

Classification  
Physics Abstracts  
76.80

## GRADIENT DE CHAMP ÉLECTRIQUE DANS $\text{SnO}_2$ ET $\text{SnF}_4$ INTERPRÉTATION DES MESURES D'ÉCLATEMENT QUADRUPOLAIRE ET ÉVALUATION DE LA POLARISABILITÉ ANIONIQUE

Y. CALAGE, L. BENMILOUD

Institut des Sciences Exactes, Université d'Oran, Es-Senia, Algérie

et

J. PANNETIER

Laboratoire de Chimie Minérale D, Université de Rennes, Faculté des Sciences,  
35031 Rennes Cedex, France

(Reçu le 10 mai 1978, accepté le 7 août 1978)

**Résumé.** — Les composantes monopolaires et dipolaires du gradient de champ électrique au niveau de l'ion  $\text{Sn}^{4+}$  ont été calculées pour les structures  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnF}_4$ . La comparaison avec les résultats de spectroscopie Mössbauer (éclatement quadrupolaire) conduit aux valeurs suivantes de la polarisabilité :  $\alpha(\text{O}^-) = 1,60 \text{ \AA}^3$  et  $\alpha(\text{F}^-) = 0,98 \text{ \AA}^3$ .

**Abstract.** — A lattice sum calculation of the electric field gradient at the  $\text{Sn}^{4+}$  site in  $\text{SnO}_2$  and  $\text{SnF}_4$  (self-consistent monopole-dipole model) is used to explain the Mössbauer quadrupole splittings; agreement between calculated and experimental values is obtained with the following polarizabilities :  $\alpha(\text{O}^-) = 1.60 \text{ \AA}^3$  and  $\alpha(\text{F}^-) = 0.98 \text{ \AA}^3$ .

**Introduction.** — De tous les composés diatomiques de l'étain (IV) étudiés par spectroscopie Mössbauer,  $\text{SnF}_4$  et  $\text{SnO}_2$  sont les seuls à présenter une valeur non nulle de l'éclatement quadrupolaire  $\Delta E_Q$  du noyau d'étain. Les valeurs expérimentales de  $\Delta E_Q$  et du déplacement isomérique obtenues pour ces deux composés sont répertoriées dans le tableau I.

Pour un ion  $\text{Sn}^{4+}$ , la valeur de l'éclatement quadrupolaire mesurée par spectroscopie Mössbauer est fonction du gradient de champ électrique de réseau et s'écrit sous la forme

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 Q |q_{ZZ}| (1 + \frac{1}{3} \eta^2)^{1/2} (1 - \gamma_\infty) \quad (1)$$

où  $Q$  représente le moment quadrupolaire du noyau d'étain,  $q_{ZZ}$  le gradient de champ électrique axial,  $\eta = (q_{XX} - q_{YY})/q_{ZZ}$  le paramètre d'asymétrie et  $\gamma_\infty$  le facteur d'antiécran de Sternheimer.

L'absence de données concernant  $\gamma_\infty$  de  $\text{Sn}^{4+}$  et la relative imprécision sur la valeur de  $Q$  n'avaient pas permis jusqu'ici de discuter les valeurs expérimentales de  $\Delta E_Q$  obtenues pour ces deux composés.

La valeur  $\Delta E_Q = 0,64 \pm 0,02 \text{ mm.s}^{-1}$  mesurée pour  $\text{SnO}_2$  est de l'ordre de grandeur de celles observées habituellement pour les composés inorganiques de l'étain tétravalent [6, 10]. Il n'en est plus de même pour  $\text{SnF}_4$  qui présente une valeur très importante

TABLEAU I

*Valeurs expérimentales de l'éclatement quadrupolaire  
et du déplacement isomérique de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnF}_4$*

[Experimental values of the quadrupole splitting  
and isomer shift for  $\text{SnO}_2$  and  $\text{SnF}_4$ ]

|                | $\Delta E_Q$ (mm.s <sup>-1</sup> ) | $\delta E$ (*) (mm.s <sup>-1</sup> ) | Réf. |
|----------------|------------------------------------|--------------------------------------|------|
|                | —                                  | —                                    | —    |
|                | —                                  | - 2,10                               | [1]  |
|                | —                                  | - 2,20 ± 0,10                        | [2]  |
|                | —                                  | - 2,15                               | [3]  |
| $\text{SnO}_2$ | 0,50 ± 0,02                        | —                                    | [4]  |
|                | 0,49 ± 0,06                        | —                                    | [5]  |
|                | 0,64 ± 0,02                        | - 2,23 ± 0,02                        | [6]  |
|                | 0,64 ± 0,03                        | - 2,23                               | [7]  |
|                | 1,70                               | - 2,50                               | [1]  |
|                | 1,80 ± 0,10                        | - 2,50 ± 0,10                        | [2]  |
| $\text{SnF}_4$ | 1,66                               | - 2,57                               | [3]  |
|                | 1,70                               | - 1,92                               | [8]  |
|                | 1,75                               | - 2,35                               | [9]  |

(\*) Valeurs données par rapport à  $\text{Sn-}\alpha$ .

de  $\Delta E_Q$  ( $\approx 1,75 \text{ mm.s}^{-1}$ ); une telle valeur est de l'ordre de celles obtenues pour les composés de l'étain divalent [6, 11].

Faute d'avoir pu évaluer la valeur théorique de  $\Delta E_Q$ , certains auteurs ont proposé les hypothèses suivantes pour  $\text{SnF}_4$  :

1) V. I. Goldanskii [9] attribue la très grande valeur de  $\Delta E_Q$  à la présence dans la structure de deux types de fluor, mais ne donne pas d'explication rationnelle.

2) A. J. F. Boyle [1] souligne le rôle de la structure dissymétrique de ce composé, sans toutefois aborder le calcul de  $EFG$ .

3) M. Cordey-Hayes [2] pense que  $\Delta E_Q$  ne peut être attribué au  $EFG$  de réseau, mais plutôt — soit à l'existence de deux sites étain différents (ce qui est en contradiction avec les données structurales) — soit à la présence d'un groupement  $\text{F}^{\delta-}(\text{SnF}_2)^{2\delta+}\text{F}^{\delta-}$ .

Nous avons pensé que ces hypothèses n'étaient pas satisfaisantes, sinon erronées, et avons entrepris d'évaluer pour  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnF}_4$  les valeurs théoriques du  $EFG$  et de les comparer aux valeurs expérimentales Mössbauer. A cet effet, nous avons utilisé la valeur  $Q$ . ( $1 - \gamma_\infty$ ) = 2,0 barns que nous avons déterminée dans un récent travail [14] et avons effectué le calcul du  $EFG$  au site occupé par l'ion  $\text{Sn}^{4+}$  dans l'approximation de charges ponctuelles, en considérant les contributions monopolaire et dipolaire. Cette approximation du modèle à charges ponctuelles, qui s'est révélée insuffisante dans le cas de composés contenant des ions polyatomiques [17], n'en reste pas moins la plus adaptée dans le cas de composés fortement ioniques comme  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnF}_4$ ; comme l'a montré C. A. Taft [23], la contribution de covalence est généralement négligeable pour des composés de ce type. Les données cristallographiques utilisées sont présentées dans le tableau II.

**1. Calcul du potentiel de Madelung et du champ électrostatique à l'aide de la méthode de E. F. Bertaut.** — Le potentiel sur un site ( $j$ ) est défini par la relation  $V_{(j)} = dE/dq_j$ , où  $E$  désigne l'énergie coulombienne et les composantes du champ électrostatique par

$$E_{i(j)} = \frac{\partial V(j)}{\partial x_i},$$

où  $x_i = x, y$  et  $z$ , et  $E_i = E_x, E_y, E_z$ .

TABLEAU II

$\text{SnO}_2$  et  $\text{SnF}_4$  : données cristallographiques

[ $\text{SnO}_2$  and  $\text{SnF}_4$  : structural data]

|                |  |
|----------------|--|
| $\text{SnO}_2$ | Tétragonal : groupe d'espace $P4_2/mnm$ — $D_{4h}^{14}$ (Réf. [12])<br>$a = 4,738 0$ (1)<br>$c = 3,186 5$ (2)<br>$\text{Sn}^{4+}$ en site 2a de symétrie $mmm$<br>$O^=$ en site 4 f ( $x = 0,307 1$ [13]) de symétrie $mm$<br>Distances : $d(\text{Sn-O}) = 2,052 \text{ \AA}$ ( $\times 2$ ) ; $2,056 \text{ \AA}$ ( $\times 4$ )   |
| $\text{SnF}_4$ | Tétragonal : groupe d'espace $I4/mmm$ — $D_{4h}^{17}$ (Réf. [13])<br>$a = 4,048$<br>$c = 7,930$<br>$\text{Sn}^{4+}$ en site 2a de symétrie $4/mmm$<br>$F^-(1)$ en site 4c de symétrie $mmm$<br>$F^-(2)$ en site 4e ( $z = 0,237$ (1)) de symétrie $4mm$<br>Distances : $d(\text{Sn-F}(1)) = 2,024 \text{ \AA}$ ( $\times 4$ )<br>$d(\text{Sn-F}(2)) = 1,88 \text{ \AA}$ ( $\times 2$ ) |

Le calcul du potentiel électrostatique et du champ pour les différents sites cristallographiques de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnF}_4$  a été réalisé à partir de la méthode de E. F. Bertaut [15] à l'aide d'un programme écrit en fortran IV et exploité sur ordinateur CII 10070. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.

**2. Gradient de champ électrique ( $EFG$ ) en site (2a) de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnF}_4$ .** — Le  $EFG$  total en site (2a) de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnF}_4$  a été calculé dans l'approximation du modèle à charges ponctuelles et en considérant la contribution monopolaire due aux charges ioniques du réseau et la contribution dipolaire résultant de l'existence de dipôles induits sur les sites anioniques :

$$EFG = EFG_{\text{mono.}} + EFG_{\text{dip.}}$$

**2.1  $EFG$  MONOPOLAIRE.** — Le  $EFG$  monopolaire au site (2a) occupé par  $\text{Sn}^{4+}$  est calculé pour la position cristallographique (0, 0, 0) et peut être représenté par un tenseur symétrique à neuf composantes définies par :

$$V_{ij} = V_{ji} = \sum_k q_k \frac{3 x_{ik} x_{jk} - \delta_{ij} r_k^2}{r_k^5} \quad (2)$$

TABLEAU III

Potentiel et champ électrostatique sur les différents sites de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnF}_4$   
[Electrostatic potential and fields in  $\text{SnO}_2$  and  $\text{SnF}_4$ ]

| Composé        | Site                 | Potentiel $V$<br>(volts) | Champ $E$ (*) |                             |       |
|----------------|----------------------|--------------------------|---------------|-----------------------------|-------|
|                |                      |                          | $ E $ (**)    | Composantes relatives (***) |       |
| $\text{SnO}_2$ | $\text{Sn}^{4+}(2a)$ | — 42,904 3               | 0             | —                           |       |
|                | $O^{2-}(4f)$         | 24,636 1                 | 0,117 78      | — 1                         | — 1 0 |
| $\text{SnF}_4$ | $\text{Sn}^{4+}(2a)$ | — 37,766 1               | 0             | —                           |       |
|                | $F^-(1)(4c)$         | 14,749 3                 | 0             | —                           |       |
|                | $F^-(2)(4e)$         | 11,278 2                 | 0,709 03      | 0                           | 0 1   |

(\*) Champ monopolaire.

(\*\*) Valeurs en  $\text{\AA}^{-2}$ .

(\*\*\*) Composantes relatives suivant  $x, y$  et  $z$ .

où  $x_{ik}, x_{jk}$  sont les coordonnées de l'ion  $k$  de charge  $q_k$  situé à la distance  $r_k$  de l'origine de la maille ;  $\delta_{ij}$  est l'indice de Krönecker ( $\delta_{ij} = 0$  pour  $i \neq j$  et  $\delta_{ij} = 1$  pour  $i = j$ ). La sommation porte sur tous les ions  $k$  contenus dans un parallélépipède de côtés  $La, La, Lc$  ( $a$  et  $c$ , paramètres de la maille tétragonale).

Les composantes du tenseur ainsi obtenu sont en unités  $\text{Å}^{-3}$  et la valeur exacte de ces composantes est déterminée par la méthode dite Tracé de Neville [16], qui consiste à extrapoler par moindres carrés pour  $L = \infty$  la droite  $V_{ij} = f(2L + 1)^{-2}$ .

Pour ce calcul, nous avons mis au point un programme de sommation directe (KABEN) écrit en fortran IV et exploité sur ordinateur IBM 1130. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Composantes du tenseur du EFG monopolaire au site (2a) de SnO<sub>2</sub> et SnF<sub>4</sub>

[Monopolar EFG components for the (2a) positions in SnO<sub>2</sub> and SnF<sub>4</sub>]

| Composantes<br>$V_{ij}(\text{Å}^{-3})$ | SnO <sub>2</sub> | SnF <sub>4</sub> |
|--|------------------|------------------|
| $V_{xx}$                               | 0,028 425        | 0,096 355        |
| $V_{yy}$                               | 0,028 425        | 0,096 355        |
| $V_{zz}$                               | - 0,056 850      | - 0,192 710      |
| $V_{xy}$                               | - 0,030 058      | 0                |
| $V_{yz}$                               | 0                | 0                |
| $V_{xz}$                               | 0                | 0                |

2.2 EFG DIPOLAIRE. — *Moment dipolaire et champ induit.* — La présence d'un champ  $E$  sur un site occupé par un ion polarisable produit en ce site un dipôle défini par son moment  $\mathbf{m} = \alpha \cdot E$ , où  $\alpha$  désigne la polarisabilité moyenne de l'ion. La polarisabilité peut en effet être représentée par un tenseur diagonal de composantes non nulles  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ , et la polarisabilité moyenne est alors  $\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$ .

Ces dipôles induisent à leur tour sur le même site un champ  $E'$  dont les composantes sont :

$$E'_{x_i} = T_{x_i} \cdot \alpha E_{x_i} \tag{3}$$

où [17]

$$T_{x_i} = \sum_k \frac{m_{ik'}(3x_{ik'}^2 - r_k^2) + 3x_{ik'}(x_{jk'}m_{jk'} + x_{lk'}m_{lk'})}{r_k^5}$$

avec  $m_{ik'}, m_{jk'}, m_{lk'}$  : composantes relatives du moment dipolaire en  $k'$  suivant  $x, y, z$  (vecteurs-unités).

La sommation est faite sur tous les sites  $k'$  présentant un dipôle et en utilisant le programme KABEN modifié. Pour SnF<sub>4</sub>, la sommation est faite sur tous les sites (4e), pour SnO<sub>2</sub> sur les sites (4f).

Si on considère au départ du calcul le seul champ monopolaire de composantes  $E_{x_j}^0$ , les composantes du

moment dipolaire total sont données par la relation récurrente :

$$m_i = \alpha \cdot E_{x_i} = \alpha(E_{x_i}^0 + T_{x_i} \cdot \alpha \cdot E_{x_i}) \tag{4}$$

La résolution de l'équation (4) est réalisée à partir des valeurs de champ monopolaire données dans le tableau III. Dans le cas de SnF<sub>4</sub>, les valeurs de  $T_{x_i}$  calculées en unité  $\text{Å}^{-3}$  sont :

$$T_x = T_y = 0 \quad \text{et} \quad T_z = 0,087 82 .$$

La valeur du moment dipolaire total est celle de sa composante  $m_z$  obtenue à l'aide de la relation récurrente (4). On constate que la valeur de  $m_z$  reste constante à partir de la 6<sup>e</sup> itération. Les résultats obtenus pour différentes valeurs de la polarisabilité  $\alpha(F^-)$  du fluor en site (4e) sont représentés sur la figure 1.

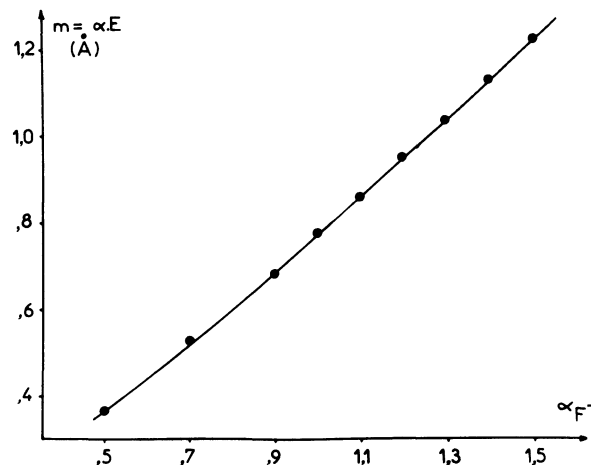


FIG. 1. — Variation du moment dipolaire induit en site (4e) de SnF<sub>4</sub> en fonction de la polarisabilité du fluor.

[Dipole moment in the (4e) positions of SnF<sub>4</sub> as a function of fluorine polarizability.]

Les valeurs de  $T_{x_i}$  obtenues pour SnO<sub>2</sub> sont, en unité  $\text{Å}^{-3}$  :

$$T_x = T_y = - 0,134 915 \quad T_z = 0 .$$

Le champ total  $E$  en site (4f) calculé suivant la relation (4) pour différentes valeurs de  $\alpha(O^{2-})$  a les mêmes composantes relatives que  $E^0$  et les valeurs obtenues pour  $|E|$  sont données dans le tableau V.

EFG dipolaire. — Si  $E$  est le champ total sur les sites anioniques considérés plus haut, la contribution dipolaire au EFG en site (2a) est donnée par la relation

$$EFG_{dip.} = K \cdot \alpha \cdot E$$

où  $K$  est la composante principale du tenseur défini par les composantes [17]

$$K_{ij} = \sum_k - 3 \left[ \left( \sum_{x_i} x_{ik'} m_{ik'} \right) \left[ \frac{5x_{ik'}x_{jk'} - \delta_{ij}r_k^2}{r_k^7} \right] - \frac{1}{r_k^5} (m_{ik'}x_{jk'} + m_{jk'}x_{ik'}) \right] \tag{5}$$

TABLEAU V

Champ  $E$  en site (4f) et  $EFG$  total en site (2a) de  $\text{SnO}_2$ [Electrostatic field  $E$  in (4f) and total  $EFG$  in (2a) for  $\text{SnO}_2$ ]

| $\alpha(\text{O}^-)$<br>( $\text{\AA}^3$ ) | Champ $ E $ total<br>en (4f) (*) | Composantes diagonales<br>du $EFG$ total (**) |           |           |         | $\eta$    | $ q_{zz}  \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$ |
|--|----------------------------------|---|-----------|-----------|---------|-----------|--|
|  |                                  | $q_{zz}$                                      | $q_{xx}$  | $q_{yy}$  |         |           |  |
| 0,8  | 0,132 03                         | - 0,174 894                                   | 0,121 968 | 0,052 926 | 0,394 7 | 0,179 379 |  |
| 1,0  | 0,136 14                         | - 0,209 013                                   | 0,157 671 | 0,051 342 | 0,508 7 | 0,217 842 |  |
| 1,3  | 0,142 83                         | - 0,264 366                                   | 0,215 635 | 0,048 731 | 0,631 3 | 0,281 381 |  |
| 1,5  | 0,147 66                         | - 0,304 396                                   | 0,257 544 | 0,046 852 | 0,692 1 | 0,327 802 |  |
| 1,8  | 0,155 55                         | - 0,369 783                                   | 0,326 000 | 0,043 783 | 0,763 1 | 0,404 089 |  |
| 2,0  | 0,161 30                         | - 0,417 397                                   | 0,375 827 | 0,041 570 | 0,800 8 | 0,459 851 |  |
| 2,3  | 0,170 76                         | - 0,495 815                                   | 0,457 943 | 0,037 872 | 0,847 2 | 0,551 953 |  |

(\*) Valeurs en  $\text{\AA}^{-2}$ .(\*\*) Valeurs en  $\text{\AA}^{-3}$ .

Les composantes  $K_{ij}$  ont été calculées à l'aide du programme KABEN en considérant les  $m_i$  de la relation (5) comme des vecteurs-unités représentant les composantes relatives du champ total sur les sites  $k' = (4e)$  ou  $(4f)$ .

Dans le cas de  $\text{SnF}_4$ , étant donné que le champ en (4e) est orienté suivant  $z$  quel que soit  $\alpha(\text{F}^-)$ , les composantes  $K_{ij}$  ne dépendent pas de la polarisabilité. Les valeurs obtenues sont, en unité  $\text{\AA}^{-4}$  :

$$K_{xx} = K_{yy} = 0,510\ 987 \quad K_{zz} = -1,021\ 974$$

$$K_{xy} = K_{yz} = K_{xz} = 0.$$

Il en est de même pour  $\text{SnO}_2$ , dont les composantes  $K_{ij}$  sont :

$$K_{xx} = K_{yy} = 0,790\ 323 \quad K_{zz} = -1,580\ 646$$

$$K_{xy} = 0,864\ 545 \quad K_{xz} = K_{yz} = 0.$$

2.3  $EFG$  TOTAL EN SITE (2a). — Les composantes du tenseur représentant le gradient de champ électrique total sont définies par

$$q'_{ij} = V_{ij} + K_{ij} \cdot \alpha \cdot E \quad (6)$$

où  $E$  est la valeur du champ en unité  $\text{\AA}^{-2}$ . Le  $EFG$  total est alors représenté par un tenseur à neuf composantes qu'il est nécessaire de diagonaliser afin d'obtenir la composante principale du  $EFG$ ,  $q_{zz} = -(q_{xx} + q_{yy})$  et le paramètre d'asymétrie,  $\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$ .

$\text{SnF}_4$ . — Au vu des résultats donnés au paragraphe 2.2 et dans le tableau IV, on remarque que les tenseurs représentant  $EFG_{\text{mono}}$  et  $K$  sont diagonaux et ont leur composante principale orientée suivant  $z$ . La composante principale du  $EFG$  total est donc  $q_{zz} = V_{zz} + K_{zz} \cdot \alpha(\text{F}^-) \cdot E$  et le paramètre d'asymétrie est  $\eta = 0$ .

Les valeurs de  $q_{zz}$  calculées nous ont permis de tracer sur la figure 2 les courbes  $q_{zz} = f(\alpha(\text{F}^-))$ .

$\text{SnO}_2$ . — Contrairement à  $\text{SnF}_4$ , le tenseur obtenu par la relation (6) à l'aide des valeurs du tableau IV doit être diagonalisé afin d'obtenir les composantes  $q_{xx}$ ,  $q_{yy}$ ,  $q_{zz}$ . Le paramètre d'asymétrie est ici différent de zéro.

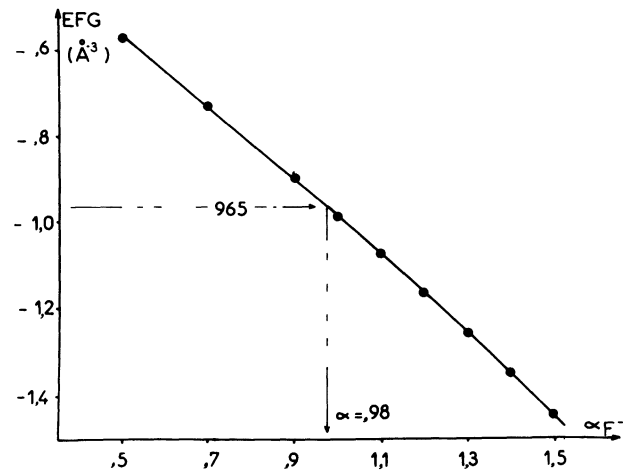


FIG. 2. — Variation du  $EFG$  total en site (2a) de  $\text{SnF}_4$  avec la polarisabilité du fluor F(2).

[Total  $EFG$  in the (2a) positions of  $\text{SnF}_4$  as a function of F(2) polarizability.]

Les résultats obtenus pour différentes valeurs de  $\alpha(\text{O}^-)$  sont donnés dans le tableau V. Nous avons enfin représenté sur la figure 3 les variations de

$$EFG_{\text{total}} = q_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$

en fonction de la valeur accordée à  $\alpha(\text{O}^-)$ .

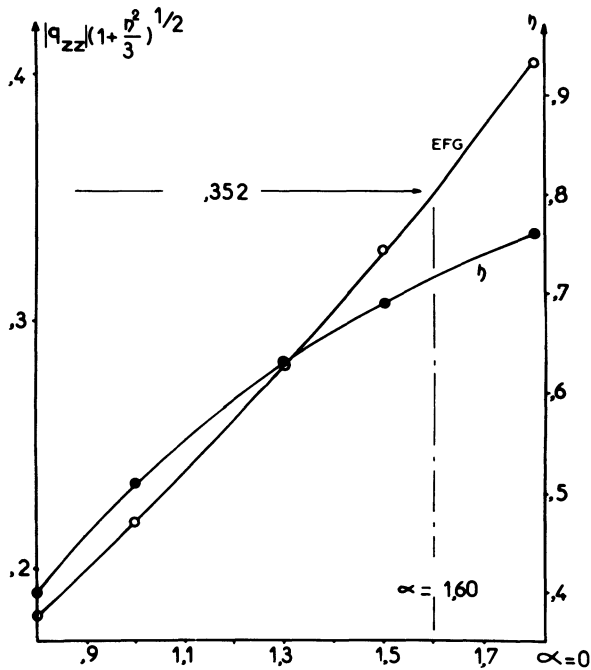


FIG. 3. — Variation de l'*EFG* et du paramètre d'asymétrie en site (2a) de SnO<sub>2</sub> en fonction de la polarisabilité de l'oxygène.

[*EFG* and asymmetry parameter in the (2a) position of SnO<sub>2</sub> versus oxygen polarizability.]

**3. Discussion. Polarisabilité anionique.** — Les valeurs de l'éclatement quadrupolaire données dans le tableau I ont été obtenues expérimentalement par absorption résonnante des photons d'énergie  $E_0 = 23,8$  keV de l'isotope <sup>119</sup>Sn. Un déplacement de la source à une vitesse de  $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  correspond par effet Döppler à une énergie  $E_0/c$ . Compte tenu de la relation (1) et en prenant  $Q \cdot (1 - \gamma_\infty) = 2,0$  [14], on trouve qu'un  $\Delta E_Q$  de  $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  correspond à un  $EFG_{\text{total}}$  de

$$|q_{zz}| \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} = 0,55056 \text{ \AA}^{-3}.$$

Les valeurs du tableau I donnant l'éclatement quadrupolaire permettent donc de connaître le *EFG* total expérimental :

— pour SnO<sub>2</sub>

$$EFG_{\text{exp.}} = 0,352 \pm 0,011 \text{ \AA}^{-3}$$

— pour SnF<sub>4</sub>

$$EFG_{\text{exp.}} = 0,963 \pm 0,027 \text{ \AA}^{-3}.$$

Il nous est alors facile de comparer ces valeurs expérimentales à celles du *EFG* calculé en site (2a) en fonction de la polarisabilité moyenne de l'anion et représenté sur les figures 2 et 3.

**3.1 SnO<sub>2</sub>.** — Au *EFG* total de  $0,352 \text{ \AA}^{-3}$  mesuré expérimentalement correspond, sur la figure 3, une polarisabilité moyenne de O<sup>-</sup>

$$\alpha(\text{O}^-) = 1,60 \text{ \AA}^3$$

La formule de Shanker [18]

$$r_c^3 = (\alpha_c/\alpha_f) r_f^3 \quad (7)$$

avec  $r_c$  et  $\alpha_c$  : rayon et polarisabilité de l'ion dans le cristal ;  $r_f$  et  $\alpha_f$  : rayon et polarisabilité de l'ion libre ; nous permet de calculer le rayon moyen de O<sup>2-</sup> dans SnO<sub>2</sub>, sachant que  $r_f = 1,40 \text{ \AA}$  et  $\alpha_f = 3,88 \text{ \AA}^3$  [19] :

$$r_c(\text{O}^-) = 1,04 \text{ \AA}.$$

La distance moyenne  $d(\text{Sn-O}) = 2,054 \text{ \AA}$  donne alors :

$$r_c(\text{Sn}^{4+}) = 1,01 \text{ \AA}.$$

La relation (7) appliquée à l'ion Sn<sup>4+</sup>, avec  $\alpha_f = 0,50 \text{ \AA}^3$  [17] et  $r_f = 0,72 \text{ \AA}$ , donne pour cette valeur de  $r_c$  une polarisabilité de Sn<sup>4+</sup> :

$$\alpha_c(\text{Sn}^{4+}) = 1,38 \text{ \AA}^3.$$

Nous pouvons, dès lors, évaluer la polarisabilité moléculaire de SnO<sub>2</sub>,  $\alpha_m = 2\alpha(\text{O}^-) + \alpha(\text{Sn}^{4+})$  à partir des valeurs de  $\alpha$  calculées. La valeur obtenue  $\alpha_m = 4,58 \text{ \AA}^3$  est en bon accord avec la valeur expérimentale donnée par J. R. Tessman [20],  $\alpha_m = 4,28 \text{ \AA}^3$ .

Une autre façon de calculer la polarisabilité  $\alpha_c^+$  d'un cation est illustrée par la relation de Ruffa [21]

$$\alpha_c^+/\alpha_f^+ = E_f^2/(E_f - eV_M)^2 \quad (8)$$

où  $eV_M$  est le potentiel de Madelung en eV au site cationique et  $E_f^2 = e^2 \hbar^2 n/m\alpha_f$ , avec  $n$  nombre d'électrons du cation, et  $m$  masse de l'électron.

Dans le cas de SnO<sub>2</sub>, le calcul de  $E_f^2$  donne une valeur de  $10134 (\text{eV})^2$  pour l'ion Sn<sup>4+</sup>. En considérant le potentiel de Madelung en site (2a) donné dans le tableau III, nous tirons de la relation (8) :

$$\alpha_c(\text{Sn}^{4+}) = 1,518 \text{ \AA}^3.$$

Cette valeur est très proche de la valeur 1,38 obtenue par la formule de Shanker.

Il semble donc que l'approximation du modèle à charges ponctuelles appliquée au calcul du *EFG* dans SnO<sub>2</sub> confirme la valeur expérimentale de l'éclatement quadrupolaire calculée en prenant pour  $Q \cdot (1 - \gamma_\infty)$  la valeur de 2,0 barns.

**3.2 SnF<sub>4</sub>.** — Dans le cas de SnF<sub>4</sub>, le *EFG* expérimental de  $0,963 \text{ \AA}^3$  correspond sur la figure 2 à une polarisabilité moyenne du fluor en site (4e) de :

$$\alpha_{F^-} = 0,98 \text{ \AA}^3.$$

La relation de Ruffa nous donne pour la polarisabilité de l'étain la valeur  $\alpha_c(\text{Sn}^{4+}) = 1,28 \text{ \AA}^3$  d'où l'on calcule par la relation de Shanker le rayon de l'étain  $r_c(\text{Sn}^{4+}) = 0,97 \text{ \AA}$ . En soustrayant cette valeur de la distance expérimentale Sn-F (2), on en déduit le rayon  $r_c(\text{F}^-) = 0,91 \text{ \AA}$ . L'application de la relation

de Shanker à l'atome de fluor ( $r_f(F^-) = 1,36 \text{ \AA}$  [19];  $\alpha_f(F^-) = 1,56 \text{ \AA}^3$  [22]) conduit alors à une valeur  $\alpha_c(F^-) = 0,47 \text{ \AA}^3$  en désaccord avec la valeur expérimentale trouvée précédemment.

Cette anomalie peut vraisemblablement s'expliquer par la position très particulière du fluor F(2) dans la structure  $\text{SnF}_4$ . Cette structure peut, en effet, être décrite comme dérivant de la structure  $\text{ReO}_3$  par un cisaillement parallèle à l'une des faces de la maille cubique; il en résulte une structure en couche formée d'octaèdres ( $\text{SnF}_6$ ) contenant deux types d'atomes de fluor :

- les atomes F(1) situés dans le même plan que les atomes d'étain sont en coordinence deux linéaire;
- les atomes F(2) ne sont liés qu'à un seul atome d'étain, ce qui se traduit par une distance Sn-F(2) très courte ( $1,88 \text{ \AA}$ ). Cette situation entraîne une forte perturbation des couches électroniques de l'ion fluor avec, pour conséquence, une forte anisotropie de la polarisabilité : la relation de Shanker ne doit plus être alors applicable.

Il est à noter, de plus, que la valeur de  $\alpha_c(F2)$  obtenue à partir des données Mössbauer est en fait la composante parallèle au champ (donc à l'axe c de la structure). Les données expérimentales ne

permettent d'obtenir ni la polarisabilité de F(1) ni les composantes de  $\alpha_c(F2)$  dans le plan (a, b). Il est donc impossible de conclure sur la polarisabilité moyenne du fluor dans cette structure.

**4. Conclusions.** — Les composantes monopolaires et dipolaires du gradient de champ électrique au niveau de l'ion  $\text{Sn}^{4+}$  ont été calculées pour les structures  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnF}_4$  en utilisant la méthode de E. F. Bertaut (potentiels et champs électrostatiques) et une méthode de sommation directe (gradient de champ).

L'éclatement quadrupolaire mesuré pour  $\text{SnO}_2$  peut être expliqué en donnant à l'oxygène une polarisabilité  $\alpha(O^-) = 1,60 \text{ \AA}^3$  en bon accord avec la valeur de la polarisabilité moléculaire.

Le fort éclatement quadrupolaire mesuré pour  $\text{SnF}_4$  peut être expliqué par une valeur *raisonnable* de la polarisabilité  $\alpha(F^-) = 0,98 \text{ \AA}^3$  dans la direction du champ. La position très particulière de cet atome de fluor dans la structure implique une forte anisotropie de la polarisabilité. La valeur nulle du paramètre d'asymétrie  $\eta$  ne permet pas d'accéder à la valeur des autres composantes de la polarisabilité.

#### Bibliographie

- [1] BOYLE, A. J. F., BUNBURY, D. St. P., EDWARDS, C., *Proc. Phys. Soc. London* **79** (1962) 416.
- [2] CORDEY-HAYES, M. J., *Inorg. Nucl. Chem.* **26** (1964) 915.
- [3] GOLDANSKII, V. I., MAKAROV, E. F., STUKAN, R. A., SUMAROKOVA, T. N., TRUKHTANOV, V. A., KHRAPOV, V. V., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **156** (1964) 400.
- [4] MITROFANOV, K. P., PLOTNIKOVA, M. V., SHPINEL, V. S., *Sov. Phys. JETP* **21** (1965) 524.
- [5] STOKLER, H. A., SANO, H., HERBER, R., *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 1182.
- [6] LEES, J. K., FLINN, P. A., *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 882.
- [7] BAGGIO, E. M., SONNINO, T., *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 3786.
- [8] RUBY, S. L., KALVIUS, G. M., BEARD, G. B., SNYDER, R. E., *Phys. Rev.* **159** (1967) 239.
- [9] GOLDANSKII, V. I., HERBER, R. H., *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy* (Academic Press) 1968.
- [10] LOEBENSTEIN, H. M., ZILBER, R., ZMORA, H., *Phys. Lett.* **33A** (1970) 453.
- [11] DONALDSON, J. D., PUXLEY, D. C., TRICKER, M. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** (1975) 655.
- [12] BAUR, W. H., *Acta Crystallogr.* **B 32** (1976) 2200.
- [13] HOPPE, R., DAHNE, W., *Naturwissenschaften* **49** (1962) 254.
- [14] CALAGE, Y., PANNETIER, J., *J. Phys. Chem. Solids* **38** (1977) 711.
- [15] BERTAUT, E. F., *U.S. Air Force Report*, AD-22696 (1953).
- [16] BOLTON, H. C., FAWCETT, W., GURNEY, I. D. C., *Proc. Phys. Soc. London* **80** (1962) 199.
- [17] BETSUYAKU, H., *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 2546.
- [18] SHANKER, J., KUMAR, N., VERMA, M. P., *Indian J. Pure Appl. Phys.* **11** (1973) 644.
- [19] PAULING, L., *Proc. R. Soc. London A* **114** (1927) 181.
- [20] TESSMAN, J. R., KAHN, A. H., SHOCKLEY, W., *Phys. Rev.* **92** (1953) 890.
- [21] RUFFA, A. R., *Phys. Rev.* **130** (1963) 1412; **133** (1964) 1418.
- [22] WILSON, J. N., CURTIS, R. M., *J. Phys. Chem.* **74** (1970) 187.
- [23] TAFT, C. A., RAJ, D., DANON, J., *Phys. Status Solidi* **64b** (1974) 111.