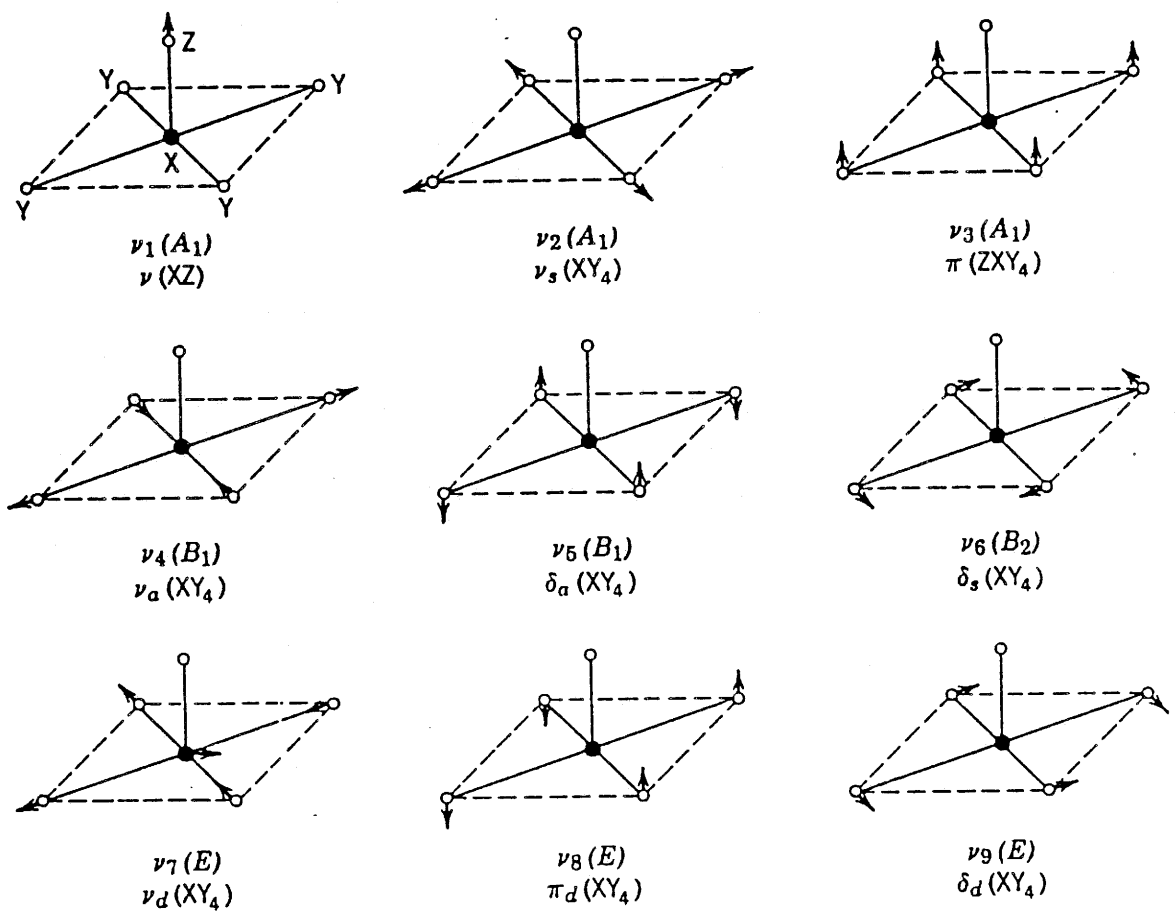


Fig. 54 Modes normaux de vibration d'un édifice  $AX_5 (ZXY_4)$ .



Modes	Etat libre $C_{4v}$	Site $C_s$	Maille primitive $D_{2h}$
$\nu_1, \nu_2, \nu_3$	translation	$A_1$	$A_g$
	rotation	$A_2$	$B_{1g}$
$\nu_4, \nu_5$		$B_1$	$B_{2g}$
$\nu_6$		$B_2$	$B_{3g}$
$\nu_7, \nu_8, \nu_9$	translation	$E$	$A_u$
	rotation		$B_{1u}$
			$B_{2u}$
			$B_{3u}$

***Tableau XXVI***

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

### **III.5.1. Conditions expérimentales**

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

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

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

### **III.5.2. Résultats et discussion**

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

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

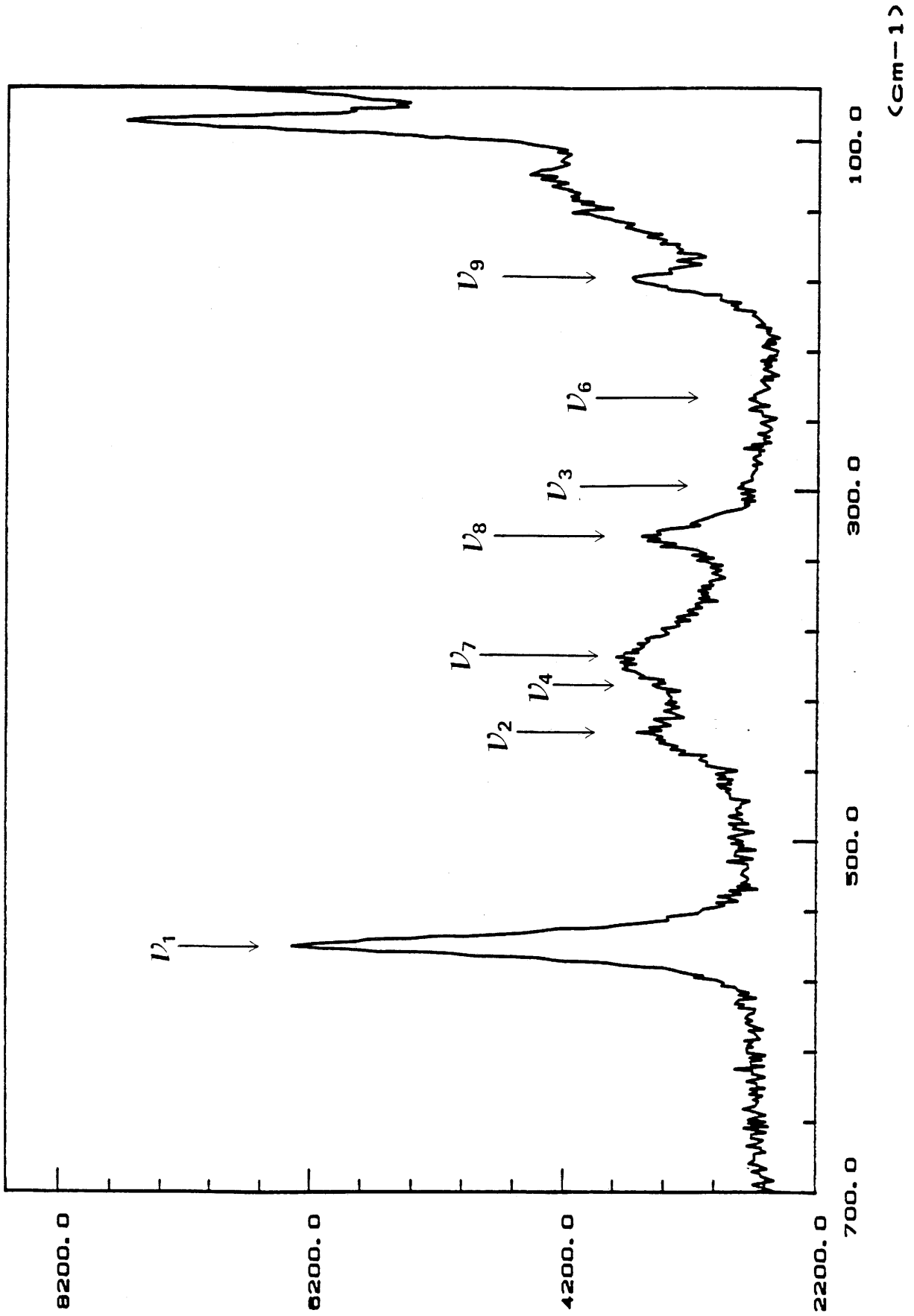


Fig. 55 Spectre de diffusion Raman du composé  $K_2SbF_5$ .

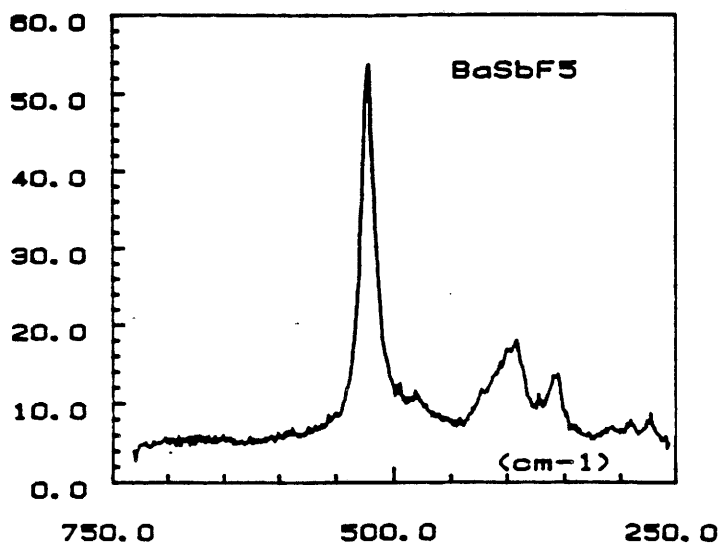
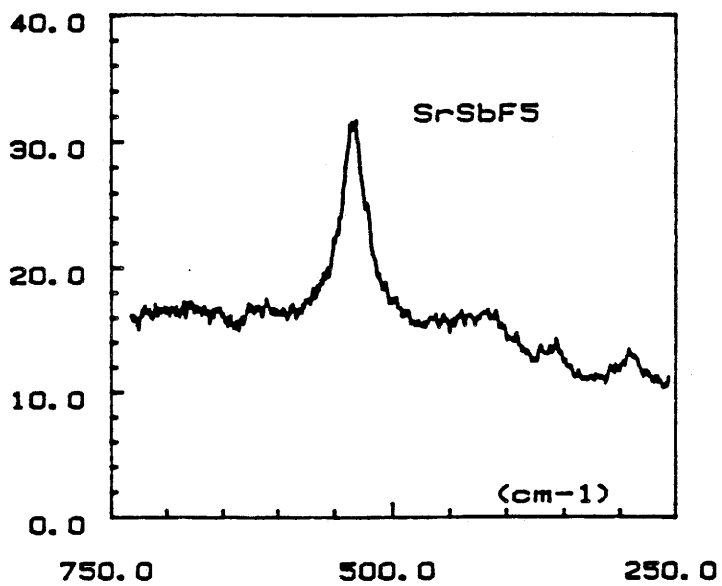
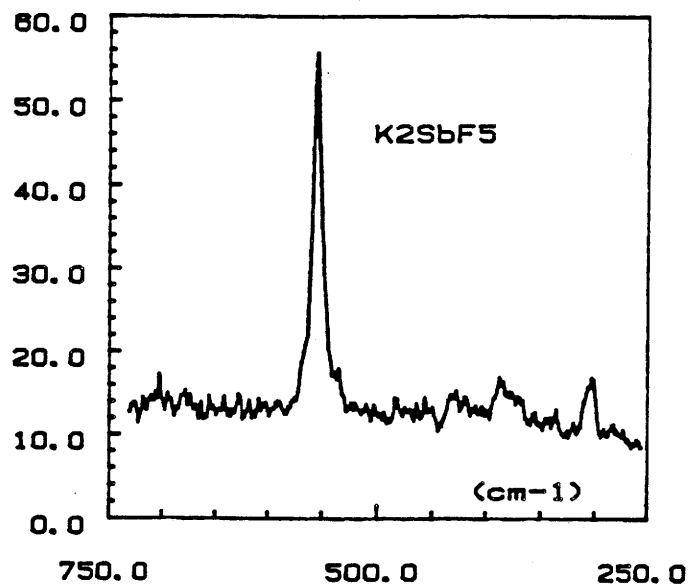


Fig. 56 Spectres de diffusion Raman des composés  $K_2SbF_5$ ,  $SrSbF_5$  et  $BaSbF_5$ .

Composé	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Réf.
K <sub>2</sub> SbF <sub>5</sub>	[ 554,5 * 556	(32)
SrSbF <sub>5</sub>	530,6 *	
BaSbF <sub>5</sub>	[ 520,5 * 522	(32)

\* Ce travail

Cette raie correspond à l'élongation de la liaison axiale Sb-F du motif (SbF<sub>5</sub>)<sup>2-</sup>. La fréquence élevée de ce pic caractérise une liaison forte et par conséquent une liaison courte Sb-F. Ceci est en accord avec la structure des composés M<sup>II</sup>SbF<sub>5</sub> (M = Sr, Ba) où la liaison axiale Sb-F(1) est plus courte que les liaisons équatoriales Sb-F(2) et Sb-F(3). De plus, on observe une fréquence  $\nu$  plus élevée dans le cas du spectre Raman de SrSbF<sub>5</sub> que dans celui de BaSbF<sub>5</sub> : cette caractéristique s'explique par l'écart qui existe entre les longueurs de liaison Sb-F axiales dans SrSbF<sub>5</sub> et BaSbF<sub>5</sub>. Dans le composé du strontium, la liaison est de 1,963 Å alors que dans celui du baryum elle est de 1,970 Å. Il est donc logique que la fréquence  $\nu$  relative à l'élongation de cette liaison soit plus élevée lorsque la distance est la plus courte.

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

**BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III**

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

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

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



## *Chapitre IV*

*PARAMETRES MÖSSBAUER DE  
L'OXYFLUORURE  $\text{Sn}_2\text{OF}_2$*

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

#### IV.1. CARACTERISATION RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE ET DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La préparation est effectuée par synthèse directe à partir d'un mélange de  $\text{SnO}$  et  $\text{SnF}_2$  en proportions stoechiométriques. La réaction a lieu à  $200^\circ\text{C}$  ; elle est suivie d'une trempe. Le spectre de diffraction X est en excellent accord avec les résultats précédemment annoncés (Tableau A.II.10) (1).  $\text{Sn}_2\text{OF}_2$  cristallise dans une symétrie monoclinique (groupe d'espace  $\text{C2/m}$ ) avec les paramètres suivants :

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

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

#### IV.2. ETUDE PAR RESONANCE MÖSSBAUER

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

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

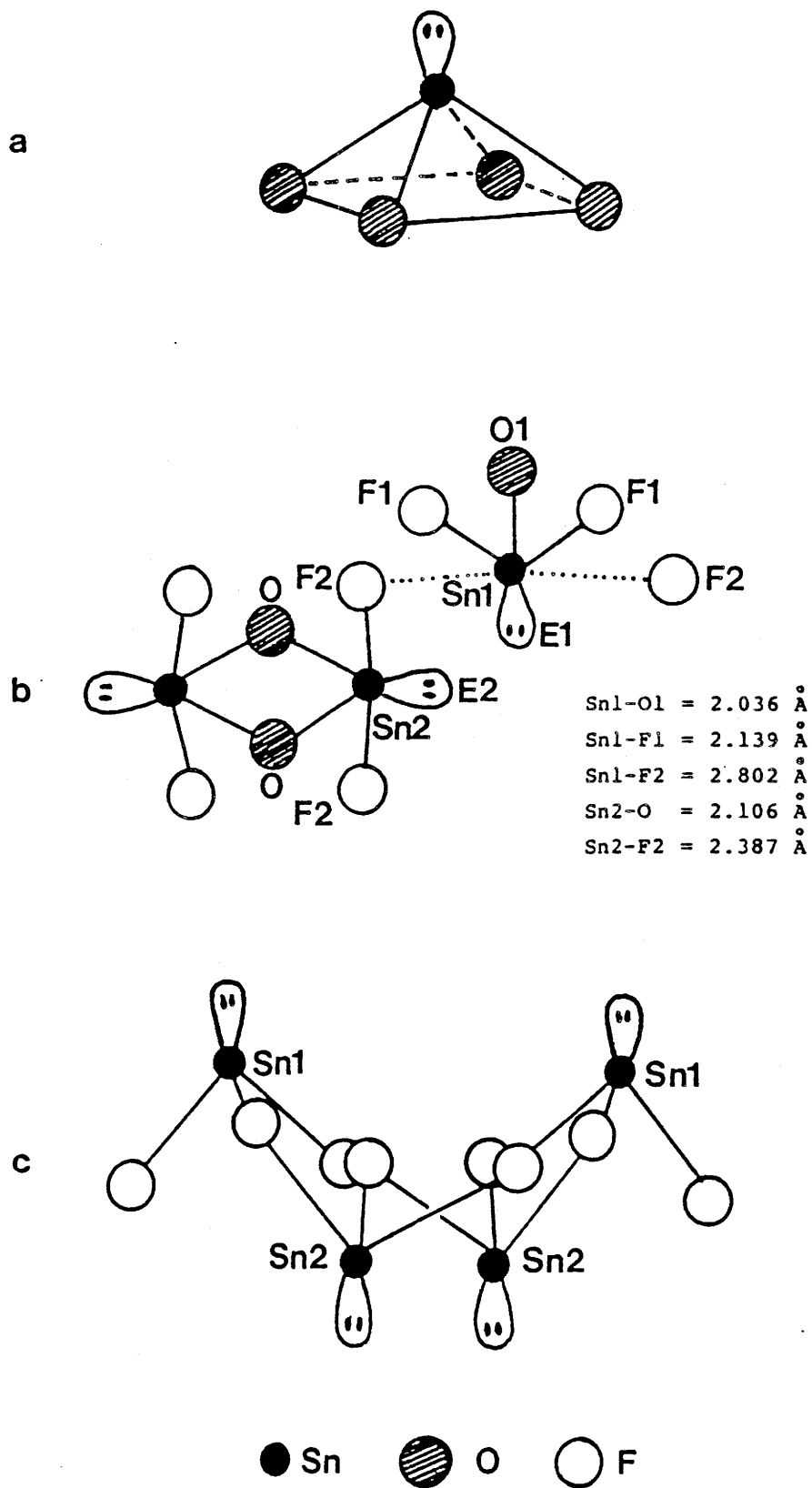


Fig. 57 Environnements de l'étain (II) dans SnO (a), Sn<sub>2</sub>OF<sub>2</sub> (b) et SnF<sub>2</sub>α (c).

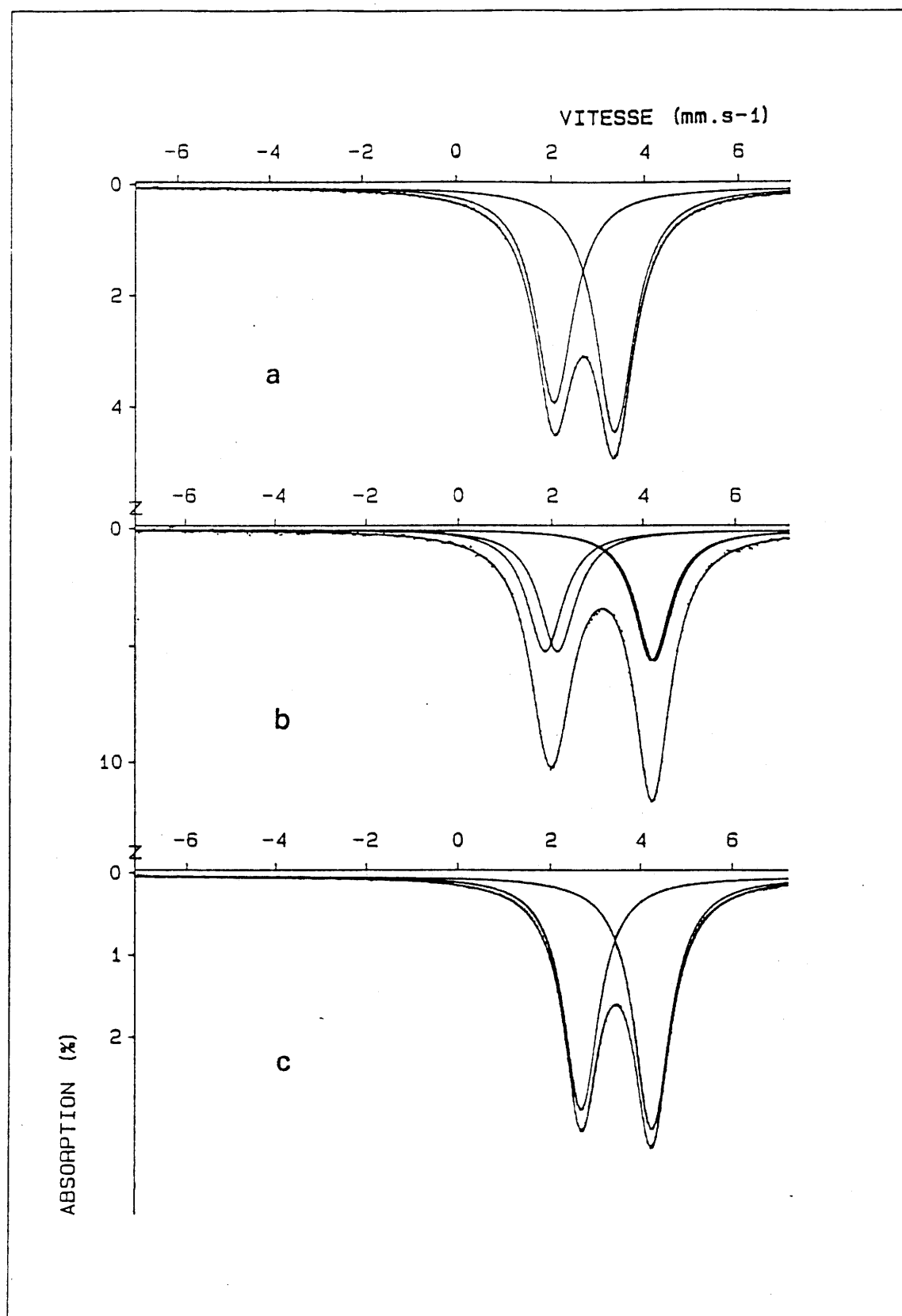


Fig. 58 Spectres Mössbauer de SnO (a), Sn<sub>2</sub>OF<sub>2</sub> (b) et SnF<sub>2</sub>α (c) à 293 K.

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

- dans SnO, l'étain (II) est situé au sommet d'une pyramide à base carrée ( $\text{SnO}_4\text{E}$ ) (2) : le noyau d'étain n'occupant qu'un seul site, le spectre a été lissé en utilisant un doublet quadrupolaire,
- dans  $\text{Sn}_2\text{OF}_2$ , compte tenu des deux environnements de l'étain, le lissage du spectre Mössbauer a été conduit en associant à chacun des deux sites cristallographiques un doublet quadrupolaire,
- la structure de  $\text{SnF}_2\alpha$  est constituée de tétramères  $\text{Sn}_4\text{F}_8$  où deux coordinations de Sn(II) sont observées (3) :
  - \* une coordination tétraédrique autour de Sn(1) comportant trois atomes de fluor et la paire électronique libre de l'atome d'étain ( $\text{SnF}_3\text{E}$ ),
  - \* une coordination octaédrique autour de Sn(2) formée de cinq atomes de fluor et de la paire électronique libre ( $\text{SnF}_5\text{E}$ ).

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

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

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

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

En se reportant à la structure de  $\text{Sn}_2\text{OF}_2$  (Fig. 57), il apparaît que les distances Sn - F et Sn - O sont plus courtes dans le site occupé par Sn(1) que dans celui où est localisé Sn(2). Les liaisons correspondant à l'environnement de Sn(1) seraient

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

En reportant dans la relation de Lees et Flin [I.12] les valeurs des déplacements isomériques observées à 293 K pour SnO, Sn<sub>2</sub>OF<sub>2</sub> et SnF<sub>2</sub>α, nous pouvons calculer le caractère p du doublet libre pour les trois composés (Tableau XXVIII). Les résultats confirment bien l'évolution attendue entre l'oxyde, l'oxyfluorure et le fluorure, c'est-à-dire la décroissance de la covalence de la liaison étain - ligande.

#### IV.2.2. Dépendance thermique des paramètres Mössbauer de l'oxyfluorure d'étain Sn<sub>2</sub>OF<sub>2</sub>

Les spectres Mössbauer de Sn<sub>2</sub>OF<sub>2</sub> ont été enregistrés de 4,2 à 383 K. Ils sont présentés à la figure 59.

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

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

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

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

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

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

	SnO	Sn <sub>2</sub> OF <sub>2</sub>		SnF <sub>2</sub> α
		Sn (1)	Sn (2)	
δ(mm.s <sup>-1</sup> )	2,708(4)	3,071(4)	3,115(4)	3,472(4)
Δ(mm.s <sup>-1</sup> )	1,308(4)	2,420(4)	2,057(4)	1,520(4)

***Tableau XXVII***

Paramètres Mössbauer à 293 K de SnO, Sn<sub>2</sub>OF<sub>2</sub> et SnF<sub>2</sub>α.

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

***Tableau XXVIII***

Caractère p du doublet libre calculé pour les composés SnO, Sn<sub>2</sub>OF<sub>2</sub> et SnF<sub>2</sub>α en accord avec l'équation [I.12].

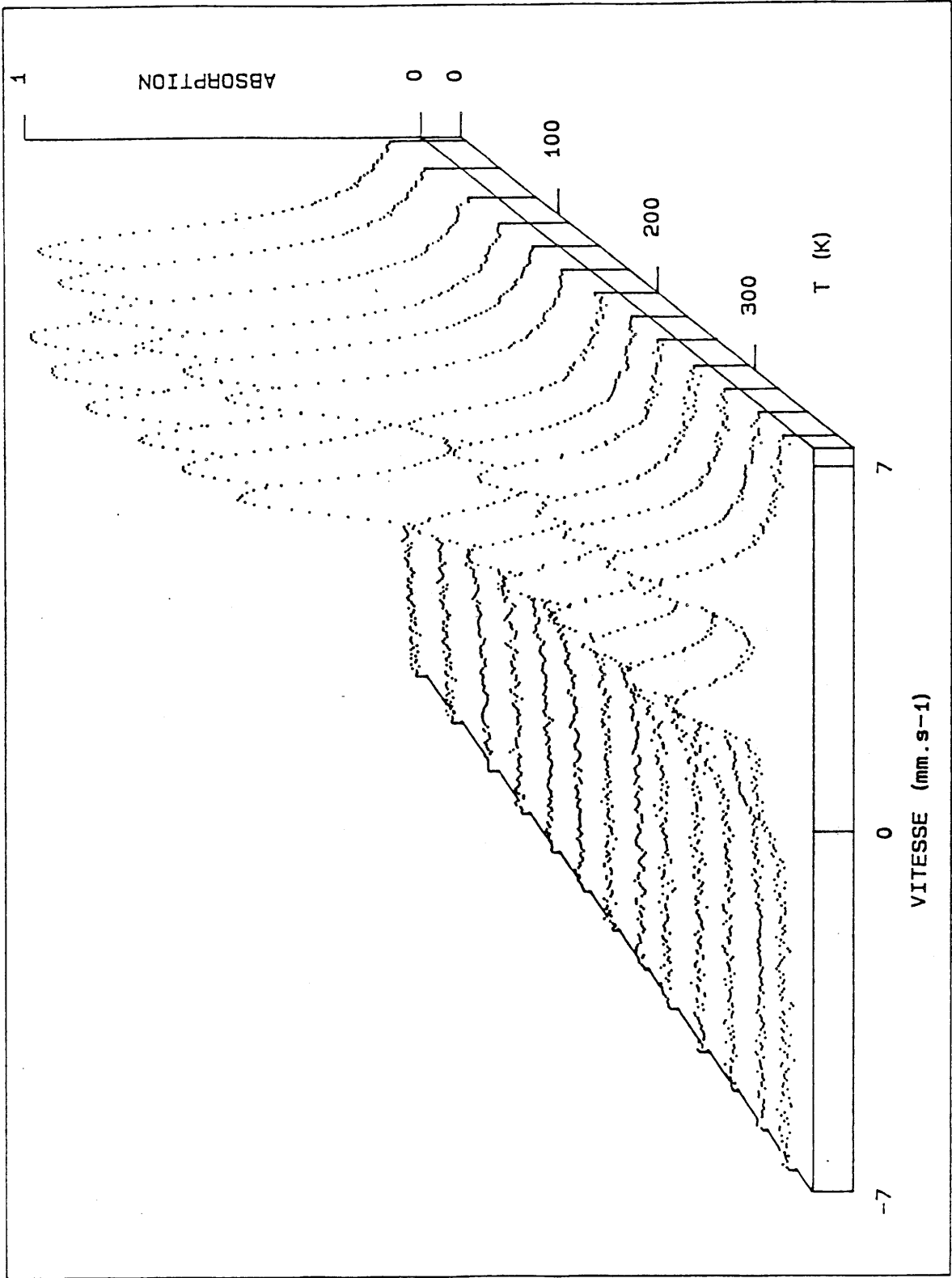


Fig. 59 Spectres de résonance Mössbauer de  $\text{Sn}_2\text{OF}_2$ .



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

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

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

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

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

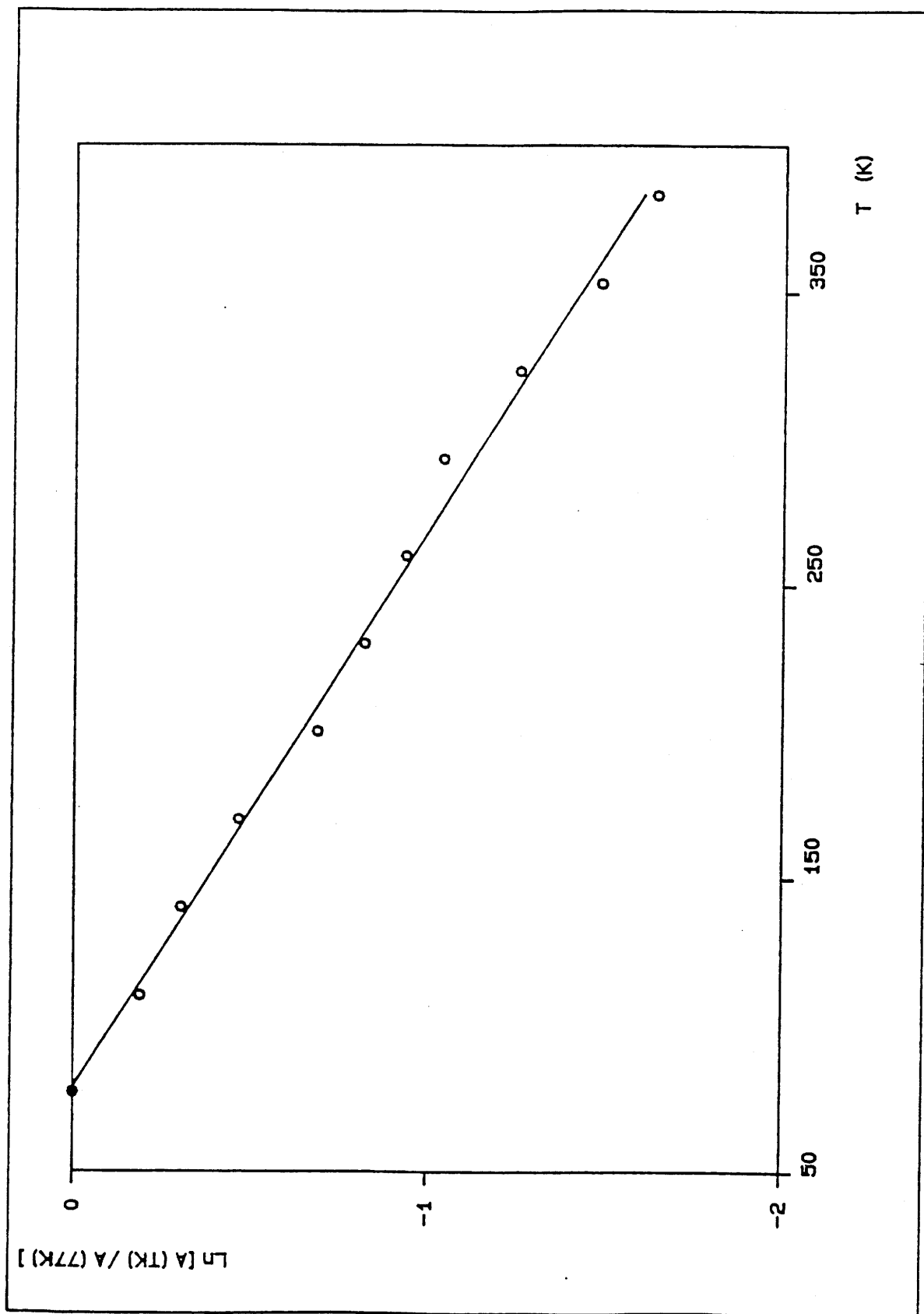


Fig. 60 Dépendance thermique de l'aire normalisée des absorptions résonnantes.

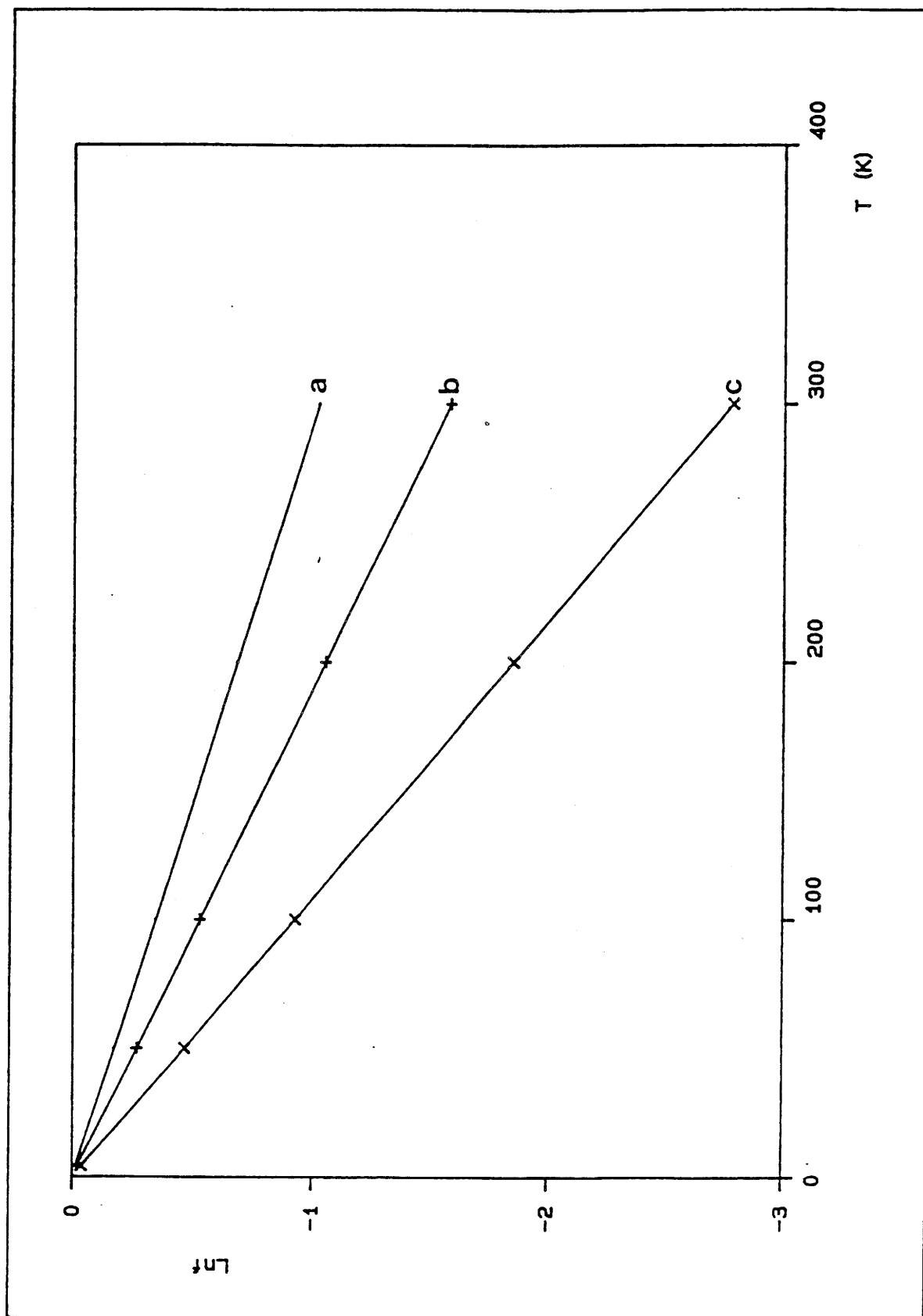


Fig. 61 Evolution thermique du logarithme du facteur  $f$  pour SnO (a), Sn<sub>2</sub>OF<sub>2</sub> (b) et SnF<sub>2</sub>α (c).

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

**Tableau XXIX**

Paramètres Mössbauer dynamiques des composés SnO, Sn<sub>2</sub>OF<sub>2</sub> et SnF<sub>2</sub>α.

**BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV**

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

*Chapitre V*

*CORRELATIONS ENTRE  
PARAMETRES MÖSSBAUER ET  
PROPRIETES STRUCTURALES*

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

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

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

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

- Les facteurs  $f$  pour l'oxyfluorure  $\text{Sn}_2\text{OF}_2$  et surtout pour l'oxyde  $\text{SnO}$  sont relativement élevés. Les réseaux de ces composés sont assez rigides et la dissipation d'énergie par vibration de l'atome d'étain est assez importante.
- Les facteurs  $f$  pour  $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$ ,  $\text{Sn}_2\text{F}_6\alpha$  et  $\text{Sn}_3\text{F}_8$  sont plus importants que pour  $\text{Sn}_7\text{F}_{16}$  et  $\text{SnF}_2\alpha$ . Ce résultat est en accord avec l'hypothèse de ponts fluor -F-Sn(IV)-F-Sn(II)-F mis en évidence dans  $\text{Sn}_3\text{F}_8$  qui augmentent certainement la rigidité du réseau.
- Les facteurs  $f$  pour les composés du système  $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$  sont faibles par comparaison à ceux observés pour les fluorures  $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$ ,  $\text{Sn}_2\text{F}_6\alpha$  et  $\text{Sn}_3\text{F}_8$ . Ceci est vérifié notamment pour  $\text{SrSnF}_4$  puisque  $f_{293\text{K}} = 0,05$ . Le caractère bidimensionnel de la structure de  $\text{SrSnF}_4$  implique que les atomes d'étain ne sont que partiellement liés au réseau et de ce fait l'énergie de vibration des noyaux Mössbauer ne peut être efficacement dissipée.

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

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

Pour  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ ,  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$  et  $\text{SrSnF}_4$  le caractère  $p$  de la liaison Sn-F augmente avec le



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

\* Ce travail

***Tableau XXX***

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

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

\* Ce travail

**Tableau XXXI**

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

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

Comparons les données relatives aux composés de formule générale  $\text{MSnF}_4$  (M = Sr, Ba et Pb). Le déplacement isomérique varie comme la polarisabilité du cation divalent. La polarisabilité des ions est proportionnelle à la réfractivité molaire ; cette caractéristique a été reportée dans le tableau suivant :

Cation $\text{M}^{2+}$	Déplacement isomérique du composé $\text{MSnF}_4$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	Réfractivité molaire ( $\text{Å}^3$ ) (II)
$\text{Sr}^{2+}$	3,170	1,5
$\text{Ba}^{2+}$	3,236	2,4
$\text{Pb}^{2+}$	3,251	3,7 à 5

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

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

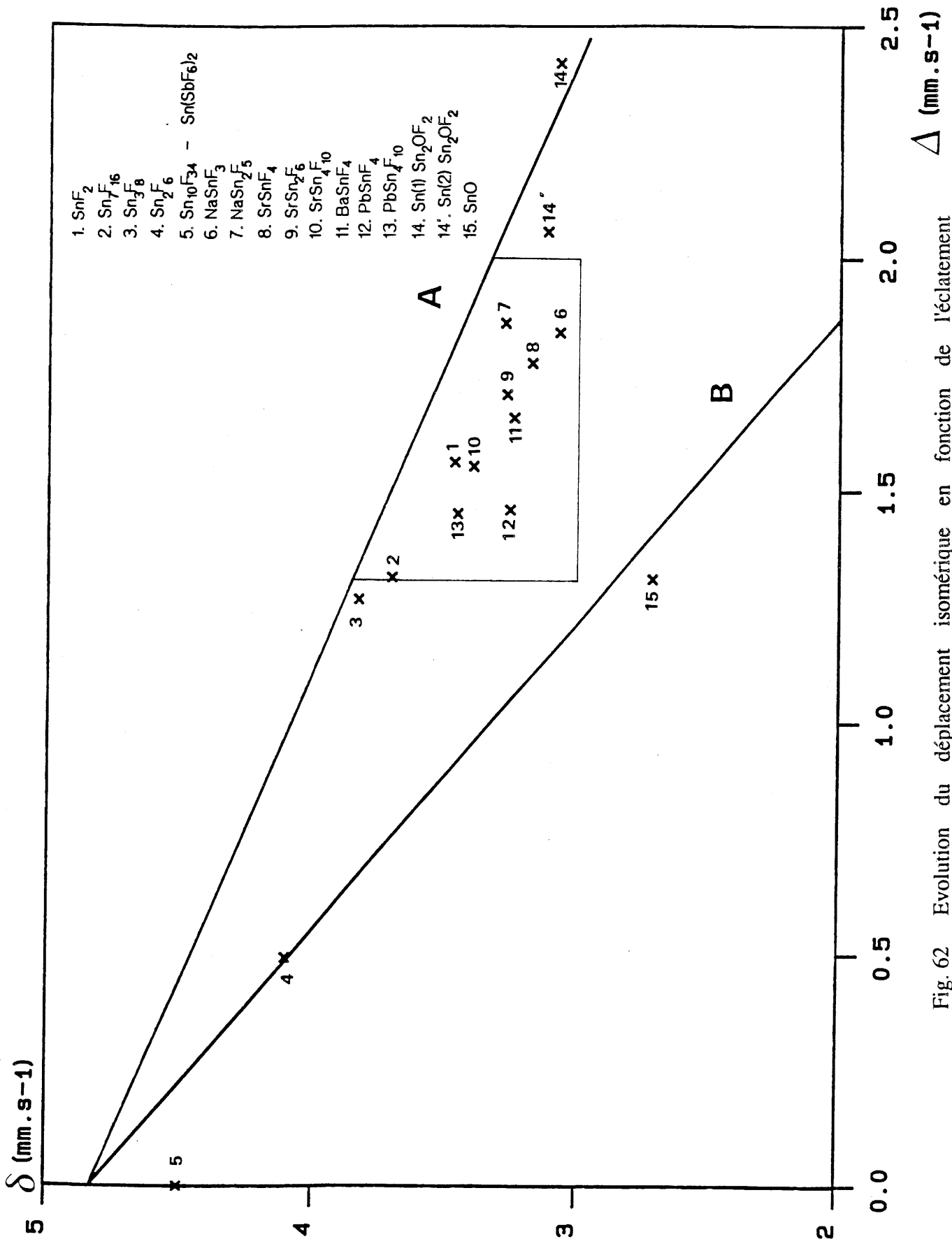


Fig. 62 Evolution du déplacement isomérique en fonction de l'éclairement quadrupolaire pour divers composés d'étain (II).

accroissement de l'éclatement quadrupolaire.

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

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

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

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

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

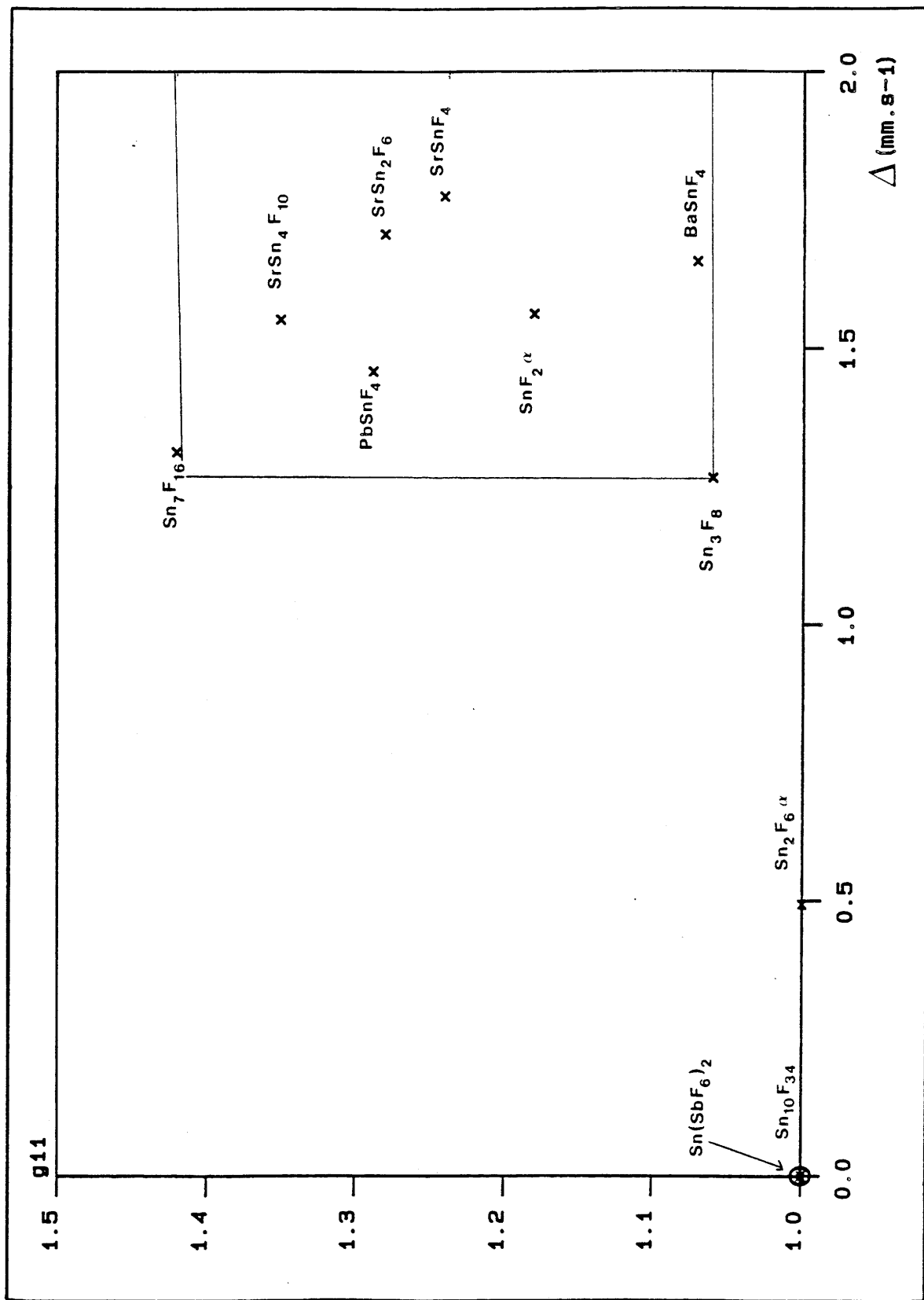


Fig. 63 Evolution du facteur  $g_{11}$  en fonction de l'éclatement quadrupolaire pour quelques fluorures d'étain (II).

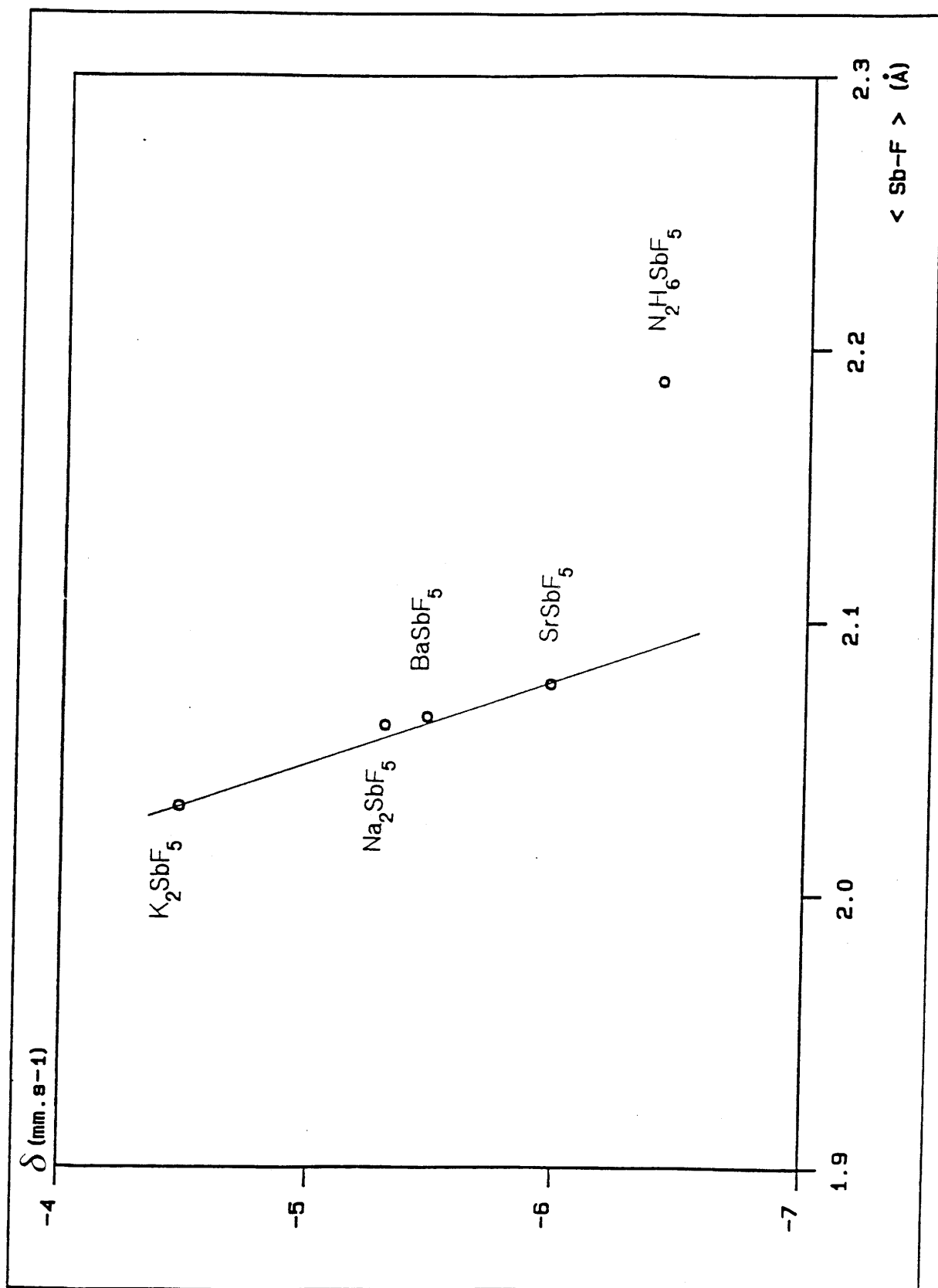


Fig. 64 Evolution du déplacement isomérique de  $^{121}\text{Sb}$  avec la longueur moyenne de liaison  $\langle \text{Sb-F} \rangle$  dans le motif  $(\text{SbF}_5\text{E})^{2-}$ .

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

\* Ce travail

***Tableau XXXII***

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

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

\* Ce travail

***Tableau XXXIII***

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



Mössbauer.

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

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

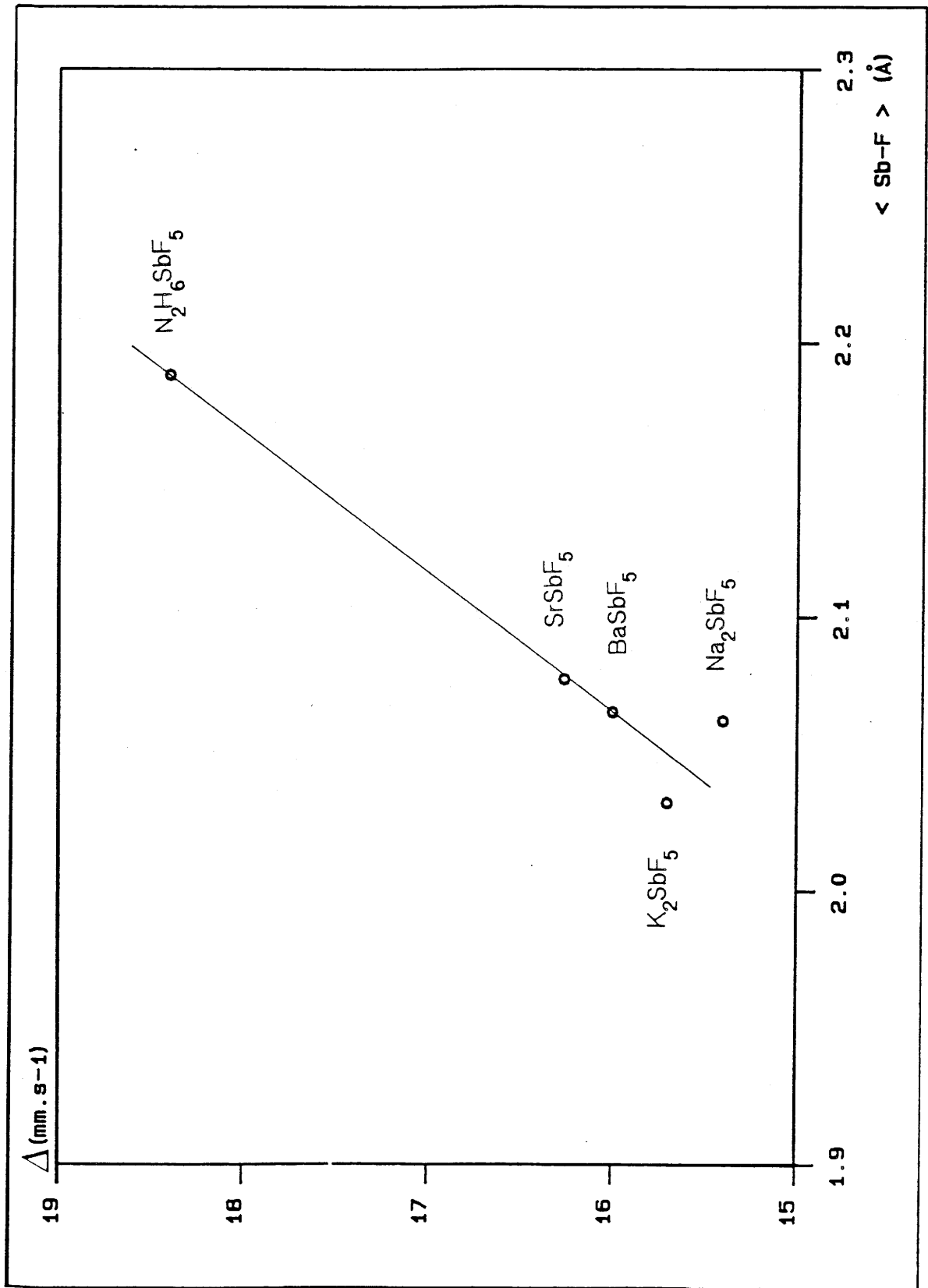


Fig. 65 Evolution de l'éclatement quadrupolaire avec la longueur moyenne de liaison  $\langle \text{Sb-F} \rangle$  dans le motif  $(\text{SbF}_5\text{E})^{2-}$ .

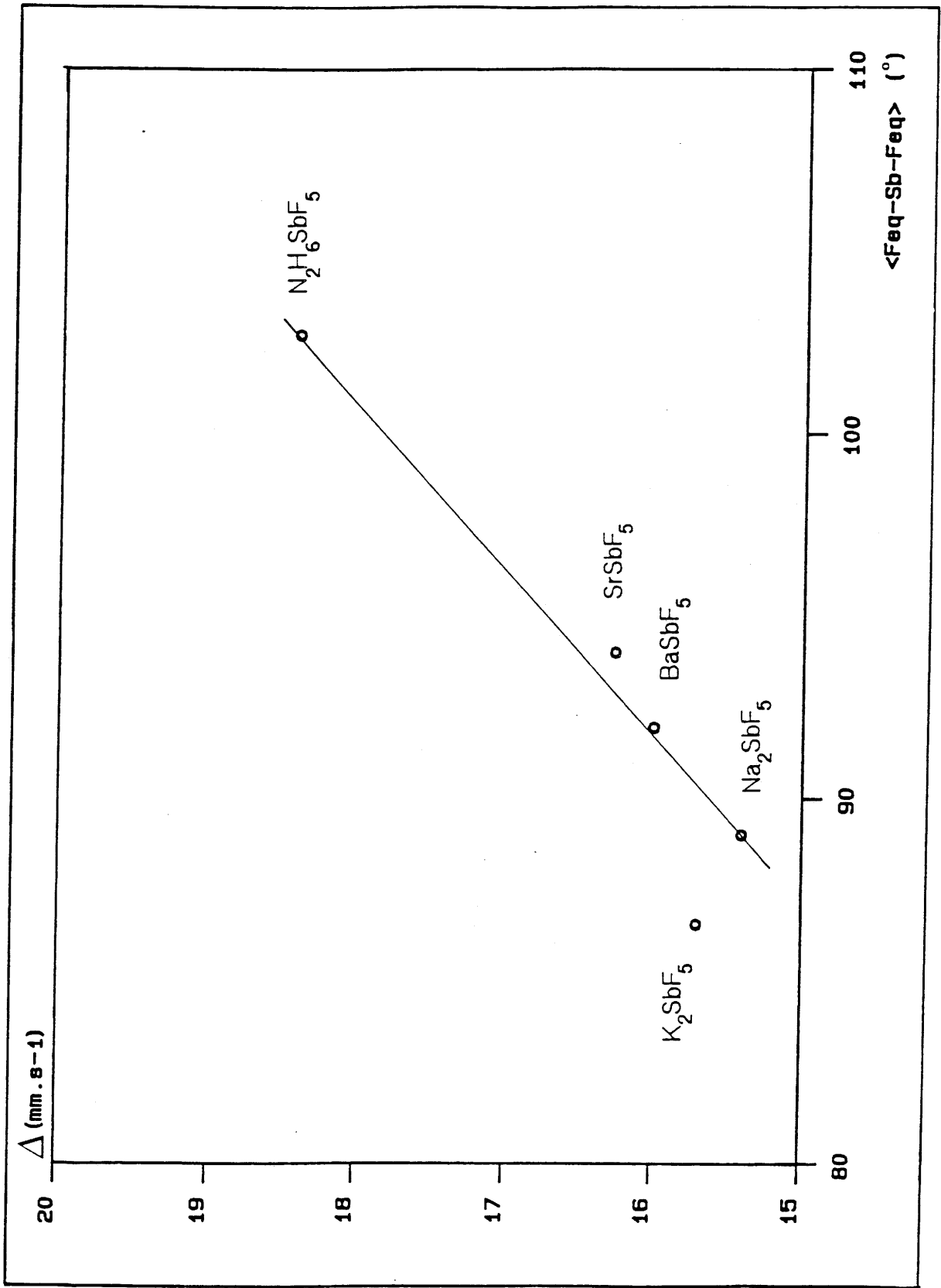


Fig. 66 Evolution de l'éclatement quadrupolaire avec l'angle  $\langle F_{eq} - Sb - F_{eq} \rangle$  dans le motif  $(SbF_5E)^{2-}$ .

**BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V**

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

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

**CONCLUSIONS GENERALES**

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

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

La seconde partie de ce travail a été consacrée à la caractérisation de fluorures d'étain de structure fluorine ou dérivant de  $\text{ReO}_3$ .

Dans le système  $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$ , la structure de  $\text{SrSnF}_4$  a pu être déterminée par la méthode de Rietveld. Ce calcul a fait apparaître des facteurs d'agitation thermique élevés pour les ions fluor ; ceci pouvant résulter d'une grande mobilité de ces derniers. Les mesures par résonance magnétique nucléaire du  $^{19}\text{F}$  effectuées sur  $\text{SrSnF}_4$  ont permis de confirmer cette hypothèse. L'étude par résonance Mössbauer des composés  $\text{SrSnF}_4$ ,  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$  et  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$  a montré que le caractère ionique de la liaison Sn-F augmente avec le rapport atomique Sr / Sn. D'autre part, le fluorure  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$  présente le facteur  $g_{11}$  le plus grand révélant ainsi une anisotropie de vibration du noyau importante. Ce comportement peut être attribué à un rôle stéréochimique actif de la paire électronique libre  $5s^2$  de l'étain (II).

Pour le fluorure mixte d'étain  $\text{Sn}_2\text{F}_6$ , trois variétés allotropiques ont été mises en évidence. L'étude par spectroscopie Mössbauer de ce composé a permis de confirmer la première transition structurale  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  par apparition d'une discontinuité de la dépendance thermique des éclatements quadrupolaires relatifs à l'étain (II) et (IV). L'analyse par diffraction de neutrons a montré l'existence des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  pour  $\text{Sn}_2\text{F}_6$ . Les températures de transformation signalées par cette technique sont en accord avec celles mesurées par les méthodes d'analyses thermiques classiques. La structure de la phase  $\gamma$  qui cristallise dans la symétrie cubique de type  $\text{ReO}_3$  ordonné, atteste d'un ordre cationique étain (II) - étain (IV).

Pour  $\text{FeSnF}_6$ , une transition de phase a été mise en évidence par micro-calorimétrie. Les études par résonance Mössbauer sur le noyau  $^{57}\text{Fe}$  semblent prouver l'existence de cette transition en considérant l'évolution thermique de l'éclatement quadrupolaire. Les caractéristiques Mössbauer dynamiques du noyau  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{FeSnF}_6$  et de  $\text{SnF}_4$  sont pratiquement indentiques. Le noyau d'étain se comporte de manière analogue vis-à-vis des deux réseaux bien que les structures de ces deux composés soient différentes.

L'étude des systèmes  $\text{MF}_2\text{-SbF}_3$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$  et  $\text{Pb}$ ) a permis d'isoler trois composés inédits :  $\text{SrSbF}_5$ ,  $\text{SrSb}_2\text{F}_8$  et  $\text{BaSbF}_5$ . L'obtention de monocristaux de  $\text{MSbF}_5$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) nous a conduit à déterminer les structures cristallines de ces composés. Ils cristallisent dans le système orthorhombique et sont constitués d'unités isolées ( $\text{SbF}_5$ ) connectées par des groupements  $\text{MF}_{10}$ . La géométrie des ions pentafluoroantimoniates est une pyramide à base rectangulaire où l'atome d'antimoine est localisé à l'extérieur du plan de base.

Les mesures thermiques et diélectriques ont montré, pour  $\text{BaSbF}_5$ , l'existence d'une transition de type ferroélectrique-paraélectrique vers 649 K.

Les paramètres Mössbauer calculés pour les fluorures  $\text{MSbF}_5$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) conduisent à une estimation du caractère ionocovalent des liaisons métal-ligandes. La valeur élevée de l'éclatement quadrupolaire trouvée pour  $\text{SrSbF}_5$  peut être expliquée par une grande distorsion de l'environnement de l'antimoine ( $\text{SbF}_5\text{E}$ )<sup>2-</sup> et une activité stéréochimique de la paire électronique libre E. L'analyse par résonance Mössbauer de  $\text{SrSb}_2\text{F}_8$ ,  $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{F}_{13}$  et de la solution solide limite  $\text{Pb}_{0,60}\text{Sb}_{0,40}\text{F}_{2,40}$  a permis d'envisager une coordination 7 pour l'environnement de l'antimoine de type octaèdre monocapé ( $\text{SbF}_6\text{E}$ )<sup>-</sup>.

Les fréquences de vibration, déterminées par diffusion Raman pour  $\text{SrSbF}_5$  et  $\text{BaSbF}_5$ , montrent que la vibration la plus intense correspond à l'élongation de la liaison axiale Sb-F de la pyramide à base rectangulaire ( $\text{SbF}_5$ ).

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



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

*Annexe I*

***TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

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

### **A.I.1.1. Produits de départ**

Certains fluorures ( $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$  et  $\text{SbF}_3$ ) et l'oxyde  $\text{SnO}$  sont des produits commerciaux titrant 99,9 % qui sont toujours desséchés sous vide dynamique à  $150^\circ\text{C}$  avant réaction et conservés en atmosphère rigoureusement sèche.

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

#### **A.I.1.1.1. Utilisation de HF**

Elle concerne la préparation de  $\text{FeF}_2$ .

Le fluorure ferreux est obtenu à partir de  $\text{FeCl}_2$  sous courant de fluorure d'hydrogène à  $500^\circ\text{C}$ .

#### **A.I.1.1.2. Préparation sous courant de fluor**

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

$\text{SnF}_4$  est obtenu par l'action de fluor dilué à  $200^\circ\text{C}$  sur  $\text{SnF}_2$  pour éviter une réaction trop brutale. Un second traitement sous 2 bar de fluor à  $400^\circ\text{C}$  permet d'obtenir  $\text{SnF}_4$ . Ce produit est particulièrement hygroscopique et doit être conservé en atmosphère rigoureusement sèche.

#### **A.I.1.2. Synthèse des composés**

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

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

#### **A.I.1.2.1. Réaction à l'état solide**

Les différentes compositions des systèmes  $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$ ,  $\text{FeF}_2\text{-SnF}_4$ ,  $\text{MF}_2\text{-SbF}_3$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) ainsi que le fluorure  $\text{Sn}_2\text{F}_6$  et l'oxyfluorure  $\text{Sn}_2\text{OF}_2$  sont obtenus à partir de mélanges stoechiométriques des produits de départ.

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

### **A.I.2. METHODES D'ANALYSE**

#### **A.I.2.1. Analyse radiocristallographique**

##### **A.I.2.1.1. Composés pulvérulents**

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

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

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

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

préférentielle qui peuvent nuire à un bon affinement des paramètres structuraux, la couche supérieure du porte-échantillon est remplie sur une épaisseur d'environ 20  $\mu\text{m}$  par tamisage.

#### ***A.I.2.1.2. Cristaux***

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

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

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

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

#### ***A.I.2.3. Diffraction X à haute température***

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

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

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

#### A.I.2.4. Diffraction des neutrons

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

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

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

### A.I.3. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

#### A.I.3.1. Résonance Mössbauer

##### A.I.3.1.1. Noyaux $^{57}\text{Fe}$ et $^{119}\text{Sn}$

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

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

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

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

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

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

Les différents paramètres Mössbauer sont affinés après itérations successives par minimisation de la somme des carrés des écarts entre le spectre observé et le spectre calculé. Les raies d'absorption sont considérées comme des lorentziennes. Les programmes de calcul utilisés ont été conçus par G. Le Caër et par K. Ruebenbauer et al. (3). Tous les paramètres Mössbauer ont été déterminés par rapport à  $\text{Fe}\alpha$  pour les composés à base de fer et par rapport à  $\text{CaSnO}_3$  pour les composés d'étain, les deux étalons étant considérés à température ambiante.

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

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

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

#### *A.1.3.1.2. Noyau $^{121}\text{Sb}$*

Les photons nécessaires à la résonance gamma nucléaire sont émis par une source radioactive constituée par l'isotope  $^{121\text{m}}\text{Sn}$  dans une matrice de  $\text{BaSnO}_3$ . Le rayonnement d'énergie  $E_0 = 37,15 \text{ keV}$  correspond à la transition  $7/2 \rightarrow 5/2$ .

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

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

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

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

#### ***A.I.3.2. Résonance Magnétique Nucléaire du $^{19}\text{F}$***

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

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

Les caractéristiques expérimentales sont données ci-dessous :

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

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



### **A.I.3.3. Spectroscopie Raman**

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

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

### **A.I.4. MESURES DIELECTRIQUES**

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

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

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

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

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

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

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

**BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE I**

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

**Annexe II**

**TABLEAUX D'INDEXATION**

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

**Tableau A.II.1.**

Indexation du spectre de poudre de  $\text{SrSnF}_4$ .

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

**Tableau A.II.2.**

Indexation du spectre de poudre de  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$ .

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

**Tableau A.II.3.**

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

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

**Tableau A.II.4.**

Indexation du spectre de poudre de  $\text{FeSnF}_6$ .

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

**Tableau A.II.5.**

Indexation du spectre de poudre de  $\text{SrSbF}_5$ .



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

**Tableau A.II.6.**

Spectre de diffraction X de  $\text{SrSb}_2\text{F}_8$ .

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

**Tableau A.II.7.**

Indexation du spectre de poudre de BaSbF<sub>5</sub>.

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

**Tableau A.II.8.**

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

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

**Tableau A.II.9.**

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

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

**Tableau A.II.10.**

Indexation du spectre de poudre de  $\text{Sn}_2\text{OF}_2$ .

**LISTE DES TABLEAUX**

- Tableau I Facteurs  $f$  à 300 K et températures de Debye correspondantes de quelques composés du fer.
- Tableau II Facteurs  $f$  à 300 K et températures de réseau correspondantes de quelques composés d'étain.
- Tableau III Quelques exemples d'éclatement quadrupolaire de composés du fer à 300 K.
- Tableau IV Eclatements quadrupolaires relatifs au noyau d'étain (IV) des composés du système  $\text{SnF}_2\text{-SnF}_4$  à 293 K.
- Tableau V Eclatements quadrupolaires pour le noyau d'étain (II) des composés du système  $\text{SnF}_2\text{-SnF}_4$  à 293 K.
- Tableau VI Eclatements quadrupolaires de fluorures d'antimoine (III) à 4,2 K.
- Tableau VII Quelques exemples de facteurs  $g_{11}$  relatifs à des composés d'étain (II) à 293 K.
- Tableau VIII Données cristallographiques des composés  $\text{MSnF}_4$ ,  $\text{MSn}_2\text{F}_6$  et  $\text{MSn}_4\text{F}_{10}$  ( $M = \text{Sr, Ba et Pb}$ ).
- Tableau IX Conditions expérimentales et caractéristiques de l'affinement Rietveld pour  $\text{SrSnF}_4$ .
- Tableau X Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope (ou équivalents) et anisotrope pour  $\text{SrSnF}_4$ .  
$$B_{\text{eq}} = 4/3 \sum_i \sum_j (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j) \beta_{ij}$$
- Tableau XI Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans  $\text{SrSnF}_4$ .

- Tableau XII Caractéristiques Mössbauer des composés  $\text{SrSnF}_4$ ,  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$ ,  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$  et  $\text{SnF}_2\alpha$  à 293 K.
- Tableau XIII Caractère p du doublet libre calculé pour les composés  $\text{SrSnF}_4$ ,  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$ ,  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$  et  $\text{SnF}_2\alpha$  en accord avec l'équation [I.12].
- Tableau XIV Caractéristiques Mössbauer dynamiques des composés  $\text{SrSnF}_4$ ,  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$ ,  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$  et  $\text{SnF}_2\alpha$ .
- Tableau XV Intensités observées et calculées du spectre de diffraction de neutrons de  $\text{Sn}_2\text{F}_6\gamma$  (497 K).
- Tableau XVI Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de la forme haute température  $\gamma$  de  $\text{Sn}_2\text{F}_6$  (497 K).
- Tableau XVII Paramètres Mössbauer du composé  $\text{FeSnF}_6$  relatifs à  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{119}\text{Sn}$ .
- Tableau XVIII Caractéristiques Mössbauer dynamiques relatives au noyau  $^{119}\text{Sn}$  des composés  $\text{FeSnF}_6$  et  $\text{SnF}_4$ .
- Tableau XIX Principales conditions d'acquisition des données et de l'affinement des structures de  $\text{SrSbF}_5$  et  $\text{BaSbF}_5$ .
- Tableau XX Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope pour  $\text{SrSbF}_5$  (a) et  $\text{BaSbF}_5$  (b).
- Tableau XXI Distances (Å) et angles de liaison (°) dans  $\text{MSbF}_5$  (M = Sr, Ba).
- Tableau XXII Valeurs des parties réelle et imaginaire  $\epsilon'_T$  et  $\epsilon''_T$  de la constante diélectrique relative à diverses températures pour la fréquence 100 Hz pour  $\text{BaSbF}_5$ .
- Tableau XXIII Valeurs des parties réelle et imaginaire  $\epsilon'_T$  et  $\epsilon''_T$  de la constante diélectrique relative à diverses températures pour la fréquence 1000 Hz pour  $\text{BaSbF}_5$ .

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



### LEGENDE DES FIGURES

- Fig. 1 Variation du coefficient Lamb-Mössbauer en fonction de la température.
- Fig. 2 Dépendance thermique du coefficient Lamb-Mössbauer pour des composés du fer présentant des températures de Debye différentes.
- Fig. 3 Evolution du déplacement isomérique à 293 K avec le degré d'oxydation du fer dans les composés oxygénés.
- Fig. 4 Evolution du déplacement isomérique pour l'étain en fonction de la configuration électronique à 293 K.
- Fig. 5 Comparaison entre les déplacements isomériques des composés isoélectroniques de l'étain et de l'antimoine. Les valeurs entre parenthèses sont des valeurs idéales obtenues par le calcul.
- Fig. 6 Levée de dégénérescence des niveaux fondamentaux et excités dans le cas d'interactions quadrupolaires.  
a - pour une transition  $(3/2) - (1/2)$   
b - pour une transition  $(7/2) - (5/2)$ .
- Fig. 7 Evolution du déplacement isomérique avec l'éclatement quadrupolaire de quelques composés stanneux à 293 K.
- Fig. 8 Schéma d'évolution du déplacement isomérique et de l'éclatement quadrupolaire en fonction du caractère ionocovalent des liaisons dans quelques composés d'antimoine.
- Fig. 9 Spectres expérimental et calculé du composé  $\text{SrSnF}_4$  (au-dessous : spectre différence).

- Fig. 10 Représentation tridimensionnelle de la structure de  $\text{SrSnF}_4$ .
- Fig. 11 Projection de la structure de  $\text{SrSnF}_4$  selon la direction [100].
- Fig. 12 Spectres RMN de  $\text{SrSnF}_4$  à différentes températures.
- Fig. 13 Variation de la largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu_{1/2}$  de la raie RMN en fonction de la température.
- Fig. 14 Déconvolution du spectre RMN du  $^{19}\text{F}$  de  $\text{SrSnF}_4$  à 153 K.
- Fig. 15 Déconvolution du spectre RMN du  $^{19}\text{F}$  de  $\text{SrSnF}_4$  à 243 K.
- Fig. 16 Variation du logarithme de la fréquence de saut en fonction de l'inverse de la température.
- Fig. 17 Spectres Mössbauer à 293 K de  $\text{SrSnF}_4$  (a),  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$  (b),  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$  (c) et  $\text{SnF}_2\alpha$  (d).
- Fig. 18 Déplacement isomérique et éclatement quadrupolaire pour les fluorures du système  $\text{SrF}_2$ - $\text{SnF}_2$ .
- Fig. 19 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé  $\text{SrSnF}_4$ .
- Fig. 20 Dépendance thermique de  $\ln[A(\text{TK})/A(77\text{K})]$  pour  $\text{SrSnF}_4$  (a),  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$  (b) et  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$  (c).
- Fig. 21 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$ .
- Fig. 22 Dépendance thermique des spectres Mössbauer du composé  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ .
- Fig. 23 Variation thermique du logarithme du facteur  $f$  pour  $\text{SrSnF}_4$  (a),  $\text{SrSn}_2\text{F}_6$  (b),  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$  (c) et  $\text{SnF}_2\alpha$  (d).

- Fig. 24 Dépendance thermique du facteur Goldanskii-Karyagin du composé  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ .
- Fig. 25 Variation en fonction de la température du logarithme de  $A^+(\text{TK}) / A^-(\text{TK})$  du composé  $\text{SrSn}_4\text{F}_{10}$ .
- Fig. 26 Types structuraux  $\text{ReO}_3$  et  $\text{LiSbF}_6$ .
- Fig. 27 Diagramme de mesure par microcalorimétrie de  $\text{Sn}_2\text{F}_6$ .
- Fig. 28 Spectres Mössbauer de  $\text{Sn}_2\text{F}_6\alpha$  à 353 K et  $\text{Sn}_2\text{F}_6\beta$  à 423 K.
- Fig. 29 Variation thermique des éclatements quadrupolaires de Sn (II) et Sn (IV) de  $\text{Sn}_2\text{F}_6$ .
- Fig. 30 Evolution thermique des diffractogrammes des neutrons de  $\text{Sn}_2\text{F}_6$   
A  $\rightarrow$  B : Température croissante de 295 à 497 K  
B  $\rightarrow$  C : Température constante de 497 K  
C  $\rightarrow$  D : Température décroissante de 497 à 350 K.
- Fig. 31 Dépendance thermique de la position du pic le plus intense montrant les différentes transitions structurales.
- Fig. 32 Spectres de diffraction de neutrons de  $\text{Sn}_2\text{F}_6$  à diverses températures (flèches : raies relatives à  $\text{Sn}_3\text{F}_8$ ).
- Fig. 33 Spectre de diffraction de neutrons de  $\text{Sn}_2\text{F}_6$  après refroidissement de 497 à 350 K.
- Fig. 34 Structure du composé  $\text{Sn}_2\text{F}_6\gamma$ .
- Fig. 35 Spectres Mössbauer relatifs aux noyaux  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{119}\text{Sn}$  pour  $\text{FeSnF}_6$  à différentes températures.

- Fig. 36 Variation du déplacement isomérique relatif au  $^{57}\text{Fe}$  de  $\text{FeSnF}_6$  en fonction de la température.
- Fig. 37 Variation du facteur  $f$  relatif au  $^{57}\text{Fe}$  de  $\text{FeSnF}_6$  en fonction de la température.
- Fig. 38 Dépendance thermique des spectres Mössbauer de  $\text{FeSnF}_6$  relatifs au noyau  $^{57}\text{Fe}$ .
- Fig. 39 Evolution en fonction de l'inverse de la température absolue de l'éclatement quadrupolaire relatif au noyau  $^{57}\text{Fe}$  du composé  $\text{FeSnF}_6$ .
- Fig. 40 Dépendance thermique du déplacement isomérique relatif au noyau  $^{119}\text{Sn}$  du composé  $\text{FeSnF}_6$ .
- Fig. 41 Variation de  $\ln[A(\text{TK}) / A(77\text{K})]$  avec la température pour  $\text{FeSnF}_6$  relativement à  $^{119}\text{Sn}$ .
- Fig. 42 Projections de la structure  $\text{MSbF}_5$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) selon  $[100]$  (a) et  $[001]$  (b).
- Fig. 43 Angles de liaison dans l'environnement de l'antimoine dans  $\text{SrSbF}_5$  (a) et dans  $\text{BaSbF}_5$  (b).
- Fig. 44 Mécanisme d'évolution de l'octaèdre monocapé  $\text{AX}_6\text{E}$  à la bipyramide trigonale  $\text{AX}_4\text{E}$  [d'après (20)].
- Fig. 45 Mécanisme d'évolution de l'octaèdre monocapé  $\text{AX}_6\text{E}$  à l'octaèdre  $\text{AX}_5\text{E}$  (a) [d'après (20)]. Environnement de l'antimoine dans  $\text{MSbF}_5$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) (b).
- Fig. 46 Environnement des ions alcalino-terreux dans les composés  $\text{MSbF}_5$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ).
- Fig. 47 Diagramme d'analyse thermique différentielle pour  $\text{BaSbF}_5$ .

- Fig. 48 Variation thermique de  $\epsilon_T'$  et de  $\text{tg } \delta$  pour une céramique de composition  $\text{BaSbF}_5$  à 100 Hz.
- Fig. 49 Variation thermique de  $\epsilon_T'$  et de  $\text{tg } \delta$  pour une céramique de composition  $\text{BaSbF}_5$  à 1000 Hz.
- Fig. 50 Spectres Mössbauer de  $\text{SrSbF}_5$  (a) et de  $\text{BaSbF}_5$  (b) à 4,2 K.
- Fig. 51 Gamme des déplacements isomériques relative à  $^{121}\text{Sb}$  (28).
- Fig. 52 Spectre Mössbauer du composé  $\text{SrSb}_2\text{F}_8$  à 4,2 K.
- Fig. 53 Spectres Mössbauer du composé  $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{F}_{13}$  (a) et de la solution solide limite  $\text{Pb}_{0,60}\text{Sb}_{0,40}\text{F}_{2,40}$  (b) à 4,2 K.
- Fig. 54 Modes normaux de vibration d'un édifice  $\text{AX}_5$  ( $\text{ZXY}_4$ ).
- Fig. 55 Spectre de diffusion Raman du composé  $\text{K}_2\text{SbF}_5$ .
- Fig. 56 Spectres de diffusion Raman des composés  $\text{K}_2\text{SbF}_5$ ,  $\text{SrSbF}_5$  et  $\text{BaSbF}_5$ .
- Fig. 57 Environnements de l'étain (II) dans  $\text{SnO}$  (a),  $\text{Sn}_2\text{OF}_2$  (b) et  $\text{SnF}_2\alpha$  (c).
- Fig. 58 Spectres Mössbauer de  $\text{SnO}$  (a),  $\text{Sn}_2\text{OF}_2$  (b) et  $\text{SnF}_2\alpha$  (c) à 293 K.
- Fig. 59 Spectres de résonance Mössbauer de  $\text{Sn}_2\text{OF}_2$ .
- Fig. 60 Dépendance thermique de l'aire normalisée des absorptions résonnantes.
- Fig. 61 Evolution thermique du logarithme du facteur f pour  $\text{SnO}$  (a),  $\text{Sn}_2\text{OF}_2$  (b) et  $\text{SnF}_2\alpha$  (c).
- Fig. 62 Evolution du déplacement isomérique en fonction de l'éclatement quadrupolaire pour divers composés d'étain (II).

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

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