

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

pour obtenir

Le Grade de Docteur 3^{ème} cycle en Chimie

Spécialité : Chimie Nucléaire

par

Jean-Pierre DEVORT

*

APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DE L'ANTIMOINE 121

A QUELQUES PROBLEMES DE CHIMIE STRUCTURALE

*

Soutenu le 27 juin 1974 devant la Commission d'Examen

MM. J.P. ADLOFF	Président
M.J.F. LEROY	Examinateur
Mme M.J. SCHWING	Examinateur
M. J.M. FRIEDT	Examinateur

Président	Professeur G. GURISSON
Vice-Présidents	Professeur A. CHAUMONT Professeur H. DURANTON
Secrétaire Général	G. KIEHL

PROFESSEURS, MAÎTRES DE CONFÉRENCES, DIRECTEURS ET MAÎTRES DE RECHERCHE DES U.E.R. RESPONSABLES DES DOCTORATS ES-SCIENCES

Doyens honoraires	A. KIRRMANN - P. LACROUTE - H. J. MARESQUELLE - J. H. VIVIEN - G. MILLOT
Professeurs honoraires	P. de JEAUCHAMP - L. BOISSELET - J. BYE - H. CARTAN - G. CERF - C. CHABALTY - A. CHPETIEN - J. JENY - Ch. EHRESMANN - H. FORESTIER - Y. de S. GILLET - A. HEE - R. HOCART - A. KIRRMANN - G. LEMEE - P. L'HERITIER - A. LICHNEROWICZ - A. MAILLARD - H. J. MARESQUELLE - J. NEEL - J. PARROT - Ch. SADRON - F. TERROINE - H. VILLAT - H. WEISS - E. WOLFF - J. YVON
Maître de Conférence honoraire	R. WEIL

Professeurs

J. ROTHE	Physique du Globe	M. SIEKIND	Physique
P. LACROUTE	Astronomie	G. MANSOENGO	Physique Théorique
J.H. VIVIEN	Zoologie Embryon expérimentale	C. RUPPLER	Physique des Hautes Pressions Industrielles
S. GORODETZKY	Phys. Gén. et Physique Nucléaire	G. WEILL	Physique
L. SACKMANN	Mécanique des Fluides	A. CLAUSS	Chimie
M. PEREY	Chimie nucléaire	E. FOLLENIUS	Zoologie
C. GOLOSZTAUB	Minéralogie et Pétrographie	J. LUCAS	Géologie
P. JOLY	Biologie générale	J.J. THIEBOLD	Biologie animale
H. BENOIT	Physicochimie macromoléculaire	G. GLAESER	Mathématiques
P. CUER	Physique générale et Physique Corpusculaire	J.H. WEILL	Chimie biologique
G. MILLOT	Géologie et Paléontologie	D. ECATA	Mathématiques
R. LECOCLAÏET	Physique du Globe	H. DANAN	Physique atomique et Physique des Solides
H. SAUCIER	Minéralogie	X. FERNIQUE	Mathématiques
P. ROHMER	Chimie Minérale	F. GAUTHIER	Physique
A. GAGNIEU	Botanique	G. LUTTEP	Physique Electronique
F. STUTINSKY	Physiologie générale	V. AVANISSIAN	Analyse Supérieure
B. WURTZ	Chimie Biologique	F. LACROUTE	Ecologie Végétale
J. BRENET	Electrochimie	J.P. EBERHART	Mycologie
J.P. EBEL	Chimie Biologique	J.M. LEHN	Chimie
G. GURISSON	Chimie	C. ROBERT	Physique
A. COCHE	Physique Nucléaire	F. BECKER	Physique mathématique
R. CERF	Physique Générale	Fr. SCHALLER	Biologie Générale
A. DELUZARCHE	Chimie	Fr. GAULT	Chimie organique
R. ARNBRUSTER	Physique	M. GOUNOT	Botanique
A. ROCHE	Physique du Globe	J. DEHAND	Chimie Minérale
L. HIRTH	Microbiologie	C. GOBILLON	Mathématiques
A. FUCHS	Mécanique rationnelle	J. ROUX	Botanique
A. GALLMANN	Physique	R. VOLTZ	Physique Théorique
P. MIALHE	Physiologie animale	A. MICHAUD	Géologie
O. MAGNAC	Physique	Y. SOULANGER	Chimie biologique
M. DAUNE	Biophysique	J.J. RIEHL	Chimie
J.P. ADLOFF	Chimie Nucléaire	R. GERARD	Chimiques
D. BERNARD	Méthode mathématique de la Physique	M. DAIRE	Chimie Phys. Ind. et Sc. des Matériaux
E. DANIEL	Physique expérimentale	G. QUJYER de SECONZAC	Géologie
P. CHEVALLIER	Physique	J.P. JOUANGLOU	Mathématique
G. REEB	Topologie	Ch. DELLACHERIE	Mathématiques
J. WUCHER	Physique	Ph. RICHARD	Physiologie animale
M. BRINI	Chimie	J. FARAUT	Mathématiques
H. DURANTON	Botanique	J.P. RAMIS	Mathématiques générales
R. WEISS	Chimie	Ph. ROPARTZ	Psycho-Physiologie
P. FEJERLIN	Chimie	M. GROSSMANN	Physique
J.P. SCHWING	Chimie	P. BENVENISTE	Physiologie végétale

Professeurs Associés

ADANDERET (E.A.H.P.) - H. HAKEN (Phys.) - J. LEITE-LOPEZ (Phys. Nucl. et Corp.) - A. H. M. LEVELT (Math.) - P. MILNE (Minéral.) - L. R. NARANAYAN (Chimie) - C. VIRGILI (Géologie).

Professeurs Conventionnés

H. CULLMANN (Sc. Econ.) - V. HOENIG (Méd.) - C. KIWIET de JONGE (Geog.) - M. NAZARIO (Larles) (Biochimie)

Maîtres de Conférences Conventionnés

J.P. BAUER (Psychologie) - P. CAHN (Psychologie) - N. KONO (Mathématiques) - A. TADJOURET-KELLER (Psychologie)

Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignement

G.	SOLLADIE	Chimie organique
D.	VIAUD	Mathématiques
R.	KIRSCH	Zoologie
J.	SOMMER	Chimie appliquée
A.	HINSCHBERGER	Chimie Physique
J.	BROSSAS	Chimie Macromoléculaire

M.	LEROY	Chimie
C.	PEKINE	Mathématiques
M.J.	SCHWING	Chimie Physique
J.CI.	BERNIER	Chimie Générale
J.J.	FRIED	Mécanique des Fluides

Maître de Conférences adjoint

J.	SITTLER	Géologie
----	---------	----------

Professeurs et Maîtres de Conférences du C.U.H.R.

P.	TAGLANG	Physique
J.P.	DONNET	Chimie Physique
R.	WEY	Chimie
J.	STREITH	Chimie
J.	MARTINET	Mathématiques
G.	SCHIFFMANN	Mathématiques
J.	FAURE	Chimie Physique
Fr.	SCHMITT	Physique

Chr.	WALTER	Physique
A.	JAEGLÉ	Physique
A.	KALT	Chimie Physique
R.	LUTZ	Mathématiques

J.	LAFAYE	MR	Physicochimie atom.-ionique
B.	SIFERT	MR	Cristallographie et Minéralogie

Professeurs et Maîtres de Conférences des I.U.T.Strasbourg

Ch.	TANIELIAN	Chimie
M.	GROSS	Chimie

Mulhouse

G.	PERNY	Physique Appliquée
R.	MANQUENOUILLE	Mathématiques Appliquées
G.	METZGER	Electronique
B.	LAVILLE St-MARTIN	Physique Appliquée
R.	STEIN	Physique Electronique

Directeurs et Maîtres de Recherche

J.F.	BIELLMANN	DR	Chimie
P.	BOUVEROT	DR	Physiol. respiratoire
P.	DEJOURS	DR	Physiol. respiratoire
A.	KNIPPER	DR	Phys. nucl. et corpusculaire
A.	KOVACS	DR	Physicochimie macromol.
J.	MARCHAL	DR	Physicochimie macromol.
P.A.	MEYER	DR	Mathématiques
A.J.P.	MEYER	DR	Physique
J.	MEYER	DR	Botanique
C.	MIALHE	DR	Physiologie
S.	NIKITINE	DR	Physique
A.	PETROVIC	DR	Physiologie (Méd.)
P.	REMPF	DR	Physicochimie macromol.
A.	SKOULIOS	DR	Physicochimie macromol.
R.	WEIL	DR	Minéralogie
A.	ZUCKER	DR	Physique Théorique

F.	BECK	MR	Physique nucléaire
J.P.	BECK	MR	Physiologie
M.	BONHOMME	MR	Géologie
H.	BRAUN	MR	Physique corpusculaire
S.	CANDAU	MR	Physique
M.	CHAMPAGNE	MR	Biophysique
J.P.	COFFIN	MR	Physique nucléaire et corpusc.
A.	CORET	MR	Physique
M.	CROISSIAUX	MR	Physique nucléaire
M.	DARTIGUENAVE	MR	Chimie Minérale
J.	DOUBINGER	MR	Géologie
S.	EL KOMDSS	MR	Physique
J.P.	VON ELLER	MR	Géologie
J.M.	FRANCK-NEUMANN	MR	Chimie organique biol.
E.	FRANTA	MR	Physicochimie moléculaire

J.M.	FRIEDT	MR	Physicochimie atom.-ionique
A.	FRIDMANN	MR	Physique corpusculaire
Y.	CALLOT	MR	Physicochimie macromoléculaire
J.B.	GRUN	MR	Physique
G.	KAUFMANN	MR	Chimie
A.	LLORET	MR	Physique corpusculaire
Th.	MULLER	MR	Physique
G.	MUNSCHY	MR	Physique
M.	NAUCIEL-BLOCH	MR	Physique des Solides
M.	PATY	MR	Physique Corpusculaire
R.	PIRSCH	MR	Botanique
A.	PORTÉ	MR	Physiologie
J.	POUYET	MR	Biophysique
J.	RINGEISSEN	MR	Physique
J.P.	ROTH	MR	Physicochimie macromol.
F.	SCHIBLING	MR	Spéctrométrie nucléaire
N.	SCHULZ	MR	Physique nucléaire
P.	SIFERT	MR	Physique Electron. nucléaire
CI.	SITTLER	MR	Géologie
CI.	STRAZIELLE	MR	Physicochimie macromol.
M.	SUFFERT	MR	Basses Energies
Y.	TARDY	MR	Géologie
R.	VARDOUI	MR	Physicochimie macromol.
A.	VEILLARD	MR	Chimie
A.	WAKSMANN	MR	Neurochimie
G.	WALTER	MR	Physique Electron. nucléaire
J.P.	WENIGER	MR	Zoologie
J.	WITZ	MR	Biologie Cellulaire
R.	WOLFF	MR	Chimie
R.	ZANA	MR	Physicochimie macromol.
J.P.	ZILLINGER	MR	Physique

A mes parents,

A ma femme

En témoignage d'affection

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Nucléaire du Centre de Recherches Nucléaires de Strasbourg.

Je prie Monsieur le Professeur J.P. ADLOFF de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour son accueil, son enseignement et ses nombreux conseils.

Je remercie Madame M.J. SCHWING et Monsieur M.J.F. LEROY, Professeurs à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg d'avoir accepté de participer à ce Jury de Thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur J.M. FRIEDT, Maître de Recherche au CNRS qui a inspiré et dirigé ce travail ; je lui exprime ma profonde gratitude pour tous ses conseils et pour les nombreuses et fructueuses discussions que j'ai eues avec lui.

Je suis très reconnaissant à Monsieur J.P. SANCHEZ, Attaché de Recherche au CNRS pour son aide et l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail. J'associe à ces remerciements Messieurs R. PCINSOT et A. BONNENFANT, et Madame N. JASNER qui m'ont permis de mener à bien ces recherches.

J'adresse également mes remerciements à Madame B. FORRLER et à Monsieur A. LOISEAU pour leur contribution à la présentation de ce mémoire.

APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DE L'ANTIMOINE 121
A QUELQUES PROBLEMES DE CHIMIE STRUCTURALE

P L A N

	page
AVANT-PROPOS	1
INTRODUCTION	3
A - GENERALITES SUR LES PROPRIETES CHIMIQUES DE L'ANTIMOINE	3
1) Alliages et composés intermétalliques	4
2) Composés d'antimoine III	4
3) Composés d'antimoine V	5
B - GENERALITES SUR L'EFFET MÖSSBAUER DE ^{121}Sb	5
1) Schéma de désintégration de $^{121\text{m}}\text{Sn}$, et paramètres nucléaires de ^{121}Sb	5
2) Profil de la raie de résonance et largeur naturelle	8
3) Facteur de probabilité d'effet Mössbauer	10
4) Interaction hyperfines	11
a - Déplacement isomérique	12
Déplacement chimique E0	13
Déplacement Doppler de second ordre	14
b - Interaction quadrupolaire E2	15
c - Interaction magnétique M1	21
C - SYNTHESE DES TRAVAUX PUBLIES SUR ^{121}Sb	23
1) Antimoine III	23
2) Antimoine V	24
D - CHOIX DES COMPOSES ETUDIES	27
1) Antimoine III	27
2) Antimoine V	27

CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE	30
A - SCHEMA DE PRINCIPE DU SPECTROMETRE MÖSSBAUER	30
B - SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DE ^{121}Sb	34
1) Source	34
2) Absorbants	35
3) Détecteurs	35
C - ANALYSE DES SPECTRES	36
1) Choix de la méthode d'analyse	36
2) Somme de lorentziennes	38
a - Interaction quadrupolaire nulle	38
b - Interaction quadrupolaire différente de zéro	41
3) Intégrale de transmission	42
D - PREPARATION DES ABSORBANTS	46
1) Antimoine III	46
a - Oxyde et fluorures	46
b - $(\text{CH}_3)_n\text{SbX}_{3-n}$	47
c - SbI_3 et composés dérivés	47
2) Antimoine V	48
a - MSbF_6	48
b - MSbCl_6	50
c - Composés dimères $(\text{SbCl}_4\text{L})_2$	51
E - STRUCTURES ET CONTROLE DES PRODUITS	52

CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX ; DISCUSSION ET INTERPRETATION	54
A - HEXAFLUORO-ET HEXACHLOROANTIMONATES	54
1) Généralités	54
2) Résultats expérimentaux	55
3) Discussion	56
a - Variation du déplacement isomérique en fonction de l'électronégativité de l'alcalin	59
b - Variation du déplacement isomérique en fonction des longueurs des liaisons Sb-F	62
c - Symétrie locale et interaction quadrupolaire	62
d - Transitions de phase dans PCl_4SbCl_6 et $NOSbCl_6$	63
B - COMPOSES DIMERES D'ANTIMOINE V ($SbCl_4L$) ₂	65
1) Généralités	65
2) Constatations expérimentales	67
3) Rappels théoriques	70
4) Discussion	72
a - Paramètre d'asymétrie	72
b - Interaction quadrupolaire	75
c - Déplacement isomérique	76
d - Conclusion	77
C - TRIFLUORURE - TRIOXYDE - OXYFLUORURE D'ANTIMOINE	78
1) Résultats expérimentaux	78
2) Comparaisons des résultats de SbF_3 par spectroscopie Mössbauer et RQI	80
a - Résonance quadrupolaire nucléaire	80
b - Comparaison des résultats	81
3) Etude comparative des composés SbF_3 - $SbOF$ - Sb_2O_3	83
a - Interaction quadrupolaire	83
b - Déplacement isomérique	85

D - TRIIODURE D'ANTIMOINE ET COMPOSES DERIVES	86
1) Introduction	86
2) Structure de ces composés	87
a - SbI_3	87
b - SbI_3 /paraffine	88
c - $SbI_3, 3S_8$	88
3) Résultats expérimentaux	89
a - Spectroscopie Mössbauer de ^{127}I	89
b - Résultats de ^{121}Sb et ^{127}I	90
4) Interprétation	90
a - Théorie de Townes et Dailey appliquée à ^{127}I	90
b - Discussion	95
^{127}I	95
^{121}Sb	97
5) Conclusion	101
E - COMPOSES $(CH_3)_nSbX_{3-n}$	101
1) Introduction	101
2) Résultats expérimentaux	102
3) Discussion	103
a - Déplacement isomérique	103
Variation en fonction de X	103
Variation en fonction de n	108
b - Interaction quadrupolaire et paramètre d'asymétrie	108
c - Spectroscopie Mössbauer de CH_3SbI_2 sur ^{127}I	111
4) Conclusion	112
CONCLUSION	113
APPENDICE A	117
APPENDICE B	123
BIBLIOGRAPHIE	125

AVANT-PROPOS

La majeure partie des applications chimiques de la spectroscopie Mössbauer a utilisé les résonances du fer et de l'étain, alors que les travaux concernant d'autres éléments sont en nombre beaucoup plus faible. C'est ainsi qu'en 1971, les études consacrées aux éléments 5s 5p (Sb, Te et I) ne représentent que 3 % de l'ensemble des publications [1].

Le phénomène de résonance nucléaire n'a été observé sur les isotopes ^{57}Fe et ^{119}Sn qu'en 1960-61 (R. MÖSSBAUER mit en évidence le phénomène sur l'iridium en 1958 [2]) mais les résonances γ de ces isotopes sont particulièrement simples à mesurer, ce qui explique le nombre important de travaux qui leur ont été consacrés. ^{57}Fe et ^{119}Sn ont des spins nucléaires 3/2 et 1/2 dans l'état excité et fondamental respectivement. L'énergie des transitions est faible. Ces éléments peuvent donc être étudiés à la température ambiante ; les sources correspondantes (^{57}Co et $^{119\text{m}}\text{Sn}$) ont des périodes de 270 et 245 jours respectivement, et sont relativement faciles à préparer.

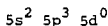
Les progrès technologiques (cryogénie entre autre) et électroniques, l'emploi d'ordinateurs pour "lisser" les spectres expérimentaux, et la commercialisation de nouvelles sources radioactives, ont favorisé l'extension des études de l'effet Mössbauer à plus de 40 éléments. Parmi ceux-ci, l'antimoine a fait l'objet d'un intérêt récent. L'effet Mössbauer sur ^{121}Sb a été mis en évidence par SNYDER et BEARD [3]. La source de $^{121\text{m}}\text{Sn}$ (dont le schéma de désintégration n'est connu que depuis 1965) est produite par la

réaction $^{120}\text{Sn}(n,\gamma)^{121\text{m}}\text{Sn}$; à cause de la faible section efficace et de la longue période de $^{121\text{m}}\text{Sn}$, l'irradiation doit être effectuée durant environ un an dans un flux élevé (5×10^{14} n/cm²s) pour obtenir une activité de l'ordre de 0,2 mCi. La mise en vente des sources de $^{121\text{m}}\text{Sn}$ n'est effective que depuis 1967-68. D'autre part la faible probabilité de l'effet Mössbauer à la température ambiante, nécessite le refroidissement de la source et de l'absorbant pour obtenir un spectre exploitable. Ces difficultés ont retardé le développement de la spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb .

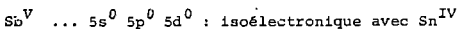
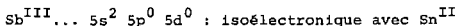
INTRODUCTION

A - GENERALITES SUR LES PROPRIETES CHIMIQUES DE L'ANTIMOINE

L'atome d'antimoine ($Z = 51$) possède la configuration électronique externe



Il présente deux degrés d'oxydation stables :



La similitude des configurations de l'étain et de l'antimoine laisse prévoir une analogie entre les propriétés électroniques et la réactivité chimique de ces deux éléments ; l'identité des structures électroniques de Sb^{III} et Sn^{II} et de Sb^V et Sn^{IV} respectivement, a permis de déterminer le rapport des paramètres nucléaires de ^{119}Sn et de ^{121}Sb [4], et d'adapter certaines interprétations proposées pour ^{119}Sn à des composés isoélectroniques de ^{121}Sb .

Du point de vue chimique, on distingue trois types de composés d'antimoine [5] :

1) Alliages et composés intermétalliques

De nombreux alliages et composés définis d'antimoine sont des semi-conducteurs. Ces composés sont d'un intérêt considérable et trouvent une application croissante dans l'industrie électronique. Certains de ces composés définis [6] ont déjà été étudiés par spectroscopie Mössbauer, et actuellement InSb est habituellement pris comme référence de déplacement isomérique pour ^{121}Sb .

2) Composés d'antimoine III

L'antimoine forme avec l'hydrogène, les halogènes... des composés trivalents SbX_3 , d'hybridation sp^3 (avec une orbitale non liante), c'est à dire de structure Ψ - tétraédrique. L'existence de cette orbitale non liante est à l'origine de composés d'addition du type SbX_3L , où SbX_3 joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons. Cette orbitale permet également des interactions intermoléculaires en phase solide, qui peuvent être très importantes (par exemple dans le cas de SbF_3 ou SbI_3) et modifient l'hybridation de l'antimoine.

Ces composés présentent un intérêt important pour la chimie structurale de l'antimoine : covalence des liaisons, hybridation, interactions moléculaires etc..., et la spectroscopie Mössbauer, jointe à la résonance quadrupolaire nucléaire (RQN), se révèle être un excellent moyen d'étude de tels problèmes.

3) Composés d'antimoine V

Les composés SbX_5 possèdent généralement une structure trigonale bipyramidale (hybridation sp^3d). Les anions SbX_6^- et les complexes d'addition SbX_5L présentent une structure octaédrique plus ou moins déformée (hybridation sp^3d^2).

Les réactions des composés d'antimoine avec les acides, les corps organiques etc..., sont en tout point semblables à celles des composés analogues d'étain.

B - GENERALITES SUR L'EFFET MÖSSBAUER DE ^{121}Sb

1) Schéma de désintégration de ^{121m}Sn et paramètres nucléaires de ^{121}Sb

La spectroscopie Mössbauer de l'antimoine se fait sur l'isotope $A = 121$ (abondance naturelle : 57,25 %). Le niveau Mössbauer de 37,15 keV de ^{121}Sb est alimenté par ^{121m}Sn qui décroît uniquement par désintégration β^- [7]. La période de ^{121m}Sn est de 76 ans. La figure 1 représente le schéma de désintégration de ^{121m}Sn .

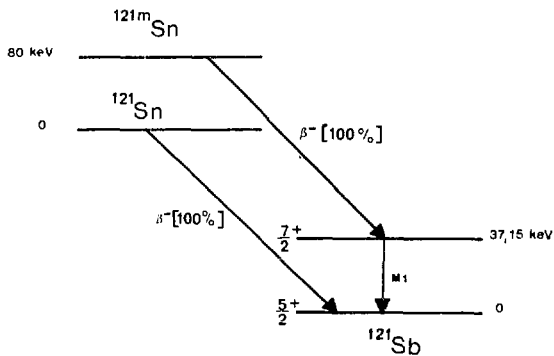


Figure 1 : Schéma de désintégration de ^{121m}Sn .

Les paramètres nucléaires de ^{121}Sb utiles pour la spectroscopie Mössbauer sont indiqués dans le tableau 1 [1].

Energie du niveau Mössbauer (E_0) :	37,15 keV
Période du niveau Mössbauer ($t_{1/2}$) :	3,5 ns
Largeur naturelle de la raie (Γ_0) :	$1,3 \times 10^{-7}$ eV
Coefficient de conversion interne (α) :	~ 10
Moment magnétique fondamental (μ_1) :	3,36 M N
Moment magnétique excité (μ_2) :	2,48 M N
Moment quadrupolaire de l'état fondamental (Q) :	$-0,28 \times 10^{-24}$ cm ²
Rapport Q excité/Q fond. :	1,34
Section efficace de résonance (σ_0) :	$0,204 \times 10^{-18}$ cm ²
Energie de recul (E_R) :	$0,612 \times 10^{-2}$ eV
Vitesse équivalente à la largeur de raie ($2h/\tau$) :	2,1 mm/s
Résolution (Γ_0/E_0) :	$3,5 \times 10^{-12}$

Tableau 1 : Paramètres nucléaires de ^{121}Sb .

2) Profil de la raie de résonance et largeur naturelle

Du fait de la "largeur" non nulle du niveau Mössbauer, les photons γ sont émis avec une distribution énergétique autour de la valeur E_0 de la transition. WEISSKOPF et WIGNER ont montré que cette distribution est décrite par une fonction de Lorentz, dont l'expression normalisée sur $W(E_0) = 1$, a la forme

$$W(E) = \frac{\Gamma_0^2/4}{\Gamma_0^2/4 + (E - E_0)^2}$$

où Γ_0 représente la largeur à mi-hauteur de la courbe lorentzienne (voir figure 2), et est appelée "largeur naturelle de la raie γ ".

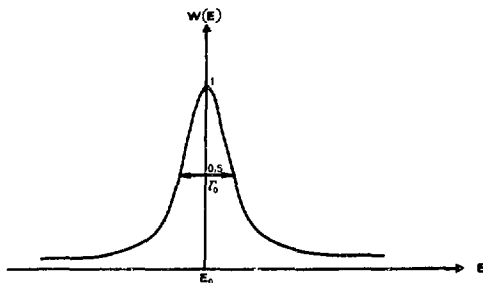


Figure 2 : Profil d'une raie γ .

Γ_0 est reliée à la vie moyenne de ce niveau (τ) par la relation d'incertitude :

$$\Gamma_0 \tau = \hbar = 6,56 \times 10^{-16} \text{ eVs}$$

Dans le cas qui nous intéresse (^{121}Sb) :

$$\Gamma_0 = \frac{h}{\tau} \sim 1,3 \times 10^{-7} \text{ eV}$$

En spectroscopie Mössbauer, on exprime généralement les énergies en unité de vitesse car l'énergie des photons est expérimentalement modulée par effet Doppler. Pour ^{121}Sb ,

$$1 \text{ mm/s} \rightarrow 12,38 \times 10^{-8} \text{ eV}$$

La largeur naturelle Γ_0 vaut 1,052 mm/s. Ceci est vrai à l'émission et à l'absorption des photons. Quand on relève un spectre Mössbauer, on cherche à établir la résonance entre les deux raies, de sorte que la largeur minimale d'un spectre expérimental vaut $2\Gamma_0 = 2,1 \text{ mm/s}$.

En fait, tout ce qui précède est vrai dans l'hypothèse simplificatrice où la source et l'absorbant ont une épaisseur nulle, ce qui n'est jamais le cas expérimentalement. On démontre alors que le spectre Mössbauer n'est plus décrit par une fonction lorentzienne, mais par l'expression mathématique (dite "intégrale de transmission") suivante [8] :

$$I(v) = I_0 \left\{ (1-f_s) + \frac{f_s}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Gamma_0/2 \, dE}{(E + \frac{v}{c} E_0)^2 + (\frac{\Gamma_0}{2})^2} \exp \left[-\pi_A \frac{(\Gamma_0/2)^2}{(E-E_1)^2 + (\Gamma_0/2)^2} \right] \right\}$$

où I_0 est l'intensité du rayonnement transmis en l'absence de résonance
 $I(v)$ l'intensité lorsque la source est déplacée à la vitesse v .

f_s la probabilité d'observer l'émission d'un photon sans excitation de phonons (facteur de Debye-Waller de la source)

et T l'épaisseur effective de l'absorbant

$$T_A = n_A \sigma_O f_A \left\{ \begin{array}{l} n_A : \text{nombre de noyaux } ^{121}\text{Sb par cm}^2 \text{ de} \\ \text{l'absorbant} \\ \sigma_O : \text{section efficace d'absorption résonnante} \\ \text{en cm}^2 \\ f_A : \text{probabilité d'effet Mössbauer de l'ab-} \\ \text{sorbant} \end{array} \right.$$

(Le mode de calcul de cette intégrale de transmission est développé au Chapitre I - partie C3).

3) Facteur de probabilité d'effet Mössbauer (f)

La probabilité f de l'effet Mössbauer est donnée par le facteur de Debye-Waller (encore appelé facteur de Lamb-Mössbauer), dont l'expression est :

$$f = \exp [- k^2 \langle x^2 \rangle]$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde associé au photon émis (ou absorbé) d'énergie E_0 , et $\langle x^2 \rangle$ le déplacement quadratique moyen du noyau émetteur (ou absorbant) dans la direction du vecteur d'onde \vec{k} (les vibrations thermiques sont supposées isotropes).

Introduisant $|\vec{k}| = E_0/hc$, il vient :

$$f = \exp \left[- \frac{E_0^2}{(hc)^2} \langle x^2 \rangle \right]$$

Le facteur f dépend donc de l'énergie de la transition et des propriétés du solide.

Pour la transition de 37,15 keV de ^{121}Sb la probabilité de l'effet Mössbauer à la température ambiante est pratiquement nulle.

f est une fonction de la température de Debye du solide (caractéristique du cristal), et varie très sensiblement avec la température. La température de Debye des composés étudiés est de l'ordre de 150 K, ce qui nécessite l'emploi de basses températures pour la spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb .

A titre d'exemple, pour une source de stannate de calcium ($\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$) refroidie à 4,2 K, $f \sim 0,35$. Toutes les expériences sur des composés de ^{121}Sb ont été réalisées en refroidissant la source et l'absorbant à la température de l'azote liquide (77 K), ou de l'hélium liquide (4,2 K).

4) Interactions hyperfines

Dans le cas le plus simple - source et absorbant à la même température, sous la même forme chimique et d'épaisseurs nulles, absence d'interactions hyperfines - le spectre Mössbauer comporte une raie de forme lorentzienne, de largeur à mi-hauteur égale à $2\Gamma_0$, centrée sur la vitesse $v = 0$.

Mais dès que la nature chimique de la source diffère de celle de l'absorbant, la raie de résonance est déplacée ; en présence d'un gradient de champ électrique ou d'un champ magnétique au site du noyau considéré, cette raie éclate en plusieurs composantes. Le spectre devient de plus en plus complexe en présence d'un nombre croissant d'interactions hyperfines ; l'analyse donne accès aux paramètres hyperfins, qui décrivent les détails des interactions électriques et magnétiques.

L'hamiltonien d'interaction hyperfine s'écrit symboliquement :

$$\mathcal{H} = E_0 + E_2 + M_1$$

a - Déplacement isomérique

Le déplacement isomérique est la somme de 2 termes :

- le déplacement chimique E_0 dû à la différence des densités électroniques au site du noyau dans la source et dans l'absorbant.

- l'effet Doppler de second ordre, intervenant lorsque la source et l'absorbant sont à des températures différentes.

Déplacement chimique ($E0$) :

Le déplacement de la raie de résonance est donnée par l'expression

$$\delta = \left(\frac{2\pi}{3} Z e^2\right) \Delta \langle r^2 \rangle \Delta \rho(0)$$

En unité de vitesse

$$\delta = \left(\frac{2\pi c Z e^2}{3 E_0}\right) \Delta \langle r^2 \rangle \Delta \rho(0)$$

$\Delta \langle r^2 \rangle$ est la variation quadratique moyenne du rayon de distribution de la charge nucléaire entre l'état excité et l'état fondamental de ^{121}Sb .

$\Delta \rho(0)$: différence des densités électroniques au site de ^{121}Sb , dans la source et dans l'absorbant (la référence du déplacement isomérique dans ce cas est la source).

Le déplacement chimique est ainsi le produit d'un paramètre nucléaire (qui est une constante pour un noyau donné), et d'un paramètre électronique ; ce dernier donne des renseignements sur la nature des liaisons (covalence, ionicité), le degré d'oxydation, l'électronégativité des ligands... Pour ^{121}Sb : $\Delta \langle r^2 \rangle = -32 \times 10^{-3} \text{fm}^2$ [9]. Le signe de $\Delta \langle r^2 \rangle$ étant négatif, une augmentation de la densité électronique entraîne une diminution du déplacement chimique.

Cette valeur de $\Delta \langle r^2 \rangle$ est relativement élevée ; compte tenu de la largeur de la raie de résonance, le déplacement isomérique est d'une grande sensibilité. La figure 3 montre l'étendue

des déplacements chimiques mesurés pour différents absorbants d'antimoine, relativement à une source de $^{121m}\text{SnO}_2$.

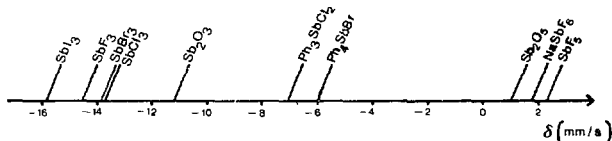


Figure 3 : Déplacements chimiques de différents composés de ^{121}Sb (par rapport à $^{121m}\text{SnO}_2$).

A titre de comparaison, la gamme des déplacements chimiques des composés de ^{119}Sn , par rapport à une source de $^{119m}\text{SnO}_2$, s'étend de -1 à +4 mm/s [10].

Déplacement Doppler de second ordre : ΔE

Dans le cas de l'antimoine 121, ΔE est de l'ordre de 10^{-10} mm/s par κ . Cet effet peut donc généralement être négligé dans la zone de température étudiée, et nous assimilerons par la suite le déplacement isomérique au déplacement chimique.

b - Interaction quadrupolaire E2

Elle est due au couplage du moment quadrupolaire (Q) du noyau avec le gradient de champ électrique (GCE) créé au site du noyau par la distribution des électrons et des charges du réseau.

Ce couplage a pour effet de lever partiellement la dégénérescence des deux niveaux : $I = 5/2$ ($m_I = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$) et $I^* = 7/2$ ($m_I^* = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2$) (voir figure 5).

L'hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$\mathcal{H}_Q = Q \nabla(\vec{E})$$

où Q est le tenseur du moment électrique quadrupolaire et $\nabla(\vec{E})$ le tenseur du GCE.

Dans le système d'axes principaux le tenseur du GCE est diagonalisé. Les éléments diagonaux ($q_{j,j}$) sont reliés entre eux par la loi de Laplace : $\sum_i q_{i,i} = 0$. Il suffit de 2 paramètres pour décrire le GCE :

$$q_{zz} \equiv eq_z \text{ composante principale du GCE}$$

$$\text{et } \eta = \left| \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_z} \right| \text{ paramètre d'asymétrie}$$

Pour un niveau nucléaire de spin I , l'hamiltonien est :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q_x Q}{4 I (2I - 1)} \left(3 \hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right)$$

où \hat{I} représente l'opérateur de spin

$$\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i \hat{I}_y$$

Les matrices d'interaction $\langle \text{Im} | \mathcal{H} | \text{Im}' \rangle$ sont alors :

$$\langle 5/2 m_I | \mathcal{H} | 5/2 m_I' \rangle \quad \text{pour l'état fondamental}$$

$$\text{et} \quad \langle 7/2 m_I^* | \mathcal{H} | 7/2 m_I^{*'} \rangle \quad \text{pour l'état excité}$$

Les énergies des sous-niveaux sont données par les valeurs propres des déterminants séculaires des matrices d'interaction. Pour $\eta \neq 0$, la diagonalisation de la matrice se fait sur ordinateur (l'énergie des sous-niveaux est alors décrite sous une forme polynomiale en η [11]).

La transition Mössbauer de ^{121}Sb étant de caractère $M1$, les règles de sélection sont :

$$\Delta m = 0, \pm 1$$

Toutefois, pour $\eta \neq 0$, toutes les transitions sont permises et celles pour lesquelles $|\Delta m| > 1$ apparaissent avec de faibles intensités. Ainsi 8 transitions sont possibles pour $\eta = 0$ et 12 pour $\eta \neq 0$ (voir figure 5).

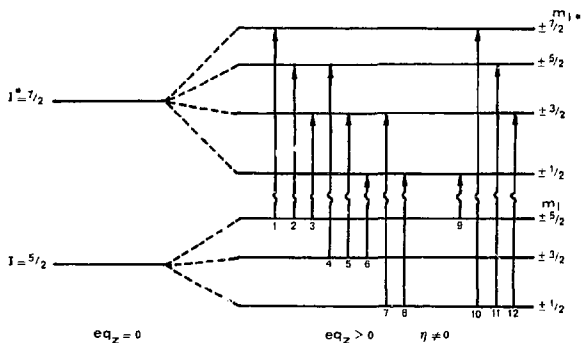


Figure 5 : Effet d'un GCE sur les niveaux nucléaires 5/2, 7/2, et transitions permises.

Chaque transition (donc chaque raie du spectre) a une énergie qui peut être écrite sous la forme [11] :

$$E(m_I^*, m_I) = e^2 q_g Q [R P(I^*, m_I^*, \eta) - P(I, m_I, \eta)] + \delta$$

avec $R = \frac{Q^*}{Q}$: rapport des moments quadrupolaires de l'état excité et fondamental

($R = 1,34$ pour ^{121}Sb d'après [12])

Les intensités des raies sont proportionnelles au carré des coefficients de Clebsch-Gordan, qui ont été tabulés dans la littérature [13].

Les positions et les intensités relatives des différentes transitions et l'évolution d'un spectre, en fonction de η , sont représentés respectivement sur les figures 6 [14] et 7.

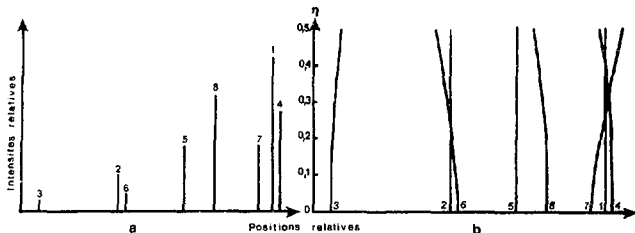


Figure 6 : Intensités relatives des différentes transitions pour $\eta = 0$ (a), et positions relatives en fonction de η (b).

Pour une interaction quadrupolaire élevée et pour $\eta \neq 1$, le signe de la composante principale du GCE est directement déduit de l'asymétrie de la forme générale du spectre (figure 8).

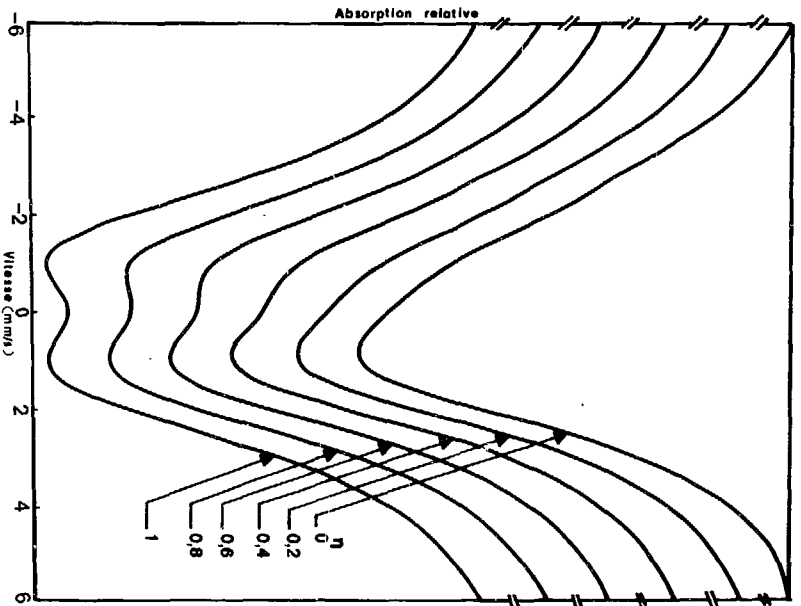


Figure 7 : Evolution d'un spectre en fonction de π .

($2\Gamma = 2,9$ mm/s, $\delta = 0$ mm/s et $e^2q_2Q = 11$ mm/s).

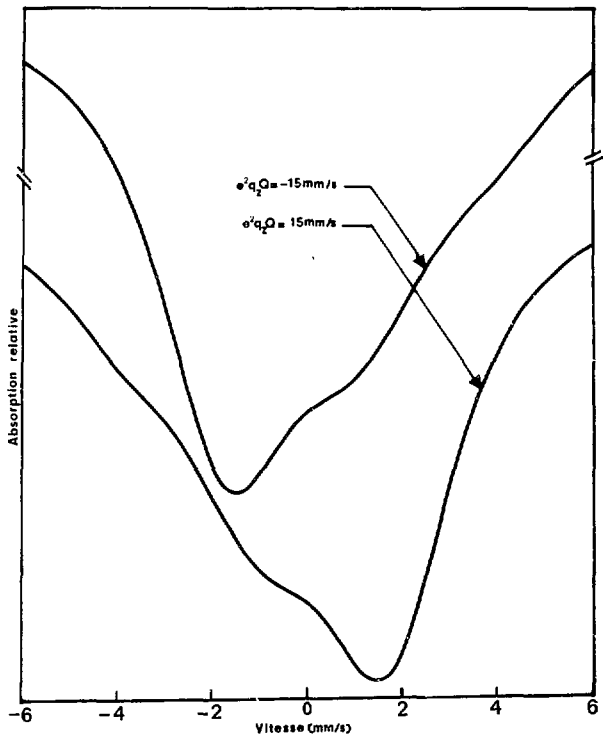


Figure 8 : Spectres Mössbauer de ^{121}Sb simulés avec des signes opposés de la composante principale du GCE.
 ($2\Gamma = 2,9 \text{ mm/s}$, $\delta = 0 \text{ mm/s}$ et $\eta = 0$).

Cependant, la largeur d'une raie expérimentale étant de 2,5 à 3 mm/s, et compte tenu de la valeur du rapport des moments quadripolaires, la résolution des spectres comportant une interaction quadripolaire inférieure à 5 mm/s, est mauvaise. La détermination du signe de q_z devient ambiguë dans ces conditions. La figure 9 représente un spectre simulé avec une interaction quadripolaire de cet ordre : l'asymétrie est effectivement très faible.

Une autre technique, la résonance quadripolaire nucléaire (RQN), permet de déterminer le GCE au site de ^{121}Sb . En RQN, on mesure les fréquences des transitions entre les sous-niveaux de l'état fondamental. Ces fréquences sont fonction de $|e^2q_zQ|$ et η (voir p. 80). La précision sur la mesure de l'interaction quadripolaire et du paramètre d'asymétrie par RQN est nettement supérieure à celle obtenue par spectroscopie Mössbauer. Cependant, la RQN ne permet pas de déterminer le signe de la composante principale du GCE. La spectroscopie Mössbauer et la RQN sont donc des techniques complémentaires.

c - Interaction magnétique M1

Un champ magnétique (externe ou interne) lève complètement la dégénérescence des niveaux ($\pm m_I$) :

le niveau excité ($I = 7/2$) éclate en 8 sous-niveaux,

et le fondamental ($I = 5/2$) en 6 sous-niveaux.

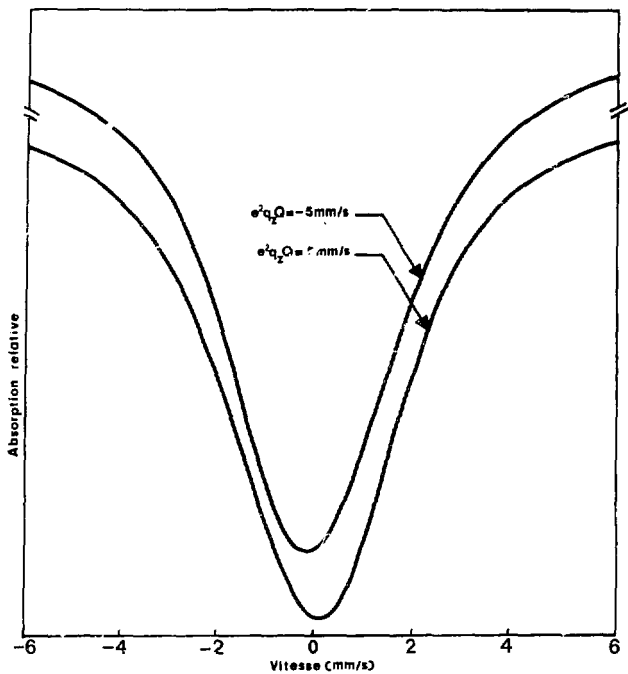


Figure 9 : Ambiguïté du signe du GCE quand $|e^2 q_z Q| \leq 5$ mm/s.
 ($2\Gamma = 2,9$ mm/s, $\delta = 0$ mm/s et $\eta = 0$).

L'hamiltonien d'interaction magnétique résulte du couplage entre le moment magnétique du noyau ($\vec{\mu}$), et le champ magnétique (\vec{H}) :

$$\mathcal{H}_m \approx -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{H}$$

avec : g le facteur "g" nucléaire et μ_N le magnéton nucléaire.

Les énergies propres correspondantes sont :

$$E_m = -g\mu_N H m_I$$

Aucune interaction magnétique n'a été étudiée au cours de ce travail.

C - SYNTHESE DES TRAVAUX PUBLIES SUR ^{121}Sb [15- 16]

L'ensemble des travaux de spectroscopie Mössbauer sur l'antimoine réalisés jusqu'en 1972 a fait l'objet d'une revue récente [15]. Nous ne discutons ici que les composés analogues à ceux étudiés au cours de ce travail.

1) Antimoine III

Les halogénures et l'oxyde d'antimoine III ont été étudiés par BOWEN et al. [17] ; une relation linéaire a été mise en évidence, entre le déplacement isomérique et la différence d'électronégativité ΔX (selon Pauling), entre l'antimoine et l'halogène (ou l'oxygène)

$$\delta \text{ (mm/s)} = -18,3 + 4,35 \Delta X \quad (\text{à } 80 \text{ K})$$

Cette corrélation a été établie en considérant une contribution directe de X (dans SbX_3 , l'hybridation de Sb est du type sp^3) à la densité électronique au site de ^{121}Sb . Une autre expression empirique relie le déplacement isomérique et l'interaction quadrupolaire :

$$\delta \text{ (mm/s)} = -18,0 + 0,0118 e^2 q_q Q \text{ (MHz)}$$

mettant en évidence la relation entre l'électronégativité de X (donc l'ionicité de la liaison Sb-X) et la répartition des charges autour de ^{121}Sb (l'axe principal du GCE est dirigé suivant la direction de l'orbitale non liante).

Il est à noter que les paramètres du fluorure SbF_3 , dont la structure est différente de celle des autres halogénures, ne vérifient aucune des deux relations précitées.

2) Antimoine V

Comme pour l'antimoine III, le déplacement isomérique de composés d'antimoine V augmente avec l'électronégativité de X.

Les composés organométalliques $R_{5-n}SbX_n$, de structure bipyramidale-trigonale, ont une interaction quadrupolaire généralement élevée, due aux types de liaison très différents (Sb-X : ionique et Sb-R : covalent), qui conduisent à une répartition très inhomogène des électrons p.

Les sels SbX_6^- , de structure approximativement octaédrique, ont une interaction quadrupolaire nulle ou très faible.

Les tableaux 2 et 3 rassemblent les paramètres Mössbauer publiés pour différents composés de ^{121}Sb , dans les degrés d'oxydation III et V [16].

Composés	δ (mm/s)	e^2q_2Q (mm/s)
SbF_3	-14,6	+19,6
SbCl_3	-13,8	+12,2
SbBr_3	-13,9	+ 9,4
SbI_3	-15,9	-
Sb_2O_3	-11,4	~18,0
Sb_2S_3	-14,4	-
Sb_2Te_3	-15,3	-
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SbCl}_6$	-19,7	-
K_3SbCl_6	-18,2	-
Cs_3SbCl_6	-18,1	-
$(\text{NH}_4)_3\text{SbCl}_6$	-17,2	-
$(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}_5$	-15,2	-
Ph_3Sb	- 9,69	+17,5
$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$	- 9,3	-
$(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$	- 9,0	-

Tableau 2 - Paramètres Mössbauer de composés d'antimoine III, relativement à une source de $\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$. (Spectres à 80 K, excepté pour Ph_3Sb qui a été mesuré à 4,2 K).

Composés	δ (mm/s)	e^2q_2Q (mm/s)
SbF ₅	+2,23	-
SbCl ₅	-3,12	- 4,4
"	-3,5	-
Sb ₂ O ₅	+1,2	- 4,3
RbSbCl ₆	-2,7	-
HSbCl ₆ · xH ₂ O	-3,0	-
NaSbF ₆	+1,7	-
KSbF ₆	+3,8	-
NaSb(OH) ₆	+0,5	-
Ph ₅ Sb	-4,6	-
Ph ₄ SbF	-4,5	-
Ph ₄ SbF ^b	-4,56	- 7,2
Ph ₄ SbCl ^b	-5,26	- 6,0
Ph ₄ SbBr ^b	-5,52	- 6,8
Ph ₄ SbNO ₃ ^b	-5,49	- 6,4
Ph ₃ SbF ₂ ^b	-4,69	-22,0
Ph ₃ SbCl ₂ ^b	-6,02	-20,6
Ph ₃ SbBr ₂ ^b	-6,32	-19,8
Ph ₃ SbI ₂ ^b	-6,72	-18,1
(PhCH ₂) ₃ SbCl ₂ ^b	-5,86	-23,0
(CH ₃) ₃ SbCl ₂ ^b	-6,11	-24,0
(CH ₃) ₃ SbBr ₂ ^b	-6,40	-22,1
Ph ₄ SbClO ₄	-5,9	-

Tableau 3 - Paramètres Mössbauer des composés d'antimoine V, relativement à une source de Ca^{121m}SnO₃. (les composés notés b) ont été mesurés à 4,2 K, les autres à 80 K).

D - CHOIX DES COMPOSES ETUDIES1) Antimoine III

- Une nouvelle mesure des paramètres Mössbauer de SbF_3 a été entreprise afin de vérifier les résultats de BOWEN [17] qui a trouvé une valeur d'interaction quadrupolaire de ^{121}Sb nettement différente de celle mesurée par RQN par SAFIN [18]. SbF_3 étant susceptible de contenir des impuretés, les produits SbOF et Sb_2O_3 ont également été étudiés.

- L'orbitale non liante de l'antimoine, dans les composés SbX_3 , crée des interactions intermoléculaires. Ces phénomènes ont été analysés par spectroscopie Mössbauer dans les composés SbI_3 et $\text{SbI}_3 \cdot 3\text{S}_8$ ainsi que dans SbI_3 dispersé dans la paraffine. Ces travaux ont de plus été complétés par l'étude des spectres Mössbauer de l'iode, dans les mêmes composés. Les composés $(\text{CH}_3)_n\text{SbX}_{3-n}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ont été étudiés dans la même optique ; il était intéressant en outre d'examiner les variations des paramètres hyperfins en fonction du nombre n d'atomes d'halogène.

2) Antimoine V

- L'étude des composés MSbF_6 ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$) a été faite afin de suivre l'évolution systématique du déplacement isomérique en fonction de la nature du cation alcalin. On peut s'attendre à ce que les effets de deuxième voisin puissent être

défectés du fait de la grande sensibilité du déplacement vibrationnelle de l'antimoine.

- Les composés $(\text{SbCl}_4\text{L})_2$ (avec $\text{L} = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{N}_3$) ont une structure dimère connue [19]. Les spectres IR et Raman [20] de la phase stable à basse température de SbCl_5 , mise en évidence par OLIE et al. [21], laissent supposer également une structure dimère. L'étude par spectroscopie Mössbauer des composés $(\text{SbCl}_4\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$) a été entreprise pour essayer de confirmer la structure dimère $(\text{SbCl}_5)_2$ à basse température, et de déterminer celle de $(\text{SbCl}_4\text{NCO})_2$.

- Les composés $\text{PCl}_4\text{SbCl}_6$ et NOSbCl_6 ont déjà été étudiés par RQN [22]. L'étude Mössbauer a été entreprise pour compléter ce travail et accéder à des renseignements structuraux (effet stérique du cation, transition de phase).

Le tableau suivant résume l'ensemble des travaux effectués.

Degré d'oxydation	Composé	δ	e^2q_0Q	ν	Remarques	Références
ANTIMOINE III	SbF_3	effet du pouvoir donneur	comparaison des résultats de RMN et de spectroscopie Mössbauer		évolution de e^2q_0Q et δ en fonction de X et de la structure	[17]
	$SbOr$					[18]
	Sb_2O_3					
	$(CH_3)_nSbCl_{3-n}$ $(CH_3)_nSbBr_{3-n}$ $(CH_3)_nSbI_{3-n}$ avec $n = 1, 2$	détermination des paramètres Mössbauer		éventuellement effet des interactions intermoléculaires		
	SbI_3 $SbI_3 \cdot 3S_8$ $SbI_3/\text{paraffine}$	étude des interactions moléculaires		per comparaison avec l'étude faite sur l'iode	[23]	
ANTIMOINE V	$LiSbF_6$ $NaSbF_6$ $KSbF_6$ $RbSbF_6$ NH_4SbF_6 $CaSbF_6$	évolution de δ en fonction de l'électro-positivité du cation alcalin			comparer cette évolution à celle des composés $SbCl_6^-$	
	Pt_4SbCl_6 $MoSbCl_6$ Et_4NSbCl_6	évolution de δ en fonction de la dimension du cation	éventuellement transition de phase		complément à la courbe : δ en fonction du rayon ionique de M dans $MSbCl_6$ (effet stérique)	[22]
	$(SbCl_4OCH_3)_2$ $(SbCl_4OC_2H_5)_2$ $(SbCl_4Cl)_2$ $(SbCl_4H_3)_2$ $(SbCl_4CO)_2$	pouvoir donneur de L dans $(SbCl_4L)_2$	détermination des paramètres Mössbauer et de la phase stable à basse température de $SbCl_5$		comparaison avec la structure dimère connue des composés : L = OCH_3 , OC_2H_5 , N_3	[19] [20] et [21]

CHAPITRE I
PARTIE EXPERIMENTALE

A - SCHEMA DE PRINCIPE DU SPECTROMETRE MÖSSBAUER

Un transducteur à mode de vitesse sinusoïdal a été utilisé au cours de ce travail ; l'absorbant, contenu dans un support de plexiglas ou d'aluminium, est plongé directement dans le liquide réfrigérant, tandis que la source est refroidie par conduction thermique à l'aide du gaz d'échange (He). Le principe de fonctionnement du spectromètre Mössbauer est représenté figure 10.

Le spectromètre se compose des parties suivantes : le transducteur, l'électronique associée et le dispositif cryogénique.

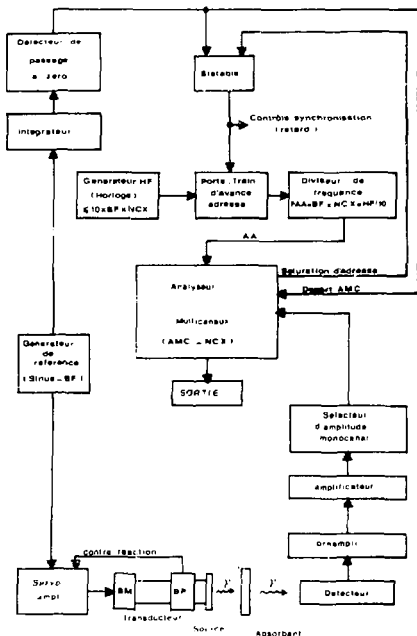


Figure 10 : Schéma de principe d'un spectromètre Mössbauer fonctionnant en mode sinusoïdal avec deux générateurs indépendants. (NCX : nombre de canaux, AMC : analyseur multicanaux, BF : basse fréquence, HF : haute fréquence, AA : avance adresse, FAA : fréquence de l'avance adresse, BM : bobine de mouvement et BP : bobine de prélèvement).

Le transducteur utilisé au cours de ce travail a été construit au Laboratoire, et fonctionne à une fréquence de 35 Hz. L'utilisation du mode sinusoïdal présente l'avantage de pouvoir atteindre une vitesse élevée, tout en conservant une précision du mouvement bien supérieure à celle obtenue en mode linéaire.

Les photons transmis par l'absorbant sont détectés puis comptés dans l'analyseur multicanaux (AMC), après avoir été sélectionnés en énergie. L'adresse de l'AMC est synchronisée avec les incréments de vitesse appliqués au transducteur. Un retard constant de 100 μ s a été introduit dans la synchronisation entre les cycles du transducteur et de l'AMC. L'analyseur multicanaux utilisé au cours de ce travail est un Didac 800.

L'analyseur multicanaux possède une sortie numérique, qui permet de transférer le contenu (spectre expérimental) sur une bande perforée ; les informations sont ensuite reportées sur cartes.

Il existe également un branchement direct entre l'analyseur multicanaux et un ordinateur IBM 1800, qui évite l'intermédiaire de la bande perforée.

Toutes les mesures ont été faites avec la source et l'absorbant refroidis soit à la température de l'azote liquide (77 K), soit à celle de l'hélium liquide (4,2 K).

Le schéma du cryostat utilisé est représenté sur la figure 11 [24].

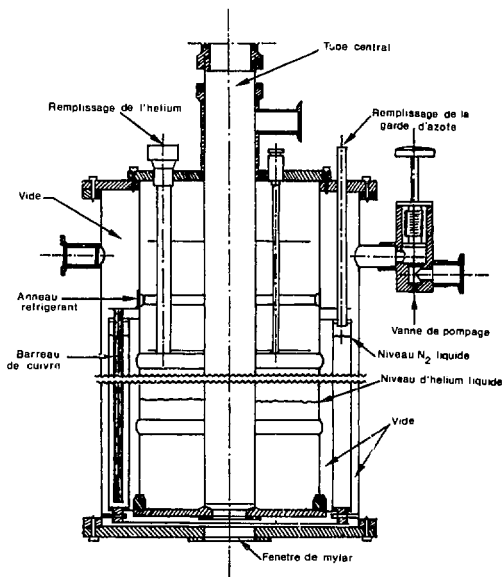


Figure 11 : Schéma d'un cryostat à hélium liquide.

L'étalonnage en vitesse du spectromètre se fait en relevant le spectre Mössbauer magnétique du fer à 300 K, par rapport à une source à raie unique.

B - SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DE ^{121}Sb

1) Source

Bien qu'on puisse théoriquement employer une source de ^{121}Te , $^{121\text{m}}\text{Sn}$ est maintenant communément admis comme étant la meilleure source pour la spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb , du fait de sa longue période (76 ans), et de la simplicité du schéma de désintégration.

Les sources utilisées par divers auteurs sont regroupées dans le tableau 4 :

Sources	δ (mm/s)	Références
SnO_2	$-8,55 \pm 0,1$	[25]
CaSnO_3	$-8,56 \pm 0,1$	[4]
BaSnO_3	$-8,5 \pm 0,1$	[26]
$\text{Ni}_{21}\text{Sn}_2\text{B}_6$	$-1,68 \pm 0,05$	[15]

Tableau 4 : Différentes formes chimiques de la source $^{121\text{m}}\text{Sn}$, et déplacements isomériques (à 80 K) par rapport à InSb.

Les meilleures sources semblent être $\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$ et $\text{Ba}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$, dans lesquelles l'étain se trouve dans un environnement de symétrie cubique ; ces sources présentent de plus un facteur f élevé (environ 0,35 à 80 K). La source utilisée au cours de ce travail est le stannate de calcium, d'activité 660 μCi .

2) Absorbants

Pour une température de Debye des absorbants de 150 K environ, f_A est de l'ordre de 0,46 à 4,2 K. Une épaisseur effective $T_A \sim \tau$ a été retenue, ce qui correspond compte tenu de l'abondance isotopique de ^{121}Sb (57 %) à des échantillons contenant 8 mg/cm^2 d'antimoine.

Les composés instables à l'air ou à l'humidité, ont été encapsulés dans une boîte à gants, en atmosphère inerte et sèche.

Les absorbants ont été broyés avec du carbure de bore (20 - 50 μ), afin d'assurer une épaisseur uniforme et l'absence de toute orientation préférentielle des microcristaux.

3) Détecteurs

Le détecteur est un compteur proportionnel "Reuter-Stokes", à fenêtres de béryllium, rempli d'un mélange Xe-CO₂ (10 %) sous une pression de 2 atmosphères. La tension d'utilisation est de 2400 volts. La détection des photons de 37,15 keV de ^{121}Sb est gênée par les rayons X de 26 keV de Sn, aussi utilise-t-on le pic de fuite de 9 keV. Nous avons également employé une diode Ge-Li, dont la résolution est meilleure.

C - ANALYSE DES SPECTRES

1) Choix de la méthode d'analyse

Nous avons vu dans l'introduction (page 9) que le spectre théorique est décrit par une ou plusieurs courbes de forme lorentzienne ; quand l'épaisseur de l'absorbant n'est pas négligeable, le spectre de résonance est décrit par une expression mathématique, dite intégrale de transmission. SHENOY et FRIEDT [27] ont montré l'importance du choix entre ces deux méthodes d'analyse ; l'analyse - sous forme d'une somme de lorentziennes - d'un spectre expérimental correspondant à une épaisseur effective de l'absorbant différente de zéro, peut entraîner des erreurs importantes sur la détermination des paramètres Mössbauer. La figure 12 montre que l'erreur commise sur δ et $e^2_{q_2 Q}$ augmente avec T_A , et ceci d'autant plus rapidement que l'interaction quadrupolaire est élevée.

Dans un solide, les atomes ne sont pas immobiles, mais oscillent autour d'une position d'équilibre. En présence d'une anisotropie des vibrations thermiques, le facteur f dépend de la direction du photon émis (ou absorbé) : c'est l'effet Goldanskii-Karyagin. Dans ce cas, on montre que les intensités relatives des différentes transitions sont modifiées, et sont proportionnelles au terme

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

où \vec{k} est le vecteur d'onde associé au photon émis (ou absorbé),

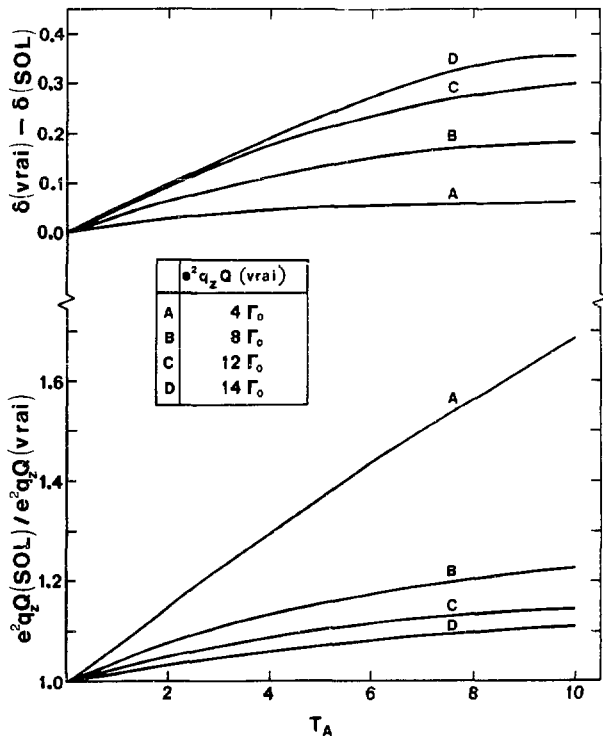


Figure 12 : Erreur commise sur la détermination des paramètres Mössbauer, en lissant un spectre avec une somme de lorentziennes (SOL), pour une épaisseur effective $T_A \neq 0$ ($\Gamma_0 = 1,052 \text{ mm/s}$ et $\eta = 0$).

$\langle s^2 \rangle$ et $\langle r^2 \rangle$ sont les déplacements quadratiques moyens du noyau émetteur (ou récepteur) dans les directions s et r .

Quand f est isotrope, $\langle s^2 \rangle = \langle r^2 \rangle$ et $\epsilon = 0$.

L'épaisseur effective de l'absorbant modifie également les intensités relatives des différentes transitions. La figure 13 compare l'influence de l'effet Goldanskii-Karyagin et de l'épaisseur de l'absorbant. La variation similaire observée dans les deux cas explique que ces deux effets aient été souvent confondus.

D'une façon générale, tout spectre correspondant à un absorbant ayant une épaisseur effective $T_A > 2$, et dont l'interaction quadrupolaire est inférieure à 20 mm/s, en valeur absolue, doit impérativement être analysé à l'aide de l'intégrale de transmission.

2) Somme de lorentziennes ($T_A \leq 2$)

a - Interaction quadrupolaire nulle

Dans ce cas le spectre expérimental est une courbe lorentzienne, décrite par 3 paramètres : δ , position du sommet (déplacement isomérique); Γ , largeur à mi-hauteur et T , hauteur du pic (pourcentage d'effet) :

$$y = \frac{T}{1 + \left(\frac{x - \delta}{\Gamma/2}\right)^2}$$

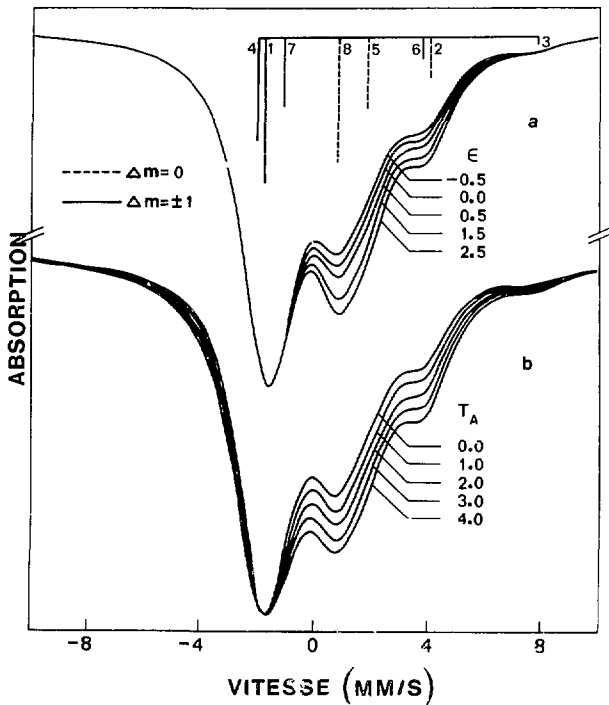


Figure 13 : Influence de l'effet Goldanskii-Karyagin (a) et de l'épaisseur de l'absorbant (b).

$$(e^2 q_z Q = -20 \text{ mm/s}, \eta = 0 \text{ et } \epsilon = k^2 (\langle a^2 \rangle - \langle x^2 \rangle)).$$

Ajustage par la méthode des moindres carrés :

- Dans un premier temps, on injecte les valeurs supposées des paramètres δ_0 , Γ_0 et T_0 .

La lorentzienne correspondante est calculée :

$$y = \frac{T_0}{1 + \left(\frac{x - \delta_0}{\Gamma_0/2}\right)^2}$$

et l'on compare cette courbe théorique à la courbe expérimentale, en calculant l'écart quadratique moyen :

$$\chi^2 = \frac{1}{800} \sum_{i=1}^{800} \left\{ \frac{y_i - \frac{T_0}{1 + \left(\frac{x_i - \delta_0}{\Gamma_0/2}\right)^2}}{\sqrt{y_i}} \right\}^2$$

(en mesurant avec 800 points expérimentaux)

avec y_i le contenu du $i^{\text{ème}}$ canal et x_i vitesse correspondant à ce canal.

- Dans un deuxième temps, les valeurs d'entrée sont incrémentées :

$$\begin{cases} T = T_0 + \tau \\ \delta = \delta_0 + \alpha \\ \Gamma = \Gamma_0 + \gamma \end{cases}$$

La nouvelle courbe est comparée au spectre expérimental, et le nouveau χ^2 est calculé.

- La procédure itérative de minimisation de χ^2 est poursuivie jusqu'à convergence, c'est à dire jusqu'à ce que $\Delta\chi^2$ soit inférieur à une limite donnée. En l'absence de convergence, la procédure est arrêtée après l'appel d'un nombre maximum fixé.

Ce calcul est fait à l'ordinateur du Centre de Calcul du Groupe de Laboratoires de Strasbourg-Cronembourg (UNIVAC 1108). Le temps moyen, jusqu'à convergence, est d'environ 30 secondes.

b - Interaction quadrupolaire différente de zéro

Dans ce cas, le spectre est une somme de 8 (pour $\eta = 0$) ou 12 lorentziennes (pour $\eta \neq 0$).

Chaque raie j a une énergie E_j donnée par (voir page 17) :

$$E_j = e^2 q_z Q \left\{ R P(I^*, m_{Ij}^*, \eta) - P(I, m_{Ij}, \eta) \right\} + \delta$$

et le spectre expérimental est comparé à la courbe théorique (somme de lorentziennes) suivante :

$$y = \sum_{i=1}^{8 \text{ ou } 12} \frac{\tau_j}{1 + \left(\frac{x - E_j}{\Gamma_j/2} \right)^2}$$

En pratique, on contraint toutes les largeurs à mi-hauteur à une seule valeur. On fixe aussi le rapport des intensités des diverses composantes égal à celui des carrés des coefficients de Clebsch-Gordan (CG) :

$$y = \sum_{j=1}^{8 \text{ ou } 12} \frac{T \times (CG)_j^2}{1 + \left(\frac{x - E_j}{\Gamma/2} \right)^2}$$

Les paramètres sont alors : T , Γ , et δ , $e^2 q_p Q$, η .

La suite du calcul est la même que pour une lorentzienne.

Le temps moyen de calcul est de 2 minutes.

3) Intégrale de transmission ($T_A > 2$)

Dans ce cas, l'intensité du flux de photons transmis, correspondant à une vitesse v donnée de la source, est décrite en présence d'interactions hyperfines par l'expression [8]

$$I(v) = I_0 \left\{ (1 - f_S) + \frac{f_S}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\Gamma_0/2) dE}{(E + \frac{v}{c} E_0)^2 + (\Gamma_0/2)^2} \exp \left[- \sum_k W_A(k) T_A \frac{(\Gamma_0/2)^2}{(E - E_A(k))^2 + (\Gamma_0/2)^2} \right] \right\}$$

$W_A(k)$ est l'intensité théorique de la $k^{\text{ième}}$ composante du spectre quadrupolaire de l'absorbant.

Le calcul numérique de l'intégrale régulière

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} g(E) dE = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\Gamma_0/2) dE}{(E + \frac{v}{c} E_0)^2 + (\Gamma_0/2)^2} \exp \left[- \sum_k W_A(k) T_A \frac{(\Gamma_0/2)^2}{(E - E_A(k))^2 + (\Gamma_0/2)^2} \right]$$

se fait par la méthode de quadrature de Gauss, en utilisant l'interpolation de Tchebycheff [28]. L'intégrale est d'abord divisée en 3 régions : une première région centrale - correspondant à la gamme d'énergie habituelle des déplacements isomériques de ^{121}Sb -, et les deux régions externes. Soit :

$$P = \int_{-\infty}^a g(E) dE + \int_a^b g(E) dE + \int_b^{+\infty} g(E) dE$$

Chaque région est divisée en intervalles d'intégration :

- la région interne est divisée en intervalles réguliers (5 à 20).
- les 2 régions externes sont divisées en intervalles de plus en plus grands quand on s'éloigne du centre.

On limite arbitrairement l'intervalle total d'intégration à 10^5 ou 10^6 fois la largeur de la raie.

Le calcul de P est finalement ramené à une somme d'intégrales du type :

$$P' = \int_u^{u + \Delta u} g(E) dE$$

Avec le changement de variable $E = u + (1+z) \frac{\Delta u}{2}$, P' s'écrit :

$$P' = \frac{\Delta u}{2} \int_{-1}^{+1} g \left\{ u + (1+z) \frac{\Delta u}{2} \right\} dz = \frac{\Delta u}{2} \int_{-1}^{+1} G(z) dz$$

D'après la formule de Gauss :

$$\int_{-1}^{+1} G(z) dz = H_0 G(z_0) + H_1 G(z_1) + \dots + H_n G(z_n)$$

d'où

$$P' = \frac{\Delta u}{2} \sum_{k=0}^n H_k G(z_k)$$

H_k et z_k étant des coefficients numériques, qui sont tabulés en fonction de n [29]. Pratiquement, on prend $n = 8, 12$ ou 16 suivant la précision désirée.

On arrive donc a une expression numérique du flux de photons :

$$I(v_1) = I_0 \left((1 - f_s) + \frac{f_s}{\pi} \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{\Delta u_j}{2} \sum_{k=0}^n H_k G_{ij}(z_k) \right\} \right)$$

avec N le nombre d'intervalles d'intégration.

Cette courbe théorique est ajustée au spectre expérimental par la méthode itérative des moindres carrés, décrite précédemment.

Comme $E_A(k)$ est une fonction de δ , $e^2 q_s Q$, η ..., les paramètres du calcul sont :

$$f_s, T_A, \delta, e^2 q_s Q \text{ et } \eta$$

Cette méthode a l'avantage de n'impliquer aucune approximation, contrairement à la précédente (somme de lorentziennes) ; elle a cependant l'inconvénient de nécessiter un temps de calcul sur ordinateur important ; avec les seuls 3 paramètres : T_A , δ et $e^2 q_s Q$, le temps de calcul par spectre est environ 20 minutes.

D - PREPARATION DES ABSORBANTS

1) Antimoine III

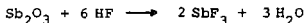
a - Oxyde et fluorures

Sb₂O₃ :

Le trioxyde d'antimoine a été fourni par MERCK. Ce produit a été contrôlé par RX, et le diagramme de poudre obtenu révèle la forme orthorhombique.

SbF₃ :

Ce produit a été obtenu par action de HF (40 %) sur Sb₂O₃ suivant la réaction :



Il a été recristallisé dans HF (40 %), puis séché sur papier filtre, au dessiccateur.

SbOF :

Il a été préparé par hydrolyse de SbF₃ dans l'eau chaude. La forme cristallographique est celle appelée L - SbOF (obtenue par un chauffage vers 50 - 60°C) [30].

b - $(\text{CH}_3)_n \text{SbX}_{3-n}$ (avec X = Cl, Br, I)

Tous ces composés ont été préparés selon la méthode décrite dans la référence [31].

Dans une première étape, on fait passer un courant d'hydrogène sur un mélange d'antimoine métallique en poudre et de catalyseur (cuivre en poudre ou chlorure cuivrique anhydre suivant les cas), à 450°C. On remplace ensuite le courant d'hydrogène par un courant d'halogénure organique (RX), vers 350°C. On obtient ainsi le mélange des deux produits R_2SbX et RSbX_2 , avec en plus dans certains cas SbX_3 .

Les différents produits sont ensuite séparés par distillation fractionnée sous pression réduite de CO_2 (afin d'éviter la décomposition).

c - SbI_3 et composés dérivés

SbI_3 :

Ce produit a été fourni par MERCK, et vérifié par RX.

$\text{SbI}_3, 3\text{S}_8$:

Le composé d'addition $\text{SbI}_3, 3\text{S}_8$ a été préparé en dissolvant SbI_3 et un excès de soufre dans CS_2 [32]. On obtient $\text{SbI}_3, 3\text{S}_8$ après évaporation du solvant.

SbI₃/paraffine :

Il a été obtenu en sublimant sous vide un mélange de SbI₃ et de paraffine. La dispersion de SbI₃ dans la paraffine a été vérifiée par l'absence de raie de diffraction aux rayons X.

2) Antimoine V

a - MSbF₆ (avec M = Li, Na, K, NH₄, Rb, Cs)

Trois méthodes de préparation ont été testées. Les résultats des RX obtenus ont conduit à préparer différemment les composés, selon M.

LiSbF₆ :

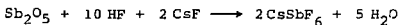
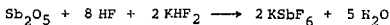
La préparation de ce composé a dû être réalisée à l'abri de l'humidité (boîte à gants sèche, sous atmosphère d'azote), et avec HF à 100 % (liquide) [33]. L'acide fluorhydrique gazeux a été liquifié dans un béccher en téflon refroidi extérieurement par un courant d'eau froide (3 - 4°C). Le fluorure de lithium est dissous dans HF (100 %) liquide, en excès, et on ajoute SbCl₅ (MERCK) goutte à goutte (réaction très violente), en quantité stoechiométrique. Après réaction, on laisse réchauffer le béccher en téflon ; l'excès de HF s'évapore et LiSbF₆ cristallise. Le produit est ensuite recristallisé dans HF anhydre liquide.

LiSbF_6 est extrêmement instable (même sous boîte à gants). La capsule est conservée à température de l'azote liquide.

KSbF_6 et CsSbF_6 :

Cette préparation est adaptée de l'article de LANGE et ASKITOPOULOS [34].

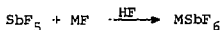
Sb_2O_5 (préparé par action répétée de vapeurs nitreuses sur Sb_2O_3) est dissous dans une solution du fluorure alcalin (KHF_2 ou CsF) dans HF (40 %) :



Ces deux hexafluoroantimonates sont recristallisés dans HF (40 %).

$\text{NaSbF}_6 - \text{RbSbF}_6$ et NH_4SbF_6 :

Les trois composés sont obtenus par action du pentafluorure d'antimoine (obtenu par réaction de HF sur SbCl_5 [35]) sur le fluorure alcalin correspondant [36]:



Ces produits ont été recristallisés dans HF (40 %).

b - MSbCl₆ (M = PCl₄, NO)

PCl₄SbCl₆

Ce produit étant très sensible à l'humidité, sa préparation a été réalisée dans une boîte à gants rigoureusement sèche.

SbCl₅ est dissous dans CH₂Cl₂, et on ajoute lentement une solution de PCl₅ dans CH₂Cl₂. L'hexachloroantimonate précipite immédiatement ; après filtration, le produit est lavé avec de l'éther (séché sur fils de sodium) ou du CCl₄ (séché sur P₂O₅) ; le produit ainsi obtenu est séché sous vide pendant plusieurs heures [37 - 38].

NOSbCl₆ :

Pour la même raison que précédemment, la préparation a été faite dans une boîte à gants sèche.

Un courant de NO, préparé par action de H₂SO₄ sur une solution de nitrite de sodium [39], passe dans une solution de SbCl₅ dans CH₂Cl₂. Au bout de quelques minutes, NOSbCl₆ (jaune) précipite. Il est filtré puis lavé avec CCl₄ sec et séché sous vide pendant plusieurs heures [38]. Le produit encapsulé, conservé à 77 K, est devenu blanc (transition de phase [22]).

c - (SbCl₄L)₂ (avec L = OCH₃, OC₂H₅, Cl, N₃, NCO)

(SbCl₄L)₂ (avec L = OCH₃, OC₂H₅, N₃, NCO) :

Ces dimères ont été préparés par R. HEIMBURGER au Laboratoire de Chimie Minérale de l'E.N.S.C.S. par action directe de SbCl₅ dissous dans CH₂Cl₂, sur le sulfite correspondant (pour -OCH₃ et -OC₂H₅), ou le triméthylsilylazide (pour -N₃) [40]. Le complexe L = NCO, est obtenu par réaction de SbCl₅ sur KNCO dans SO₂ liquide [41].

(SbCl₅)₂ :

La phase dimère est préparée en refroidissant brusquement SbCl₅ à la température de l'azote liquide ; la solution gelée est ensuite lentement réchauffée jusqu'à -80°C (le domaine de stabilité de la phase dimère s'étend de -152°C à -62°C), puis trempée instantanément à -196°C.

E - STRUCTURES ET CONTRÔLE DES PRODUITS

Degré d'oxydation	Produits	Etat	Structure cristallo-graphique ou moléculaire	Moyen de contrôle	Réfé: ces
ANTIMOINE III	SbF ₃	solide	pyramidale - maille orthorhombique a = 7,25 Å b = 7,49 Å c = 4,95 Å	RX (capillaire)	[42]
	SbOF	solide	structure en chaîne maille orthorhombique a = 8,87 Å b = 4,10 Å c = 5,48 Å	RX (plaquette)	[30]
	Sb ₂ O ₃	solide	bipyramidale - maille orthorhombique a = 4,92 Å b = 12,46 Å c = 5,42 Å	RX (plaquette)	[42]
	(CH ₃) ₂ SbCl	liquide	Structure	Point	[5]
	CH ₃ SbCl ₂				
	(CH ₃) ₂ SbBr	liquide	pyramidale	ou	et
	CH ₃ SbBr ₂	solide			
	(CH ₃) ₂ SbI	solide		de	[31]
	CH ₃ SbI ₂				
				fusion	
	SbI ₃	solide	pyramidale avec liaisons intermoléculaires Sb...I rhomboédrique : a = 8,18 Å α = 54°, 14'	RX (plaquette)	[42]
	SbI ₃ ·3S ₈	solide	chaque Iode est lié à un anneau de soufre maille hexagonale : a = 24,82 Å c = 4,43 Å	RX (plaquette) et point de fusion	[22]
	SbI ₃ /paraffine	solide	structure pyramidale d'hybridation sp ³ ou p ³ ? I-Sb-I = 99°, 2' 7	RX (plaquette)	[43]

Degré d'oxydation	Produits	Etat	Structure cristallo- graphique ou moléculaire	Moyen de contrôle	Références
	LiSbF_6	solide	maille rhomboédrique $a = 5,43 \text{ \AA}$ $\alpha = 56^\circ,58'$ $\text{Sb-F} = 1,88 \text{ \AA}$	RX (capillaire)	[33]
	NaSbF_6	solide	cubique face centrée $a = 8,20 \text{ \AA}$ $\text{Sb-F} = 1,74 \text{ \AA}$ (?)	RX (plaquette)	[36] et [44]
	NSbF_6	solide	cubique centrée $a = 10,15 \text{ \AA}$ $\text{Sb-F} = 1,77 \text{ \AA}$	RX (plaquette)	[36] et [44]
	RbSbF_6 NH_4SbF_6 CsSbF_6	solide	maille rhomboédrique pour les trois : $a = 5,12 \text{ \AA}$ $96^\circ,30'$ $1,97 \text{ \AA}$ $5,11 \text{ \AA}$ $96^\circ,30'$ $1,97 \text{ \AA}$ $5,33 \text{ \AA}$ $96^\circ,54'$ $1,97 \text{ \AA}$	RX (plaquette)	[36]
	$\text{PCl}_4\text{SbCl}_6$	solide	structure inconnue	Infra rouge	[38] et [22]
	NOSbCl_6	solide	structure inconnue	Infra rouge	[38] et [22]
	$(\text{SbCl}_4\text{OCH}_3)$	solide	structure dimère pontée groupe de symétrie moléculaire : C_1 maille monoclinique ($\text{P}2_1/\text{n}$) $a = 6,65 \text{ \AA}$; $b = 12,50 \text{ \AA}$; $c = 9,00 \text{ \AA}$; $\beta = 103^\circ$	RX Infra rouge et Raman	[19] et [20]
	$(\text{SbCl}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	solide	structure dimère pontée groupe de symétrie moléculaire : C_1 maille monoclinique ($\text{P}2_1/\text{n}$) $a = 7,60 \text{ \AA}$; $b = 11,54 \text{ \AA}$; $c = 9,79 \text{ \AA}$; $\beta = 100^\circ$	RX Infra rouge et Raman	[19] et [20]
	$(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$	solide	structure dimère pontée groupe de symétrie moléculaire : C_{2h} maille monoclinique ($\text{P}2_1/\text{n}$) $a = 8,05 \text{ \AA}$; $b = 9,35 \text{ \AA}$; $c = 10,12 \text{ \AA}$; $\beta = 93^\circ,75'$	RX Infra rouge et Raman	[19] et [20]
	$(\text{SbCl}_5)_2$ $(\text{SbCl}_4\text{NCO})_2$	solide	structures inconnues supposées dimères (phase basse température de SbCl_5)	Infra rouge et Raman	[19] et [20]

CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX ; DISCUSSION ET INTERPRETATION

Tous les déplacements isomériques sont donnés par rapport à la source de stannate de calcium. L'erreur expérimentale sur les mesures est indiquée entre parenthèses (exemple : 2,72 (3) mm/s signifie $2,72 \pm 0,03$ mm/s).

A - HEXAFLUORO-ET HEXACHLOROANTIMONATES1) Généralités

Tous ces composés présentent une symétrie de réseau cubique ou rhomboédrique ; l'anion SbX_6^- est parfaitement ou approximativement octaédrique selon les composés.

Dans $LiSbF_6$ et $NaSbF_6$, l'entourage immédiat de l'alcalin est constitué de six atomes de fluor alors que dans les composés $K-$, $Cs-$ et $RbSbF_6$, l'ion alcalin est entouré de douze atomes d'halogène [5].

Une transition de phase a été signalée entre 195 et 77 K dans les composés PCl_4SbCl_6 et NO_3SbCl_6 [22].

2) Résultats expérimentaux

Tous les spectres expérimentaux sont symétriques, et ont été lissés sous forme d'une raie lorentzienne unique. Le tableau 5 donne les déplacements isomériques mesurés à 4,2 K.

$\text{SbX}_6^- \text{M}^+$	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	NH_4^+	Cs^+
SbF_6^-	2,72 (3)	2,90 (3)	2,63 (3)	2,61 (3)	2,54 (3)	2,64 (3)
SbCl_6^-		* -2,55 (5)	+ -2,74 (4)	* -2,70 (5)		* -2,66 (5)

Tableau 5 : Déplacements isomériques (en mm/s) des composés MSbF_6 et MSbCl_6 .

(* d'après [45] et + d'après [46])

Le tableau 6 représente la variation, pour NOSbCl_6 et $\text{PCl}_4\text{SbCl}_6$, de la largeur de raie expérimentale (en lissant le spectre avec une courbe lorentzienne), et du déplacement isomérique en fonction de la température.

	NOSbCl ₆			PCl ₄ SbCl ₆	
T (K)	207	77	4,2	77	4,.
W (mm/s)	2,78 (4)	2,87 (4)	3,31 (4)	2,38 (10)	2,86 (5)
δ (mm/s)	-2,89 (3)	-2,88 (3)	-2,85 (3)	-2,80 (3)	-2,78 (3)

Tableau 6 : Déplacements isomériques (δ) et largeurs de raie (W) de NOSbCl₆ et PCl₄SbCl₆ en fonction de la température.

Les figures 14 et 15 représentent les spectres de NaSbF₆ et NOSbCl₆.

3) Discussion

A la vue des résultats expérimentaux, deux constatations préliminaires sont à faire :

1 - Le déplacement isomérique des composés MSbF₆ est supérieur à celui des composés analogues MSbCl₆. Le fluor étant beaucoup plus électronégatif que le chlore, la densité électronique au site de l'antimoine dans SbF₆⁻ est inférieure à celle dans SbCl₆⁻ (l'effet d'écran des électrons p étant secondaire, la densité électronique au site de l'antimoine n'est affectée que par une variation directe de celle des électrons s); $\Delta \langle r^2 \rangle$ étant négatif, les déplacements isomériques des anions SbF₆⁻ doivent être supérieurs

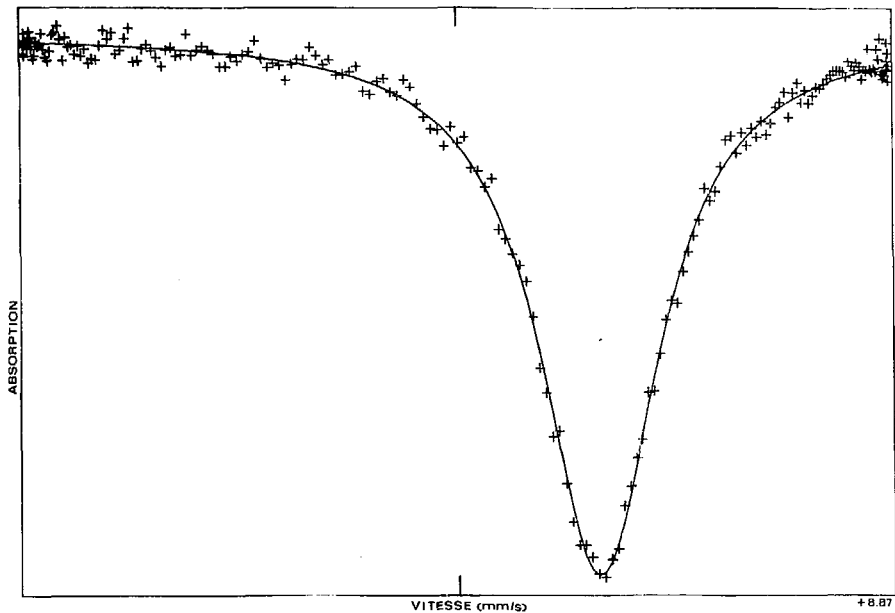


Figure 14 : Spectre de NaSbF_6 à 4,2 K.

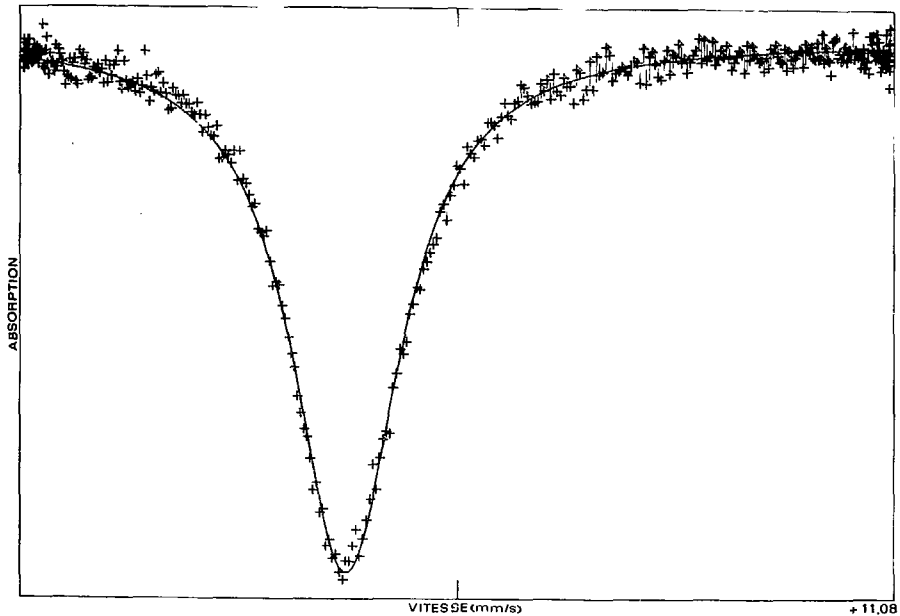


Figure 15 : Spectre de NOSbCl_6 à 4,2 K.

à ceux des composés SbCl_6^- et ceci est en accord avec les résultats expérimentaux.

2 - Le changement du cation, dans une série homologue, a peu d'influence sur le déplacement isomérique de l'antimoine et ce malgré la grande sensibilité de l'interaction EO dans ^{121}Sb (voir page 13). La variation de déplacement isomérique n'excède pas 15 % entre les deux extrêmes de chaque série.

a - Variation du déplacement isomérique en fonction de l'électronégativité de l'alcalin

Dans un environnement octaédrique, les orbitales hybrides de l'antimoine s'écrivent :

$$\text{Eq. I} \quad \left\{ \begin{array}{l} h_{z^2} = \frac{1}{\sqrt{6}} s \pm \frac{1}{\sqrt{2}} p_z + \frac{1}{\sqrt{3}} d_{z^2} \\ h_{y^2} = \frac{1}{\sqrt{6}} s \pm \frac{1}{\sqrt{2}} p_y - \frac{1}{2} d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}} d_{z^2} \\ h_{x^2} = \frac{1}{\sqrt{6}} s \pm \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + \frac{1}{2} d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}} d_{z^2} \end{array} \right.$$

La variation d'électronégativité du cation alcalin induit une légère modification de la symétrie immédiate de l'antimoine et de la covalence des liaisons Sb-X. La distorsion ainsi induite change la forme des orbitales atomiques hybrides de l'antimoine. Les populations des couches électroniques sont donc modifiées par

la géométrie de l'environnement à cause des changements des coefficients des orbitales hybrides. De plus, le recouvrement des orbitales hybrides dans les liaisons Sb-F, est modifié par effet direct de la covalence. Les 2 effets induisent donc une variation de densité électronique au site de l'antimoine (Eq. I). La figure 16 représente la variation du déplacement isomérique en fonction de l'électronégativité du cation alcalin, pour la série MSbF_6 (mesurée au cours de ce travail) et pour la série MSbCl_6 (valeurs de la littérature [45 - 46]).

A l'erreur expérimentale près, les composés KSbF_6 , RbSbF_6 et CsSbF_6 ont le même déplacement isomérique. Les trois éléments alcalins ont des électronégativités très voisines (respectivement 0,91 ; 0,89 et 0,86 suivant l'échelle d'Allred et Rochow [47]), et comme le cation est entouré de douze atomes de fluor, le changement du cation est pratiquement sans influence sur le déplacement isomérique de l'antimoine. La figure 16 montre que les deux courbes $\delta = f(\text{EN})$ ont une variation monotone, mais présentent un minimum, alors qu'une interprétation simplifiée laisserait prévoir une variation linéaire. Une variation similaire (non linéaire) du déplacement isomérique en fonction de l'électronégativité, a été observée antérieurement dans les spectres de ^{129}I dans les iodures alcalins par H. FEMEISTER [48].

En fait, la notion d'électronégativité est souvent insuffisante pour décrire les propriétés physiques des solides ; il faut tenir compte de l'effet de polarisation [49] lié à la taille des ions.

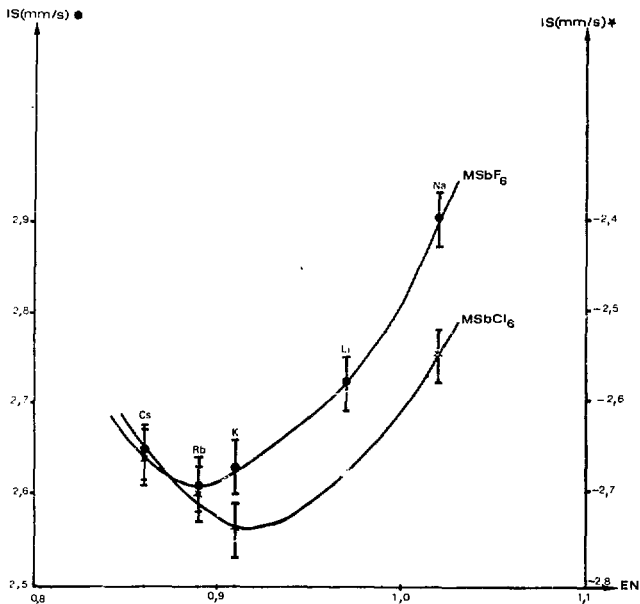


Figure 16 : Variation du déplacement isomérique dans les séries MSbF_6 et MSbCl_6 , en fonction de l'électronégativité (EN) de M. (suivant l'échelle d'Allred et Rochow)

b- Variation du déplacement isomérique en fonction de la longueur des liaisons Sb-F

Le rayon ionique des métaux alcalins varie d'un facteur 2,5 entre le lithium (0,68 Å) et le césium (1,67 Å). Ceci doit par conséquent entraîner une grande variation de la polarisation et cet effet doit perturber celui de l'électronégativité ; ce phénomène a été mis en évidence dans les iodures alcalins [48].

Une corrélation entre le déplacement isomérique de l'antimoine et le rayon ionique de l'alcalin n'a pas de sens physique. Cependant, une relation entre le déplacement isomérique et la longueur des liaisons Sb-F doit probablement exister, étant donné que la longueur des liaisons Sb-F, dans l'octaèdre SbF_6^- , tient compte simultanément des effets d'électronégativité, de polarisabilité et de taille du cation. Malheureusement, ces longueurs sont connues avec une grande incertitude (pour NaSbF_6 , $d(\text{Sb-F}) = 1,95 \text{ \AA}$ d'après [50] et $1,78 \text{ \AA}$ d'après [51]).

c - Symétrie locale et interaction quadrupolaire

Quand l'anion SbX_6^- est parfaitement octaédrique, l'interaction quadrupolaire au site de l'antimoine est nulle. Toutefois, nous avons vu que les effets précédents (électronégativité, polarisabilité, effet stérique) entraînent une légère distorsion de l'octaèdre [5], créant ainsi une répartition inhomogène des électrons au site de l'antimoine ; ceci se traduit par une interaction quadrupolaire faible, mal résolue expérimentalement, et qui élargit

la raie de résonance, quand on analyse le spectre avec une seule courbe lorentzienne. La largeur des raies varie effectivement de 2,8 à 3,2 mm/s en fonction de la nature du composé. L'élargissement ne peut pas être attribué à un effet d'épaisseur car celle-ci a été maintenue constante. Dans les composés NOSbCl_6 et $\text{PCl}_4\text{SbCl}_6$, le cation est beaucoup plus gros, et par conséquent la polarisation induite beaucoup plus faible ; il s'en suit que la déformation de l'octaèdre SbCl_6^- devrait être moindre qu'avec un cation alcalin. En effet nous constatons expérimentalement que les largeurs de raies obtenues pour ces composés sont beaucoup plus petites que pour la série des alcalins.

d - Transitions de phase dans $\text{PCl}_4\text{SbCl}_6$ et NOSbCl_6

L'hypothèse d'une transition de phase structurale dans les deux composés $\text{PCl}_4\text{SbCl}_6$ et NOSbCl_6 , avait été envisagée par DILORENZO et al. [22], pour expliquer la variation du nombre de fréquences obtenues par RQN (sur le ^{35}Cl et le ^{37}Cl), en fonction de la température. Dans le premier composé, la transition de phase serait due au blocage du mouvement de rotation des atomes de chlore dans le cation PCl_4^+ ; pour NOSbCl_6 , il y aurait un réarrangement chimique à basse température, avec formation d'une liaison oxygène-antimoine. Toutes ces transitions modifieraient donc la symétrie au site de l'antimoine, et seraient situées entre 195 et 77 K.

La transition structurale envisagée dans le premier cas, semble être difficile à mettre en évidence par effet Mössbauer sur l'antimoine, vue la sensibilité médiocre de cet isotope pour détecter de faibles interactions quadrupolaires (voir page 21). Seule la transition de phase de NOSbCl_6 , qui mettrait directement en jeu l'antimoine par un réarrangement chimique pouvait être observée par la variation du déplacement isomérique et l'apparition d'une interaction quadrupolaire.

NOSbCl_6 est de couleur jaune à température ambiante. A la température de l'azote liquide (le produit étant instable, la capsule a été conservée à 77 K), le produit est devenu parfaitement blanc (phénomène réversible). L'hypothèse d'une transition de phase avec réarrangement chimique semble donc confirmée par cette constatation (transition électronique dans le visible, dont l'énergie est modifiée par un changement de liaison).

Cependant, les résultats de la spectroscopie Mössbauer de NOSbCl_6 montrent que la variation de la largeur de raie entre 207 et 77 K, est faible et n'est pas significative ; il en est de même pour le déplacement isomérique. Par contre, aussi bien pour NOSbCl_6 que pour $\text{PCl}_4\text{SbCl}_6$, il semblerait qu'entre 77 et 4,2 K, une autre transition de phase intervienne, vue la variation relativement importante de la largeur de la raie ($\sim 0,5$ mm/s).

Ces résultats démontrent la difficulté de mettre en évidence une transition de phase par effet Mössbauer sur ^{121}Sb . Ceci provient autant de la difficulté de résoudre des interactions quadrupolaires faibles, que du fait que l'interaction quadrupolaire

trouve son origine essentiellement dans l'asymétrie de la distribution électronique qui peut ne pas varier sensiblement lors d'une transition de phase cristallographique.

B - COMPOSES DIMERES D'ANTIMOINE V $(\text{SbCl}_4\text{L})_2$

1) Généralités

Les trois composés $(\text{SbCl}_4\text{L})_2$ avec $\text{L} = \text{OCH}_3$, OC_2H_5 et N_3 , ont une structure dimère connue [19]. Les deux premiers sont dissymétriques, alors que le dernier est symétrique (voir figure 17).

Dans le cas de $(\text{SbCl}_4\text{OCH}_3)_2$ ou de $(\text{SbCl}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, l'entourage immédiat de l'antimoine représente approximativement une "bipyramide trigonale", alors que dans $(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$, cet entourage devient pratiquement octaédrique. Le tableau 7 rassemble les paramètres de la structure moléculaire de ces trois composés (voir figure 17)

Composés [22]	r_a (Å)	r_e (Å)	r_p (Å)	2θ (°)	2φ (°)
$(\text{SbCl}_4\text{OCH}_3)_2$	2,35	2,22 2,39	2,05 2,15	69,7	99,2
$(\text{SbCl}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2,32 2,37	2,30 2,37	2,09 2,16	70,0	99,3
$(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$	2,32	2,32	2,19 2,18	69,1	104,7

Tableau 7 : Paramètres structuraux de $(\text{SbCl}_4\text{L})_2$

(voir figure 17 et page 72)

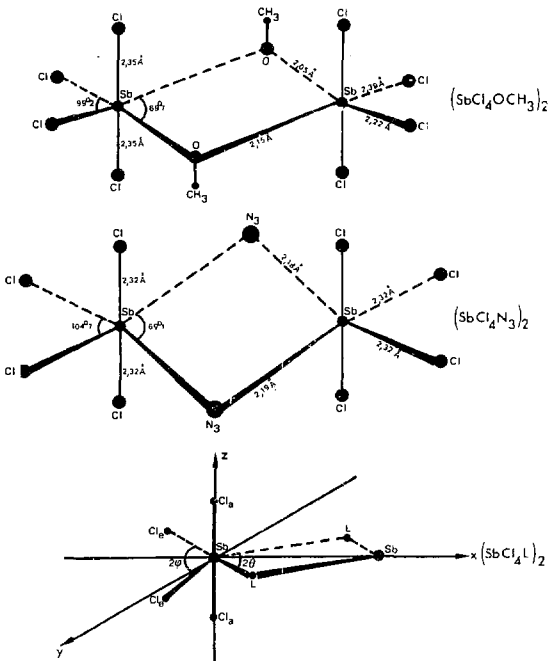


Figure 17 : Structure moléculaire de $(\text{SbCl}_4\text{OCH}_3)_2$ et $(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$, et orientation des axes du GCE dans un modèle de charges ponctuelles.

La structure dimère de la phase basse température du pentachlorure d'antimoine semble maintenant admise [52]. L'étude comparative des spectres infra-rouge et Raman de $(\text{SbCl}_5)_2$ et $(\text{SbCl}_4\text{NCO})_2$, et des trois composés précédents de structure connue, confirme cette structure dimère.

L'étude Mössbauer de ces 5 composés a été entreprise afin de compléter ce travail, et pour essayer de déterminer la symétrie de la structure moléculaire de la phase basse température de SbCl_5 .

2) Constatations expérimentales

Tous ces composés présentent une interaction quadrupolaire faible ; il s'en suit une mauvaise résolution des spectres et une grande incertitude sur la détermination des paramètres Mössbauer (en particulier sur η). Seul le spectre de $(\text{SbCl}_4\text{NCO})_2$ a une asymétrie apparente (figure 18), et dans ce cas, le signe négatif de l'interaction quadrupolaire est incontestable. Par contre, il subsiste une incertitude sur le signe pour tous les autres composés (voir par exemple le cas de $(\text{SbCl}_5)_2$, tableau 8 et figure 19).

Le signe négatif de l'interaction quadrupolaire a été adopté pour tous ces composés, par analogie avec le composé $(\text{SbCl}_4\text{NCO})_2$.

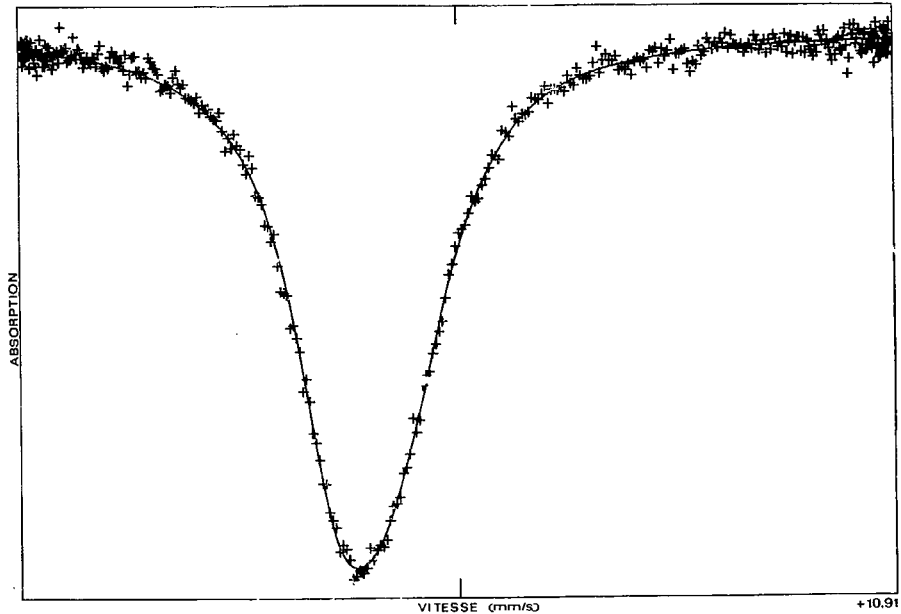


Figure 18 : Spectre de $(\text{SbCl}_4\text{NCO})_2$ à 4,2 K.

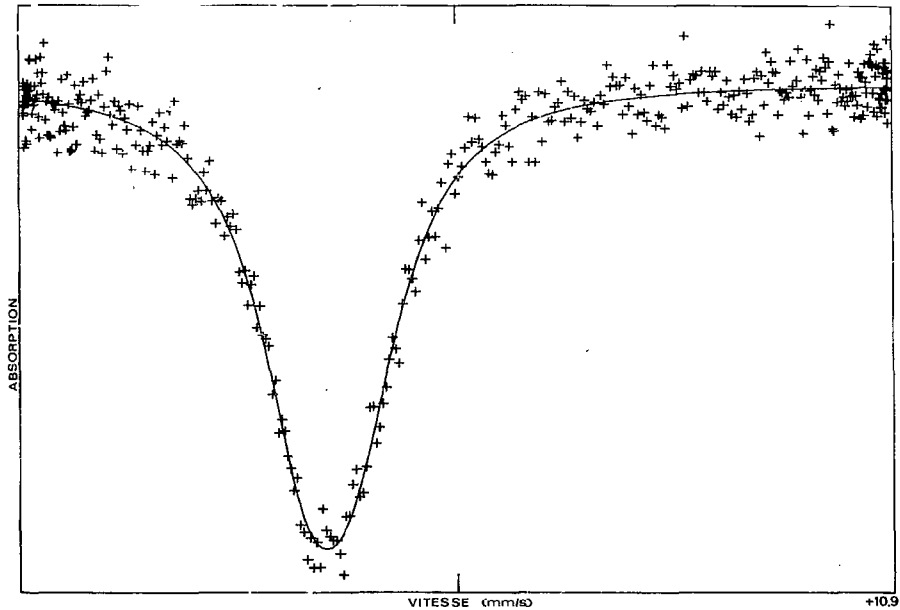


Figure 19 : Spectre de Sb_2Cl_{10} à 4,2 K.

Le tableau 9 donne les paramètres obtenus en "analysant" les spectres expérimentaux avec une somme de lorentziennes (SOL), et avec l'intégrale de transmission (TI). Nous constatons que l'approximation $T_A = 0$, entraîne une erreur d'environ 20 % sur la détermination de l'interaction quadrupolaire.

valeur de e^2q_zQ fixée dans le programme	test χ^2	δ (mm/s)	T_A
+ 6 mm/s	1,1332	-3,2584	0,9396
- 6 mm/s	1,1364	-3,2362	0,9348

Tableau 8 : Incertitude sur le signe de l'interaction quadrupolaire de $(SbCl_5)_2$ (les valeurs $|e^2q_zQ| = 6$ mm/s et $\eta = 0,79$, obtenues de RQN ont été fixées dans le programme [52]).

3) Rappels théoriques

Dans la théorie de Townes et Dailey [53], la composante principale du tenseur de gradient de champ électrique (eq_z) est proportionnelle à :

$$\text{Eq. II} \quad \left[-N_{P_z} + \frac{N_{P_x} + N_{P_y}}{2} \right]$$

où N_{P_x} , N_{P_y} et N_{P_z} représentent les populations électroniques des orbitales p_x , p_y et p_z de l'antimoine. L'axe principal (z) du GCE

Composés	Test χ^2		Γ (mm/s)		T_A		δ (mm/s)		e^2q_gQ (mm/s)		n	
	SOL	TI	SOL	TI	SOL	TI	SOL	TI	SOL	TI	SOL	TI
$(SbCl_4OC_2H_5)_2$	0,7692	0,7719	2,67	3,27	-2,36(5)	-2,37(5)	-5,60(50)	-4,13(50)	0,82(10)	0,80(25)		
$(SbCl_4OCH_3)_2$	1,0172	1,002	2,86	3,70	-2,38(5)	-2,40(5)	-5,54(50)	-4,80(50)	0,80(10)	0,50(25)		
$(SbCl_4Cl)_2$	1,0169	1,0864	2,74	0,96	-3,22(5)	-3,22(5)	-7,29(50)	-6,32(25)	0,79*	0,79*		
$(SbCl_4N_3)_2$	0,9007	0,9210	2,95	4,54	-2,39(5)	-2,48(5)	-8,40(50)	-7,00(25)	0,51(10)	0,25(25)		
$(SbCl_4NCO)_2$	1,0220	0,9084	2,82	3,52	-2,27(5)	-2,36(5)	-8,01(50)	-7,01(25)	0	0		

Tableau 9 : Comparaison des paramètres Mössbauer obtenus en lissant les spectres de $(SbCl_4L)_2$ avec une somme de lorentziennes (SOL), et avec l'intégrale de transmission (TI).

(* valeur obtenue par RQN et introduite dans le programme [52]).

est défini suivant la liaison axiale Sb-Cl, dans le cas où les deux liaisons axiales du dimère sont colinéaires et suivant une direction perpendiculaire au plan du pont, quand elles ne le sont plus (figure 17).

Toujours dans l'approximation de Townes et Dailey, le paramètre d'asymétrie η est proportionnel à :

$$\text{Eq. III} \quad (N_{P_x} - N_{P_y}) / \left[-2 N_{P_z} + (N_{P_x} + N_{P_y}) \right]$$

η représentant l'asymétrie de la distribution électronique dans le plan équatorial.

4) Discussion

a - Paramètre d'asymétrie

η augmente de 0 à 0,8 quand on passe de $L = \text{NCO}$ à $L = \text{OC}_2\text{H}_5$. Cette augmentation de η peut être attribuée à une augmentation de la distorsion des liaisons équatoriales, par rapport à une symétrie carrée plane. Afin de vérifier cette relation, nous avons effectué un calcul de η , à l'aide d'un modèle de charges ponctuelles. La figure 17 représente l'entourage d'un atome d'antimoine dans un composé dimère, et les axes du GCE associé. Pour simplifier le calcul, en l'occurrence pour avoir une matrice diagonalisée ($V_{ij} = 0$ pour $i \neq j$), nous avons pris un pont symétrique et considéré uniquement l'influence des angles θ et φ et de la différence des longueurs des liaisons Sb-L et Sb-Cl.

Soient r_a , r_e et r_p les longueurs respectives des liaisons Sb-Cl axiales, Sb-Cl équatoriales et Sb-L pontées ; 2φ l'angle Cl-Sb-Cl équatorial et 2θ l'angle L-Sb-L ponté. Les charges ponctuelles sont définies par ρ_a pour les chlores axiaux, ρ_e pour les équatoriaux, et ρ_p pour les ligands L pontés.

Chaque composante du GCE est donnée par :

$$\text{Eq. IV} \quad V_{ij} = \sum_n \rho_n (3x_{in}x_{jn} - r_n^2 \delta_{ij}) r_n^{-5}$$

où x_{in} et x_{jn} sont les coordonnées du noyau n , et r_n la distance au point considéré. Soit explicitement :

$$\text{Eq. V} \quad \left\{ \begin{array}{l} q_{xx} = 2 [-\rho_a r_a^{-3} + \rho_e (3\cos^2\varphi - 1)r_e^{-3} + \rho_p (3\cos^2\theta - 1)r_p^{-3}] \\ q_{yy} = 2 [-\rho_a r_a^{-3} + \rho_e (3\sin^2\varphi - 1)r_e^{-3} + \rho_p (3\sin^2\theta - 1)r_p^{-3}] \\ q_{zz} = 2 [2\rho_a r_a^{-3} - (\rho_e r_e^{-3} + \rho_p r_p^{-3})] \end{array} \right.$$

et le paramètre d'asymétrie :

$$\text{Eq. VI} \quad \eta = \frac{3[\rho_e (\cos^2\varphi - \sin^2\varphi)r_e^{-3} + \rho_p (\cos^2\theta - \sin^2\theta)r_p^{-3}]}{2\rho_a r_a^{-3} - (\rho_e r_e^{-3} + \rho_p r_p^{-3})}$$

On remarque que pour $\theta = \varphi = 45^\circ$, on retrouve la symétrie octaédrique avec $\eta = 0$.

Pour l'application numérique nous avons pris :

$$\rho_a = \rho_e = 2\rho_p \quad (\text{le ligand L est lié à deux atomes d'antimoine})$$

et r_a , r_e , r_p , θ et φ ayant les valeurs des composés $(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$ (N_3 est isoélectrique de Cl) et $(\text{NbCl}_5)_2$ qui est également de structure dimère [54]. Dans ce cas, le paramètre d'asymétrie s'écrit :

$$\text{Eq. VII} \quad \eta = \frac{3(r_e^{-3} \cos 2\varphi + 1/2 r_p^{-3} \cos 2\theta)}{2r_a^{-3} - (r_e^{-3} + 1/2 r_p^{-3})}$$

et nous trouvons :

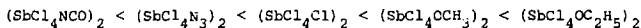
$$\text{pour } (\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2 : \begin{cases} r_e = 2,31 \text{ \AA} \\ r_a = 2,32 \text{ \AA} \\ r_p = 2,185 \text{ \AA} \end{cases} \quad \begin{cases} 2\theta = 69^\circ 1' \\ 2\varphi = 104^\circ 7' \end{cases} \Rightarrow \eta \sim 0,3$$

$$\text{pour } (\text{NbCl}_5)_2 : \begin{cases} r_e = 2,25 \text{ \AA} \\ r_a = 2,30 \text{ \AA} \\ r_p = 2,555 \text{ \AA} \end{cases} \quad \begin{cases} 2\theta = 78^\circ 7' \\ 2\varphi = 101^\circ 1' \end{cases} \Rightarrow \eta \sim 0,7$$

Nous voyons donc que malgré l'approximation de cette méthode, les résultats expérimentaux sont en accord satisfaisant.

La structure des trois composés $(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$, $(\text{SbCl}_4\text{OCH}_3)_2$ et $(\text{SbCl}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ montre que dans le premier composé ($\eta = 0,25$), les deux liaisons Sb-L du pont sont pratiquement égales, tandis que dans les deux derniers ($\eta = 0,5$ et $0,8$ respectivement), ces liaisons ont des longueurs très différentes. Pour les trois composés θ et φ sont bien différents de 90° (voir tableau 7).

D'après ce qui précède, on peut donc déduire que la distorsion par rapport à une symétrie octaédrique autour de l'antimoine, augmente dans l'ordre :



La symétrie serait parfaitement octaédrique pour $(\text{SbCl}_4\text{NCO})_2$, et pratiquement^v bipyramidale trigonale^u pour $(\text{SbCl}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

b - Interaction quadrupolaire

Pour tous ces composés, l'interaction quadrupolaire est négative, ce qui revient à dire que la composante principale du GCE (e_{q_2}) est positive (le moment quadrupolaire fondamental de ^{121}Sb est négatif).

Dans l'approximation de Townes et Dailey (Eq.II), un GCE négatif est la conséquence d'une densité électronique plus grande dans les orbitales du plan xy , que dans les liaisons axiales, dirigées suivant l'axe z . L'évolution de e_{q_2} en fonction de L ne

peut pas être discutée plus en détail, étant donnée la complexité des changements en passant d'un composé à l'autre : changer L revient à modifier la densité électronique, ainsi que la symétrie, donc l'hybridation des orbitales moléculaires de l'antimoine.

c - Déplacement isomérique

Le déplacement isomérique est proportionnel à la densité électronique au site du noyau d'antimoine ; il résulte directement de la population des orbitales s, et indirectement de l'effet d'écran des électrons p.

Les groupes L = OCH₃ et OC₂H₅ ont un pouvoir donneur bien inférieur à Cl (et à N₃ et NCO qui sont isoélectroniques). On prévoit donc des déplacements isomériques plus élevés pour (SbCl₄OCH₃)₂ et (SbCl₄OC₂H₅)₂ que pour (SbCl₅)₂. Par contre, les déplacements isomériques des composés L = N₃, NCO et Cl devraient être identiques, étant donnée l'équivalence des pouvoirs donneurs de ces trois groupements. Mais d'après les conclusions précédentes, (SbCl₅)₂ aurait un pont dissymétrique, contrairement aux deux autres composés ; autrement dit, dans ces deux derniers cas, l'effet de L serait partagé entre 2 atomes d'antimoine. Ceci explique que le déplacement isomérique de (SbCl₄N₃)₂ et de (SbCl₄NCO)₂ est supérieur à celui de (SbCl₅)₂.

d - Conclusion

La structure moléculaire de la phase à basse température de SbCl_5 est probablement équivalente à celle des composés $(\text{SbCl}_4\text{OCH}_3)_2$ et $(\text{SbCl}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, c'est à dire avec un pont dissymétrique, contrairement aux deux composés $(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$ et $(\text{SbCl}_4\text{NCO})_2$, dont le pont est symétrique.

Dans ces conditions, l'entourage immédiat de l'antimoine dans $(\text{SbCl}_5)_2$ correspond à une "bipyramide trigonale", et le déplacement isomérique du composé dimère doit être proche de celui du composé monomère (tableau 10). Par contre, l'entourage de l'antimoine étant octaédrique dans les composés $(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$ et $(\text{SbCl}_4\text{NCO})_2$, et les pouvoirs donneurs de Cl, NCO et N_3 étant équivalents, ces composés doivent avoir un déplacement isomérique proche d'un composé en SbCl_6^- (tableau 11). Ceci est vérifié expérimentalement.

Composés	δ (mm/s)
$(\text{SbCl}_5)_2$	-3,22 (5)
SbCl_5	-3,37 (10)

Tableau 10

Composés	δ (mm/s)
$(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$	-2,48 (5)
$(\text{SbCl}_4\text{NCO})_2$	-2,36 (5)
KSbCl_6	-2,74 (5)

Tableau 11

C - TRIFLUORURE - TRIOXYDE - OXYFLUORURE D'ANTIMOINE1) Résultats expérimentaux

Toutes les mesures ont été faites à la température de 77 K, afin de reproduire les conditions expérimentales de BOWEN et al. [17] et SAFIN [18]. Le tableau 12 regroupe les résultats expérimentaux.

Composés	δ (mm/s)	e^2q_zQ (mm/s)	η
SbF_3	-14,66(4)	17,78(48)	0,109(15)
SbOF	-14,26(10)	17,62(1,05)	0,35 (16)
Sb_2O_3	-11,53(5)	18,03(50)	0,30 (7)

Tableau 12 : Paramètres hyperfins de SbF_3 , SbOF et Sb_2O_3 .

Le spectre de SbF_3 est représenté sur la figure 20. La spectroscopie Mössbauer, jointe à l'étude des rayons X, permet d'assurer que le fluorure d'antimoine mesuré ne contient aucune des deux impuretés éventuelles : SbOF et Sb_2O_3 .

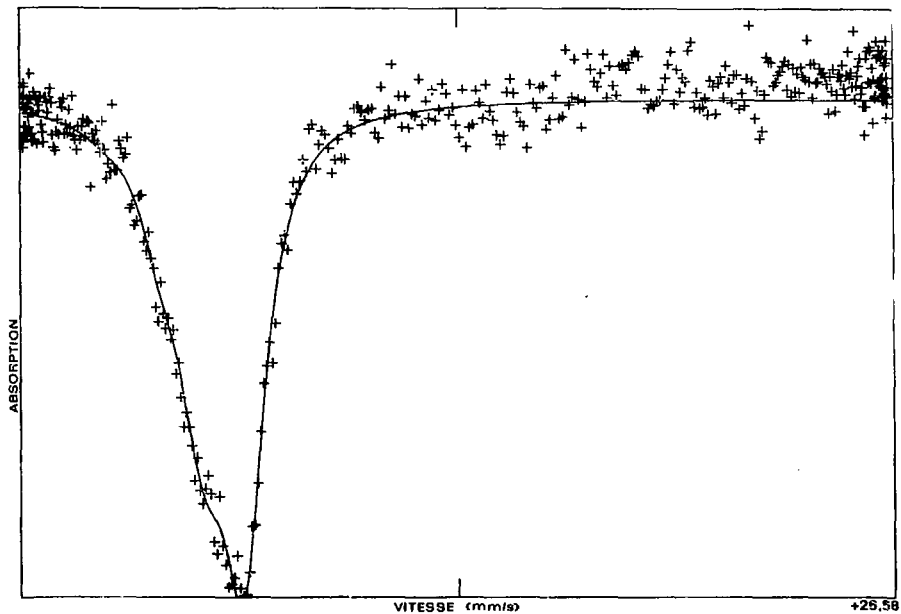
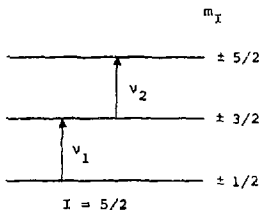


Figure 20 : Spectre de SbF_3 à 77 K.

2) Comparaison des résultats de SbF_3 obtenus par spectroscopie
Mössbauer et RQN

a - Résonance quadrupolaire nucléaire

En spectroscopie de résonance quadrupolaire nucléaire (RQN), on étudie les transitions entre les différents sous-niveaux de l'état nucléaire fondamental. Dans le cas de ^{121}Sb , $I = 5/2$; en présence d'une interaction quadrupolaire, deux transitions sont observables (quand $\eta \approx 0$) :



(quand $\eta \neq 0$, la transition $\pm 1/2 - \pm 5/2$ apparaît avec une très faible intensité).

Les fréquences ν_1 dépendent de l'interaction quadrupolaire et de η . Elles peuvent être exprimées en fonction des puissances paires de η [55] :

Eq. VIII

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 = \frac{3}{20} \frac{|e^2 q_z Q|}{h} (1 + 1,09259 \eta^2 - 0,63403 \eta^4) \\ \nu_2 = \frac{3}{10} \frac{|e^2 q_z Q|}{h} (1 - 0,20370 \eta^2 + 0,16215 \eta^4) \end{array} \right.$$

Pour SbF_3 : $\eta = 0,11$. En conséquence, avec une erreur inférieure à 1 %, les fréquences ν_1 et ν_2 s'écrivent :

$$\text{Eq. IX} \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu_1 = \frac{3}{20} \frac{|e^2 q_x Q|}{h} \\ \nu_2 = \frac{3}{10} \frac{|e^2 q_z Q|}{h} \end{array} \right.$$

En RQN, la constante de couplage est exprimée en MHz ; En Mössbauer l'interaction quadrupolaire est exprimée en mm/s. La correspondance entre ces deux unités pour ^{121}Sb est :

$$1 \text{ mm/s} \longrightarrow 30 \text{ MHz}$$

b - Comparaison des résultats

Les résultats de spectroscopie Mössbauer et de RQN sont comparés dans le tableau 13. Les mesures de Sb_2O_3 sont concordantes ; toutefois celles concernant SbF_3 ne le sont pas. La valeur de la constante de couplage obtenue par RQN est le double de celle déduite de la spectroscopie Mössbauer. Y a-t-il eu mauvaise attribution de la fréquence de résonance en RQN ?

Si la valeur observée de 160,96 MHz correspond à la transition $3/2 \rightarrow 5/2$, la constante de couplage pour SbF_3 est alors de 536,5 MHz (Eq. IX), en accord avec la valeur obtenue par spectroscopie Mössbauer. Cependant, si nous attribuons cette fréquence

Spectroscopie RQN					Spectroscopie Mössbauer				
Référence	SAFIN [18]				BOWEN [17]		Présent travail		
Composés	ν_1 1/2 → 3/2	ν_2 3/2 → 5/2	η	$ e^2q_kQ $	η	e^2q_2Q	η	e^2q_2Q	
(unités)	MHz	MHz		MHz	mm/s	MHz		mm/s	MHz
SbF ₃	160,96		< 0,3	1073		19,6 (8) 588(24)	0,109(15)	17,78(48)	533(15)
Sb ₂ O ₃	91,97	158,52	0,36	541,4		18,32(12) 549(4)	0,30 (7)	18,03(50)	541(5)

Tableau 13 : Comparaison des paramètres hyperfins de SbF₃ et Sb₂O₃ déduits de la spectroscopie Mössbauer et de la RQN.

à la transition $3/2 \rightarrow 5/2$, la transition $1/2 \rightarrow 3/2$ devrait apparaître à une fréquence de $\frac{160,96}{2} \sim 80$ MHz (Eq. IX) ; Or cette fréquence, bien qu'observable dans la gamme de mesure, n'a pas été vue par SAFIN.

Une nouvelle mesure de SbF_3 par RQN serait souhaitable.

3) Etude comparative des composés SbF_3 - SbOF - Sb_2O_3

a - Interaction quadrupolaire

Dans ces trois composés, l'antimoine est dans l'état d'oxydation III, et a une hybridation sp^3 (figure 21). Les orbitales hybrides de l'antimoine s'écrivent :

$$\text{Eq. X} \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi_0 = (1 - 3a^2)^{1/2} s + a\sqrt{3} p_z \\ \varphi_1 = a s - \left(\frac{1-3a^2}{3}\right)^{1/2} p_x + \frac{2}{\sqrt{3}} p_y \\ \varphi_2 = a s - \left(\frac{1-3a^2}{3}\right)^{1/2} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_y - \frac{1}{\sqrt{2}} p_z \\ \varphi_3 = a s - \left(\frac{1-3a^2}{3}\right)^{1/2} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_y + \frac{1}{\sqrt{2}} p_z \end{array} \right.$$

où a représente le caractère "s" et est exprimé en fonction de l'angle α entre deux liaisons [20]

$$a^2 = \frac{\cos \alpha}{\cos \alpha - 1} \quad (\alpha > 90^\circ)$$

L'interaction quadrupolaire de ces trois composés est positive, c'est à dire que la composante principale du GCE est négative. D'après la forme des orbitales hybrides de l'antimoine (Eq. X), et sachant que dans la théorie de Townes et Dailey, eq_z est proportionnel à $[-N_{P_z} + (N_{P_x} + N_{P_y})/2]$ (Eq. II), le signe négatif de eq_z implique que les électrons de l'orbitale non liante de l'antimoine produisent une contribution dominante à la composante principale du GCE (voir figure 21). Une interprétation analogue a été proposée par J.D. DONALDSON [56], dans le cas du fluorure d'étain II (isoélectronique de SbF_3).

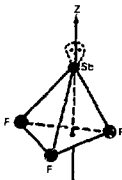


Figure 21 : Orientation de l'axe principal du GCE dans le composé SbF_3 .

Si SbF_3 avait exactement la structure isolée représentée sur la figure précédente, η devrait être nul, à cause de la symétrie axiale de la configuration. Or, l'expérience montre que $\eta \approx 0,11$; cette valeur ne peut s'expliquer que par des interactions moléculaires mettant en oeuvre l'orbitale non liante de l'antimoine.

b - Déplacement isomérique

Le déplacement isomérique augmente quand on passe de SbF_3 à SbOF puis Sb_2O_3 . D'après la forme des orbitales hybridées de l'antimoine (Eq. X), nous constatons que l'orbitale non liante (φ_0) a un fort caractère s (si $\alpha < 109^\circ$), tandis que les trois orbitales liantes (φ_1 , φ_2 et φ_3) ont un caractère p prépondérant. L'élément électro-négatif (fluor ou oxygène) délocalise les électrons des orbitales liantes, et diminue par conséquent l'effet d'écran des électrons p; il va d'autre part attirer par effet inductif les électrons de l'orbitale non liante sur l'antimoine. Ces deux effets se conjuguent et augmentent la densité électronique au site de l'antimoine. Le fluor est plus électro-négatif que l'oxygène, et la densité électronique au site de l'antimoine est supérieure dans SbF_3 . L'oxyfluorure est un composé mixte, et son déplacement isomérique est intermédiaire entre celui de SbF_3 et de Sb_2O_3 .

D - TRIIODURE D'ANTIMOINE ET COMPOSES DERIVES

1) Introduction

Les iodures d'antimoine présentent l'avantage de pouvoir être étudiés par deux techniques complémentaires : la spectroscopie Mössbauer et la RQN, et sur deux isotopes naturels différents : ^{121}Sb et ^{127}I .

La détermination des interactions hyperfines aux sites de l'antimoine et de l'iode, conjointement aux données structurales, permet d'atteindre des renseignements détaillés concernant l'hybridation et la nature des liaisons.

La spectroscopie Mössbauer et la RQN de ^{127}I dans le composé SbI_3 [23], ont permis de mettre en évidence des interactions intermoléculaires importantes entre le doublet libre de l'antimoine et un atome d'iode d'une molécule voisine.

Les deux combinaisons : $\text{SbI}_3, 3\text{S}_8$ et SbI_3 dispersé dans de la paraffine ont été préparées dans le but de supprimer ces interactions intermoléculaires, et de mesurer, par spectroscopie Mössbauer sur ^{121}Sb et ^{127}I , l'évolution des paramètres hyperfins de SbI_3 le long de cette série. SbI_3 dilué dans une matrice de paraffine a été préparé par cosublimation sous vide de SbI_3 et de paraffine. La dispersion des molécules de SbI_3 dans la matrice a été vérifiée par diffraction de rayons X ; le réseau cristallin étant détruit, le cliché de Debye Scherrer ne présente pas de raies de diffraction.

Il est connu qu'un grand nombre d'halogénures des métaux de transition subliment sous forme dimère. C'est pourquoi on a relevé le spectre de masse de SbI_3 . Le pic de plus haute masse détecté correspond à SbI_3^+ . Malheureusement, ce résultat ne permet pas de confirmer de façon certaine la forme monomère de SbI_3 , la forme dimère pouvant être suffisamment instable pour ne pas être détectée dans le spectre de masse.

2) Structure de ces composés

a - SbI_3

La structure cristalline de SbI_3 est de symétrie hexagonale et peut être considérée comme résultant d'un empilement de molécules SbI_3 , liées entre elles par des interactions intermoléculaires importantes [57]. Le doublet électronique libre de Sb^{3+} crée des interactions avec les ions I^- d'une molécule voisine.

Dans ces conditions, l'entourage immédiat de l'antimoine consiste en un octaèdre fortement déformé d'ions iode (voir figure 22). L'iode est lié à deux atomes d'antimoine voisins à des distances de 2,9 et 3,3 Å, formant un angle de $90^\circ 5'$.

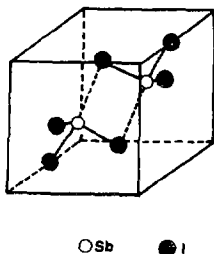


Figure 22 : Structure de SbI_3 .

b - $\text{SbI}_3/\text{paraffine}$

La structure moléculaire de SbI_3 en phase gazeuse a été déterminée par ALMENNINGEN et al. [58] ; l'angle I-Sb-I est de $99^\circ 1$. L'angle correspondant dans $\text{SbI}_3/\text{paraffine}$ est certainement inférieur à cette valeur.

c - $\text{SbI}_3, 3\text{S}_8$

Dans ce composé, la molécule de SbI_3 est entourée de six molécules de soufre comme le montre la figure 23 [32]. La distance I-S est de $3,60 \text{ \AA}$ et l'angle Sb-I-S de $169^\circ 4$. L'angle I-Sb-I vaut $96^\circ 6$ et est donc inférieur à celui mesuré en phase gazeuse pour SbI_3 .

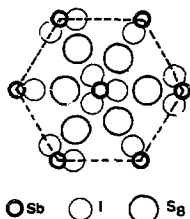


Figure 23 : Structure de $\text{SbI}_3 \cdot 3\text{S}_8$.

3) Résultats expérimentaux

a - Spectroscopie Mössbauer de ^{127}I

Le tellure ^{127}Te métastable (période 109 jours) se désintègre par émission β^- et alimente le niveau Mössbauer de 57,6 keV de ^{127}I . L'iode ^{127}I est l'isotope naturel (abondance de 100 %).

Le spin nucléaire de l'état nucléaire excité de ^{127}I est $7/2^+$ et celui de l'état fondamental $5/2^+$. L'analyse des spectres de ^{127}I est donc identique à celle des spectres de ^{121}Sb (pour ^{127}I , le signe de $\Delta\langle r^2 \rangle$ est négatif et la largeur naturelle de la raie de résonance est de 2,5 mm/s).

La source utilisée au cours de ce travail est $\text{Zn}^{127\text{m}}\text{Te}$; les largeurs de raies expérimentales obtenues sont de l'ordre de 2,9 mm/s.

b - Résultats de ^{121}Sb et ^{127}I

Tous les produits ont été mesurés à 4,2 K. Les spectres de ^{121}Sb dans les composés SbI_3 et $\text{SbI}_3/\text{paraffine}$ ont été analysés sous forme d'une raie unique de forme lorentzienne, l'interaction quadrupolaire de l'antimoine étant trop faible dans les deux cas pour être résolue ($|e^2q_Q| = 169,37 \text{ MHz}$ soit 5,6 mm/s dans SbI_3 [59]). Le composé SbI_3 dilué dans la paraffine n'a pas pu être mesuré sur ^{127}I , la teneur en iode étant très faible dans ce composé et l'effet Mössbauer sur l'iode pratiquement nul.

Les spectres de ^{127}I ont été analysés à l'aide de l'intégrale de transmission et les déplacements isomériques sont donnés par rapport à la source $\text{Zn}^{127\text{m}}\text{Te}$ (Tableau 14).

Les figures 24 et 25 représentent respectivement le spectre de $\text{SbI}_3, 3\text{S}_8$ sur ^{121}Sb et sur ^{127}I .

4) Interprétation

a - Théorie de Townes et Dailey appliquée à ^{127}I

L'ion I^- a la configuration électronique $5s^2 5p^6$. Une relation empirique a été établie entre le déplacement isomérique (par rapport à ZnTe) et le nombre de "trous" dans les couches $5s^2 (h_s)$ et $5p^6 (h_p)$ [60] :

$$\text{Eq. XI} \quad \delta (\text{mm/s}) = 3,07 h_s - 0,5 h_p + 0,16$$

où h_p est égal à :

	^{121}Sb					^{127}I		
	δ (mm/s)	W (mm/s)	T (%)	e^2q_gQ (mm/s)	η	δ (mm/s)	e^2q_gQ (mm/s)	η
SbI_3	-16,15 (6)	3,23 (8)	17,5 (3)			-0,15 (5)	-19,7 (1,0)	0,53 *
$\text{SbI}_3/\text{paraffine}$	-16,21 (5)	2,59 (9)	4,8 (1)					
$\text{SbI}_3, 3\text{S}_8$	-14,72 (4)			12,28 (30)	0^+	-0,12 (5)	-26,3 *	0,21 (0,1)
						-0,10 (5)	-26,3 *	0,03 *

Tableau 14 : Paramètres hyperfins de SbI_3 et des composés dérivés (+ : valeur supposée, fixée dans le programme ; * : valeurs de RQN [59], fixées dans le programme).

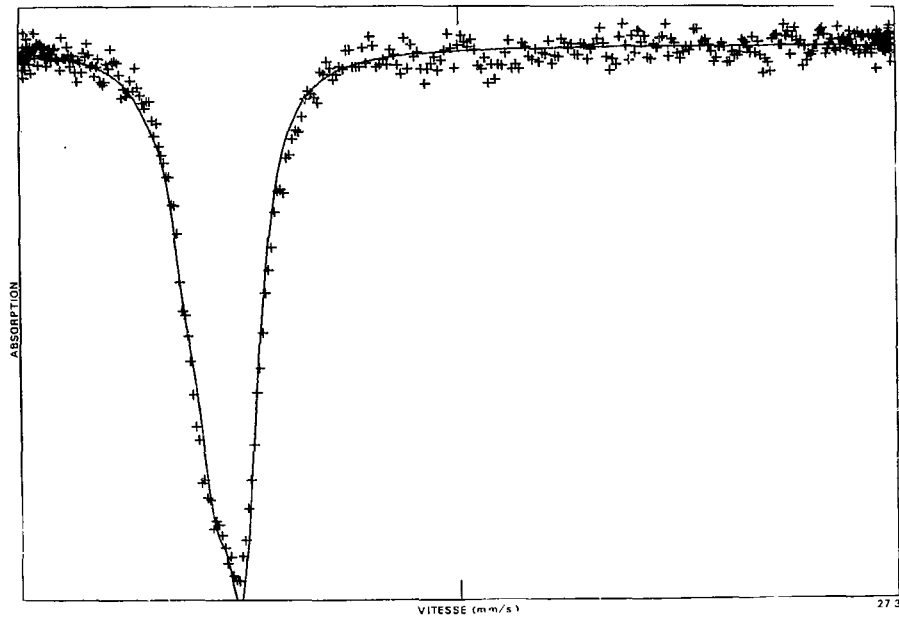


Figure 24 : Spectre de $\text{SbI}_3,3\text{S}_8$ sur ^{121}Sb à 4,2 K.

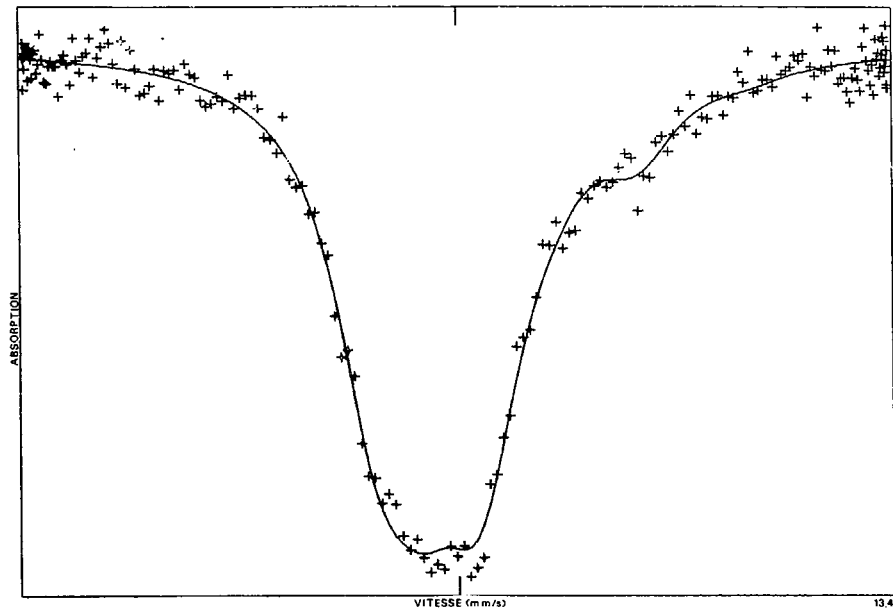


Figure 25 : Spectre de $\text{SbI}_3,3\text{S}_8$ sur ^{127}I à 4,2 K.

$$\text{Eq. XII} \quad h_p = 6 - (N_{P_x} + N_{P_y} + N_{P_z})$$

N_{P_x} , N_{P_y} et N_{P_z} étant les populations électroniques des orbitales P_x , P_y et P_z respectivement. D'après la théorie de Townes et Dailey [53], l'interaction quadrupolaire mesurée dans un composé ($e^2 q_z Q_{\text{Obs}}$) est reliée à l'interaction quadrupolaire de l'atome libre ($e^2 q_z Q_{\text{at}}$) par la relation XIII ; dans le cas de l'iode, l'interaction quadrupolaire atomique est due à un "trou" dans la couche 5p (la configuration de l'iode est $5s^2 5p^5$) et vaut 2293 MHz [61] :

$$\text{Eq. XIII} \quad e^2 q_z Q_{\text{Obs}} = -U_p \quad e^2 q_z Q_{\text{at}}$$

U_p dépend de la structure électronique de la molécule et représente la différence de population p entre la direction z et les directions x et y . Soit :

$$\text{Eq. XIV} \quad U_p = -N_{P_z} + \frac{1}{2} (N_{P_x} + N_{P_y})$$

Le paramètre d'asymétrie est alors :

$$\text{Eq. XV} \quad \eta = \frac{q_{yy} - q_{xx}}{q_{zz}} = \frac{3}{2} \frac{N_{P_y} - N_{P_x}}{U_p}$$

De la détermination des paramètres Mössbauer, et de la connaissance de données structurales, les relations XI à XV permettent de calculer N_{P_x} , N_{P_y} et N_{P_z} . L'ionicité i de la liaison est alors définie par :

$$\text{Eq. XVI} \quad N_{p_z} = 1 + i$$

et le caractère intermoléculaire par

$$\text{Eq. XVII} \quad \pi = 4 - (N_{p_x} + N_{p_y})$$

Pour ^{127}I , la correspondance entre les unités habituelles employées en spectroscopie Mössbauer et en RQN est :

$$1 \text{ mm/s} \longrightarrow 46,6 \text{ MHz}$$

b - Discussion

^{127}I

Le signe négatif de l'interaction quadrupolaire mesurée au site de ^{127}I dans SbI_3 implique que la composante principale $e q_z$ du GCE est positive (le moment quadrupolaire fondamental de ^{127}I est négatif); la liaison se fait donc principalement par l'orbitale p_z . Dans ces conditions, les axes du GCE sont orientés comme le montre la figure 26. Cette géométrie moléculaire suggère une liaison de caractère p pur pour l'iode ($h_s = 0$), et les relations XI à XV permettent alors de calculer les populations suivantes pour les 3 orbitales :

$$N_{p_z} = 1,53$$

$$N_{p_x} = 1,86$$

$$N_{p_y} = 1,996$$

Ce qui donne une ionicité de 53 % pour la liaison intramoléculaire et un caractère intermoléculaire de 14 %.

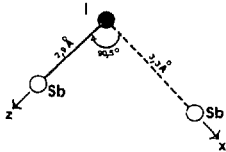


Figure 26 : Orientation des axes du GCE au site de l'iode, dans SbI_3 .

Dans le cas de $\text{SbI}_3, 3\text{S}_8$, le calcul des populations électroniques a été fait en prenant pour η la valeur de RQN ; celle-ci est en effet plus précise. En considérant que l'hybridation s est négligeable ($h_s = 0$), les populations sont :

$$N_{P_z} = 1,47 \qquad N_{P_x} = 1,99 \qquad N_{P_y} = 2,00$$

L'hypothèse d'un transfert de charge entre l'iode et le soufre a été proposée dans le composé $\text{SbI}_3, 3\text{S}_8$ [62]. Un transfert de charge peut se faire soit par liaison σ , soit par liaison π . Une liaison σ nécessite une hybridation sp et un angle Sb-I...Sb de 180° , en contradiction avec la valeur de 169° déterminée par rayons X. Un transfert π met en jeu l'une des orbitales p_x ou p_y de l'iode, et on doit alors observer un paramètre d'asymétrie élevé au site de ^{127}I ($\eta = 0,03$ d'après la RQN).

On peut donc exclure dans ce cas un transfert de charge entre le soufre et l'iode. L'isolement des molécules de SbI_3 dans le soufre augmente donc le caractère covalent de la liaison Sb-I (ionicité de 47 % dans $\text{SbI}_3, 3\text{S}_8$ et de 53 % dans SbI_3), et supprime les interactions intermoléculaires.

^{121}Sb

Les renseignements déduits de la spectroscopie Mössbauer de ^{127}I dans le composé $\text{SbI}_3, 3\text{S}_8$, ont permis d'affirmer l'absence d'interactions intermoléculaires. Dans ces conditions, l'antimoine dans $\text{SbI}_3, 3\text{S}_8$ possède une hybridation sp^3 et les orbitales hybrides ont la forme décrite par κ (voir page 83). En affectant une population de deux électrons à l'orbitale non liante φ_0 , et une population $(1-i)$ aux trois orbitales liantes (φ_1, φ_2 et φ_3), les populations des orbitales s, p_x, p_y et p_z de l'antimoine sont :

$$N_s = 2 - 3a^2(1+i)$$

$$N_{p_z} = (1-i) + 3a^2(1+i)$$

$$N_{p_x} = N_{p_y} = 1 - i$$

où a est le caractère "s" et s'exprime en fonction de l'angle I-Sb-I :

$$a^2 = \frac{\cos 96^\circ 6'}{\cos 96^\circ 6' - 1} = 0,103$$

Connaissant a^2 et l'ionicté i de la liaison ($i = 0,47$ d'après l'étude sur ^{127}I dans le même composé), on arrive à :

$$N_s = 1,55 \qquad N_{p_z} = 0,98 \qquad N_{p_x} = N_{p_y} = 0,53$$

Ce qui correspond à une configuration électronique de l'antimoine :

$$5s^{1,55} \quad 5p^{2,04}$$

Les relations Eq. XIII et Eq. XIV permettent de calculer U_p et d'en déduire la valeur de l'interaction quadrupolaire due à un "trou" dans la couche 5p de l'antimoine. Nous obtenons ainsi une détermination expérimentale de l'interaction quadrupolaire "atomique" de l'antimoine :

$$e^2 q_d Q_{at} (^{121}\text{Sb}) = 27,3 \pm 0,7 \text{ mm/s} = 819 \pm 20 \text{ MHz}$$

Les valeurs calculées antérieurement par d'autres auteurs varient entre 665 et 950 MHz, et la valeur expérimentale est donc en bon accord avec celles-ci.

Dans le cas de l'antimoine, le nombre de "trous" dans les couches 5s et 5p est respectivement de :

$$\left\{ \begin{array}{l} h_s = 2 - N_s = 0,45 \\ h_p = 3 - (N_{p_z} + N_{p_y} + N_{p_x}) = 0,96 \end{array} \right.$$

Par analogie avec l'iode, on peut exprimer le déplacement isomérique d'un composé d'antimoine en fonction de h_s et h_p :

$$\delta \text{ (mm/s)} = a h_s + b h_p + c$$

a, b et c étant des coefficients numériques.

Introduisant les valeurs calculées plus haut, on obtient la relation suivante entre ces coefficients :

$$- 1,47 = 0,45 a + 0,36 b + c$$

Des mesures complémentaires sont nécessaires pour déterminer les 3 coefficients.

Il est malheureusement impossible d'effectuer le même calcul pour SbI_3 . L'indétermination de la position de l'atome d'antimoine dans l'octaèdre d'atomes d'iode empêche de calculer les orbitales hybrides de l'antimoine.

On peut malgré tout rendre compte de la variation du déplacement isomérique dans les deux composés SbI_3 et $\text{SbI}_3 \cdot 3\text{S}_8$.

Dans $\text{SbI}_3 \cdot 3\text{S}_8$, 0,47 électrons sont transférés de l'antimoine vers l'iode, le long de chaque liaison Sb-I ; soit un nombre total de 1,41 électrons.

Dans SbI_3 , 0,53 électrons sont transférés de l'antimoine vers l'iode dans chaque liaison intramoléculaire (soit 1,59 électrons au total), et 0,14 électrons sont transférés de l'iode vers l'orbitale non liante de l'antimoine (liaison intermoléculaire).

Les orbitales liantes de l'antimoine ont un caractère p prédominant, alors que l'orbitale non liante a un fort caractère s (voir page 85). Les transferts d'électrons précédents induisent donc une densité des électrons s supérieure au site de ^{121}Sb dans SbI_3 , alors que simultanément, l'effet d'écran des électrons p est atténué par rapport à $\text{SbI}_3 \cdot 3\text{S}_8$. La densité électronique au site de l'antimoine dans SbI_3 est donc supérieure à celle dans $\text{SbI}_3 \cdot 3\text{S}_8$, ce qui rend compte de l'ordre des déplacements isomériques dans ces deux composés.

L'interaction quadrupolaire de SbI_3 mesurée par RQN (5,67 mm/s) est trop faible pour être résolue par spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb ; toutefois, en analysant le spectre sous forme d'une raie unique, on obtient une largeur à mi-hauteur élevée (3,23 mm/s), même pour de faibles épaisseurs de l'absorbant, et ceci permet de conclure à l'existence d'une interaction quadrupolaire finie au site de l'antimoine.

La largeur de raie obtenue pour SbI_3 /paraffine est nettement inférieure à la précédente et suggère une absence d'interaction quadrupolaire au site de l'antimoine, qui ne peut s'expliquer, dans un tel composé, que par un angle I-Sb-I proche de 90° (les liaisons sont alors du type p pur).

La dispersion de SbI_3 dans la paraffine réduit donc considérablement l'angle I-Sb-I, qui est de $99^\circ 1'$ en phase vapeur. Il serait très intéressant de mesurer ce composé sur l'iode 127.

5) Conclusion

L'étude de ces composés a permis d'étendre l'application de la théorie de Townes et Dailey à l'antimoine. La détermination expérimentale de l'interaction quadrupolaire due à un "trou" dans la couche 5p de l'antimoine est en bon accord avec les différentes valeurs théoriques calculées à partir de $\langle r^{-3} \rangle$ et de Q [20-59-62]. La mesure de $\text{SbI}_3, 3\text{S}_8$ a en outre permis d'obtenir un point sur la droite

$$\delta = ah_s + bh_p + c$$

Deux autres points permettraient de déterminer les coefficients a, b et c.

E - COMPOSES $(\text{CH}_3)_n\text{SbX}_{3-n}$

1) Introduction

Les spectres Mössbauer ont révélé que les produits $(\text{CH}_3)_2\text{SbX}$ et CH_3SbX_2 (avec X = Cl, Br) étaient mal séparés (voir figure 27). En fait la "séparation" par distillation fractionnée de ces produits est très délicate pour deux raisons :

1. le rendement médiocre de la préparation conduit à fractionner un volume d'environ 2 ml (en partant de 5 g d'antimoine métallique).

2. ces produits sont instables à une élévation de la température, et bien qu'opérant sous pression réduite de CO_2 , la décomposition en antimoine métallique, lors de la distillation, est très rapide. Le fractionnement a donc été réalisé en chauffant le moins possible, au détriment d'une séparation correcte.

Ce fait avait été observé par MAIER et al. [31]; pour calculer le rendement individuel, lors de la préparation de $(\text{CH}_3)_2\text{SbX}$ et CH_3SbX_2 , ces auteurs avaient dû butyler le mélange pour pouvoir ensuite séparer les composés sous forme de $(\text{CH}_3)_2\text{SbC}_4\text{H}_9$ et $\text{CH}_3\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Une distillation directe de $(\text{CH}_3)_2\text{SbX}$ et CH_3SbX_2 entraînait une décomposition importante de ces produits et rendait impossible le calcul du rendement.

Cette même préparation n'a donné qu'un seul iodure : CH_3SbI_2 . Le composé $(\text{CH}_3)_2\text{SbI}$ s'est décomposé dès la préparation.

2) Résultats expérimentaux

L'analyse des spectres de $(\text{CH}_3)_2\text{SbX}$ et CH_3SbX_2 (avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) a donc été faite en supposant la présence de deux sites distincts de l'antimoine. Le nombre relativement important des paramètres intervenant dans le calcul rend l'analyse délicate, et les paramètres hyperfins déduits de ces spectres sont entachés d'une incertitude élevée.

Les produits SbCl_3 et SbBr_3 ont également été remesurés, car différentes valeurs des paramètres Mössbauer ont été publiées dans la littérature.

Les résultats de ^{121}Sb sont regroupés dans le tableau 15. Les figures 27 et 28 représentent les spectres du mélange $[(\text{CH}_3)_2\text{SbCl} + \text{CH}_3\text{SbCl}_2]$ et de CH_3SbI_2 . Le composé CH_3SbI_2 a été mesuré sur ^{127}I (tableau 16 et figure 29).

	δ (mm/s)	e^2q_2q (mm/s)	η
CH_3SbI_2	-0,07 (5)	-20,4 (1,0)	0,55 (10)

Tableau 16 : Résultats de CH_3SbI_2 sur ^{127}I . Le déplacement isomérique est donné par rapport à ZnTe .

3) Discussion

a - Déplacement isomérique

Variation en fonction de X (n étant constant)

L'électronégativité de l'halogène augmente de l'iode au chlore ; le déplacement isomérique diminue donc quand on passe du composé chloré, au composé bromé puis iodé. Le déplacement isomérique de CH_3SbBr_2 est anormalement grand, et n'est pas pris en considération.

X	n	* 3-[Sb(CH ₃) ₃]			2-[Sb(CH ₃) ₂ X]			1-[Sb(CH ₃)X ₂]			0-[SbX ₃]		
		δ (mm/s)	e ² q _z Q (mm/s)	η	δ (mm/s)	e ² q _z Q (mm/s)	η	δ (mm/s)	e ² q _z Q (mm/s)	η	δ (mm/s)	e ² q _z Q (mm/s)	η
Cl					~-11,9	~-28,3	~ 0,9	~-13,1	~ 29,5	~0	-14,3(5)	12,2(2)	0,19(7)
Br		-8,73(5)	16,3(5)	0	~-12,0	~-20,0	~ 0,9	~- 8,0	~ 19,0	~0	-14,4(5)	11,6(3)	0,10 ⁺
I								-13,6(5)	27,0(1)	0	-16,2(5)	5,6 ⁺	0

Tableau 15 : Résultats de la spectroscopie Mössbauer de (CH₃)_nSbX_{3-n} sur ¹²¹Sb. (* d'après [63], + valeurs de RQN [59] fixées dans le programme).

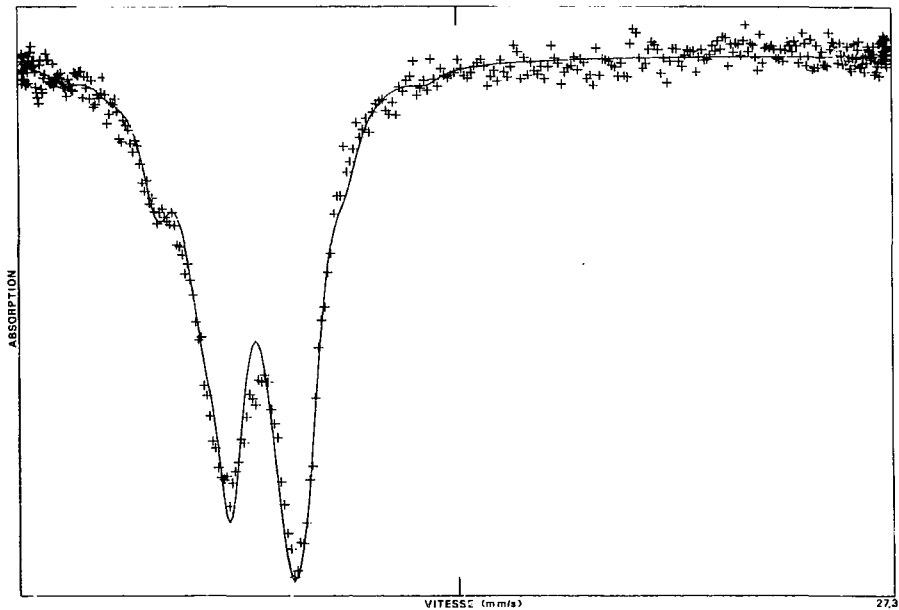


Figure 27 : Spectre du mélange $[(\text{CH}_3)_2\text{SbCl} + \text{CH}_3\text{SbCl}_2]$ à 4,2 K.

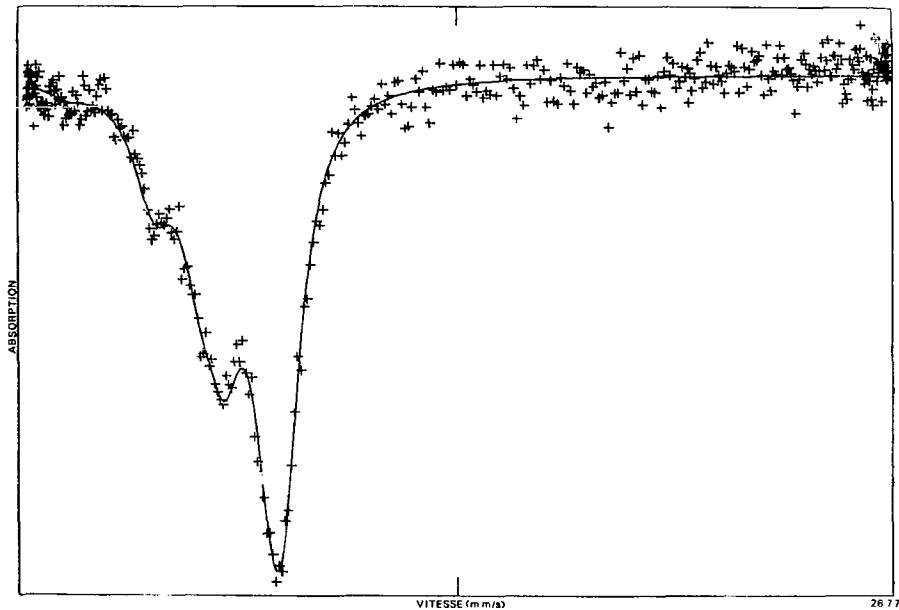


Figure 28 : Spectre de CH_3SbI_2 sur ^{121}Sb à 4,2 K.

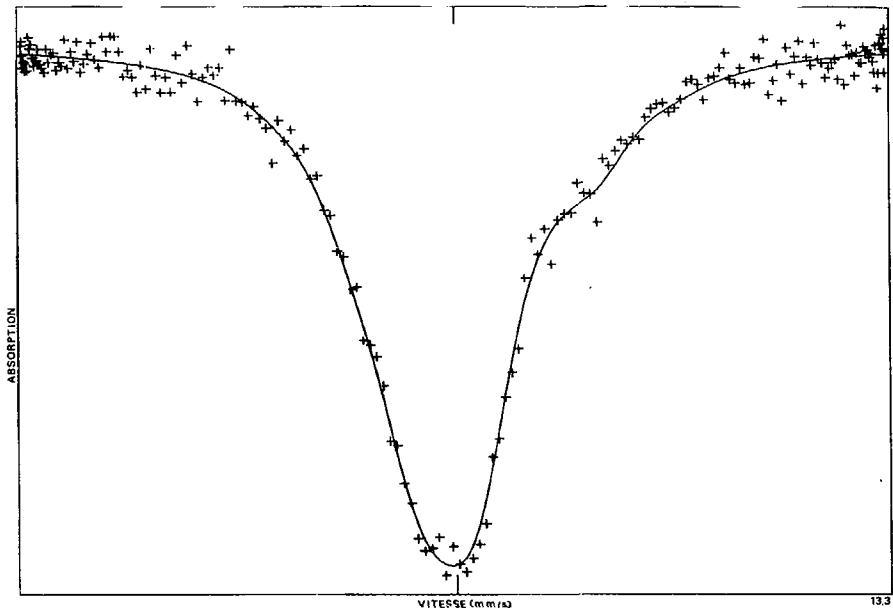


Figure 29 : Spectre de CH_3SbI_2 sur ^{127}I à 4,2 K.

Variation en fonction de n (X étant constant)

La liaison Sb-CH_3 est fortement covalente, comparée à la liaison Sb-X . Le remplacement d'un halogène par un groupement méthyle augmente la covalence, et diminue par conséquent la densité électronique, en renforçant l'effet d'écran des électrons p. Ceci rend compte de l'augmentation du déplacement isomérique des composés $(\text{CH}_3)_n\text{SbX}_{3-n}$ quand n croît.

b - Interaction quadrupolaire et paramètre d'asymétrie

Les composés CH_3SbX_2 et $(\text{CH}_3)_2\text{SbX}$ ont une interaction quadrupolaire beaucoup plus élevée en valeur absolue que les composés SbX_3 ou $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$. Les liaisons Sb-CH_3 et Sb-X sont de nature très différente, et entraînent une répartition inhomogène des électrons dans les orbitales hybrides de l'antimoine ; cette répartition crée un gradient de champ électrique relativement intense au site de l'antimoine, ce qui explique les interactions quadrupolaires mesurées.

Quand on passe de $(\text{CH}_3)_2\text{SbX}$ à CH_3SbX_2 , l'interaction quadrupolaire change apparemment de signe. Un modèle en charges ponctuelles rend compte de ce phénomène. Considérons le composé MA_2B , de structure pyramidale, avec une orbitale non liante (voir figure 30).

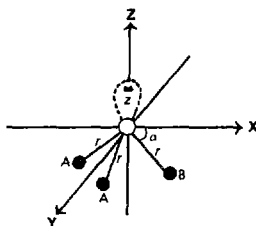


Figure 30 : Modèle de charges ponctuelles dans le composé MA_2B .

a et b représentent respectivement les charges de A et B. Le doublet a une charge -2, et est à une distance s de M.

La figure 31 représente la variation de q_{22} et de η en fonction de α , pour des charges a et b données (les courbes sont paramétrées en fonction de s/r). Plusieurs remarques sont à faire après examen de cette figure :

- Pour certaines valeurs du rapport s/r , l'interaction quadrupolaire change de signe en fonction de α . Ce changement de signe correspond à un paramètre d'asymétrie égal à l'unité.

- En inversant les charges a et b, on passe du composé MA_2B à MAB_2 . Les courbes correspondantes $q_{22} = f(\alpha)$ montrent que l'interaction quadrupolaire peut changer de signe pour certaines valeurs de α , tout en conservant une valeur absolue à peu près égale. Le paramètre d'asymétrie peut être très différent dans les deux cas.

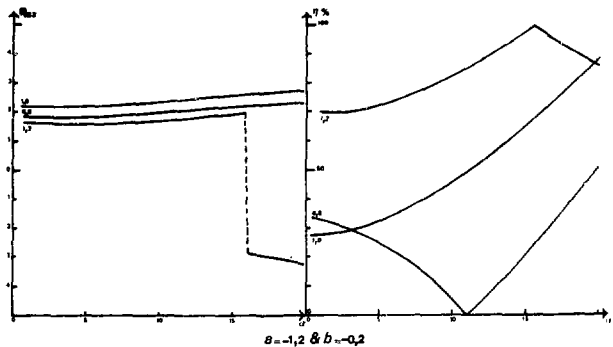
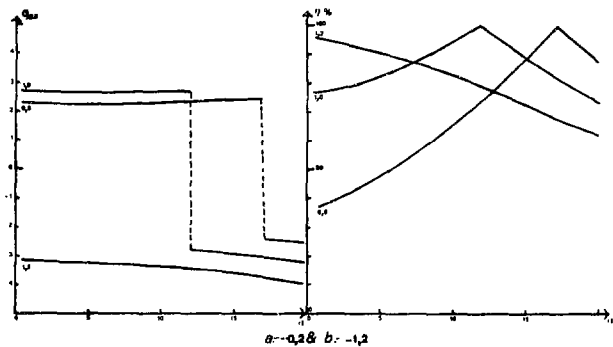


Figure 31 : Variations théoriques de la composante principale du GCE et du paramètre d'asymétrie en fonction de α , dans un composé Ψ - tétraédrique MA_2B (les courbes sont paramétrées en fonction du rapport s/r).

Ce modèle rend donc parfaitement compte des résultats expérimentaux. Un tel changement de signe de l'interaction quadrupolaire a été observé récemment sur ^{121}Sb dans des composés organométalliques mixtes de fer et d'antimoine [64]. Ce phénomène peut être interprété comme une réorientation des axes du GCE, observée par RQN sur ^{14}N dans la diméthyl - et la monométhylamine [65].

c - Spectroscopie Mössbauer de CH_3SbI_2 sur ^{127}I

Les paramètres Mössbauer de ^{127}I permettent de calculer les populations électroniques des orbitales de l'iode. En supposant $h_s = 0$, les relations Eq. XI à Eq. XV conduisent à $N_{p_y} = 2,05$, ce qui n'a pas de sens physique. On est donc obligé de faire intervenir une hybridation sp. h_s peut être estimé en posant $N_{p_y} = 2$ [66]. On arrive alors à $N_{p_z} = 1,515$ et $N_{p_x} = 1,84$, ce qui correspond à une ionicité de la liaison Sb-I de 52 % et à un caractère intermoléculaire de 16 %. La liaison Sb-I est donc pratiquement identique dans SbCH_3I_2 et SbI_3 (voir page 95).

Les populations électroniques des orbitales p_x , p_y et p_z permettent de calculer le nombre de "trous" dans les couches 5s et 5p :

$$h_p = 0,645 \quad \text{et} \quad h_s = 0,03$$

La liaison Sb-I dans CH_3SbI_2 fait donc intervenir une faible hybridation s.

4) Conclusion

L'incertitude élevée sur les paramètres Mössbauer de ^{123}Sb dans les composés $(\text{CH}_3)_2\text{SbX}$ et CH_3SbX_2 (avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ne permet malheureusement pas de discuter tous ces points plus en détail. Une meilleure méthode de préparation et de séparation de ces composés serait d'un grand intérêt, étant donné le nombre de renseignements que l'on peut déduire de l'étude complète de la série des composés $(\text{CH}_3)_n\text{SbX}_{3-n}$.

CONCLUSION

L'étain, l'antimoine et l'iode font partie des éléments 5s 5p et sont isoélectroniques dans certains de leurs degrés d'oxydation. Au cours de ce travail, des interprétations proposées pour l'étain et l'iode ont été adaptées à des composés d'antimoine : variation de la densité électronique au site de ^{121}Sb dans les composés MSbF_6 et au site de ^{129}I dans les iodures alcalins MI [51], extension à l'antimoine de la théorie de Townes et Dailey développée pour l'iode [20], orientation des axes du GCE au site de ^{121}Sb dans SbF_3 et au site de ^{119}Sn dans SnF_2 [58]. Il est donc intéressant de comparer les possibilités de la spectroscopie Mössbauer appliquée à ^{119}Sr , ^{121}Sb , ^{127}I et ^{129}I . Le tableau 17 regroupe les données nécessaires à cette comparaison.

A l'exception de ^{127}I , les énergies des transitions sont du même ordre de grandeur. L'énergie relativement élevée de la transition de ^{127}I nécessite le refroidissement de la source et de l'absorbant à des températures très basses (4,2 K) pour observer l'effet Mössbauer. Pour les trois autres isotopes, l'effet peut être observé à la température de l'azote liquide (77 K).

	^{119}Sn	^{121}Sb	^{127}I	^{129}I
Abondance isotopique (%) naturelle	8,6	57,3	100	0 (produit de fission)
I fondamental	$1/2^+$	$5/2^+$	$5/2^+$	$7/2^+$
I excité	$3/2^+$	$7/2^+$	$7/2^+$	$5/2^+$
Rapport des moments quadrupolaires : $R = \frac{Q_{\text{excité}}}{Q_{\text{fondamental}}}$	$Q_{\text{exc}} = -0,08$ barn ($Q_{\text{fond.}} = 0$)	1,34	0,90	1,24
Energies des transitions (keV)	23,9	37,2	57,6	27,7
Vitesse équivalente à la largeur naturelle de la raie 2Γ (mm/s)	0,64	2,10	2,50	0,59
Etendue de la gamme des déplacements isomériques L (en mm/s)	5	23	3	8
Sensibilité du déplacement isomérique : $L/2\Gamma$	7,8	10,9	1,2	13,6
Source	^{119m}Sn	^{121m}Sn	^{127m}Te	^{129m}Te
Période de la source	250 jours	76 ans	109 jours	33 jours

Tableau 17 : Données concernant la spectroscopie Mössbauer des éléments 5s 5p.

La sensibilité du déplacement isomérique augmente avec le rapport $\frac{L}{2\Gamma}$ (voir tableau 17). Elle est la plus élevée pour ^{129}I et ^{121}Sb , et les composés d'antimoine et d'iode ont un déplacement isomérique caractéristique du degré d'oxydation de ces deux isotopes. ^{127}I est par contre d'une sensibilité médiocre à ce point de vue.

La résolution d'une interaction quadrupolaire dépend de la largeur de la raie de résonance et du rapport des moments quadrupolaires (R) ; elle est d'autant meilleure que la largeur de raie est faible et le rapport des moments quadrupolaires différent de 1 ; ^{129}I est donc le meilleur isotope de la série. ^{121}Sb et ^{127}I ont une résolution nettement moins bonne, et il est exclu, pour ces deux noyaux, de résoudre une interaction quadrupolaire dont la valeur absolue serait inférieure à 5 mm/s. Le cas de ^{119}Sn est particulier, étant donné que les spins nucléaires sont 1/2 et 3/2, et le signe de l'interaction quadrupolaire dans un composé d'étain ne peut être déterminé qu'à l'aide d'un monocristal ou par l'application d'un champ magnétique externe.

Cette comparaison rapide de l'effet Mössbauer sur ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{127}I et ^{129}I montre que ^{129}I est l'isotope qui résout le mieux les interactions hyperfines et permet de déterminer facilement le signe de l'interaction quadrupolaire. Toutefois, c'est un produit de fission, radioactif et extrêmement coûteux ; sa manipulation est donc particulièrement délicate. De plus, la source $^{129\text{m}}\text{Te}$ a une période relativement courte.

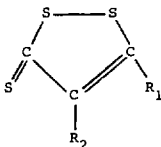
La spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb a pour le seul inconvénient la mauvaise résolution des faibles interactions quadripolaires, mais cet isotope se prête à la RQN et en tout état de cause, l'étude d'un composé d'antimoine par les deux méthodes donne accès d'une manière relativement facile et précise aux interactions hyperfines ; la spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb trouvera ainsi une application croissante dans le domaine de la chimie structurale du solide.

APPENDICE A

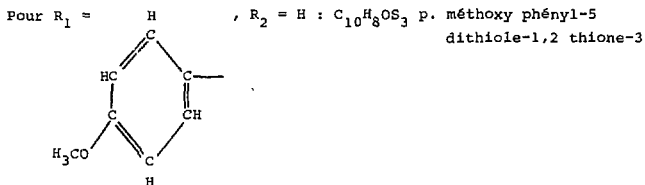
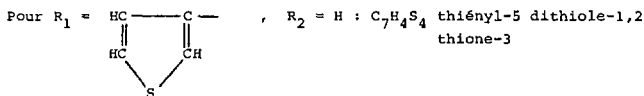
Le Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Bretagne Occidentale nous a fait parvenir une série de composés d'addition du type SbX_3L_2 ($X = Cl, Br, L$: ligand), en vue de l'analyse des paramètres d'interaction hyperfine en fonction de la nature chimique du ligand d'addition ; les spectres Mössbauer de ^{119}Sn dans les composés d'addition correspondants SnX_4L_2 ont été étudiés précédemment par ce même groupe et il semblait donc intéressant d'entreprendre l'étude comparative des deux séries de composés homologues.

1 - Composés étudiés et structure :

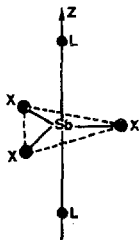
Les ligands L des composés SbX_3L_2 étudiés sont tous dérivés du thiole-1,2 thione-3 ($C_3H_2S_3$), dont la formule développée est



avec $R_1 = R_2 = H$



Par analogie avec les composés d'étain précédemment étudiés, la structure des composés SbX_3L_2 a été supposée bipyramidale - trigonale avec les ligands L en position "trans"; l'axe principal Z du GCE est dans ces conditions perpendiculaire au plan SbX_3 et colinéaire avec les liaisons axiales Sb-L :



2 - Résultats expérimentaux

Les spectres de tous ces composés ont été relevés à 4,2 K et analysés avec le formalisme de l'intégrale de transmission. D'après la structure envisagée précédemment pour les composés SbX_3L_2 , le paramètre d'asymétrie a été fixé à zéro dans le programme (Tableau I).

3 - Discussion

a - Déplacement isomérique

Le déplacement isomérique des composés de Br est inférieur à celui des composés de Cl, comme attendu, étant donné le pouvoir σ donneur supérieur de l'ion bromure.

Dans la série $SbCl_3L_2$ le déplacement isomérique augmente avec le nombre d'atomes de carbone de L, autrement dit avec l'encombrement stérique du ligand. On retrouve ainsi l'ordre du pouvoir σ donneur mis en évidence sur les composés analogues d'étain ($C_3H_2S_3 > C_7H_4S_4 > C_{10}H_8OS_3$). Les composés simples SbX_3 ont un déplacement isomérique supérieur à ceux des composés d'addition correspondants SbX_3L_2 ; ceci est attribué à l'effet σ donneur des ligands L qui augmente la densité électronique des électrons s au site de l'antimoine.

		X = Cl			X = Br		
		δ (mm/s)	e^2q_BQ (mm/s)	η	δ (mm/s)	e^2q_BQ (mm/s)	η
SbX ₃ L ₂	L=C ₃ H ₂ S ₃	-14,94 (5)	8,12 (40)	0	-15,07 (7)	5,89 (35)	0
	L=C ₇ H ₄ S ₄	-14,89 (5)	9,62 (42)	0			
	L=C ₁₀ H ₈ OS ₃	-14,79 (5)	9,76 (40)	0			
SbX ₃		-14,37 (10)	12,25 (30)	0,19 (7)	-14,42 (5)	11,60 (60)	0,39 (7)

Tableau I : Variation des paramètres Mössbauer de SbX₃L₂ en fonction de L et de X.

b - Interaction quadrupolaire

Tous ces composés ont une interaction quadrupolaire positive ; la composante principale du GCE (q_g) est donc négative, ce qui implique un excédent d'électrons suivant les liaisons Sb-L (axe Z), par rapport aux liaisons Sb-X (plan X, Y).

Quand l'encombrement stérique du ligand augmente, le pouvoir σ donneur (électrons s) diminue, alors que le pouvoir π donneur (électrons p ou d) augmente ; N_p augmente donc avec le pouvoir π donneur de L. En supposant une population électronique à peu près constante dans le plan (X, Y), il en résulte une augmentation de l'interaction quadrupolaire au site de ^{121}Sb , quand le nombre d'atomes de carbone du ligand L croît.

4 - Conclusion

Bien que la variation du déplacement isomérique de ^{121}Sb dans les composés SbX_3L_2 soit à peu près quatre fois supérieure à celle de ^{119}Sn dans les composés homologues SnX_4L_2 , nous constatons que cette variation n'excède pas l'erreur expérimentale ; il en est de même pour l'interaction quadrupolaire.

Nous sommes donc à la limite de la sensibilité de la spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb , l'encombrement stérique du ligand n'ayant qu'un effet secondaire sur l'antimoine. Par opposition avec l'étain, la spectroscopie Mössbauer de l'antimoine permet d'atteindre facilement le signe de la composante principale du GCE, nous renseignant ainsi sur la distribution électronique au site de l'antimoine.

APPENDICE B

Le déplacement isomérique d'un composé d'antimoine est caractéristique de son degré d'oxydation, et ceci avec une grande sensibilité (voir page 13). La spectroscopie Mössbauer de l'antimoine se révèle donc comme un excellent moyen d'investigation du degré d'oxydation de l'élément lorsque la forme chimique de l'antimoine est inconnue ; les expériences peuvent être réalisées sur l'antimoine naturel, alors que l'étude d'impuretés de fer ou d'étain par spectroscopie Mössbauer requiert souvent l'utilisation d'éléments enrichis, si l'on désire rester au niveau des concentrations très faibles (le fer naturel contient 2 % de ^{57}Fe et l'étain 8,5 % de ^{119}Sn).

Deux produits ont été fournis par l'Institut de la Catalyse de Lyon. Il s'agissait de déterminer le degré d'oxydation des impuretés d'antimoine (0,75 %) contenues dans des matrices de TiO_2 . Ces deux produits ont été mesurés à 4,2 K sur des échantillons contenant 4 mg de Sb/cm², et les résultats (résumés dans le tableau II) indiquent clairement que dans ces composés, l'antimoine est à l'état d'oxydation V.

	(mm/s)	W (mm/s)
Echantillon 1	0,14 (4)	2,77 (8)
Echantillon 2	0,13 (4)	3,38 (14)
Sb ₂ O ₅	0,17 (2)	4,50 (8)

Tableau II : Paramètres Mössbauer des deux catalyseurs TiO₂(Sb), et de Sb₂O₅. Les spectres ont été analysés avec une courbe lorentzienne.

La forme chimique du catalyseur (oxyde de titane), ainsi que la similitude des paramètres Mössbauer, laisse conclure que l'antimoine V se trouve probablement sous forme de l'oxyde Sb₂O₅.

La spectroscopie Mössbauer de ¹²¹Sb peut donc être quelquefois une méthode d'analyse qualitative très efficace et rapide, qui fournit de plus des renseignements sur la structure électronique de l'antimoine. Il apparaissait extrêmement difficile de déterminer l'état chimique de l'antimoine dans ces deux catalyseurs par une autre technique.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.G. STEVENS et V.E. STEVENS, Mössbauer Data Index, Ed. J.G. Stevens et V.E. Stevens (1971)
2. R.L. MÖSSBAUER, Z. Physik, 151, 124 (1958)
3. R.E. SNYDER et G.B. BEARD, Phys. Letters, 15, 264 (1965)
4. S.L. RUBY, G.M. KALVIUS, G.B. BEARD et R.E. SNYDER, Phys. Rev. 159 (2), 239 (1967)
5. J.D. SMITH, Comprehensive Inorganic Chemistry, Ed. Pergamon, 2, 547 (1973)
6. R.A. PRUITT, S.W. MARSHALL et C.M. O'DONNELL, Phys. Rev. B2 (7), 2383 (1970)
7. C.M. LEDERER, J.M. HOLLANDER, I. PERLMAN, Tables of Isotopes, Ed. J. Wiley (New York) 264 (1968)
8. S. MARGULIES et J.R. EHRMAN, Nucl. Instr. Meth. 12, 13 (1961)
S. MARGULIES, P. DEBRUNNER et H. FRAUENFELDER, Nucl. Instr. Meth. 21, 217 (1963)
E. GERDAU, W. RÄTH et H. WINKLER, Z. Physik, 257, 29 (1972)
9. G.K. SHENOY et G.M. KALVIUS, Hyperfine Interactions in Excited Nuclei, Ed. G. Goldring et R. Kalish (New York) Vol.4, p.1201 (1971)
10. N.N. GREENWOOD et T.C. GIBB, Mössbauer Spectroscopy, Ed. Chapman et Hall, (London) 371 (1971)
11. G.K. SHENOY et B.D. DUNLAP, Nucl. Instr. Meth. 71, 285 (1969)
12. J.G. STEVENS et S.L. RUBY, Phys. Letters, 32A, 91 (1970)
13. E. SEGRE, Nuclei and Particles, Ed. W.A. Benjamin (New York) p.723 (1964)

14. I.J. GRUVERMAN, Mössbauer Effect Methodology, Plenum Press (New York et Londres) Vol.5, p.33 (1970)
15. L.H. BOWEN, Mössbauer Data Index, Ed. J.G. Stevens et V.E. Stevens, p.71 (1972)
16. G.M. BRANCROFT et R.H. PLATT, Adv. Inorg. Chem. Radiochemistry Acad. Press (New York et Londres) 15, 231 (1972)
17. L.H. BOWEN, J.G. STEVENS et G.G. LONG, J. Chem. Phys. 51 (5), 2010 (1969)
18. I.A. SAFIN, Zhurnal Strukturnoi Khimii, 4(2), 267 (1963)
19. U. MÜLLER, Z. Anorg. Allg. Chem. 388, 207 (1972)
H. PREISS, Z. Anorg. Allg. Chem. 380, 65 (1971)
H. PREISS, Z. Anorg. Allg. Chem. 362, 24 (1968)
20. R. HEIMBURGER, Thèse (Université Louis Pasteur - Strasbourg)
A paraître
21. K. OLIE, C.C. SMITSKAMP et H. GERDING, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4, 129 (1968)
22. J.V. DILORENZO et R.F. SCHNEIDER, Inorg. Chem. 6(4), 766 (1967)
23. H. SAKAI, J. Sci. Hiroshima Univ. 36A(1), 47 (1972)
24. G.M. KALVIUS et E. KANKELEIT, Mössbauer Spectroscopy and its Applications, International Atomic Energy Agency, Vienna (1972)
25. A.Y. ALEKSANDROV, D.I. BALTRUNAS, L.M. BELYAEV,
I.S. LYUBUTIN et V.A. LYAKOVITSKAYA, Kristallografiya 17, 332 (1972)
26. J.D. DONALDSON, A. KJEKSHUS, D.G. NICHOLSON et M.J. TRICKER, Acta Chem. Scand. 26, 3215 (1972)
27. G.K. SHENOY et J.M. FRIEDT, Nucl. Instr. Meth. 115, 7733 (1974)
G.K. SHENOY, J.M. FRIEDT, H. MALLETA et S.L. RUBY, Mössbauer Effect Methodology, Plenum Press (New York et Londres)
Vol.9, A paraître

28. J. LEGRAS, Méthodes et techniques de l'analyse numérique, Ed. Dunod. Paris (1971)
29. R.C. WEAST et S.M. SELBY, Handbook of Tables for Mathematics C.R.C. (1967)
30. A. ÅSTRÖM et S. ANDERSSON, Acta Chem. Scand. 4, 25 (1971)
A. ÅSTRÖM et S. ANDERSSON, J. Solid State Chem. 6, 191 (1972)
31. L. MAIER, E.G. ROCHOW et W.C. FERNELIUS, J. Inorg. Nucl. Chem. 16, 213 (1961)
32. T. BJORVATTEN, O. HASSEL et A. LINDHEIM, Acta Chem. Scand. 17, 689 (1963)
33. J.H. BURNS, Acta Cryst. 15, 1098 (1962)
34. V.W. LANGE et K. ASKITOPOULOS, Z. Anorg. Allg. Chem. 233, 379 (1935)
35. O. RUFF et W. PLATO, Ber. 37, 673 (1904)
36. V. GUTMANN, Halogen Chemistry, Acad. Press (London) Vol.2, p.120 (1967)
37. R.J. ANGELICI, Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry Ed. W.B. Saunders Company, (Londres), p.85 (1969)
38. J.K. RUFF, Inorg. Chem. 2(4), 813 (1963)
39. G. BRAUER, Handbuch der Präparativen anorganischen Chemie, F. Enke Verlag Stuttgart, Vol.1, p.437 (1960)
40. A. MEUWSEN et H. MÖGLING, Z. Anorg. Allg. Chem. 285, 262 (1956)
41. N. WIBERG et K.H. SCHMID, Chem. Ber. 100, 741 (1967)
42. R.W.G. WYCKOFF, Crystal Structures, Ed. J. Wiley et Sons, (New York et Londres) Vol.2 (1964)
43. S. KONAKA et M. KIMURA, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 413 (1973)
44. Fichier ASTM, X rays Data Films

45. T. BIRCHALL, J.G. BALLARD et B.P. DELLA VALLE, Mössbauer Effect Methodology, Plenum Press (New York et Londres) Vol.8, p.11 (1973)
46. J.M. FRIEDT, G.K. SHENOY et M. BURGARD, J. Chem. Phys. 59, 4468 (1973)
47. A.L. ALLRED et E.G. ROCHOW, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 264 (1958)
48. D.W. HAFEMEISTER, The Mössbauer Effect and its Applications in Chemistry, Adv. in Chemistry - Series 68, Am. Chem. Soc. (Wash.D.C.), 126 (1967)
49. C.S.G. PHILLIPS et R.J.P. WILLIAMS, Chimie Minérale, (Dunod), Vol.1 (1971)
50. N. SCHREWELIUS, Z. Anorg. Allg. Chem. 238, 241 (1938)
51. H. BODE et E. VOSS, Z. Anorg. Allg. Chem. 264, 144 (1951)
52. H. CHIHARA, N. NAKAMURA et H. ÖKUMA, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1809 (1968)
53. W. GORDY et R.L. COOK, Microwave Molecular Spectroscopy, Ed. W. West (New York) Vol.2, p.551 (1970)
54. A. ZALKIN et D.E. SANDS, Acta Cryst. 11, 615 (1958)
55. V.I. GOLDANSKII, The Mössbauer Effect and its Applications in Chemistry, Consultants Bureau (New York) (1964)
56. J.D. DONALDSON, J.T. SOUTHERN et M.J. TRICKER, J. Chem. Soc. 2637 (1972)
57. J. TROTTER et T. ZOBEL, J. Sci. Hiroshima Univ. 123, 67 (1966)
58. A. ALMENNINGEN et T. BJORVATTEN, Acta Chem. Scand. 17, 2573 (1963)
59. S. OGAWA, J. Phys. Soc. Japan, 13(6), 613 (1958)
60. S. BUKSHPAN, C. GOLDSTEIN et T. SONNINO, J. Chem. Phys. 49(12), 5477 (1968)

61. V. JACCARINO, J.G. KING, L.F. SATTON et J. STROKE, *Phys. Rev.* 94, 1798 (1954)
62. E.A.C. LUCKEN, *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*, Acad. Press (Londres et New York) p.334 (1969)
63. T.B. BRILL, G.E. PARRIS, G.G. LONG et L.H. BOWEN, *Inorg. Chem.* 12(8), 1889 (1973)
64. W.R. CULLEN, D.J. PATMORE, J.R. SAMS et J.C. SCOTT, *Inorg. Chem.* 13(3), 649 (1974)
65. B. STARCK, *Molecular Constants from Microwave Spectroscopy*, Landolt - Börnstein, New Series, Springer-Verlag, Vol.4 (1967)
66. J.L. GROVES, M.J. POTASEK et G. DEPASQUALI, *Phys. Letters*, 42A, 493 (1973)