

# THÈSE DE DOCTORAT

présentée à

**l'Université du Maine**

spécialité : **Chimie de l'État Solide**

par

**Monique BODY**

**pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ du MAINE**

---

**Détermination et modélisation des paramètres de Résonance  
Magnétique Nucléaire de  $^{19}\text{F}$  et  $^{27}\text{Al}$  dans des fluoroaluminates :  
relation avec la structure à courte et moyenne distance**

---

soutenue le 26 septembre 2005

devant le jury composé de :

A. TRESSAUD	Directeur de Recherche	ICMCB (Bordeaux)	Président
C. LECOMTE	Professeur	Université de Nancy	Rapporteur
D. MASSIOT	Directeur de Recherche	CRMHT (Orléans)	Rapporteur
F. MAURI	Professeur	Université de Paris VI	Examineur
J.-Y. BUZARÉ	Professeur	Université du Maine	Directeur de thèse
C. LEGEIN	Maître de Conférences	Université du Maine	Codirecteur de thèse
G. SILLY	Professeur	Université de Montpellier II	Codirecteur de thèse



# THÈSE DE DOCTORAT

présentée à

**l'Université du Maine**

spécialité : **Chimie de l'État Solide**

par

**Monique BODY**

**pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ du MAINE**

---

**Détermination et modélisation des paramètres de Résonance  
Magnétique Nucléaire de  $^{19}\text{F}$  et  $^{27}\text{Al}$  dans des fluoroaluminates :  
relation avec la structure à courte et moyenne distance**

---

soutenue le 26 septembre 2005

devant le jury composé de :

A. TRESSAUD	Directeur de Recherche	ICMCB (Bordeaux)	Président
C. LECOMTE	Professeur	Université de Nancy	Rapporteur
D. MASSIOT	Directeur de Recherche	CRMHT (Orléans)	Rapporteur
F. MAURI	Professeur	Université de Paris VI	Examineur
J.-Y. BUZARÉ	Professeur	Université du Maine	Directeur de thèse
C. LEGEIN	Maître de Conférences	Université du Maine	Codirecteur de thèse
G. SILLY	Professeur	Université de Montpellier II	Codirecteur de thèse



*Cette thèse a été préparée à l'Institut de Recherche en Ingénierie Moléculaire et Matériaux Fonctionnels (IRM2F – Le Mans) de l'Université de Maine,*



*en cotutelle entre :*



***le Laboratoire des Oxydes et Fluorures (LdOF)***  
*Université du Maine, CNRS UMR 6010*  
*Av O. Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9*  
*Site web : <http://www.ldof.univ-lemans.fr>*

*et*

***le Laboratoire de Physique de l'État condensé (LPEC)***  
*Université du Maine, CNRS UMR 6087*  
*Av O. Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9*  
*Site web : <http://www.lpec.univ-lemans.fr>*







*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué dans le cadre d'une étroite collaboration entre le Laboratoire de Physique de l'État Condensé (LPEC) et le Laboratoire des Oxydes et Fluorures (LdOF) au sein de l'Institut de Recherche en Ingénierie Moléculaire et Matériaux Fonctionnels (IRM2F) de l'Université du Maine, sous la direction de J.-Y. Buzaré (Pr), C. Legein (MC) et G. Silly (Pr). Je les remercie infiniment pour leur gentillesse, leur disponibilité et leurs précieux conseils tout au long de ces années de formation. Ils ont grandement contribué à la bonne réalisation de ce travail et il m'a été extrêmement agréable de travailler avec eux.*

*Mes plus vifs remerciements vont à D. Massiot, Directeur de recherche au Centre de Recherche des Matériaux à Hautes Températures (CRMHT – Orléans) et C. Lecomte, Professeur au Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques (LCM3B – Nancy) qui ont accepté de rapporter sur ce travail et de participer au jury. Je remercie également A. Tressaud, Directeur de Recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et F. Mauri, Professeur à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC – Paris) pour l'attention qu'ils ont bien voulu accorder à ce travail et je leur suis très reconnaissante d'avoir accepté de participer à ce jury.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à P. Blaha, Professeur à l'Université Technologique de Vienne (Autriche) pour son aide déterminante dans la mise en œuvre du code de calcul WIEN2k et pour la gentillesse avec laquelle il a répondu à mes questions lors de son séjour comme Professeur invité au LPEC.*

*Je remercie également F. Fayon (CR) et A. Rakhmatullin (IR) du CRMHT pour l'accès à leur spectromètre haut champ (750 MHz) et pour la qualité de leur accueil.*

*J'adresse un grand merci aux Professeurs M. Leblanc et A. Bulou, respectivement directeurs du LdOF et du LPEC, de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires.*

*J'ai beaucoup apprécié les fructueuses discussions de cristallographie que j'ai pu avoir avec M. Leblanc, A. Le Bail (DR), F. Gouttenoire (MC), V. Maisonneuve (MC) et A. Ben Ali (Dr).*

*Je tiens à remercier A.-M. Mercier (IE), J.-Y. Botquelen (Tech.) et C. Galven (AI) pour leur disponibilité et leur soutien technique (synthèse, diffraction des rayons X, ...).*

*Je suis très reconnaissante à F. Calvayrac (MC) et Y. Labaye (MC) pour le support sans faille qu'ils m'ont apporté dans l'utilisation du calculateur parallèle du LPEC, et F. Boucher (CR à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel – Nantes) pour son aide dans l'utilisation du Centre de Calcul Intensif des Pays de la Loire (CC IPL – Nantes). Je veux également remercier Y. Debard (MC) pour sa contribution dans la réalisation des calculs avec le code GAUSSIAN et J. Emery (Pr) pour ses précieux conseils en RMN, en particulier pour les spectres MQ-MAS.*

*J'exprime toute mon amitié à K. Adil et Y. Bulois, mes collègues thésards, pour leur joie de vivre, les discussions variées et leur aide en informatique.*

*Je remercie chaleureusement tous les personnels du LdOF et du LPEC pour leur gentillesse et leur disponibilité. Ils ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation de ce travail dans une très bonne ambiance.*

*Enfin, je remercie la Région des Pays de La Loire de m'avoir accordé une allocation de thèse, ce qui m'a permis de réaliser ce travail dans de bonnes conditions.*







*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué dans le cadre d'une étroite collaboration entre le Laboratoire de Physique de l'État Condensé (LPEC) et le Laboratoire des Oxydes et Fluorures (LdOF) au sein de l'Institut de Recherche en Ingénierie Moléculaire et Matériaux Fonctionnels (IRM2F) de l'Université du Maine, sous la direction de J.-Y. Buzaré (Pr), C. Legein (MC) et G. Silly (Pr). Je les remercie infiniment pour leur gentillesse, leur disponibilité et leurs précieux conseils tout au long de ces années de formation. Ils ont grandement contribué à la bonne réalisation de ce travail et il m'a été extrêmement agréable de travailler avec eux.*

*Mes plus vifs remerciements vont à D. Massiot, Directeur de recherche au Centre de Recherche des Matériaux à Hautes Températures (CRMHT – Orléans) et C. Lecomte, Professeur au Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques (LCM3B – Nancy) qui ont accepté de rapporter sur ce travail et de participer au jury. Je remercie également A. Tressaud, Directeur de Recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et F. Mauri, Professeur à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC – Paris) pour l'attention qu'ils ont bien voulu accorder à ce travail et je leur suis très reconnaissante d'avoir accepté de participer à ce jury.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à P. Blaha, Professeur à l'Université Technologique de Vienne (Autriche) pour son aide déterminante dans la mise en œuvre du code de calcul WIEN2k et pour la gentillesse avec laquelle il a répondu à mes questions lors de son séjour comme Professeur invité au LPEC.*

*Je remercie également F. Fayon (CR) et A. Rakhmatullin (IR) du CRMHT pour l'accès à leur spectromètre haut champ (750 MHz) et pour la qualité de leur accueil.*

*J'adresse un grand merci aux Professeurs M. Leblanc et A. Bulou, respectivement directeurs du LdOF et du LPEC, de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires.*

*J'ai beaucoup apprécié les fructueuses discussions de cristallographie que j'ai pu avoir avec M. Leblanc, A. Le Bail (DR), F. Gouttenoire (MC), V. Maisonneuve (MC) et A. Ben Ali (Dr).*

*Je tiens à remercier A.-M. Mercier (IE), J.-Y. Botquelen (Tech.) et C. Galven (AI) pour leur disponibilité et leur soutien technique (synthèse, diffraction des rayons X, ...).*

*Je suis très reconnaissante à F. Calvayrac (MC) et Y. Labaye (MC) pour le support sans faille qu'ils m'ont apporté dans l'utilisation du calculateur parallèle du LPEC, et F. Boucher (CR à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel – Nantes) pour son aide dans l'utilisation du Centre de Calcul Intensif des Pays de la Loire (CC IPL – Nantes). Je veux également remercier Y. Debard (MC) pour sa contribution dans la réalisation des calculs avec le code GAUSSIAN et J. Emery (Pr) pour ses précieux conseils en RMN, en particulier pour les spectres MQ-MAS.*

*J'exprime toute mon amitié à K. Adil et Y. Bulois, mes collègues thésards, pour leur joie de vivre, les discussions variées et leur aide en informatique.*

*Je remercie chaleureusement tous les personnels du LdOF et du LPEC pour leur gentillesse et leur disponibilité. Ils ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation de ce travail dans une très bonne ambiance.*

*Enfin, je remercie la Région des Pays de La Loire de m'avoir accordé une allocation de thèse, ce qui m'a permis de réaliser ce travail dans de bonnes conditions.*

## SOMMAIRE

<b>Introduction générale.</b>	1
<b>Chapitre 1</b>	
LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE : PRINCIPES, MISE EN ŒUVRE ET MODÉLISATION	9
<b>1. Introduction.</b>	11
<b>2. Principes de la Résonance Magnétique Nucléaire.</b>	11
2.1. Les interactions des spins nucléaires dans les solides.	12
2.1.1. <i>Interaction de déplacement chimique.</i>	12
2.1.2. <i>Interaction quadripolaire.</i>	14
2.1.3. <i>Interaction dipolaire.</i>	15
2.1.4. <i>Interaction de couplage J.</i>	15
2.2. Techniques d'acquisition des spectres RMN.	15
2.2.1. <i>La rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS).</i>	16
2.2.2. <i>Les spectres SATRAS (SAteellite TRAnSition Spectroscopy).</i>	18
2.2.3. <i>Les spectres MQ-MAS (Multiple Quantum Magic Angle Spinning).</i>	21
2.3. Outils pour l'exploitation des spectres RMN.	22
2.3.1. <i>Reconstruction des spectres RMN de <sup>19</sup>F.</i>	22
2.3.2. <i>Reconstruction des spectres SATRAS de <sup>27</sup>Al.</i>	23
<b>3. Les méthodes de modélisation des paramètres RMN.</b>	24
3.1. Introduction.	24
3.2. Le modèle de superposition du déplacement chimique isotrope de <sup>19</sup> F.	24
3.3. Les méthodes ab-initio.	25
3.3.1. <i>Principes généraux.</i>	26
3.3.2. <i>Méthodes de clusters.</i>	30
3.3.3. <i>Calculs avec des conditions aux limites périodiques.</i>	34
<b>Références.</b>	36
<b>Chapitre 2</b>	
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	39
<b>1. Introduction.</b>	41
<b>2. Synthèse et structure des composés cristallisés.</b>	41
2.1. Conditions de synthèse.	42
2.2. Structures cristallines.	43
2.2.1. <i>Structures constituées de chaînes isolées d'octaèdres.</i>	44
2.2.2. <i>Structures constituées d'octaèdres isolés.</i>	45

2.2.3. Structure formée de tétramères d'octaèdres.	46
<b>3. La RMN du fluor.</b>	47
3.1. Le système binaire $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$ .	48
3.1.1. $\alpha\text{-CaAlF}_5$ .	48
3.1.2. $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$ .	49
3.2. Le système binaire $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$ .	50
3.2.1. $\alpha\text{-BaAlF}_5$ .	50
3.2.2. $\beta\text{-BaAlF}_5$ .	51
3.2.3. $\gamma\text{-BaAlF}_5$ .	52
3.2.4. $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ .	53
3.2.5. $\text{Ba}_3\text{AlF}_9\text{-Ib}$ .	54
3.2.6. $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ .	55
3.3. Le système ternaire $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$ : $\alpha\text{-BaCaAlF}_7$ .	56
3.4. Conclusion.	57
<b>4. La RMN de l'aluminium.</b>	59
4.1. Les composés $\alpha\text{-CaAlF}_5$ et $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$ .	60
4.2. $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma\text{-BaAlF}_5$ .	62
4.3. Les composés $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ , $\text{Ba}_3\text{AlF}_9\text{-Ib}$ et $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ .	65
4.4. $\alpha\text{-BaCaAlF}_7$ .	69
4.5. Conclusion.	70
<b>Références.</b>	73
<b>Chapitre 3</b>	
MODÉLISATION DES PARAMÈTRES DE RMN : RELATION AVEC LA STRUCTURE À COURTE ET MOYENNE DISTANCES	75
<b>1. Introduction.</b>	77
<b>2. Le modèle de superposition du déplacement chimique isotrope de <math>^{19}\text{F}</math>.</b>	77
2.1. Application du modèle aux composés cristallisés étudiés.	78
2.2. Affinement des paramètres phénoménologiques du modèle.	79
2.3. Affinement du modèle avec deux jeux de paramètres pour le baryum.	80
2.4. Attributions finales des raies RMN de $^{19}\text{F}$ .	82
2.4.1. Les composés du système binaire $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$ .	82
2.4.2. $\alpha\text{-BaAlF}_5$ .	82
2.4.3. $\beta\text{-BaAlF}_5$ .	84
2.4.4. $\gamma\text{-BaAlF}_5$ .	84
2.4.5. $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ .	85
2.4.6. $\text{Ba}_3\text{AlF}_9\text{-Ib}$ .	86
2.4.7. $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ .	86

2.5. Interprétation des variations des paramètres phénoménologiques.	88
2.6. Validation des paramètres affinés avec $\alpha$ -BaCaAlF <sub>7</sub> .	91
2.7. Conclusion : plages de déplacement chimique isotrope.	92
<b>3. Calculs ab initio du déplacement chimique isotrope de <sup>19</sup>F.</b>	<b>94</b>
3.1. Choix des jeux de base.	94
3.2. Construction des clusters.	96
3.2.1. Les composés MF, MF <sub>2</sub> , et MF <sub>3</sub> .	97
3.2.2. Les fluoroperovskites.	100
3.2.3. Les fluoroaluminates KAlF <sub>4</sub> et RbAlF <sub>4</sub> .	102
3.2.4. Les fluorométallates de baryum BaMgF <sub>4</sub> , BaZnF <sub>4</sub> et Ba <sub>2</sub> ZnF <sub>6</sub> .	103
3.3. Définition des clusters initiaux.	106
3.4. Résultats.	106
3.4.1. Le système binaire NaF-AlF <sub>3</sub> .	107
3.4.2. Le système binaire CaF <sub>2</sub> -AlF <sub>3</sub> .	108
3.4.3. Le système binaire BaF <sub>2</sub> -AlF <sub>3</sub> .	110
3.4.4. $\alpha$ -BaCaAlF <sub>7</sub> .	113
3.5. Discussion.	115
3.5.1. Influence des atomes de baryum.	115
3.5.2. Fiabilité des clusters initiaux.	115
3.6. Conclusion.	116
<b>4. Calculs ab initio des paramètres quadripolaires de <sup>27</sup>Al.</b>	<b>118</b>
4.1. Méthode de calcul.	118
4.1.1. Choix des paramètres de calcul.	118
4.1.2. Optimisation des structures.	120
4.2. Résultats.	122
4.2.1. Calcul des GCE à partir des structures cristallines déterminées par diffraction des rayons X.	122
4.2.2. Effet de la relaxation sur les structures cristallines.	124
4.2.3. Calculs des GCE après optimisation des structures.	128
4.3. Conclusion.	131
<b>Références.</b>	<b>132</b>
<b>Chapitre 4</b>	
<b>EXEMPLES D'APPLICATION</b>	<b>137</b>
<b>1. Introduction.</b>	<b>139</b>
<b>2. Connectivité du réseau des verres du système ternaire CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>.</b>	<b>139</b>
2.1. Synthèse des verres.	139
2.2. Etudes structurales antérieures.	141

---

2.3. Connectivité du réseau d'octaèdres.	142
2.3.1. Définition de paramètres caractérisant la connectivité des octaèdres.	142
2.3.2. Relation entre connectivité des octaèdres et composition des verres.	143
2.4. Etude par RMN de $^{19}\text{F}$ .	144
2.4.1. Correction des lignes de base pour les matériaux vitreux.	144
2.4.2. Analyse des spectres RMN de $^{19}\text{F}$ en fonction de la composition des verres	146
2.4.3. Dimensionnalité des réseaux des verres étudiés.	149
2.5. Conclusion.	150
Références.	151
<b>3. Publication : Structural investigations of <math>\beta\text{-CaAlF}_5</math> by coupling powder XRD, NMR, EPR and spectroscopic parameter calculations.</b>	<b>152</b>
<b>Conclusions et perspectives.</b>	<b>177</b>
<b>Annexes.</b>	<b>185</b>
Annexe 1 : Données cristallographiques des composés cristallisés étudiés et comparaison avec les structures optimisées.	187
Annexe 2 : Paramètres utilisés pour la reconstruction des spectres RMN de $^{19}\text{F}$ dans les fluoroaluminates cristallisés.	199
Annexe 3 : Paramètres utilisés pour la reconstruction des spectres RMN de $^{27}\text{Al}$ dans les fluoroaluminates cristallisés.	209
Annexe 4 : Paramètres utilisés pour la reconstruction des spectres RMN de $^{19}\text{F}$ dans les verres de fluoroaluminates.	211
<b>Liste des publications et communications.</b>	<b>217</b>



# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**



La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) fournit des informations structurales sur l'environnement des noyaux étudiés, en particulier à partir de la mesure du déplacement chimique isotrope. Elle est déjà largement mise en œuvre dans le cas des composés en phase liquide. En effet, en raison du mouvement brownien qui moyenne une partie des interactions, les spectres RMN du liquide présentent des raies très fines et sont aisément exploitables. Dans le cas de la RMN du solide, les interactions ne sont plus moyennées par le mouvement brownien. De plus, les échantillons sont généralement sous forme de poudre. Le spectre enregistré correspond alors à la somme des contributions de chaque orientation des cristallites par rapport au champ magnétique. Les raies expérimentales sont donc fortement élargies par rapport aux composés en phase liquide, et les spectres RMN du solide sont beaucoup plus difficiles à analyser. Avec l'augmentation des fréquences de rotation et l'amélioration de l'électronique des spectromètres, s'est développée la RMN haute résolution dans les solides. Grâce à des expériences mettant en œuvre la rotation à l'angle magique et des séquences multi-impulsionnelles, il est maintenant possible de mesurer de façon très précise les paramètres RMN (déplacement chimique, paramètres quadripolaires, couplage J) pour des échantillons présentant des sites multiples.

En parallèle avec le développement de l'instrumentation en RMN haute résolution solide et couplé à l'augmentation de la puissance des moyens de calculs, on assiste à une utilisation de plus en plus intensive des méthodes de calcul prédictives de ces paramètres à partir des structures. En effet, si la problématique de l'approche *ab initio* est développée depuis plusieurs années dans les systèmes moléculaires organiques, son extension aux phases solides inorganiques est très récente. Actuellement un certain nombre de codes sont disponibles qui permettent de calculer les grandeurs comme le tenseur d'écran et/ou les gradients de champ électriques (GCE) : PARATEC [1], CASTEP [2], GAUSSIAN [3], WIEN2k [4], CRYSTAL [5], ...

Pour les fluorures inorganiques, des méthodes semi-empiriques de calcul de paramètres RMN ont été développées au Mans par B. Bureau lors de ses travaux de thèse. Ceux-ci visaient à la modélisation structurale des verres fluorés de métaux de transition, en particulier les verres  $\text{PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-GaF}_3$  (PZG). Grâce à l'élaboration d'un modèle dit de superposition du calcul de déplacement chimique de  $^{19}\text{F}$  et à des calculs de GCE au site du gallium par une méthode de charges ponctuelles polarisables, une

description quantitative de la connectivité des octaèdres, de l'ordre à moyenne distance et de la distorsion des octaèdres  $\text{GaF}_6^{3-}$  a pu être proposée [6- 10]. Cependant, les paramètres phénoménologiques nécessaires dans ce type d'approche ne sont pas toujours très bien connus dans les fluorogallates et n'ont pas pu être déterminés plus précisément compte tenu du faible nombre de composés de structure connue de cette famille.

Dans ce travail, nous avons cherché à améliorer et/ou dépasser ces méthodes semi-empiriques. Nous nous sommes appuyés sur la famille des fluoroaluminates pour laquelle existe un grand nombre de composés cristallisés de structure connue, et plus particulièrement sur les systèmes binaires  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$  et  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$  et le système ternaire  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$ . Ces matériaux sont propices à une investigation détaillée par RMN, grâce aux deux noyaux, le fluor  $^{19}\text{F}$  ( $I = 1/2$ ) et l'aluminium  $^{27}\text{Al}$  ( $I = 5/2$ ), qui peuvent être utilisés comme sonde locale. Un autre aspect intéressant est qu'il existe des verres dans le système ternaire  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$  auxquels sont appliqués les résultats des méthodes de calcul prédictives. L'enjeu in fine est d'être capable, à partir de la distribution des paramètres qui permet de rendre compte du spectre RMN, de déduire l'ordre local à courte et moyenne distance dans un composé de structure complexe désordonné, voire hétérogène. Inversement, il est également possible d'utiliser les outils théoriques pour prédire les spectres de composés de structure connue et de les confronter à l'expérience.

Du point de vue des méthodes ab initio, deux codes de calcul ont été mis en œuvre : GAUSSIAN [11] pour le calcul du tenseur d'écran de  $^{19}\text{F}$ , précédemment utilisé par un groupe de chercheurs chinois dans divers fluorures [12- 15], et WIEN2k [16] pour le calcul des GCE des sites de  $^{27}\text{Al}$ , avec lequel des résultats encourageants avaient été obtenus sur des composés du système binaire  $\text{NaF-AlF}_3$  [17].

Le plan de ce manuscrit est le suivant :

Dans un premier chapitre, nous présentons les principes de la RMN haute résolution dans les solides : les interactions des spins nucléaires, les séquences expérimentales mises en œuvre (MAS [18], MQ-MAS [19] et SATRAS [20,21]), ainsi que les outils utilisés pour reconstruire les spectres RMN. Les méthodes de

modélisation semi-empirique et *ab initio* des paramètres RMN que nous utiliserons sont ensuite brièvement décrites.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le deuxième chapitre. Après un rappel des conditions de synthèse et une rapide description des structures des composés cristallisés étudiés, les spectres RMN MAS du fluor sont mesurés et reconstruits. Une première attribution partielle des raies est déduite de leurs intensités relatives. Les résultats de la RMN de l'aluminium sont ensuite présentés. La technique SATRAS est mise en œuvre pour tous les composés. Des expériences MQ-MAS sont réalisées pour les composés possédant au moins deux sites d'aluminium, ce qui facilite la reconstruction des spectres SATRAS. Les paramètres quadripolaires issus des simulations des spectres RMN sont discutés compte tenu des distorsions des octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$ .

Dans le troisième chapitre, plusieurs outils permettant de relier paramètres RMN et structure locale sont utilisés. Dans un premier temps, la modélisation du déplacement chimique du fluor est effectuée grâce à une extension du modèle semi-empirique de Bureau *et al.* [8]. Dans un deuxième temps, le code de calcul GAUSSIAN 98 [11] est utilisé, en employant une méthode de clusters (*i.e.* en construisant un environnement autour de l'atome étudié semblable à celui rencontré dans les phases cristallisées). Un certain nombre de problèmes, comme le choix de la méthode de résolution de l'équation de Schrödinger, la sélection des bases de fonctions d'onde et la détermination du nombre d'atomes à introduire dans le calcul, sont discutés. Enfin, le code WIEN2k [16] est mis en œuvre pour modéliser les paramètres quadripolaires de l'aluminium. Une attention particulière est portée à l'effet de la relaxation des structures cristallines sur la valeur de ces paramètres.

Dans le dernier chapitre, deux applications de ces méthodes sont proposées : une étude de la connectivité des octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$  et de l'ordre local dans les verres du système ternaire  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$  en fonction de leur composition et une investigation structurale précise de  $\beta\text{-CaAlF}_5$  couplant diffraction des rayons X et RMN.

---

## Références

---

- [1] [www.nersc.gov/projects/paratec](http://www.nersc.gov/projects/paratec)
- [2] [www.castep.org](http://www.castep.org)
- [3] [www.gaussian.com](http://www.gaussian.com)
- [4] [www.wien2k.at](http://www.wien2k.at)
- [5] [www.crystal.unito.it](http://www.crystal.unito.it)
- [6] B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, J. Emery, C. Legein, C. Jacoboni, *J. Phys. : Condens. Matter* 9 (1997) 6719-6736.
- [7] B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, C. Jacoboni, *J. Non-Cryst. Solids* 258 (1999) 110-118.
- [8] B. Bureau, G. Silly, J. Emery, J.-Y. Buzaré, *Chem. Phys.* 249 (1999) 85-104.
- [9] B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, C. Legein, D. Massiot, *Solid State NMR* 14 (1999) 181-190.
- [10] B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, B. Boulard, C. Legein, *J. Phys. : Condens. Matter* 12 (2000) 5775-5788.
- [11] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Jr. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98, Revision A.9; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, (1998).

- [12] S.-H. Cai, Z. Chen, X. Hu, H.-L. Wan, *Chem. Phys. Lett.* 302 (1999) 73-76.
- [13] S.-H. Cai, Z. Chen, H.-L. Wan, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 1060-1066.
- [14] S.-H. Cai, Z. Chen, Z.-H. Chen, H.-L. Wan, *Chem. Phys. Lett.* 362 (2002) 13-18.
- [15] S.-H. Cai, X.-Y. Yu, Z. Chen, H.-L. Wan, *Magn. Reson. Chem.* 41 (2003) 902-907.
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, K. Schwarz, Techn. Universität, Wien, Austria (2001) ISBN 3-9501031-1-2.
- [17] G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Calvayrac, *Solid State NMR* 25 (2004) 241-251.
- [18] E. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature* 83 (1959) 1802-1803.
- [19] L. Frydman, J. S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 5367-5368.
- [20] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. J. Bildsoe, H. J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.* 95 (1991) 88-117.
- [21] C. Jäger dans : B. Blümich, Eds. *Solid State NMR II*, Springer-Verlag, Berlin (1994) 133-170.





## **Chapitre 1**

# **LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE : PRINCIPES, MISE EN ŒUVRE ET MODÉLISATION**



## 1. Introduction.

Dans un premier temps, le principe d'une expérience de RMN et les différentes interactions des spins nucléaires dans les solides sont présentés. Les techniques expérimentales mises en œuvre pour obtenir des spectres haute résolution (MAS [1], SATRAS [2,3] et MQ-MAS [4]) et les outils utilisés pour reconstruire ces spectres (DMFit [5] et logiciel de calcul des spectres SATRAS [2]) sont également décrits.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux méthodes de modélisation des paramètres RMN : modèle semi-empirique de calcul du déplacement chimique isotrope de  $^{19}\text{F}$  élaboré par Bureau *et al.* [6] et principes des méthodes ab initio mises en œuvre dans les codes GAUSSIAN [7] et WIEN2k [8].

## 2. Principes de la Résonance Magnétique Nucléaire.

Une expérience de RMN consiste à mesurer les caractéristiques de l'aimantation nucléaire apparue dans un échantillon placé dans un champ magnétique intense  $\vec{B}_0$ . La RMN est une spectroscopie basée sur les transitions entre les niveaux d'énergie des moments de spins des noyaux. Ainsi, un noyau est observable par RMN s'il présente des propriétés magnétiques caractérisées par l'existence d'un spin  $I$  non nul.

Pour enregistrer les spectres, l'échantillon est placé dans un champ magnétique externe uniforme  $\vec{B}_0$ . Sous l'effet de ce champ, pour les noyaux de spin nucléaire  $I \neq 0$ , il se produit une levée de dégénérescence des états de spins en  $(2I+1)$  niveaux d'énergie équidistants (effet Zeeman). Si le référentiel du laboratoire est choisi tel que son axe Oz soit dirigé suivant  $\vec{B}_0$ , le Hamiltonien Zeeman correspondant s'écrit :

$$H_Z = -\gamma B_0 I_z = \omega_0 I_z = 2\pi \nu_0 I_z,$$

où  $\nu_0$  correspond à la fréquence de Larmor (de l'ordre de la centaine de MHz),  $I_z$  est la composante du spin nucléaire  $\vec{I}$  suivant Oz et  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau considéré.

L'application d'un champ radiofréquence transversal  $\vec{B}_1$ , tournant à la fréquence de Larmor, permet d'induire des transitions entre les niveaux Zeeman. Ce sont ces transitions qui sont détectées en RMN. La précession libre du moment magnétique nucléaire permet de recueillir un signal (Free Induction Decay, FID) dans une bobine de réception. Le spectre final est obtenu par transformée de Fourier du signal recueilli.

Dans la matière, les noyaux ne sont pas isolés et leur environnement peut induire des perturbations de l'effet Zeeman, comme le déplacement chimique et les couplages dipolaires et quadripolaires qui vont modifier les écarts d'énergie entre les niveaux magnétiques de spin. Chaque noyau est ainsi représenté par un pic de résonance à une fréquence caractéristique dépendant de son voisinage. Il y aura autant de pics que d'environnements différents du noyau observé.

Dans la suite, nous décrivons brièvement ces perturbations en précisant la forme de l'interaction correspondante et les ordres de grandeur des modifications des niveaux d'énergie.

## 2.1. Les interactions des spins nucléaires dans les solides.

### 2.1.1. Interaction de déplacement chimique.

Dans la matière condensée, le champ magnétique vu par le noyau est perturbé par son environnement électronique. Une contribution diamagnétique  $\sigma_d$  (positive) est générée par la précession de Larmor des électrons périphériques dans le champ  $\vec{B}_0$  qui tend à écranter le champ magnétique vu par le noyau. Une contribution paramagnétique  $\sigma_p$  (négative) provient de la déformation des couches électroniques sous l'effet du champ  $\vec{B}_0$  et amplifie le champ magnétique au niveau du noyau. Ces deux contributions sont proportionnelles au champ  $\vec{B}_0$  et le champ magnétique vu par le noyau peut donc s'écrire sous la forme :

$$\vec{B} = \vec{B}_0(1 - \sigma),$$

avec  $\sigma$  le coefficient d'écran tel que  $\sigma = \sigma_d + \sigma_p$  (tenseur de rang 2, de trace non nulle).

Ce coefficient d'écran  $\sigma$  dépend donc de la distribution des électrons autour du noyau, et prend des valeurs différentes suivant les composés chimiques étudiés. Par

conséquent, la fréquence de résonance d'un noyau donné est différente de la fréquence de Larmor, et est fonction de l'environnement électronique. Cette perturbation fait varier la fréquence de résonance de l'ordre de quelques Hertz à quelques kiloHertz. Le Hamiltonien d'écrantage électronique prend la forme :

$$H_{\sigma} = \gamma \vec{I} \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_0.$$

Dans le repère de ses axes propres, le tenseur d'écran s'écrit :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & & \\ & \sigma_{yy} & \\ & & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \text{ avec } |\sigma_{zz} - \bar{\sigma}| > |\sigma_{yy} - \bar{\sigma}| > |\sigma_{xx} - \bar{\sigma}| \text{ et } \bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}).$$

En général, c'est l'échelle de déplacement chimique,  $\delta$ , qui est utilisée. La relation entre  $\sigma$  et  $\delta$  est la suivante :

$$\delta \text{ (ppm)} = \left( \frac{\sigma_{\text{ref}} - \sigma}{1 - \sigma_{\text{ref}}} \right) \cdot 10^6 \approx (\sigma_{\text{ref}} - \sigma) \cdot 10^6$$

où  $\delta_{xx} = \frac{1}{3}(\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{xx}) \cdot 10^6$ ,  $\delta_{yy} = \frac{1}{3}(\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{yy}) \cdot 10^6$  et  $\delta_{zz} = \frac{1}{3}(\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{zz}) \cdot 10^6$  sont les composantes du tenseur de déplacement chimique dans ses axes propres.

Trois paramètres décrivant le tenseur de déplacement chimique  $\delta$  peuvent être définis :

- le déplacement chimique isotrope :  $\delta_{\text{iso}} \text{ (ppm)} = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} 10^6 = \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})$ ,
- l'anisotropie de déplacement chimique :  $\delta_{\text{aniso}} \text{ (ppm)} = \delta_{zz} - \delta_{\text{iso}}$  et
- le paramètre d'asymétrie :  $\eta = \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\delta_{\text{aniso}}}$ .

L'effet de la partie anisotrope dépend de l'orientation du tenseur par rapport au champ externe  $\vec{B}_0$ . Dans le cas d'un spectre de poudre, on observe la superposition des contributions liées à chaque orientation, ce qui se traduit par un élargissement des raies de chaque noyau.

### 2.1.2. Interaction quadripolaire.

Tous les noyaux de spin supérieur à  $\frac{1}{2}$  possèdent un moment électrique quadripolaire, dû à une distribution non sphérique des charges du noyau. Ce moment électrique peut interagir avec le gradient de champ électrique créé par la distribution des charges électriques proches du noyau. Cette interaction est donc locale et rend compte de la symétrie du site dans lequel se trouve le noyau observé.

Le Hamiltonien quadripolaire décrivant l'interaction entre le moment quadripolaire électrique d'un noyau et un gradient de champ électrique  $V$  peut s'écrire :

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \vec{I} \cdot \vec{V} \cdot \vec{I} \quad \text{où } e \text{ est la charge de l'électron, } \hbar \text{ la constante de Planck } h$$

divisée par  $2\pi$ ,  $Q$  le moment quadripolaire du noyau et  $V$  un tenseur de rang 2 mesurant le gradient de champ électrique au noyau de spin  $\vec{I}$ . Les valeurs propres  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$  de ce tenseur, exprimées dans son système d'axes propres, vérifient les relations :

$$|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}| \quad \text{et} \quad V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0.$$

En définissant le paramètre d'asymétrie  $\eta_Q = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}$  avec  $0 < \eta_Q < 1$ , le

$$\text{Hamiltonien prend alors la forme : } H_Q = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)\hbar} \left[ 3I_z^2 - I^2 + \frac{1}{2}\eta_Q(I_x^2 - I_y^2) \right].$$

Selon les auteurs, on peut définir :

- la fréquence quadripolaire :  $\nu_Q = \frac{3eV_{zz}Q}{2I(2I-1)\hbar}$ ,

- la constante de couplage quadripolaire (QCC) :  $C_Q = \frac{eV_{zz}Q}{h}$ .

La fréquence quadripolaire est proportionnelle à l'intensité de l'interaction. Le paramètre d'asymétrie caractérise l'écart à la symétrie axiale du gradient de champ électrique.

Cette interaction peut correspondre à des valeurs de  $\nu_Q$  de l'ordre de plusieurs MégaHertz et conduit, dans le cas des solides, à un fort élargissement du spectre.

### 2.1.3. Interaction dipolaire.

Le dipôle magnétique d'un noyau interagit avec le champ local créé par les dipôles magnétiques des noyaux voisins. Le Hamiltonien correspondant à une interaction dipolaire entre deux moments magnétiques de spin nucléaire  $\vec{\mu}_1 = \gamma_1 \vec{I}_1$  et  $\vec{\mu}_2 = \gamma_2 \vec{I}_2$  distants de  $r_{12}$  s'écrit :

$$H_D = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2}{4\pi r_{12}^3} \hbar \left( \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 - \frac{3(\vec{I}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{I}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^2} \right)$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- proportionnelle au produit des rapports gyromagnétiques,
- dépendante de la distance inter nucléaire en  $1/r^3$ ,
- indépendante du champ  $\vec{B}_0$ .

L'interaction dipolaire peut atteindre la centaine de kiloHertz. Elle est la source principale d'élargissement des raies dans les solides.

### 2.1.4. Interaction de couplage J.

Le couplage J correspond à l'interaction entre des dipôles magnétiques nucléaires voisins, par l'intermédiaire des électrons de liaison. Pour deux spins nucléaires  $\vec{I}_1$  et  $\vec{I}_2$ , le Hamiltonien correspondant s'écrit :  $H_J = 2\pi \vec{I}_1 \cdot J_{12} \cdot \vec{I}_2$ .

En général de faible intensité ( $J < 100$  Hz), l'interaction de couplage J est difficilement observable en RMN du solide, car masquée par la largeur des raies dues aux autres interactions.

## 2.2. Techniques d'acquisition des spectres de RMN.

Dans les liquides, le mouvement brownien des molécules permet de moyenniser la partie anisotrope du tenseur de déplacement chimique et du couplage J, ainsi que les interactions dipolaires et quadripolaires. Les spectres obtenus présentent alors des raies très fines.

Pour les échantillons solides, des techniques expérimentales ont été développées pour reproduire l'effet du mouvement brownien des liquides afin d'augmenter la résolution des spectres, en affinant les raies (MAS, SATRAS) et pour séparer les différentes interactions (MQ-MAS).

Dans la suite, nous passons en revue celles que nous avons mises en œuvre dans ce travail.

### 2.2.1. La rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS).

La méthode consiste à placer l'échantillon dans un rotor en rotation rapide autour d'un axe faisant un angle  $\theta$  avec la direction du champ magnétique uniforme  $\vec{B}_0$ . Pour les interactions de déplacement chimique et dipolaire, et pour l'interaction quadripolaire au premier ordre, on peut montrer que la pulsation de résonance  $\omega$  des noyaux dans un échantillon en rotation et soumis à ces interactions, s'écrit sous la forme :

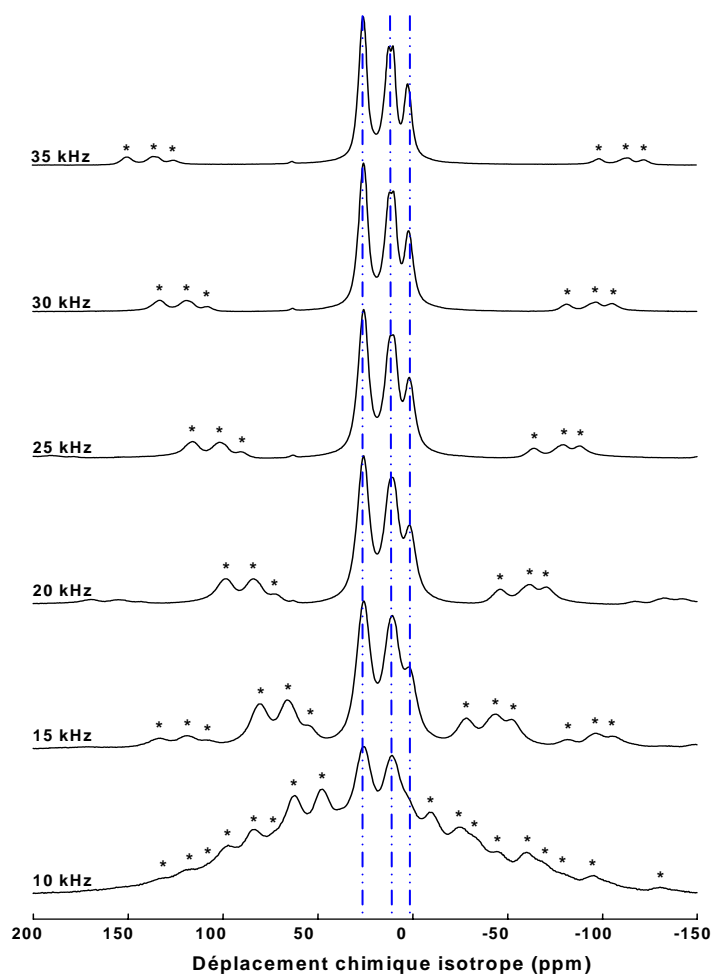
$$\omega = \omega_0 + \omega_2 P_2(\cos\theta) \quad \text{avec} \quad P_2(\cos\theta) = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2},$$

où  $\omega_2$  est une quantité dont l'expression dépend de l'interaction considérée.

La rotation du rotor sur lui-même, incliné de  $54,74^\circ$  (angle magique) par rapport à la direction du champ  $\vec{B}_0$ , permet d'annuler le polynôme de Legendre  $P_2(\cos\theta)$  et, de ce fait, de réduire les effets de l'anisotropie de l'interaction de déplacement chimique, du couplage dipolaire et de l'interaction quadripolaire au premier ordre.

Pour un noyau de spin  $I = \frac{1}{2}$  (absence d'interaction quadripolaire), seule la contribution isotrope  $\delta_{\text{iso}}$  du tenseur de déplacement chimique est non nulle et peut être mesurée directement. Sa valeur détermine la position de la raie isotrope. Celle-ci est invariante, quelle que soit la vitesse de rotation. Plus la vitesse de rotation est grande, plus l'effet de l'interaction dipolaire est réduit, donc plus les raies sont fines. La figure 1.1 montre effectivement que les spectres à haute vitesse donnent les raies les plus fines et permettent une bonne précision sur la mesure du déplacement chimique isotrope.





**Figure 1.1.** Evolution du spectre RMN de  $^{19}\text{F}$  dans  $\beta\text{-CaAlF}_5$  avec la fréquence de rotation du rotor. Les bandes de rotation sont repérées par le symbole \*. Les raies isotropes sont repérées par les pointillés.

La technique de rotation à l'angle magique introduit une nouvelle périodicité temporelle et fait apparaître des bandes de rotation. Elles sont situées de part et d'autre de la raie isotrope, sous l'enveloppe du spectre statique, et distantes de celle-ci d'un multiple de la fréquence de rotation. Ainsi, plus la fréquence de rotation est élevée, plus les bandes de rotations sont distantes des raies de résonance (figure 1.1). Leurs intensités dépendent des interactions de déplacement chimique, de couplage dipolaire et de la vitesse de rotation. Les basses vitesses permettent donc d'obtenir plus de précision sur la forme des bandes de rotation et sur les interactions qui les génèrent. Cependant, en dessous de 15 kHz, les raies de RMN sont trop élargies par le couplage dipolaire pour permettre une reconstruction fiable.

Les intensités relatives des raies sur un spectre MAS sont proportionnelles à la multiplicité des sites du noyau observé.

### 2.2.2. Les spectres SATRAS (SAteellite TRAnSition Spectroscopy).

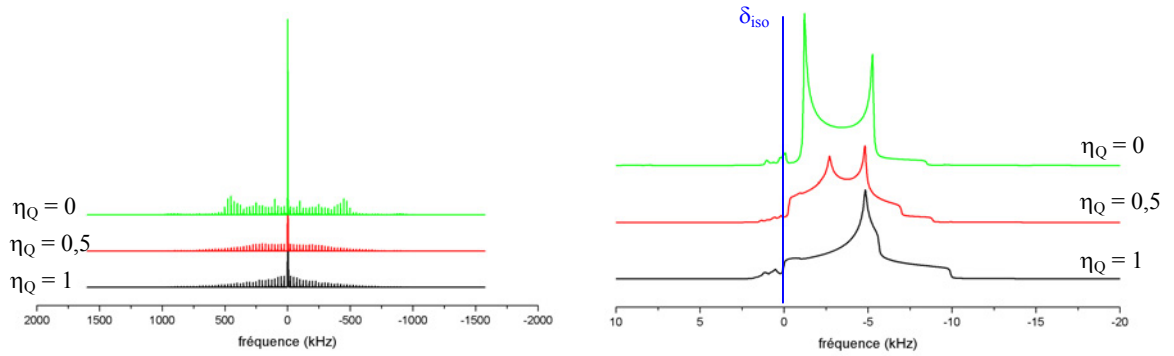
Pour un noyau quadripolaire de spin demi-entier, le spectre est composé d'une raie centrale correspondant à la transition  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$  et de raies satellites correspondant aux autres transitions  $m \leftrightarrow m + 1$ . Du fait que la raie centrale n'est sensible qu'à l'interaction au second ordre des perturbations, elle est très intense sur un spectre de poudre.

Les expériences SATRAS mettent en œuvre la rotation à l'angle magique dans des expériences à un pulse sur les noyaux quadripolaires. Le programme de pulse choisi est celui d'une acquisition simple : un pulse  $t$  suivi de l'enregistrement du signal de précession libre. L'irradiation doit être non sélective, avec un temps de pulse court de façon à avoir une irradiation large sur toutes les transitions, pour tous les cristallites qui composent la poudre. On parle alors de régime linéaire, pour lequel la condition à satisfaire est [9] :

$$\left( I + \frac{1}{2} \right) \nu_{\text{RF}} t \leq \frac{1}{12}.$$

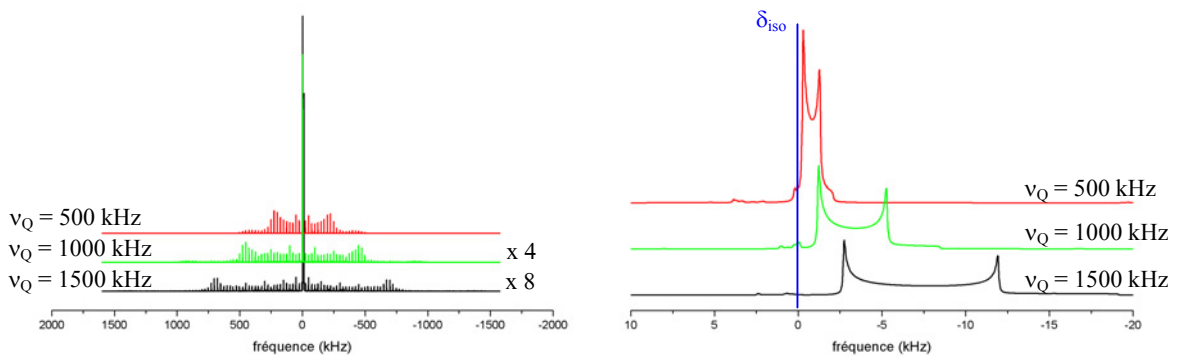
Les intensités relatives des raies sont alors proportionnelles à la multiplicité des sites des noyaux étudiés.

La rotation à l'angle magique permet d'éliminer l'élargissement dû aux interactions dipolaires et à l'interaction quadripolaire au premier ordre. De plus, elle donne naissance aux bandes de rotation des transitions satellites. Les intensités et les formes de ces transitions externes dépendent de l'interaction quadripolaire et leur analyse permet d'affiner les mesures de  $\nu_Q$  et  $\eta_Q$  déterminées à partir de la forme de la transition centrale. Cette méthode est particulièrement efficace pour les faibles fréquences quadripolaires et dans le cas de composés présentant plusieurs sites du noyau étudié. Les figures 1.2 à 1.5 présentent des spectres SATRAS calculés pour  $^{27}\text{Al}$  à une fréquence de Larmor de 78,2 MHz et une forme de raie Lorentzienne.



**Figure 1.2.** Evolution en fonction de  $\eta_Q$  du spectre SATRAS de  $^{27}\text{Al}$  calculé pour  $\nu_Q = 1 \text{ MHz}$  et une fréquence de rotation de  $25 \text{ kHz}$  avec une largeur de raie de  $100 \text{ Hz}$  : enveloppe des transitions satellites (à gauche) et transition centrale (à droite).

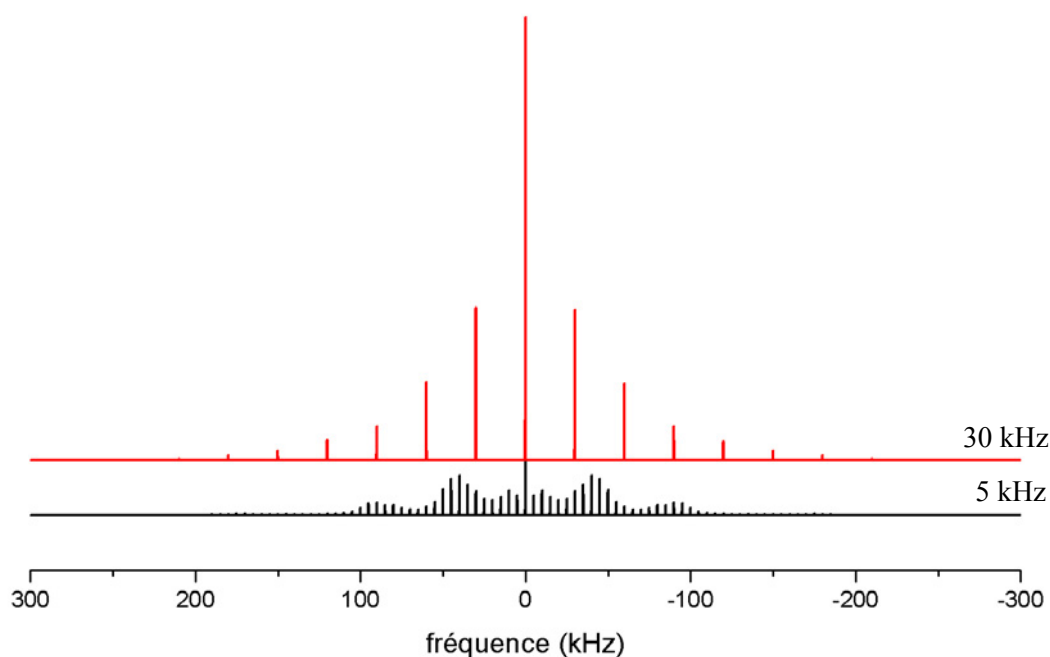
Les formes de l'enveloppe des transitions satellites et de la transition centrale évoluent avec le paramètre  $\eta_Q$  (figure 1.2). Ce sont donc de bons indicateurs de l'anisotropie de l'interaction quadripolaire.



**Figure 1.3.** Evolution en fonction de  $\nu_Q$  du spectre SATRAS de  $^{27}\text{Al}$  calculé pour  $\eta_Q = 0$  et une fréquence de rotation de  $25 \text{ kHz}$  avec une largeur de raie de  $100 \text{ Hz}$  : enveloppe des transitions satellites (à gauche) et transition centrale (à droite).

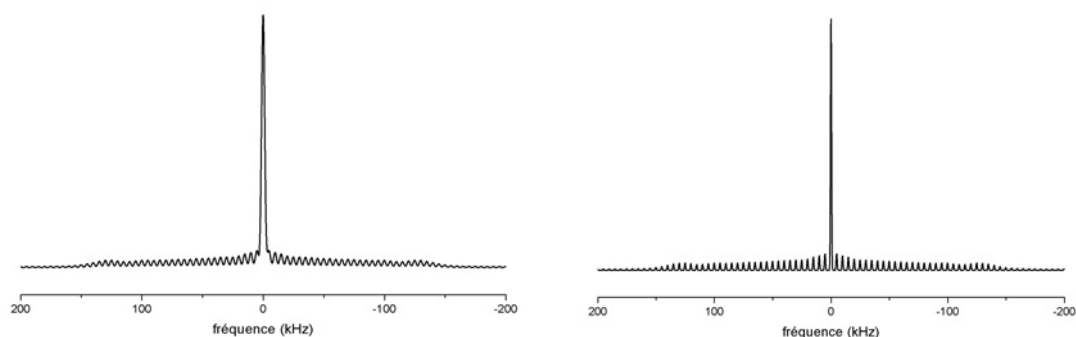
L'étalement de l'ensemble du spectre est d'autant plus important et la transition centrale plus large que la fréquence quadripolaire est élevée (figure 1.3).

La figure 1.4 montre les spectres SATRAS calculés pour des fréquences de rotation de  $30$  et  $5 \text{ kHz}$ . La forme de l'enveloppe des transitions satellites est beaucoup mieux échantillonnée pour le spectre calculé à  $5 \text{ kHz}$  et les paramètres quadripolaires obtenus lors d'une reconstruction seraient beaucoup plus précis.



**Figure 1.4.** Spectres SATRAS de  $^{27}\text{Al}$  calculés pour  $\nu_Q = 100$  kHz et  $\eta_Q = 0$  à 5 et 30 kHz, avec une largeur de raie de 100 Hz.

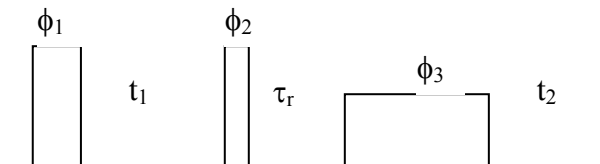
Cependant, les vitesses de rotations doivent rester suffisamment élevées pour éviter tout recouvrement entre les bandes de rotation des transitions satellites qui rendrait la reconstruction des spectres plus difficile (figure 1.5, spectre de gauche). En effet, une faible vitesse de rotation réduit mal le couplage dipolaire entre le fluor et l'aluminium. Pour minimiser cette interaction, la technique de découplage TPPM (Two Pulse Phase Modulation) peut alors être utilisée. Les atomes de fluor sont irradiés avec un champ radiofréquence à leur fréquence de Larmor, modulé en phase, pendant toute la durée d'acquisition du signal.



**Figure 1.5.** Spectres SATRAS de  $^{27}\text{Al}$  calculés pour  $\nu_Q = 150$  kHz et  $\eta_Q = 1$  à 5 kHz, avec une largeur de raie de 3000 Hz (à gauche) et 1000 Hz (à droite).

### 2.2.3. Les spectres MQ-MAS (Multiple Quantum Magic Angle Spinning).

La rotation à l'angle magique permet d'annuler le polynôme de Legendre d'ordre 2,  $P_2(\cos\theta)$ . Cependant, l'anisotropie de l'interaction quadripolaire dépend également du polynôme de Legendre d'ordre 4,  $P_4(\cos\theta) = \frac{35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3}{8}$ , qui n'est pas moyenné par la rotation à l'angle magique. Parmi les séquences MQ-MAS présentées dans l'article de revue de Smith *et al.* [9], nous avons choisi celle avec filtre z représentée figure 1.6. Elle permet d'annuler ce polynôme  $P_4(\cos\theta)$  par l'intermédiaire des transitions multiquanta  $-m \leftrightarrow m$  pour  $m \neq 1/2$ , dans un spectre à deux dimensions. Les expériences réalisées sont des 3Q-MAS, ce qui signifie que la transition  $-3/2 \leftrightarrow 3/2$  est exploitée.



**Figure 1.6.** Séquence de pulses pour une expérience MQ-MAS avec un filtre z.

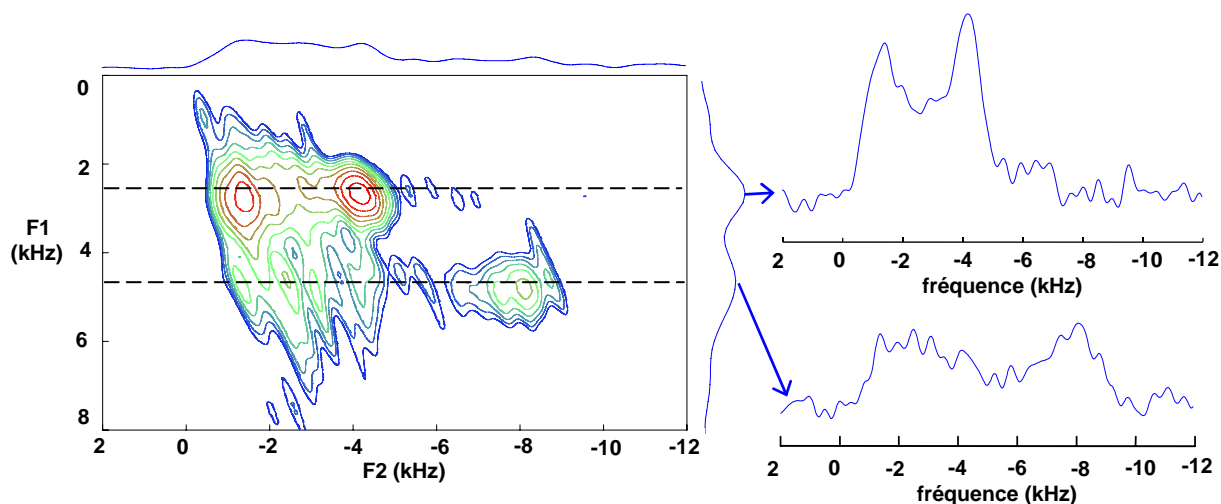
Après transformée de Fourier bidimensionnelle et application de la transformation de « shearing », un spectre haute résolution 2D est obtenu. La projection du spectre 2D dans la direction isotrope F1 verticale donne un spectre 1D où toutes les interactions au premier et au second ordre ont été moyennées : chaque site est représenté par une raie de faible largeur. A priori il est alors possible de séparer les sites inéquivalents selon F1. La projection du spectre 2D dans la direction F2 horizontale donne le spectre MAS du composé, filtré par les multiquanta.

A titre d'exemple, nous présentons le spectre MQ-MAS de  $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub> figure 1.7. Suivant F1, deux sites distincts apparaissent qu'il n'est pas possible de différencier suivant F2. La position des pics dépend du type d'expérience et des conventions utilisées. Dans la direction isotrope F1, chaque site correspond à une raie étroite dont la position est donnée par  $\delta_{3Q,iso} = -\frac{17}{31} \delta_{iso} - \frac{3}{1550} \frac{P_Q^2}{\nu_0^2}$ . Dans la direction MAS, le centre

de gravité est donné par la relation :  $\delta_{\text{MAS}} = \delta_{\text{iso}} - \frac{3}{500} \frac{P_Q^2}{\nu_0^2}$ , où  $\nu_0$  est la fréquence de

Larmor et  $P_Q$  une constante égale à  $C_Q \sqrt{1 + \frac{\eta_Q^2}{3}}$ .

Ainsi, les sites ayant des déplacements chimiques isotropes voisins, mais des couplages quadripolaires différents, correspondent à des taches distinctes sur le spectre 2D et peuvent donc être distingués. Le spectre d'une tranche positionnée à  $\delta_{3Q,\text{iso}}$  en F1, représente la transition centrale du site considéré. Sa reconstruction avec DMFit [5] permet l'extraction des paramètres RMN caractéristiques du site. A droite de la figure 1.7, les spectres 1D MAS obtenus pour chacun des deux sites du composé sont présentés.



**Figure 1.7.** Spectre MQMAS (25 kHz) de  $^{27}\text{Al}$  (gauche) dans  $\gamma\text{-BaAlF}_5$  et spectres 1D expérimentaux des deux sites d'aluminium (droite).

## 2.3. Outils pour l'exploitation des spectres RMN.

### 2.3.1. Reconstruction des spectres RMN de $^{19}\text{F}$ .

Pour chaque composé étudié, les spectres sont reconstruits à l'aide du logiciel DMFit [5]. Il permet de calculer le spectre complet, en incluant les bandes de rotation, à partir de quatre paramètres indépendants de la vitesse de rotation :  $\delta_{\text{iso}}$ ,  $\delta_{\text{aniso}}$ ,  $\eta$  et la forme de la raie isotrope (mélange de formes gaussienne et lorentzienne). L'interaction

dipolaire n'étant pas explicitement prise en compte, l'amplitude et la largeur des raies dépendent de la vitesse de rotation utilisée et sont réajustées.

### 2.3.2. Reconstruction des spectres SATRAS de $^{27}\text{Al}$ .

La ligne de base des spectres expérimentaux est déformée par un sinus cardinal dû au temps mort. Le temps d'échantillonnage est faible, égal à  $0,2 \mu\text{s}$ , et le temps mort a une durée de  $7 \mu\text{s}$  : environ 35 points sont perdus. Une prédiction linéaire est donc appliquée aux spectres expérimentaux, pour corriger la ligne de base et faciliter ainsi leur reconstruction.

Pour chaque composé étudié, les spectres sont reconstruits à l'aide du logiciel de calcul des spectres SATRAS développé au Mans, basé sur le traitement théorique développé par Skibsted *et al.* [2,10]. La référence [2] a été corrigée récemment [11,12]. Il permet de calculer le spectre complet, en incluant les transitions satellites, à partir de quatre paramètres :  $\nu_Q$ ,  $\eta_Q$ , le déplacement chimique et son anisotropie. L'interaction dipolaire n'est pas explicitement prise en compte.

Lorsque les singularités de la transition centrale sont bien visibles, les paramètres  $\delta_{\text{iso}}$ ,  $\nu_Q$  et  $\eta_Q$  ont été déterminés en reconstruisant celle-ci, puis affinés sur le spectre complet, les enveloppes des transitions satellites calculées et expérimentales devant avoir la même forme. Sinon, les spectres sont reconstruits en se basant sur la largeur et la forme de l'enveloppe des bandes de rotation.

### 3. Les méthodes de modélisation des paramètres RMN.

#### 3.1. Introduction.

Dans cette partie sont présentées les différentes méthodes utilisées afin de procéder aux calculs des paramètres RMN à partir des données structurales.

Le modèle de superposition pour le calcul du déplacement chimique isotrope de  $^{19}\text{F}$  développé initialement par Bureau *et al.* [6] est tout d'abord rappelé. Viennent ensuite les méthodes de calcul ab initio utilisées : une méthode de cluster avec le code GAUSSIAN [7] pour le déplacement chimique isotrope de  $^{19}\text{F}$  et la méthode LAPW [13] utilisant les conditions aux limites périodiques implémentées dans le code WIEN2k [8] pour les paramètres quadripolaires.

#### 3.2. Le modèle de superposition du calcul du déplacement chimique isotrope de $^{19}\text{F}$ .

Dans la matière condensée, le champ magnétique appliqué  $\vec{B}_0$  est perturbé par l'environnement électronique des noyaux et le champ magnétique  $\vec{B}$  vu par un noyau peut donc s'écrire sous la forme :  $\vec{B} = \vec{B}_0(1 - \sigma)$ . On définit la composante isotrope du

tenseur d'écran :  $\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\sigma_{\text{xx}} + \sigma_{\text{yy}} + \sigma_{\text{zz}})$ .

Partant de la théorie de Ramsey [14] de l'effet d'écran électronique, Bureau *et al.* [6] ont montré que pour  $^{19}\text{F}$  le coefficient d'écran  $\sigma_{\text{iso}}$  peut se mettre sous la forme de la somme d'une contribution diamagnétique positive constante,  $\sigma_{\text{d}} = 480$  ppm, et d'une contribution paramagnétique négative  $\sigma_{\text{p}} = \sum_1 \sigma_1$  (ppm) avec :

$$\sigma_1 = \sigma_{1_0} \exp[-\alpha_1(d - d_0)]$$



pour laquelle les paramètres phénoménologiques sont :

- $d_0$ , la distance caractéristique F-M choisie égale à la longueur de liaison dans le fluorure de base correspondant,
- $\sigma_{l_0}$ , le paramètre déterminant l'ordre de grandeur de la contribution paramagnétique du cation, déduit des mesures effectuées dans le fluorure de base correspondant pour lequel  $\sigma_{iso} = 480 + n \sigma_{l_0}$  ( $n$  est le nombre de coordination de l'atome de fluor),
- $\alpha_1$ , déduit du comportement de la contribution paramagnétique isotrope  $\sigma_1$  en fonction de la distance cation-fluor.  $\sigma_1$  dépend d'intégrales de recouvrement des orbitales de ces deux atomes, facilement calculables quand les orbitales atomiques du cation sont connues. Une relation linéaire a ainsi été établie entre  $\alpha_1$  et le rayon ionique  $r_1$  du ligand l :

$$\alpha_1 = -0,806 r_1 + 4,048.$$

Pour les autres cations, les valeurs sont déduites de cette formule. Les valeurs ainsi calculées pour  $\sigma_{iso}$  sont obtenues sur une échelle dite absolue.

De manière générale, pour un composé X, le déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$  est obtenu par :  $\delta_{iso,X/ref} = \sigma_{iso,ref} - \sigma_{iso,X}$ . Dans le cas présent, la référence utilisée pour les mesures de déplacement chimique isotrope de  $^{19}\text{F}$  est le composé  $\text{C}_6\text{F}_6$ , pour lequel  $\sigma_{\text{C}_6\text{F}_6} = 352,9$  ppm [6].

L'expression du déplacement chimique isotrope, référencé par rapport à  $\text{C}_6\text{F}_6$ , est donc :

$$\delta_{iso,X/\text{C}_6\text{F}_6} = -127,1 - \sum_l \sigma_l \text{ (ppm)}.$$

### 3.3. Les méthodes ab initio.

Cette présentation a pour objectif de préciser les bases des méthodes utilisées dans les codes de calcul ab initio employés et ne se veut pas exhaustive. Contrairement à la méthode précédente, aucun paramètre phénoménologique n'est nécessaire et les calculs sont effectués uniquement à partir de la structure du matériau.

### 3.3.1. Principes généraux.

D'après la mécanique quantique, l'énergie et de nombreuses propriétés d'un état stable d'un système atomique peuvent être obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger :  $H\Psi = E\Psi$ .  $H$  est le Hamiltonien, opérateur différentiel qui représente l'énergie totale du système et  $E$  est la valeur numérique (valeur propre) de l'énergie du système dans l'état considéré.  $\Psi$  est la fonction d'onde.

Pour un système comportant  $N$  électrons, le Hamiltonien peut se mettre sous la forme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla^2 \vec{R}_{\alpha}}{M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha, i} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}$$

La masse du noyau situé en  $R_{\alpha}$  est  $M_{\alpha}$ , les électrons ont une masse  $m_e$  et sont situés en  $r_i$ . Les opérateurs sont associés, dans l'ordre, à l'énergie cinétique des noyaux, à celle des électrons, à l'énergie d'interaction de Coulomb entre noyaux et électrons, entre électrons, et entre noyaux.

Pour résoudre cette équation, il est nécessaire de faire des approximations.

#### 3.3.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer.

Les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons et sont considérés comme fixes : le premier terme du Hamiltonien disparaît, et le dernier est constant. L'Hamiltonien du système devient alors:

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i, \alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$

La fonction d'onde est alors purement électronique  $\Psi_{el}$ .

Pour l'étude des systèmes contenant un grand nombre  $N$  d'électrons, deux types de résolution de l'équation de Schrödinger sont principalement utilisés : les méthodes Hartree-Fock (HF) et les méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

3.3.1.2. L'approximation de Hartree-Fock (HF).

Dans la méthode de Hartree-Fock, la fonction d'onde est approximée par le produit antisymétrique des N fonctions d'onde monoélectroniques (spin-orbitales  $\chi_j(\vec{x}_j) = \phi(\vec{r}_j) \cdot \sigma(s)$ ) appelé déterminant de Slater  $\Phi_{SD}$ .

L'énergie de Hartree-Fock est alors donnée par l'expression :

$$E_{HF} = \langle \Phi_{SD} | H_{el} | \Phi_{SD} \rangle = \sum_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_i \varepsilon_i + V_e$$

où les différents termes représentent la contribution de l'énergie cinétique électronique et de l'attraction électrons - noyaux, les intégrales de Coulomb J et les intégrales d'échange K qui correspondent à des interactions biélectroniques.  $V_e$  mesure l'énergie totale de répulsion électrons - électrons.

3.3.1.3. Energie de corrélation.

Un déterminant de Slater  $\Phi_{SD}$  ne constitue qu'une approximation de la fonction d'onde exacte. Il ne prend pas en compte la corrélation qui existe entre le mouvement des divers électrons. En effet, la répulsion coulombienne rend infiniment peu probable la présence simultanée de deux électrons dans une petite région de l'espace. L'écart d'énergie entre  $E_{HF}$  et la valeur exacte E est appelé énergie de corrélation et noté :

$$E_{Cor} = E - E_{HF} < 0.$$

L'énergie de corrélation est prise en compte dans la théorie de la fonctionnelle de la densité.

3.3.1.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le principe de la DFT est de remplacer la détermination de la fonction d'onde à N électrons par celle de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Hohenberg et Kohn [15] ont démontré que la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  de l'état fondamental d'un système détermine de manière unique le potentiel externe  $V^{ext}(\vec{r})$ .

La mise en équation repose sur le Théorème de Kohn-Sham [16]. La densité électronique exacte de l'état fondamental d'un système à N électrons est :  $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r})$ , où les fonctions d'onde  $\phi_i(\vec{r})$  sont les N solutions de plus basse énergie des équations de Kohn-Sham :

$$H_{KS} \phi_i = E_i \phi_i ,$$

avec  $H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC} + V_{ext}$ , où  $V_{XC}$  est le potentiel

d'échange-corrélation qui n'existe pas dans l'approximation de Hartree-Fock. Il n'est pas connu formellement, sauf dans le cas du gaz d'électrons libres.

Des approximations sont donc utilisées. La plus courante est celle de la densité locale LDA. L'énergie d'échange-corrélation dans un volume élémentaire entourant le point  $\vec{r}$  est obtenue en supposant qu'elle est identifiable localement à celle obtenue pour le gaz d'électrons libres avec la densité constante  $\rho(\vec{r})$ :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} .$$

Dans cette approximation, le spin des électrons n'est pas pris en compte. Il est introduit dans les calculs par l'approximation LSDA (S pour spin), en utilisant deux densités, l'une pour les spins  $\alpha$ , l'autre pour les spins  $\beta$  :

$$E_{XC}^{LSDA} = \int (\rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r})) \epsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r} .$$

Une forme plus élaborée est celle de l'approximation des gradients généralisés GGA [17]. L'énergie d'échange-corrélation est pondérée par la valeur que prend la densité dans les volumes élémentaires voisins :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) f_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla(\rho(\vec{r}))) d\vec{r} .$$

Il existe plusieurs modèles de GGA, qui se différencient par la fonction  $f_{XC}$ . L'un des plus utilisés est le GGA PBE [18], proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996. Un autre GGA, fréquemment utilisé en chimie, est celui proposé par Lee, Yang et Parr en 1988, noté LYP [19].

### 3.3.1.5. Fonctionnelles hybrides d'échange-corrélation.

Dans la méthode HF, le potentiel d'échange est calculé exactement et les termes de corrélation sont ignorés. Dans la méthode DFT, la fonctionnelle d'échange-corrélation constitue une approximation des termes d'échanges et de corrélation. Pour améliorer encore la description des systèmes, des fonctionnelles hybrides ont été créées,

dans lesquelles les termes d'échanges se rapprochent de ceux utilisés dans la méthode HF.

Elles peuvent être une juxtaposition des deux méthodes : par exemple, BLYP correspond à l'utilisation simultanée de la fonctionnelle d'échange-corrélation LYP [19] de type GGA avec la fonctionnelle d'échange B de type HF proposée par Becke en 1988 (telle que  $E_{XC} = c_{HF}E_X^{HF} + c_{DFT}E_{XC}^{DFT}$ ) [20].

La fonctionnelle hybride B3LYP [21] est une combinaison linéaire de plusieurs fonctionnelles, dont les plus importantes sont la fonctionnelle de corrélation LYP [19] et la fonctionnelle déterminée par Becke en 1988 [20], combinaison linéaire déterminée à l'aide de trois paramètres  $A = 0,80$ ,  $B = 0,72$  et  $C = 0,81$  [21,22] :

$$E_{XC} = AE_X^{Slater} + (1-A)E_X^{HF} + B\Delta E_X^{B88} + CE_C^{LYP} + (1-C)\Delta E_C^{VWN}$$

avec  $E_X^{Slater}$  l'énergie d'échange exacte et  $\Delta E_C^{VWN}$  la correction du gradient proposée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 pour la corrélation [23].

### 3.3.1.6. Résolution de l'équation.

Les équations HF et KS sont similaires dans leurs écritures et les mêmes techniques mathématiques peuvent être appliquées pour les résoudre. Les solutions proviennent d'un calcul auto-cohérent ou boucle « Self-Consistent Field (SCF) ». Une hypothèse est initialement formulée sur la forme de la solution. Le Hamiltonien est alors construit, puis diagonalisé et conduit à une nouvelle solution utilisée à son tour comme point de départ. La convergence vers une solution auto-cohérente donne la solution finale.

Pour déterminer les fonctions d'onde, il est nécessaire de les développer sur des bases de l'espace de Hilbert dont elles sont un élément. Dans le cas de systèmes moléculaires (non périodiques), des bases de fonctions d'onde atomiques localisées sont généralement utilisées. Pour les systèmes périodiques, des bases d'ondes planes sont le plus souvent utilisées.

### 3.3.2. Méthodes de clusters.

Les méthodes de clusters utilisées dans les matériaux cristallisés consistent à extraire un groupement d'atomes du système périodique centré sur l'atome pour lequel on veut effectuer les calculs. Le cluster est traité comme une molécule. L'objectif est de simuler (au moins partiellement) le comportement du cristal au niveau de l'atome central. Les méthodes plus sophistiquées comme les "embedded clusters" consistent à ajouter un potentiel se substituant à la partie du cristal située à l'extérieur du cluster. Ces dernières ne seront pas mises en oeuvre dans ce travail.

Les calculs présentés dans ce travail ont été réalisés avec le code de calcul GAUSSIAN 98 [7]. Sa particularité est d'utiliser des orbitales atomiques (OA) qui sont des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes.

#### 3.3.2.1. Combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO).

Si  $\psi_i$  est la fonction d'onde orbitale d'un électron  $i$ , elle appartient à un espace de Hilbert de dimension  $n$  (supposé fini) auquel peut être associée une base  $\{\phi_\mu\}$  telle que  $\psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \phi_\mu$ . Déterminer la fonction d'onde revient donc à déterminer les coefficients  $c_{\mu i}$ .

Les orbitales atomiques sont exprimées comme des combinaisons linéaires d'un jeu présélectionné de fonctions mono-électroniques appelées également fonctions de base. Ces fonctions de base sont habituellement centrées sur le noyau atomique et ont, de ce fait, une ressemblance avec les orbitales atomiques.

Les premières fonctions de base utilisées ont été les fonctions de type Slater (STO) [24]:  $\phi(r, \theta, \varphi) = Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}$ , qui reproduisent les orbitales atomiques de façon satisfaisante. Cependant, ces fonctions ne sont pas très adaptées aux calculs numériques.

Des fonctions atomiques gaussiennes sont souvent utilisées comme fonctions de base. Elles ont la forme générale  $g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2}$ , où  $\alpha$  est une constante qui détermine l'extension radiale de la fonction, et  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont les coordonnées cartésiennes de l'électron.

Pour reconstruire des orbitales de type Slater, des combinaisons linéaires de gaussiennes peuvent être utilisées :  $\phi_{nl} = \sum_i c_i e^{-\alpha_i r^2}$ .

Pour chaque atome, il existe une grande variété de fonctions de base, construites comme des combinaisons linéaires de une à six fonctions de type gaussienne. Une fois le choix des fonctions de base réalisé, les fonctions d'onde moléculaires sont construites sous la forme de combinaisons linéaires des orbitales atomiques.

### 3.3.2.2. Quelques exemples de fonctions de base [25].

Les premiers jeux de fonctions de base comportaient autant de fonctions de base que d'orbitales atomiques. Puis, pour apporter plus de flexibilité, des représentations élargies ont été introduites, en doublant le nombre de fonctions de base utilisées pour décrire chaque OA (Double Zeta), ou en ne doublant que le nombre de fonctions de base pour décrire les OA de valence (DZV). Ainsi, une fonction de base Simple Zeta qui s'écrivait :  $\phi_{nl} = \sum c_i e^{-\alpha_i r^2}$  devient en Double Zeta :

$$\phi_{nl} = \sum c'_i e^{-\alpha'_i r^2} + \sum c''_i e^{-\alpha''_i r^2},$$

avec les termes  $\alpha'$  et  $\alpha''$  choisis tels que  $\alpha' < \alpha < \alpha''$ , pour ajouter à la flexibilité de l'orbitale atomique ainsi décrite.

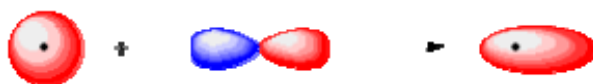
Pour le jeu de fonctions de base noté 3-21G, chaque orbitale atomique de cœur est représentée par une fonction de base unique, composée de trois primitives gaussiennes. Chacune des orbitales atomiques de valence est représentée par deux fonctions de base, constituées respectivement de deux et une primitives gaussiennes.

Pour le jeu de fonctions de base noté 6-311G, chaque orbitale atomique de cœur est représentée par une fonction de base, composée de six primitives gaussiennes. Chacune des orbitales atomiques de valence est représentée par trois fonctions de base, constituées respectivement de trois, une et une primitives gaussiennes.

### 3.3.2.3. Ajout de fonctions de polarisation.

Pour les molécules fortement polarisées, il est nécessaire de délocaliser les charges par rapport au noyau. De petits déplacements du centre de gravité des charges électroniques sont obtenus en ajoutant des fonctions de base de type *d* pour les atomes

lourds, ou de type  $p$  pour les atomes légers [25,26]. Ces fonctions représentent des orbitales atomiques vides dans l'état fondamental de l'atome étudié. Ainsi, l'ajout d'une fonction de type  $p_z$  à une fonction de valence de type  $s$  aura pour effet de déplacer le centre de la fonction de base suivant l'axe  $z$  (figure 1.8).



**Figure 1.8.** Ajout d'une fonction de type  $p_z$  à une fonction de valence de type  $s$  pour un atome d'hydrogène.

La notation 3-21G(2d) indique ainsi que le jeu de fonctions de base 3-21 est utilisé, augmenté de deux fonctions de polarisation de type  $d$ . Dans certaines notations comme « DZVP », l'ajout de la lettre P indique qu'une ou plusieurs fonctions de polarisation ont été ajoutées au jeu de fonctions de base initial.

#### 3.3.2.4. Ajout de fonctions de diffusion.

Les fonctions de diffusion sont des gaussiennes avec de faibles valeurs de l'exposant  $\alpha$ . Elles décroissent donc lentement avec la distance au noyau. Elles sont particulièrement utiles pour la description des anions et des liaisons faibles [25,26].

La notation 6-311+G indique ainsi que le jeu de fonctions de base 6-311 est utilisé, augmenté de deux fonctions de diffusion, de type  $s$  et  $p$ .

L'ajout du préfixe « aug » indique également l'ajout de fonctions de diffusion [22]. Le jeu de base Aug-cc-pVTZ peut se décrypter ainsi : VTZ indique que les orbitales atomiques de valence sont décrites comme des triples zeta,  $p$  signifie que des fonctions de polarisation sont ajoutées, et Aug indique qu'une fonction de diffusion est également ajoutée pour chaque type ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ) de fonctions de base. Le préfixe -cc- signifie que l'on utilise le jeu de fonctions de base « correlation consistent » dû à Dunning *et al.* [27].

#### 3.3.2.5. Utilisation des pseudo-potentiels.

Les électrons de cœur sont les électrons des couches internes, proches du noyau, et donc peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome. Pour alléger les calculs, les électrons de cœur peuvent être remplacés par un pseudo-potentiel (Electron Core Potential, ECP) simulant leur effet sur les électrons de valence. Le nombre de fonctions



de base nécessaires est réduit drastiquement puisqu'il ne reste que les orbitales atomiques de valence à décrire.

Ces jeux de base sont particulièrement intéressants pour les calculs effectués avec des atomes lourds.

### 3.3.2.6. Calcul du tenseur d'écran - Méthode GIAO.

Le tenseur d'écran traduit la réponse des électrons qui entourent le noyau observé plongé dans un champ magnétique externe  $\vec{B}_0$ . Par rapport aux calculs présentés précédemment, il faut prendre en compte le champ magnétique et le potentiel vecteur qui lui est associé  $\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2\mu_0} \vec{B}_0 \wedge \vec{r}$  (dans la jauge de Coulomb) [28,29]. Le Hamiltonien du système doit faire intervenir explicitement les moments magnétiques nucléaires  $\vec{\mu}_\alpha$  puisque le tenseur d'écran est calculé à leur niveau :

$$H = -\frac{1}{2m_e} \sum_i \left[ -i\hbar \nabla_{\vec{r}_i} - \frac{e}{c} \vec{A}'(\vec{r}_i) \right]^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha,i} \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|},$$

où  $\vec{A}'(\vec{r}_i) = \vec{A}(\vec{r}_i) + \sum_\alpha (\vec{\mu}_\alpha \wedge \vec{r}_{i\alpha}) / r_{i\alpha}^3$  est le potentiel vecteur à la position de l'électron  $i$ , somme du potentiel vecteur dû au champ extérieur et de celui dû aux moments magnétiques nucléaires, avec  $\vec{r}_{i\alpha} = \vec{r}_i - \vec{R}_\alpha$ .

Les fonctions de base doivent être adaptées pour que la solution finale ne dépende pas du choix de jauge (les résultats des calculs doivent être invariants par une translation ou par un changement d'origine de la jauge) [30]. Cette condition est satisfaite en utilisant la méthode GIAO [28] dans laquelle les fonctions de base monoélectroniques deviennent dépendantes explicitement du champ  $\vec{B}_0$  en subissant la transformation :  $\varphi_v = e^{i\vec{A}_v \cdot \vec{r} / c} \phi_v$ , avec  $\vec{A}_v = \frac{1}{2\mu_0} \vec{B}_0 \wedge \vec{R}_v$ , où  $\vec{R}_v$  repère la position du noyau  $v$  et  $\phi_v$  est une fonction monoélectronique de base centrée sur ce noyau et indépendante de  $\vec{B}_0$ .

Après avoir obtenu une solution auto-cohérente, la fonction d'onde  $\Psi$  obtenue pour chaque niveau d'énergie  $\varepsilon$  dépendra explicitement de  $\bar{B}_0$  et de  $\bar{\mu}_v$ . Pour les faibles valeurs de ces deux paramètres, un développement en perturbation montre que le tenseur d'écran s'obtient finalement par la relation [31]:  $\sigma_{ij}^v = \frac{\partial^2 \langle \varepsilon \rangle}{\partial \bar{B}_{0i} \partial \bar{\mu}_{vj}}$ . Ainsi, toutes les composantes de ce tenseur peuvent être déterminées.

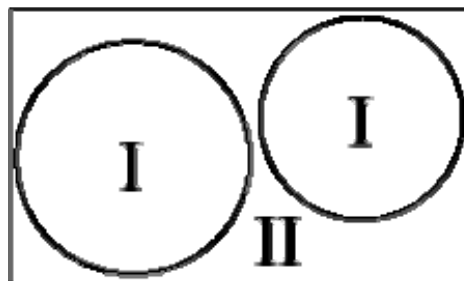
### 3.3.3. Calculs avec des conditions aux limites périodiques.

Décrire un cristal comme une « molécule » ne peut être qu'une approximation. Il est préférable d'utiliser explicitement les conditions aux limites périodiques du cristal infini pour effectuer des calculs. Dans cette optique, nous avons utilisé le code WIEN2k qui met en œuvre la méthode « Linearized Augmented Plane Waves » (LAPW).

#### 3.3.3.1. Les fonctions d'ondes planes : méthode LAPW [32, 33].

La méthode LAPW propose une autre procédure pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Le cristal étudié est défini par sa maille primitive et un solide infini est généré par des opérations de translation. La symétrie de translation est alors exploitée en utilisant des conditions aux limites périodiques.

Un jeu de bases spécifique est utilisé. Il est obtenu en divisant la maille cristalline en deux zones (figure 1.9). La première, I, est constituée de sphères non jointives centrées sur les positions atomiques et la seconde, II, est composée des régions interstitielles entre ces sphères.



**Figure 1.9.** Division de la maille cristalline en sphères centrées sur les positions atomiques (zone I) et région interstitielle (zone II).

A l'intérieur d'une sphère de rayon  $R$  (zone I), les fonctions d'onde sont des combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques et se mettent donc sous la forme :

$$\phi_{k_n} = \sum_{lm} \left( A_{lm,k_n} u_1(r, E_1) + B_{lm,k_n} \dot{u}_1(r, E_1) \right) Y_{lm}(\vec{r}),$$

où  $u_1(r, E_1)$  est la solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger pour l'énergie  $E_1$ , et  $\dot{u}_1(r, E_1)$  est la dérivée (en énergie) de  $u_1$  évaluée pour la même énergie  $E_1$ . Une combinaison linéaire de ces deux fonctions constitue la linéarisation de la dépendance en énergie de la fonction radiale. Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont des fonctions de  $k_n$  et sont déterminés en imposant que cette fonction de base coïncide (en valeur et en forme) avec l'onde plane  $k_n$  correspondante dans la région interstitielle. Les fonctions  $u_1(r, E_1)$  et  $\dot{u}_1(r, E_1)$  sont obtenues par intégration de l'équation radiale de Schrödinger sur un maillage radial à l'intérieur de la sphère. On note  $R_{MT}$  le plus petit rayon des sphères de la maille.

Dans les régions interstitielles (zone II), des fonctions de type ondes planes sont utilisées comme bases :  $\psi_k = \sum_n c_n e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}}$ , avec  $\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{K}_n$  où  $\vec{k}$  appartient à la première zone de Brillouin et  $\vec{K}_n$  est un vecteur du réseau réciproque. L'amplitude du plus grand vecteur  $\vec{K}_n$  utilisé est notée  $K_{MAX}$ .

De même, les potentiels et la densité de charge seront décrits par des combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques dans les sphères et comme des séries de Fourier dans les régions interstitielles :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(r) & \text{à l'intérieur des sphères,} \\ \sum_K V_K e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} & \text{à l'extérieur des sphères.} \end{cases}$$

Le calcul utilise un développement multipolaire du potentiel.

### 3.3.3.2. Calculs du gradient de champ électrique (GCE) [34].

Les GCE,  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$ , sont aisément déduits des composantes correspondant à  $L = 2$  du développement multipolaire du potentiel.

## Références

- 
- [1] E. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature* 83 (1959) 1802-1803.
- [2] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. J. Bildsoe, H. J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.* 95 (1991) 88-117.
- [3] C. Jäger dans : B. Blümich, Eds. *Solid State NMR II*, Springer-Verlag, Berlin, (1994) 133-170.
- [4] L. Frydman, J. S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 5367-5368.
- [5] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70-76.
- [6] B. Bureau, G. Silly, J. Emery, J.-Y. Buzaré, *Chem. Phys.* 249 (1999) 85-104.
- [7] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Jr. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98, Revision A.9; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA (1998).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, K. Schwarz, Techn. Universität, Wien, Austria (2001) ISBN 3-9501031-1-2.
- [9] M. E. Smith, E. R. H. van Eck, *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectrosc.* 34 (1999) 159-201.

- [10] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. Bildsoe, H. J. Jakobsen, *Chem. Phys. Lett.* 188 (1992) 405-412.
- [11] S. Ding, C. A. McDowell, *Chem. Phys. Lett.* 333 (2001) 413-418.
- [12] G. Scholz, R. Stösser, J. Klein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, Y. Laligant, B. Ziemer, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2101-2117.
- [13] D. Singh, *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method*, (1994) Kluwer Academic.
- [14] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* 78 (1950) 699-703.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864-871.
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133-1139.
- [17] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800-8802.
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [19] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785-789.
- [20] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098-3100.
- [21] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648-5652.
- [22] A. Frisch, M. Frisch, *Gaussian, Inc.* (1999) ISBN 0-9636769-7-0 "Gaussian 98 User's reference".
- [23] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian J. Phys.* 58 (1980) 1200-1211.
- [24] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 36 (1930) 57-64.
- [25] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, "Ab initio molecular orbital theory" (1986) Wiley Intersciences Publication.
- [26] M. Frisch, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 3265-3269.
- [27] T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007-1023.

- [28] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* 27 (1974) 789-807.
- [29] K. Wolinski, J. F Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8251-8260.
- [30] F. London, *J. Phys. Radium* 8 (1937) 397-409.
- [31] J. R. Cheeseman, G. Gary, W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 5497-5509.
- [32] S. Cottenier, "Density Functional theory and the family of (L)APW-methods: a step by step introduction" Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium, (2002) ISBN 90-807215-1-4.
- [33] K. Schwarz, P. Blaha, *Comput. Mat. Sci.* 28 (2003) 259-273.
- [34] P. Blaha, K. Schwarz, P. Herzig, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1192-1195.

**Chapitre 2**  
**RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX**





## 1. Introduction.

Dans ce chapitre, nous présentons les composés cristallisés étudiés des systèmes binaires  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$  et  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$  et du système ternaire  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$ . Nous décrivons les conditions de synthèse et discutons leurs structures en relation avec le réseau des octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$ .

Une étude de ces composés par RMN MAS [1] de  $^{19}\text{F}$  est ensuite exposée : conditions d'acquisition et reconstruction des spectres permettant d'atteindre les déplacements chimiques isotropes et les intensités relatives des raies RMN. Une première attribution est alors proposée, basée sur les intensités relatives des raies et la multiplicité des sites de fluor.

Pour la RMN de  $^{27}\text{Al}$ , la technique SATRAS [2,3] est mise en œuvre pour l'acquisition des spectres pour tous les composés. Pour ceux présentant au moins deux sites d'aluminium, des expériences MQ-MAS [4] permettent de préciser les mesures. La reconstruction des spectres SATRAS [2] donne accès aux déplacements chimiques et aux paramètres quadripolaires. Nous discutons ces paramètres en relation avec les déformations locales des octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$ .

## 2. Synthèse et structure des composés cristallisés.

Le diagramme de phase solide-liquide du système binaire  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$  présente deux composés :  $\text{CaAlF}_5$  sous forme de deux variétés allotropiques  $\alpha$  et  $\beta$  avec une transition réversible  $\alpha \leftrightarrow \beta$  autour de  $740^\circ\text{C}$ , et  $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$  [5,6]. Ces trois phases ont été synthétisées pour cette étude.

Le diagramme de phase solide-liquide du système binaire  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$  présente cinq composés :  $\text{BaAlF}_5$ ,  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ ,  $\text{Ba}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ ,  $\text{Ba}_3\text{AlF}_9$  et  $\text{Ba}_5\text{AlF}_{13}$  [7]. Quatre variétés allotropiques de  $\text{BaAlF}_5$  et trois de  $\text{Ba}_3\text{AlF}_9$  sont connues. Les formes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  de  $\text{BaAlF}_5$  sont obtenues par réaction à l'état solide. Elles présentent une transition irréversible  $\alpha \rightarrow \beta$  à  $736^\circ\text{C}$  et une transition réversible  $\beta \leftrightarrow \gamma$  à  $789^\circ\text{C}$  [8,9]. Des cristaux de  $\delta\text{-BaAlF}_5$  ont été obtenus sous conditions hydrothermales [10], cependant, à notre connaissance, il n'est pas possible de synthétiser la forme  $\delta$  par réaction à l'état

solide. Par ailleurs, les structures de  $Ba_5Al_3F_{19}$  et  $Ba_5AlF_{13}$  sont inconnues. Ces trois derniers composés n'ont donc pas été étudiés.

Trois formes polymorphes ont été signalées pour  $BaCaAlF_7$  [11] dans le système ternaire  $BaF_2$ - $CaF_2$ - $AlF_3$ . Si les formes  $\beta$  et  $\gamma$  ont été détectées par des mesures ATD, elles n'ont jamais été isolées en dépit de trempes rapides. Par contre, la phase  $\alpha$  a été isolée, et sa structure cristallographique a été déterminée récemment [12].

## 2.1. Conditions de synthèse.

Les composés cristallisés sont synthétisés sous forme de poudre cristalline, par réaction à l'état solide, à partir des fluorures  $AlF_3$ ,  $CaF_2$  et/ou  $BaF_2$  suprapurs. Toutes les opérations de pesées, mélanges et broyages sont effectuées en boîte à gants, sous atmosphère inerte sèche (azote). Avant chauffage, les mélanges sont introduits dans des tubes de platine et dégazés pendant une nuit sous vide secondaire à  $150^\circ C$ . Les tubes sont ensuite soudés sous argon avant mise au four. La pureté et la cristallinité des phases obtenues sont contrôlées par diffraction des rayons X sur poudre. Le tableau 2.1 regroupe les conditions de synthèse utilisées pour chacun des composés étudiés.

Composés	Conditions de synthèse
$\alpha$ - $CaAlF_5$	Mélange stœchiométrique $CaF_2 : AlF_3$ . Chauffage à $860^\circ C$ pendant dix jours puis refroidissement lent ( $5^\circ C/h$ ) jusqu'à $700^\circ C$ , avec un palier de 2h à cette température, puis refroidissement naturel du four.
$\beta$ - $CaAlF_5$	Mélange stœchiométrique $CaF_2 : AlF_3$ . Chauffage à $860^\circ C$ pendant 10 jours puis trempe à l'eau.
$Ca_2AlF_7$	Mélange stœchiométrique $2 CaF_2 : AlF_3$ . Chauffage à $780^\circ C$ pendant 8 jours puis refroidissement naturel du four.
$\alpha$ - $BaAlF_5$	Mélange stœchiométrique $BaF_2 : AlF_3$ . Chauffage à $600^\circ C$ pendant 15 h, puis refroidissement naturel du four [8].
$\beta$ - $BaAlF_5$	Chauffage de la phase $\alpha$ à $740^\circ C$ pendant 3 jours [9].
$\gamma$ - $BaAlF_5$	Chauffage de la phase $\beta$ à $850^\circ C$ pendant 1 jour, refroidissement à $800^\circ C$ avec un palier de 15 min, puis trempe à l'eau [9].
$Ba_3Al_2F_{12}$	Mélange stœchiométrique $3 BaF_2 : 2AlF_3$ . Chauffage à $700^\circ C$ pendant 24 h [13].
$Ba_3AlF_9$ -Ib	Mélange stœchiométrique $3 BaF_2 : AlF_3$ . Chauffage à $830^\circ C$ pendant 8 jours puis refroidissement lent ( $5^\circ C/h$ ).
$\beta$ - $Ba_3AlF_9$	Mélange non stœchiométrique $2,9 BaF_2 : AlF_3$ . Chauffage à $880^\circ C$ pendant 14 h puis trempe à l'eau [14].
$\alpha$ - $BaCaAlF_7$	Mélange stœchiométrique $BaF_2 : CaF_2 : AlF_3$ . Chauffage à $750^\circ C$ pendant 2 jours puis refroidissement naturel du four.

**Tableau 2.1.** Conditions de synthèse des composés cristallisés.

Les trois phases de  $\text{BaAlF}_5$  nous ont été gracieusement fournies par A.-M. Mercier et A. Le Bail (LdOF).

La synthèse directe de  $\alpha\text{-CaAlF}_5$  utilisée par Ravez *et al.* [15] n'a permis d'obtenir que des mélanges des composés  $\alpha\text{-CaAlF}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$  et  $\text{AlF}_3$ . Le composé  $\alpha\text{-CaAlF}_5$  a donc été synthétisé dans les mêmes conditions de température que  $\beta\text{-CaAlF}_5$  avec un refroidissement lent au lieu d'une trempe à l'eau.

Plusieurs synthèses ont été réalisées pour obtenir la forme  $\text{Ba}_3\text{AlF}_9\text{-Ia}$  [16], mais seuls des mélanges ont été obtenus. Aussi cette phase ne sera pas incluse dans l'étude.

## 2.2. Structures cristallines.

Les données cristallographiques des composés étudiés des deux systèmes binaires  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$  et  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$  et du système ternaire  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$  sont regroupées dans l'annexe 1.

$\beta\text{-CaAlF}_5$  est isotype de  $\text{CaFeF}_5$  [15]. Une étude de sa structure par diffraction des rayons X sur poudre, RMN de  $^{19}\text{F}$  et  $^{27}\text{Al}$ , et RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  a été réalisée et est présentée dans le chapitre 4.

Pour tous les composés étudiés, les ions aluminium sont en coordinence six, au centre d'octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$ . Ces octaèdres sont soit reliés entre eux par sommets, soit isolés et ceci en relation avec la faible proportion d' $\text{AlF}_3$  qui n'excède jamais 50% dans les compositions de départ.

Il est alors possible de définir trois types d'atomes de fluor, suivant leur environnement [17] :

- les atomes de fluor pontants (p) reliant deux octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,
- les atomes de fluor non-pontants (np) situés au sommet d'un seul octaèdre  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,
- les atomes de fluor "libres" (l) n'appartenant à aucun octaèdre  $\text{AlF}_6^{3-}$ .

L'environnement des ions aluminium est décrit en terme de déformations locales des octaèdres caractérisées par les trois paramètres suivants :

- l'écart quadratique moyen à la distance Al-F moyenne  $d_m$  :

$$\Delta d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (d_i - d_m)^2}{6}} \quad \text{avec} \quad d_m = \frac{\sum_{i=1}^6 d_i}{6},$$

- l'écart quadratique moyen à  $90^\circ$  pour les angles F-Al-F entre deux sommets voisins :

$$\Delta\theta_{\perp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{12} (\theta_i - 90)^2}{12}},$$

- l'écart quadratique moyen à  $180^\circ$  pour les angles F-Al-F entre deux sommets opposés :

$$\Delta\theta_{//} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 (\theta_i - 180)^2}{3}}.$$

### 2.2.1. Structures constituées de chaînes isolées d'octaèdres.

Parmi les structures étudiées,  $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub> et les trois variétés  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  de BaAlF<sub>5</sub> sont constituées de chaînes isolées d'octaèdres AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>. Les deux types de connexion des octaèdres rencontrés au sein des chaînes sont présentés figure 2.1 :

- des chaînes dans lesquelles les octaèdres AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup> sont reliés par sommets opposés (position trans), comme dans  $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub> [18],

- des chaînes dans lesquelles les octaèdres AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup> partagent deux sommets voisins (position cis) comme dans les trois variétés de BaAlF<sub>5</sub> [8,9].

Ces structures présentent deux types d'environnement pour l'atome de fluor : les pontants et les non-pontants. Les ions  $Ba^{2+}$  ou  $Ca^{2+}$  s'intercalent entre ces chaînes.

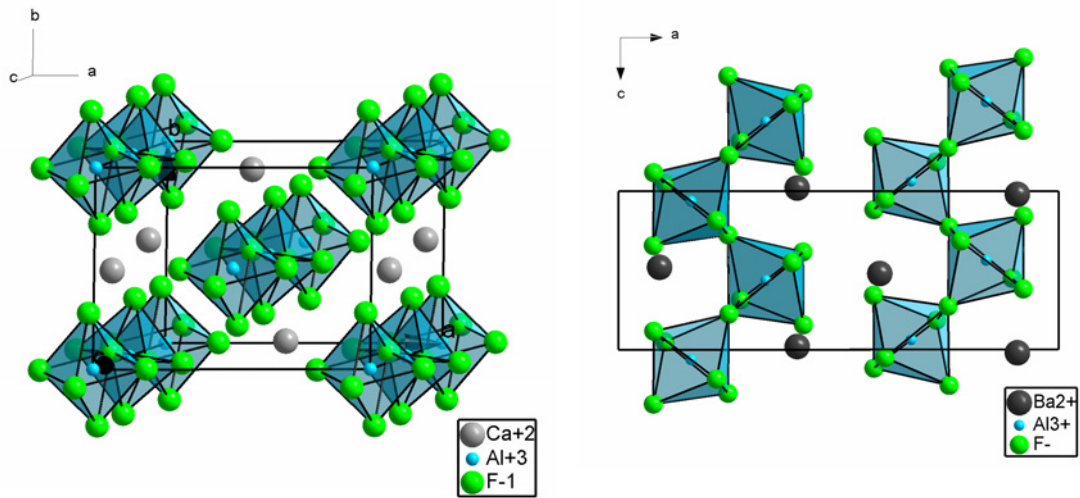


Figure 2.1. Vue en perspective de  $\alpha\text{-CaAlF}_5$  (gauche) et projection suivant l'axe  $b$  de  $\alpha\text{-BaAlF}_5$  (droite).

### 2.2.2. Structures constituées d'octaèdres isolés.

$\text{Ca}_2\text{AlF}_7$  [19],  $\text{Ba}_3\text{AlF}_9\text{-Ib}$  [20],  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$  [14] et  $\alpha\text{-BaCaAlF}_7$  [12] présentent des structures similaires : des octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$  isolés entre lesquels s'insèrent des ions  $Ba^{2+}$  et/ou  $Ca^{2+}$  et des ions  $F^-$  "libres", comme montré figure 2.2 pour  $\alpha\text{-BaCaAlF}_7$ . Ces structures présentent deux types d'environnement pour l'atome de fluor : non-pontants et "libres".

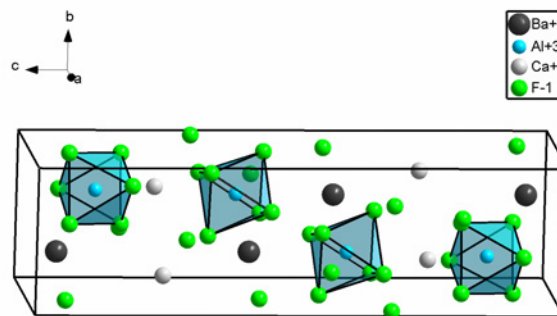
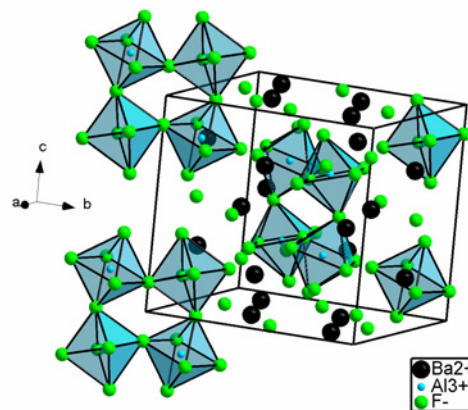


Figure 2.2. Vue en perspective de  $\alpha\text{-BaCaAlF}_7$ .

### 2.2.3. Structure formée de tétramères d'octaèdres.

La structure de  $Ba_3Al_2F_{12}$  est constituée d'anneaux formés de quatre octaèdres  $AlF_6^{3-}$  partageant des sommets voisins [13,21]. Ces groupes tétramères sont séparés les uns des autres par des ions  $Ba^{2+}$  et des ions  $F^-$  "libres" comme le montre la figure 2.3. Cette structure présente les trois types d'environnement pour les atomes de fluor : pontants, non-pontants et "libres".



*Figure 2.3. Vue en perspective de  $Ba_3Al_2F_{12}$ .*

### 3. La RMN du fluor.

Le fluor  $^{19}\text{F}$  (100% d'abondance isotopique naturelle) possède un spin nucléaire  $I = \frac{1}{2}$ . Le rapport gyromagnétique  $\gamma$  du noyau vaut  $25,18 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La fréquence de résonance de  $^{19}\text{F}$  est 94,9 MHz (rapportée à 100 MHz pour  $^1\text{H}$ ). Sa sensibilité, rapportée à  $^1\text{H}$ , est égale à 0,834. Les caractéristiques de ce noyau sont donc proches de celles du proton et en font un noyau facile à observer en RMN du solide.

L'ensemble des mesures a été réalisé sur un spectromètre Avance 300 BRUKER (champ magnétique statique de 7 T) équipé d'une sonde CP MAS haute vitesse 2,5 mm, optimisée pour  $^{19}\text{F}$ . La fréquence de rotation maximale est de 35 kHz. L'échantillon sous forme de poudre est introduit dans un rotor équipé d'ailettes. Ce rotor est ensuite inséré dans la sonde et mis en rotation. La fréquence de résonance de  $^{19}\text{F}$  est 282,4 MHz dans le champ de 7 T utilisé. La référence externe choisie pour la mesure du déplacement chimique isotrope est  $\text{C}_6\text{F}_6$  ( $\delta_{\text{iso}}(\text{C}_6\text{F}_6)$  vs.  $\text{CFCl}_3 = -164,2 \text{ ppm}$ ) [22].

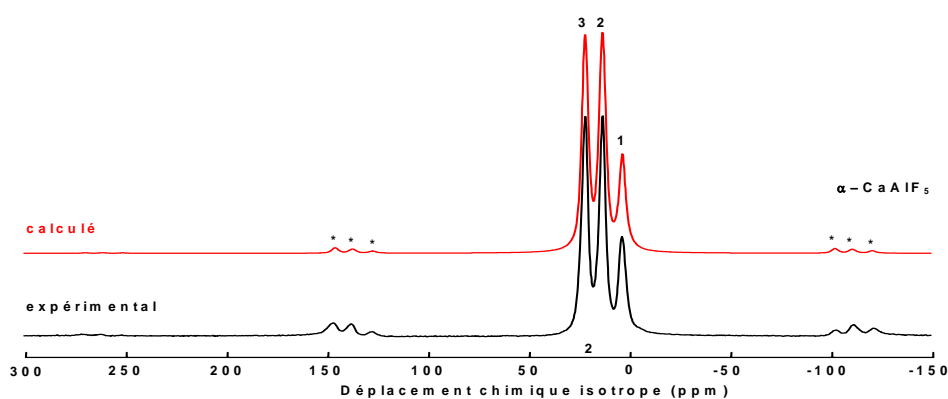
Pour les composés cristallisés comme pour les verres, la rotation à l'angle magique [1] est mise en œuvre pour l'acquisition des spectres RMN de  $^{19}\text{F}$ . Le programme de pulse choisi est celui d'acquisition simple : un seul pulse  $t_{90}$  (4,1  $\mu\text{s}$  pour un champ de 61 kHz), suivi de l'enregistrement du signal de précession libre. Typiquement, le temps de recyclage entre deux enregistrements est de 1 s. Les spectres sont acquis à plusieurs vitesses, entre 10 et 35 kHz, pour permettre la différenciation entre raies isotropes et bandes de rotation. Les spectres  $^{19}\text{F}$  MAS sont obtenus par transformée de Fourier du signal de précession libre. Ils sont ensuite reconstruits à l'aide du logiciel DMFit [23].

Les paramètres utilisés pour les reconstructions des spectres des composés cristallisés à 15, 25 et 35 kHz sont regroupés dans l'annexe 2. Pour les besoins de la discussion, les principaux éléments (déplacement chimique isotrope, intensités relatives, nombre de sites de fluor et multiplicité) sont rappelés dans les paragraphes suivants.

### 3.1. Le système binaire CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>.

#### 3.1.1. $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub>.

$\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub> [18] comporte trois sites de fluor : un site 4e et deux sites 8f. Trois raies d'intensités relatives égales à 20%, 40% et 40% sont donc attendues sur le spectre RMN de <sup>19</sup>F.



**Figure 2.4.** Spectres RMN MAS (35 kHz) expérimental et calculé de <sup>19</sup>F dans  $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub>. Les bandes de rotation sont repérées par le symbole \*.

Le spectre RMN de <sup>19</sup>F, présenté figure 2.4, est conforme aux prévisions, et en accord avec le spectre enregistré précédemment par Kiczenski *et al.* [24]. La reconstruction des spectres expérimentaux est réalisée avec les trois raies attendues. Les déplacements chimiques isotropes et les intensités relatives de chacune des raies sont regroupés dans le tableau 2.2.

	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) $\pm 1$ ppm	Intensité relative (%) $\pm 2\%$ (incertitude absolue)	Première attribution
raie 1	3	20	site 4e (F1 p)
raie 2	13	40	1 site 8f (F np)
raie 3	22	40	1 site 8f (F np)

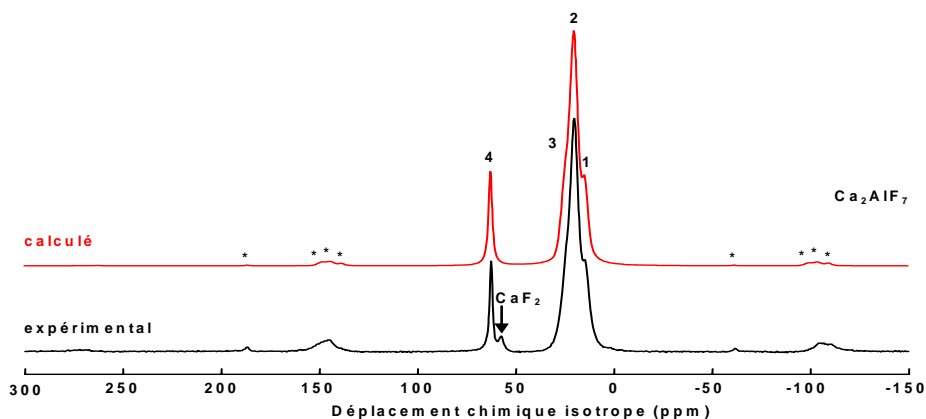
**Tableau 2.2.** Indexation, déplacements chimiques isotropes, intensités relatives et première attribution des raies RMN de <sup>19</sup>F dans  $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub>.

Les raies 2 (13 ppm) et 3 (22 ppm) ont des intensités relatives de 40%, doubles de celle de la raie 1 (3 ppm). Par conséquent, la raie 1 est attribuée à l'atome de fluor pontant 4e et les raies 2 et 3 aux deux atomes de fluor non pontants 8f (tableau 2.2).



### 3.1.2. $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$ .

$\text{Ca}_2\text{AlF}_7$  comporte trois sites de fluor 4c et deux 8d [19]. Cinq raies, deux d'intensités relatives égales à 28,57 %, et trois égales à 14,29 % sont attendues. En fait, le spectre expérimental (figure 2.5) ne présente que deux pics avec un épaulement sur le pic le plus intense. Il est en accord avec les résultats de Kiczenski *et al.* [24].



**Figure 2.5.** Spectres RMN MAS (35 kHz) expérimental et calculé de  $^{19}\text{F}$  dans  $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$ . Les bandes de rotation sont repérées par le symbole \*.

Cependant, la reconstruction des spectres expérimentaux est réalisée avec quatre raies. Trois raies, positionnées à 15 ppm (raie 1), 20 ppm (raie 2) et 25 ppm (raie 3), sont nécessaires pour rendre compte du pic le plus intense. Les raies 1, 3 et 4 (63 ppm) ont pratiquement la même intensité relative mesurée autour de 14 %, tandis que la raie 2 a une intensité relative quatre fois supérieure. De ce fait, les raies 1, 3 et 4 sont attribuées aux sites 4c, qui correspondent à des atomes de fluor non-pontants ou “libres”, et la raie 2 aux deux sites 8d qui correspondent à des atomes de fluor non-pontants. Les déplacements chimiques isotropes et les intensités relatives de chacune des raies sont regroupés dans le tableau 2.3.

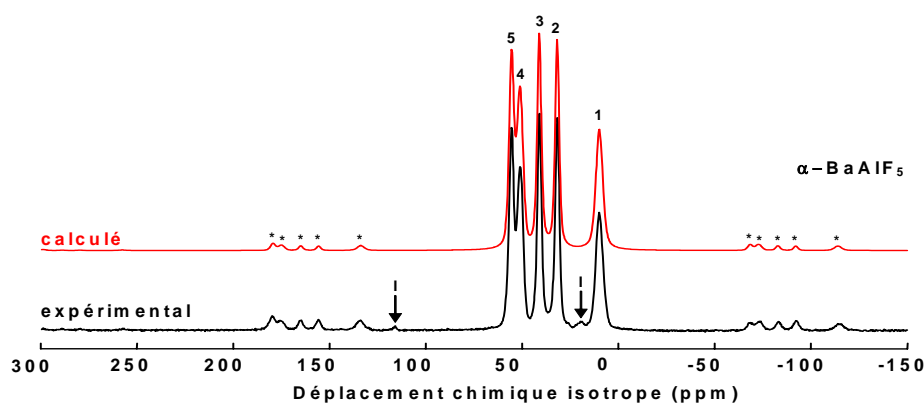
	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) $\pm 1$ ppm	Intensité relative (%) $\pm 2\%$ (incertitude absolue)	Première attribution
raie 1	15	15	1 site 4c (F np ou l)
raie 2	20	57	2 sites 8d (F np)
raie 3	25	15	1 site 4c (F np ou l)
raie 4	63	13	1 site 4c (F np ou l)

**Tableau 2.3.** Indexation, déplacements chimiques isotropes, intensités relatives et première attribution des raies RMN de  $^{19}\text{F}$  dans  $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$ .

## 3.2. Le système binaire BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>.

### 3.2.1. $\alpha$ -BaAlF<sub>5</sub>.

La structure cristalline de  $\alpha$ -BaAlF<sub>5</sub> comporte cinq sites de fluor de même multiplicité [8]. Cinq raies d'intensités relatives égales (20%) sont attendues. Elles sont effectivement observées sur le spectre RMN de <sup>19</sup>F présenté figure 2.6. Les raies 4 et 5 ne sont résolues que pour des fréquences de rotation supérieures à 15 kHz.



**Figure 2.6.** Spectres RMN MAS (35 kHz) expérimental et calculé de <sup>19</sup>F dans  $\alpha$ -BaAlF<sub>5</sub>. Les bandes de rotation sont repérées par le symbole \*.

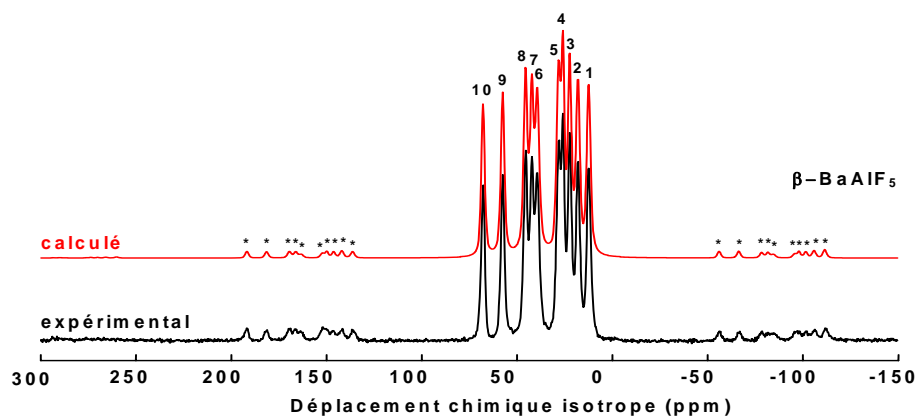
La reconstruction donne des intensités relatives de l'ordre de 20 % pour les raies 1 à 5. Chacune de ces cinq raies est attribuée à un site de fluor du composé  $\alpha$ -BaAlF<sub>5</sub>, ce qui est en accord avec les résultats de Kiczenski *et al.* [24]. Les déplacements chimiques isotropes et les intensités relatives sont regroupés dans le tableau 2.4. Les deux raies repérées par la lettre « I » d'intensités relatives très faibles, sont mesurées à 21 et 117 ppm. Une comparaison avec les valeurs relevées pour les autres phases de ce système binaire permet de les attribuer au composé Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (cf § 3.2.4) présent comme impureté dans  $\alpha$ -BaAlF<sub>5</sub>.

	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) $\pm 1$ ppm	Intensité relative (%) $\pm 2\%$ (incertitude absolue)	Première attribution
raie 1	10	19	1 site 4a (F p ou np)
raie 2	32	20	1 site 4a (F p ou np)
raie 3	41	20	1 site 4a (F p ou np)
raie 4	51	20	1 site 4a (F p ou np)
raie 5	56	21	1 site 4a (F p ou np)

**Tableau 2.4.** Indexation, déplacements chimiques isotropes, intensités relatives et première attribution des raies RMN de <sup>19</sup>F dans  $\alpha$ -BaAlF<sub>5</sub>.

### 3.2.2. $\beta$ -BaAlF<sub>5</sub>.

La structure cristalline de  $\beta$ -BaAlF<sub>5</sub> présente dix sites de fluor de même multiplicité [9]. Dix raies d'intensités relatives égales (10%) sont donc attendues et sont effectivement observées sur le spectre RMN de <sup>19</sup>F (figure 2.7).



**Figure 2.7.** Spectres RMN MAS (35 kHz) expérimental et calculé de <sup>19</sup>F dans  $\beta$ -BaAlF<sub>5</sub>. Les bandes de rotation sont repérées par le symbole \*.

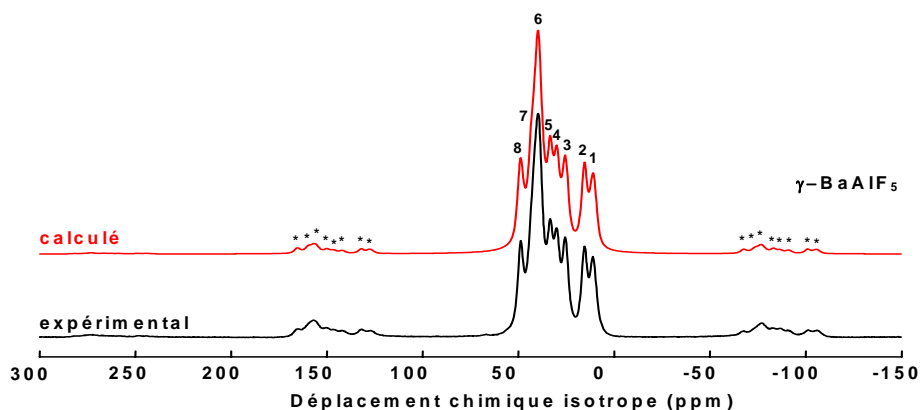
A chaque raie correspond donc un site 4e. Les déplacements chimiques isotropes et les intensités relatives de chacune des raies sont regroupés dans le tableau 2.5.

	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) $\pm 1$ ppm	Intensité relative (%) $\pm 2\%$ (incertitude absolue)	Première attribution
raie 1	12	11	1 site 4e (F p ou np)
raie 2	18	10	1 site 4e (F p ou np)
raie 3	22	12	1 site 4e (F p ou np)
raie 4	26	9	1 site 4e (F p ou np)
raie 5	28	10	1 site 4e (F p ou np)
raie 6	39	9	1 site 4e (F p ou np)
raie 7	42	11	1 site 4e (F p ou np)
raie 8	46	10	1 site 4e (F p ou np)
raie 9	58	10	1 site 4e (F p ou np)
raie 10	68	9	1 site 4e (F p ou np)

**Tableau 2.5.** Indexation, déplacements chimiques isotropes, intensités relatives et première attribution des raies RMN de <sup>19</sup>F dans  $\beta$ -BaAlF<sub>5</sub>.

### 3.2.3. $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub>.

La structure cristalline de  $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub> présente dix sites de fluor de même multiplicité [9]. Le spectre RMN de <sup>19</sup>F devrait donc présenter dix raies d'intensités relatives égales (10%). Le spectre expérimental est reconstruit avec huit raies (figure 2.8).



**Figure 2.8.** Spectres RMN MAS (35 kHz) expérimental et calculé de <sup>19</sup>F dans  $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub>. Les bandes de rotation sont repérées par le symbole \*.

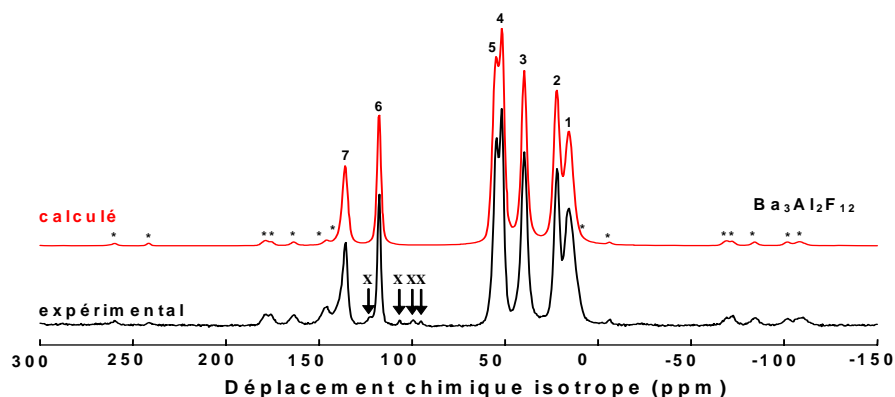
Sept des raies ont des intensités relatives proches de 10%. Chacune d'entre elles peut donc être attribuée à un site 2a. La raie 6 a une intensité relative proche de 30% et correspond à la superposition de trois sites 2a. Les déplacements chimiques isotropes et les intensités relatives de chacune des raies sont regroupés dans le tableau 2.6.

	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) $\pm 1$ ppm	Intensité relative (%) $\pm 2\%$ (incertitude absolue)	Première attribution
raie 1	17	9	1 site 2a (F p ou np)
raie 2	21	10	1 site 2a (F p ou np)
raie 3	30	9	1 site 2a (F p ou np)
raie 4	34	10	1 site 2a (F p ou np)
raie 5	37	10	1 site 2a (F p ou np)
raie 6	43	31	3 sites 2a (F p ou np)
raie 7	46	12	1 site 2a (F p ou np)
raie 8	51	9	1 site 2a (F p ou np)

**Tableau 2.6.** Indexation, déplacements chimiques isotropes, intensités relatives et première attribution des raies RMN de <sup>19</sup>F dans  $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub>.

### 3.2.4. Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>12</sub>.

La structure cristalline de Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>12</sub> comporte huit sites de fluor : quatre sites 4g et quatre 8h [13]. Huit raies sont donc attendues sur le spectre expérimental, quatre d'intensités relatives égales à 8,33% et 16,67% respectivement. Sept sont effectivement observées sur le spectre RMN de <sup>19</sup>F (figure 2.9).



**Figure 2.9.** Spectres RMN MAS (35 kHz) expérimental et calculé de <sup>19</sup>F dans Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>12</sub>. Les bandes de rotation sont repérées par le symbole \*.

Les intensités relatives des raies 1 à 7 sont supérieures ou égales à 8,3 %. Celles-ci sont attribuées au composé Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>12</sub>. Les intensités relatives des raies 6 (117 ppm) et 7 (135 ppm) sont voisines de 8,3 %, aussi chacune est attribuée à un site 4g ou 4e. Les cinq autres raies ont des intensités relatives calculées autour de 16,7 %. Par conséquent, quatre correspondent aux quatre sites 8h de fluor non-pontant, et une aux 2 sites de fluor 4g ou 4e restants. Les déplacements chimiques isotropes et les intensités relatives de chacune des sept raies sont regroupés dans le tableau 2.7.

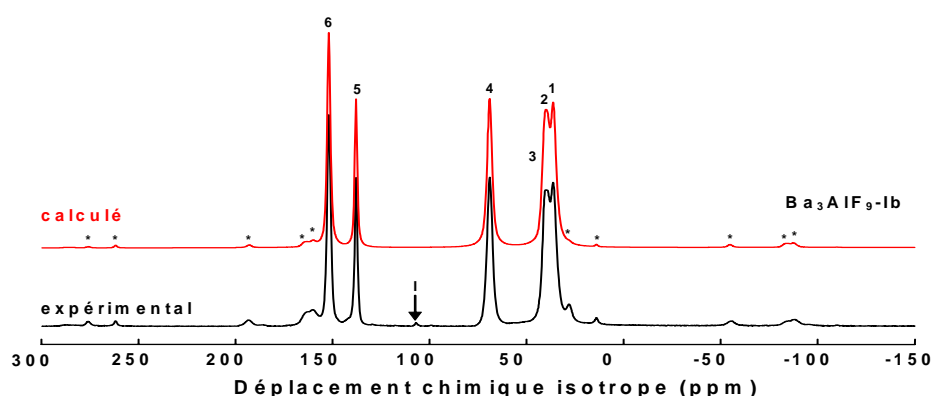
	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) $\pm 1$ ppm	Intensité relative (%) $\pm 2\%$ (incertitude absolue)	Première attribution
raie 1	15	17	2 sites 4 (g ou e) ou 1 site 8h (F p, np ou l)
raie 2	21	16	2 sites 4 (g ou e) ou 1 site 8h (F p, np ou l)
raie 3	39	17	2 sites 4 (g ou e) ou 1 site 8h (F p, np ou l)
raie 4	50	16	2 sites 4 (g ou e) ou 1 site 8h (F p, np ou l)
raie 5	54	18	2 sites 4 (g ou e) ou 1 site 8h (F p, np ou l)
raie 6	117	9	1 site 4g ou 4e (F p ou l)
raie 7	136	8	1 site 4g ou 4e (F p ou l)

**Tableau 2.7.** Indexation, déplacements chimiques isotropes, intensités relatives et première attribution des raies RMN de <sup>19</sup>F dans Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>12</sub>.

Les quatre raies identifiées par la lettre « X » (figure 2.9), mesurées respectivement à 95, 100, 107 et 123 ppm, ont des intensités relatives inférieures à 1 %, et sont attribuées à une ou plusieurs impuretés. Cependant une comparaison avec les valeurs obtenues pour les autres phases de ce système binaire ne nous a pas permis d'identifier ces impuretés, pas plus que la diffraction des rayons X sur poudre.

### 3.2.5. Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub>-Ib.

La structure cristalline de Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub>-Ib indique l'existence de six sites de fluor : trois 4c et trois 8d [20]. Six raies sont donc attendues sur le spectre : trois d'intensités relatives égales à 11,1 % et trois d'intensités relatives égales à 22,2 %. Le spectre RMN de <sup>19</sup>F présente sept pics (figure 2.10) et sa reconstruction indique que les intensités relatives des raies 1 à 6 sont supérieures à 10 %. La dernière raie, mesurée à 107 ppm, a une intensité relative inférieure à 1 % et peut être attribuée à l'impureté Ba<sub>5</sub>AlF<sub>13</sub> comme le suggère les résultats de diffraction des rayons X sur poudre.



**Figure 2.10.** Spectres RMN MAS (35 kHz) expérimental et calculé de <sup>19</sup>F dans Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub>-Ib. Les bandes de rotation sont repérées par le symbole \*.

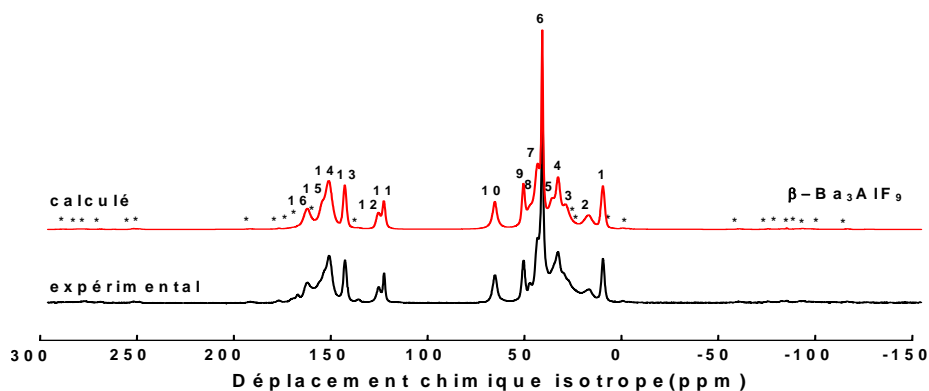
Les raies 1 (36 ppm), 4 (69 ppm) et 6 (152 ppm), qui ont les intensités relatives les plus élevées, autour de 22%, sont attribuées aux sites 8d du fluor. Les raies 2 (39 ppm), 3 (41 ppm) et 5 (138 ppm), d'intensités relatives voisines de 11%, sont attribuées aux sites 4c du fluor (tableau 2.8).

	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) $\pm 1$ ppm	Intensité relative (%) $\pm 2\%$ (incertitude absolue)	Première attribution
raie 1	36	23	1 site 8d (F4, 5 ou 6) (F np ou l)
raie 2	39	12	1 site 4c (F1, 2 ou 3) (F np ou l)
raie 3	41	12	1 site 4c (F1, 2 ou 3) (F np ou l)
raie 4	69	22	1 site 8d (F4, 5 ou 6) (F np ou l)
raie 5	138	11	1 site 4c (F1, 2 ou 3) (F np ou l)
raie 6	152	21	1 site 8d (F4, 5 ou 6) (F np ou l)

**Tableau 2.8.** Indexation, déplacements chimiques isotropes, intensités relatives et première attribution des raies RMN de  $^{19}\text{F}$  dans  $\text{Ba}_3\text{AlF}_9$ -Ib.

### 3.2.6. $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ .

$\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$  comporte dix-neuf sites de fluor : dix-sept sites 4c, un site 2a et un site 2b [14]. Dix-neuf raies sont donc attendues sur le spectre : dix-sept d'intensités relatives égales à 5,6 % et deux à 2,8 %. La rotation à 35 kHz est indispensable pour obtenir une résolution convenable.



**Figure 2.11.** Spectres RMN MAS (35 kHz) expérimental et calculé de  $^{19}\text{F}$  dans  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ . Les bandes de rotation sont repérées par le symbole \*.

La reconstruction du spectre expérimental a été effectuée avec seize raies (figure 2.11). Les raies 11 (130 ppm) et 12 (132 ppm), qui ont les intensités relatives les plus faibles sont attribuées aux sites 2a et 2b, qui correspondent à des atomes de fluor “libres”. Les raies 6, 7 et 14 ont des intensités relatives doubles de celle attendue pour un site 4c et correspondent chacune à deux sites 4c. Les autres raies, d'intensités relatives proches de 5,6 % correspondent chacune à un site 4c (tableau 2.9).

	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) $\pm 1$ ppm	Intensité relative (%) $\pm 2\%$ (incertitude absolue)	Première attribution
raie 1	19	5	1 site 4c (F np ou l)
raie 2	26	4	1 site 4c (F np ou l)
raie 3	37	7	1 site 4c (F np ou l)
raie 4	41	7	1 site 4c (F np ou l)
raie 5	44	7	1 site 4c (F np ou l)
raie 6	49	13	2 sites 4c (F np ou l)
raie 7	52	11	2 sites 4c (F np ou l)
raie 8	56	4	1 site 4c (F np ou l)
raie 9	59	4	1 site 4c (F np ou l)
raie 10	73	6	1 site 4c (F np ou l)
raie 11	130	3	site 2a ou 2b (F l)
raie 12	132	2	site 2a ou 2b (F l)
raie 13	149	5	1 site 4c (F np ou l)
raie 14	158	12	2 sites 4c (F np ou l)
raie 15	161	5	1 site 4c (F np ou l)
raie 16	169	5	1 site 4c (F np ou l)

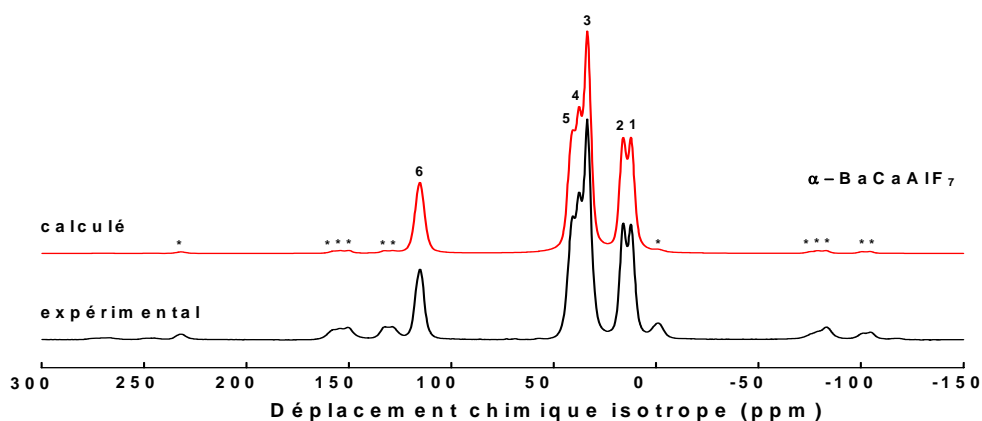
**Tableau 2.9.** Indexation, déplacements chimiques isotropes, intensités relatives et première attribution des raies RMN de  $^{19}\text{F}$  dans  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ .

Les limites de la méthode d'attribution des raies basée sur leurs intensités relatives sont atteintes avec la phase  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ . Les intensités relatives sont mesurées avec une incertitude absolue de  $\pm 2\%$ , trop grande pour distinguer avec certitude des raies avec des intensités relatives attendues égales à 2,8% et 5,6%.

### 3.3. Le système ternaire $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$ : $\alpha\text{-BaCaAlF}_7$ .

La structure de  $\alpha\text{-BaCaAlF}_7$  présente sept sites de fluor, chacun de multiplicité 4g. Par conséquent, sept raies sont attendues sur les spectres expérimentaux. Le spectre enregistré à 35 kHz (figure 2.12) ne présente que six pics.





**Figure 2.12.** Spectres RMN MAS (35 kHz) expérimental et calculé de  $^{19}\text{F}$  dans  $\alpha\text{-BaCaAlF}_7$ . Les bandes de rotation sont repérées par le symbole \*.

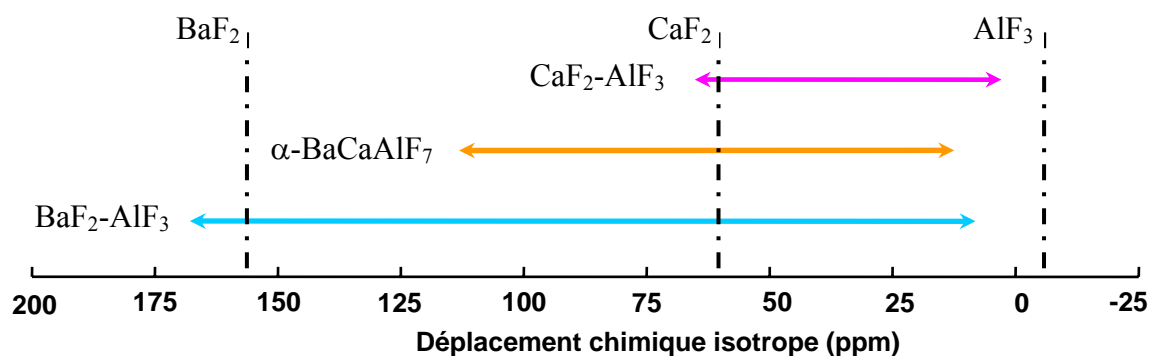
La reconstruction des spectres est satisfaisante avec six raies. Cinq des six raies ont leurs intensités relatives mesurées autour de 14 %, chacune est attribuée à un site de fluor 4g. La raie 3 a une intensité relative qui vaut le double de celle des raies précédentes et est attribuée à deux sites 4g (tableau 2.10).

	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) $\pm 1$ ppm	Intensité relative (%) $\pm 2\%$ (incertitude absolue)	Première attribution
raie 1	18	15	1 site 4g (F np ou l)
raie 2	22	13	1 site 4g (F np ou l)
raie 3	37	29	2 sites 4g (F np ou l)
raie 4	41	15	1 site 4g (F np ou l)
raie 5	44	15	1 site 4g (F np ou l)
raie 6	112	13	1 site 4g (F np ou l)

**Tableau 2.10.** Indexation, déplacements chimiques isotropes, intensités relatives et première attribution des raies RMN de  $^{19}\text{F}$  dans  $\alpha\text{-BaCaAlF}_7$ .

### 3.4. Conclusion.

La figure 2.13 résume l'ensemble des résultats obtenus pour les déplacements chimiques isotropes de  $^{19}\text{F}$  dans les composés étudiés. D'une manière générale, les spectres RMN de  $^{19}\text{F}$  des composés au baryum s'étalent sur une plage de déplacements chimiques (entre 10 et 169 ppm) plus large que celle (entre 3 et 63 ppm) des composés au calcium. Les déplacements chimiques isotropes mesurés pour  $\alpha\text{-BaCaAlF}_7$  sont intermédiaires et s'étalent entre 18 et 112 ppm.



**Figure 2.13.** Plages de déplacements chimiques isotropes pour chaque système binaire et  $\alpha$ -BaCaAlF<sub>7</sub>, et comparaison avec les déplacements chimiques des fluorures de base [25].

Parmi tous les composés étudiés, les seules attributions certaines sont :

- l'atome de fluor pontant de  $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub> à  $\delta_{\text{iso}} = 3$  ppm, valeur proche de celle mesurée pour l'atome de fluor pontant dans AlF<sub>3</sub> (-5 ppm [25]),
- deux atomes de fluor non-pontants de Ca<sub>2</sub>AlF<sub>7</sub> à  $\delta_{\text{iso}} = 20$  ppm,
- les atomes de fluor "libres" F18 et F19 du composé  $\beta$ -Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub> à  $\delta_{\text{iso}} = 130$  et 132 ppm, valeurs proches de celle mesurée pour l'atome de fluor "libre" dans BaF<sub>2</sub> (158 ppm [25]).

Il semble qu'une tendance similaire à celle observée par Bureau *et al.* [17] dans les fluorogallates se dégage qui permettrait d'attribuer les faibles valeurs de déplacements chimiques isotropes aux atomes de fluor pontants, les valeurs élevées aux atomes de fluor "libres" et les valeurs intermédiaires aux atomes de fluor non-pontants. Néanmoins, il apparaît indispensable de mettre en œuvre une modélisation du déplacement chimique isotrope de <sup>19</sup>F pour pouvoir attribuer sans ambiguïté les différentes raies observées aux sites de fluor présents dans chaque structure, en particulier pour les composés comportant un nombre élevé de sites avec des environnements cationiques proches.

## 4. La RMN de l'aluminium.

L'aluminium  $^{27}\text{Al}$  est un isotope d'abondance naturelle 100%. Il possède un spin nucléaire  $I = 5/2$ , donc un moment électrique quadripolaire, et l'interaction quadripolaire devra donc être prise en compte pour l'interprétation des spectres de RMN. Le rapport gyromagnétique  $\gamma$  du noyau vaut  $6,98 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La fréquence de résonance du  $^{27}\text{Al}$  est 26,06 MHz (rapportée à 100 MHz pour  $^1\text{H}$ ). Sa sensibilité, rapportée à  $^1\text{H}$ , est égale à 0,207. Ce noyau est moins sensible que le fluor et les temps d'acquisition des spectres sont plus longs (1000 acquisitions en moyenne contre 128 pour les spectres de RMN MAS de  $^{19}\text{F}$ ).

L'ensemble des mesures a été réalisé sur un spectromètre Avance 300 BRUKER équipé d'une sonde CP MAS haute vitesse 2,5 mm. Pour l'acquisition de spectres nécessitant de faibles fréquences de rotation, comprises entre 3 et 10 kHz, une sonde CP MAS 4 mm a été utilisée. La fréquence de résonance de  $^{27}\text{Al}$  est de 78,2 MHz dans un champ magnétique de 7 T. La référence externe choisie pour la mesure du déplacement chimique isotrope de l'aluminium est une solution 1M de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Les expériences SATRAS [2,3] sont réalisées dans le régime linéaire avec un pulse de durée égale à 1  $\mu\text{s}$  et un champ radiofréquence (RF) de 26 kHz. Typiquement, le temps de recyclage entre deux enregistrements est de 1 s. Une prédiction linéaire est utilisée pour corriger la ligne de base. Les spectres ont ensuite été calculés à l'aide de notre logiciel de reconstruction des spectres SATRAS [2].

Pour les spectres MQ-MAS [4], les paramètres de pulses sont regroupés dans le tableau 2.11.

Pulse	Durée ( $\mu\text{s}$ )	Champ RF (kHz)
1	2,7	188
2	0,95	188
3	10	8

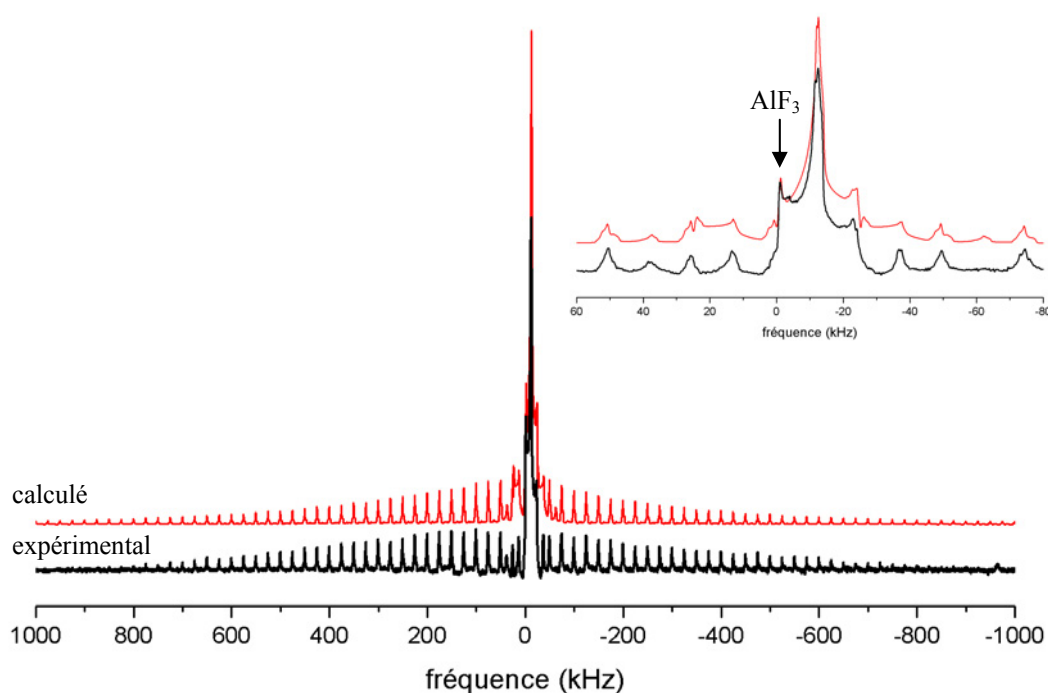
**Tableau 2.11.** Durée des pulses et champ RF associé pour la séquence 3Q-MAS.

Les paramètres utilisés pour les reconstructions des spectres sont regroupés dans l'annexe 3. Pour les besoins de la discussion, les principaux éléments (déplacement chimique isotrope, fréquence quadripolaire et paramètre d'asymétrie) sont rappelés dans les paragraphes suivants.

#### 4.1. Les composés $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub> et Ca<sub>2</sub>AlF<sub>7</sub>.

Ces deux composés du système binaire CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> présentent chacun un site d'aluminium [18,19]. Les spectres MAS de <sup>27</sup>Al dans ces deux composés ont été enregistrés précédemment par Sakida *et al.*, mais les paramètres quadripolaires n'ont pas été déterminés, en raison de la mauvaise qualité de la ligne de base et des élargissements dus à l'interaction quadripolaire [26].

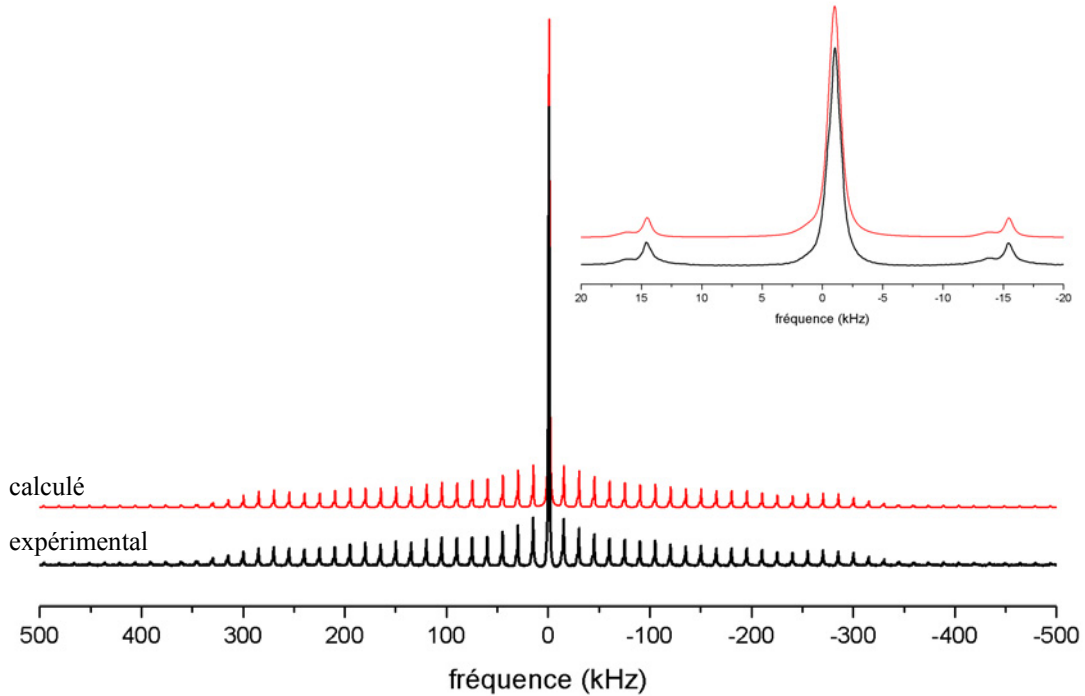
Le spectre SATRAS de <sup>27</sup>Al dans  $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub> est présenté figure 2.14. La transition centrale présente plusieurs singularités (encart de la figure 2.14), dont l'une correspond à l'impureté AlF<sub>3</sub>. La simulation a donc été effectuée en prenant en compte cette impureté (intensité relative 0,5%). Les valeurs utilisées pour reconstruire la contribution de AlF<sub>3</sub> sont celles déterminées par Silly *et al.* [27], rappelées dans le tableau 2.12.



**Figure 2.14.** Spectres SATRAS (25 kHz) et transitions centrales (encart) expérimentaux et calculés de <sup>27</sup>Al dans  $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub>.

La forme de la transition centrale est caractéristique d'une valeur du paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$  proche de 1. L'enveloppe des transitions satellites est très étendue, ce qui indique une valeur élevée pour la fréquence quadripolaire. Une reconstruction satisfaisante est obtenue avec les paramètres donnés dans le tableau 2.12. Pour

reproduire les raies de part et d'autre de la transition centrale, nous avons dû prendre en compte l'anisotropie du déplacement chimique (annexe 3).



**Figure 2.15.** Spectres SATRAS (15 kHz) et transitions centrales (encart) expérimentaux et calculés de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$ .

L'enveloppe des transitions satellites du spectre SATRAS de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$  (figure 2.15) est moins large que celle de  $\alpha\text{-CaAlF}_5$ . L'interaction quadripolaire est donc plus faible, ce qui se traduit par une valeur de  $\nu_Q$  également plus faible. La transition centrale ne présente pas de singularité et la détermination de la valeur de  $\eta_Q$  est uniquement basée sur les variations d'intensité des transitions satellites. Les paramètres conduisant à une reconstruction satisfaisante sont donnés dans le tableau 2.12. Ici, l'anisotropie de déplacement chimique est négligeable.

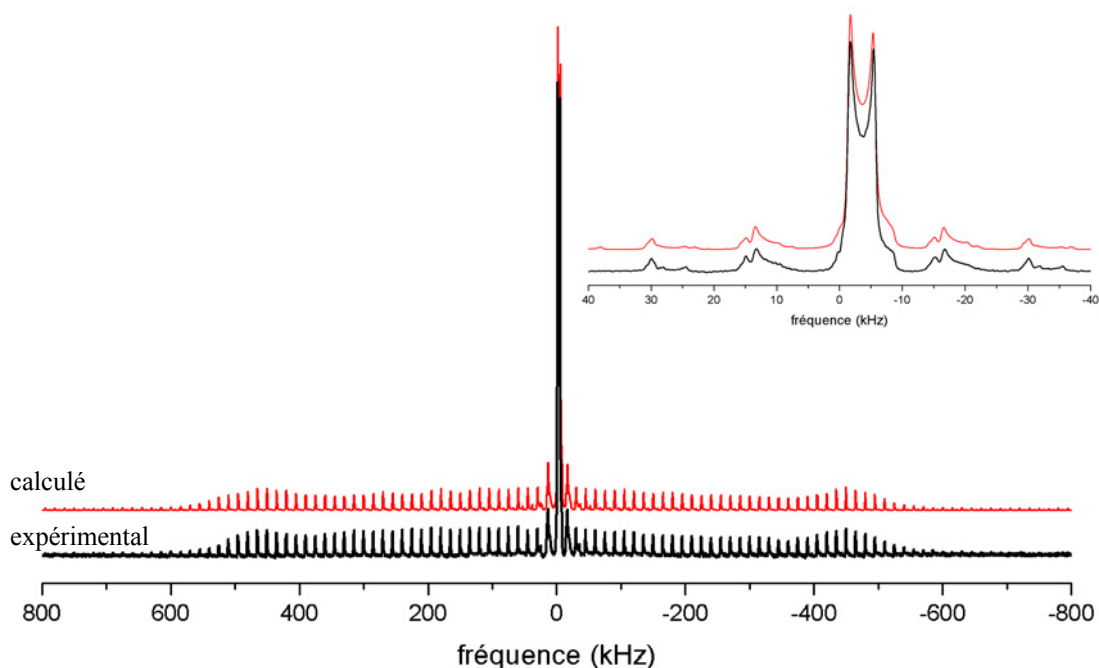
Composé	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) $\pm 2$ ppm	$\nu_Q$ (kHz) $\pm 5\%$	$\eta_Q$ $\pm 0,05$
$\alpha\text{-CaAlF}_5$	-6	1580	0,95
$\text{AlF}_3$ [27]	-16	32	0,00
$\text{Ca}_2\text{AlF}_7$	-6	340	0,95

**Tableau 2.12.** Déplacement chimique isotrope, fréquence quadripolaire et paramètre d'asymétrie de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\alpha\text{-CaAlF}_5$  et  $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$ .

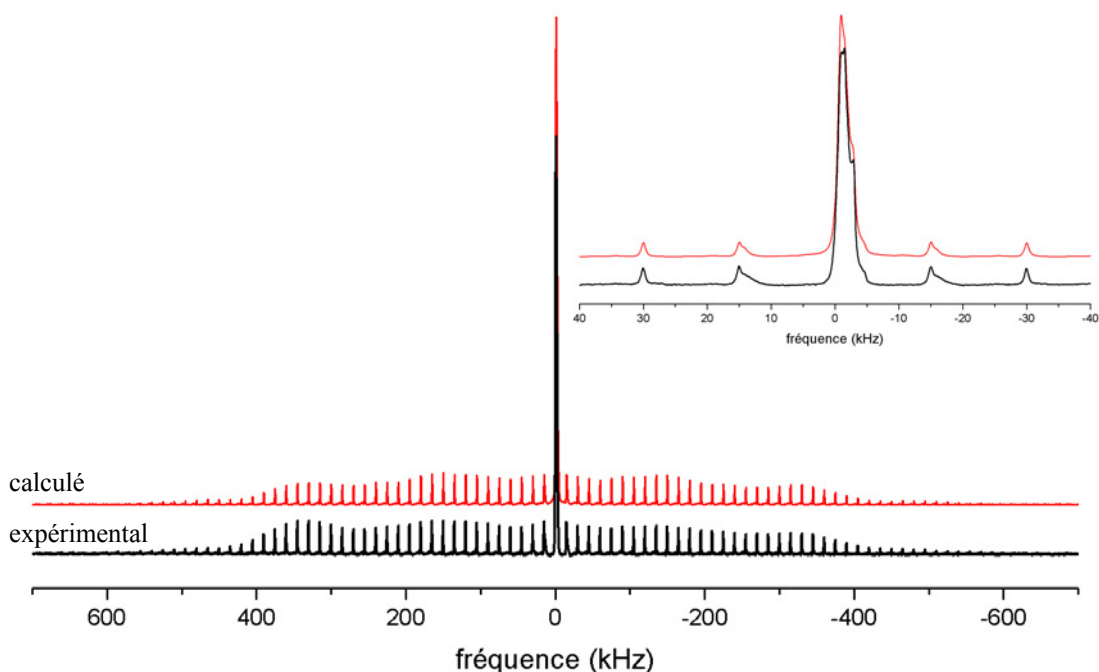
## 4.2. $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub>.

$\alpha$ -BaAlF<sub>5</sub> ne présente qu'un seul site d'aluminium, tandis que les phases  $\beta$  et  $\gamma$  en comportent chacune deux [8,9]. Pour ces deux variétés, des spectres MQ-MAS ont été enregistrés en plus des spectres SATRAS de <sup>27</sup>Al. Pour ces trois composés, les transitions centrales présentent des singularités qui vont aider à la détermination des paramètres  $\nu_Q$  et  $\eta_Q$ .

Le spectre MAS de <sup>27</sup>Al dans  $\alpha$ -BaAlF<sub>5</sub> a été enregistré précédemment par Sakida *et al.* [26] mais, comme pour les composés précédents et pour les mêmes raisons, les paramètres quadripolaires n'ont pas été déterminés. Le spectre SATRAS de <sup>27</sup>Al dans  $\alpha$ -BaAlF<sub>5</sub> est présenté figure 2.16. La forme de la transition centrale (encart de la figure 2.16) est caractéristique d'un paramètre  $\eta_Q$  voisin de 0. L'enveloppe des transitions satellites est très étendue, mais moins que pour  $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub>, et la fréquence quadripolaire est plus faible, mesurée à 1 MHz (tableau 2.13). Pour reproduire les raies de part et d'autre de la transition centrale, nous avons dû à nouveau prendre en compte l'anisotropie du déplacement chimique (annexe 3).

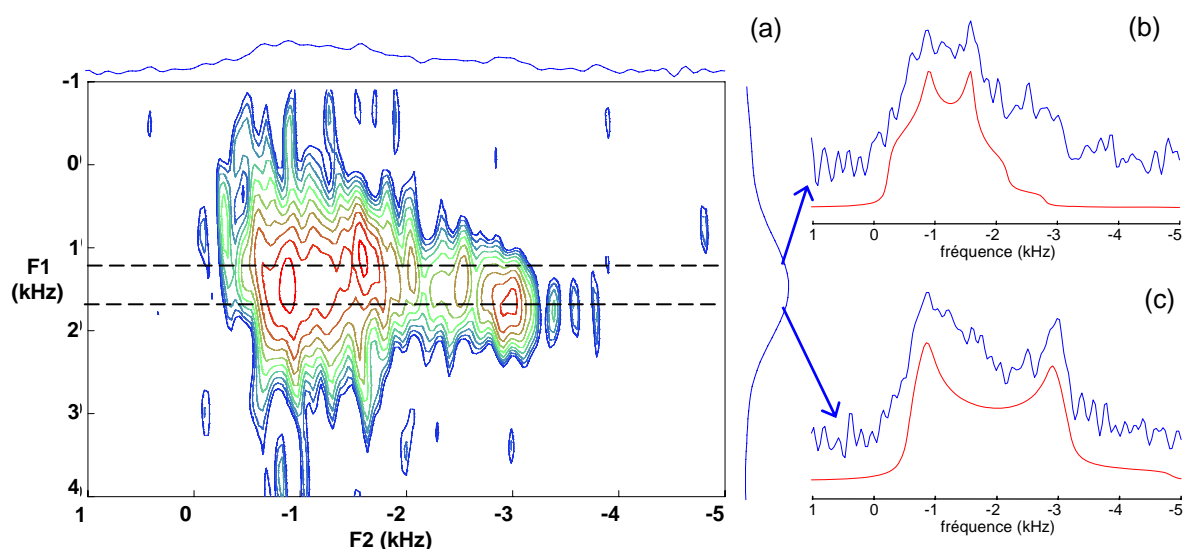


**Figure 2.16.** Spectres SATRAS (15 kHz) et transitions centrales (encart) expérimentaux et calculés de <sup>27</sup>Al dans  $\alpha$ -BaAlF<sub>5</sub>.



**Figure 2.17.** Spectres SATRAS (15 kHz) et transitions centrales (encart) expérimentaux et calculés de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\beta\text{-BaAlF}_5$ .

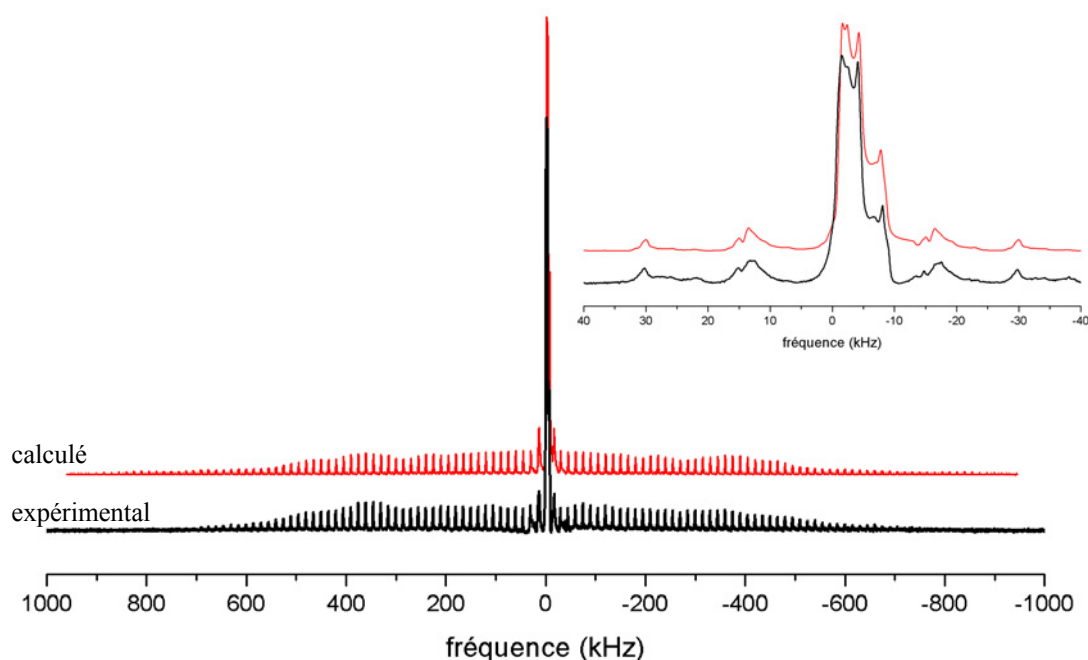
Les spectres SATRAS et MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\beta\text{-BaAlF}_5$  sont présentés figures 2.17 et 2.18 respectivement. La forme de la transition centrale du spectre SATRAS (encart de la figure 2.17) résulte de la superposition des contributions des deux sites d'aluminium. Le spectre MQ-MAS réalisé nous a permis de séparer ces deux sites (figure 2.18) et l'extraction de spectres 1D d'en estimer les paramètres  $\nu_Q$  et  $\eta_Q$ .



**Figure 2.18.** Spectre MQ-MAS (25 kHz) de  $^{27}\text{Al}$  (a) dans  $\beta\text{-BaAlF}_5$ , spectres 1D expérimentaux et reconstruits pour les deux sites identifiés (b) et (c).

Ces jeux de paramètres ont ensuite été affinés lors de la reconstruction du spectre SATRAS pour rendre compte au mieux de la forme de la transition centrale et de celle de l'enveloppe des transitions satellites (tableau 2.13). Ici encore, pour reproduire les raies de part et d'autre de la transition centrale, nous avons dû prendre en compte l'anisotropie du déplacement chimique (annexe 3).

Les spectres SATRAS et MQ-MAS de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\gamma\text{-BaAlF}_5$  sont présentés figures 2.19 et 2.20, respectivement. Comme pour la phase  $\beta\text{-BaAlF}_5$ , la forme de la transition centrale du spectre SATRAS (encart de la figure 2.19) résulte de la superposition des contributions des deux sites d'aluminium. Elle présente quatre singularités et ne peut pas être interprétée simplement. Seul le spectre MQ-MAS permet de séparer les deux sites (figure 2.20).



**Figure 2.19.** Spectres SATRAS (15 kHz) et transitions centrales (encart) expérimentaux et calculés de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\gamma\text{-BaAlF}_5$ .

Les paramètres quadripolaires  $\nu_Q$  et  $\eta_Q$  ont été obtenus par reconstruction des spectres 1D issus du spectre MQ-MAS. Ces jeux de paramètres ont ensuite été affinés pour reproduire au mieux la forme de la transition centrale et de celle de l'enveloppe des transitions satellites du spectre SATRAS (tableau 2.13). Une fois encore, pour reproduire les raies de part et d'autre de la transition centrale, nous avons dû prendre en compte l'anisotropie du déplacement chimique (annexe 3).



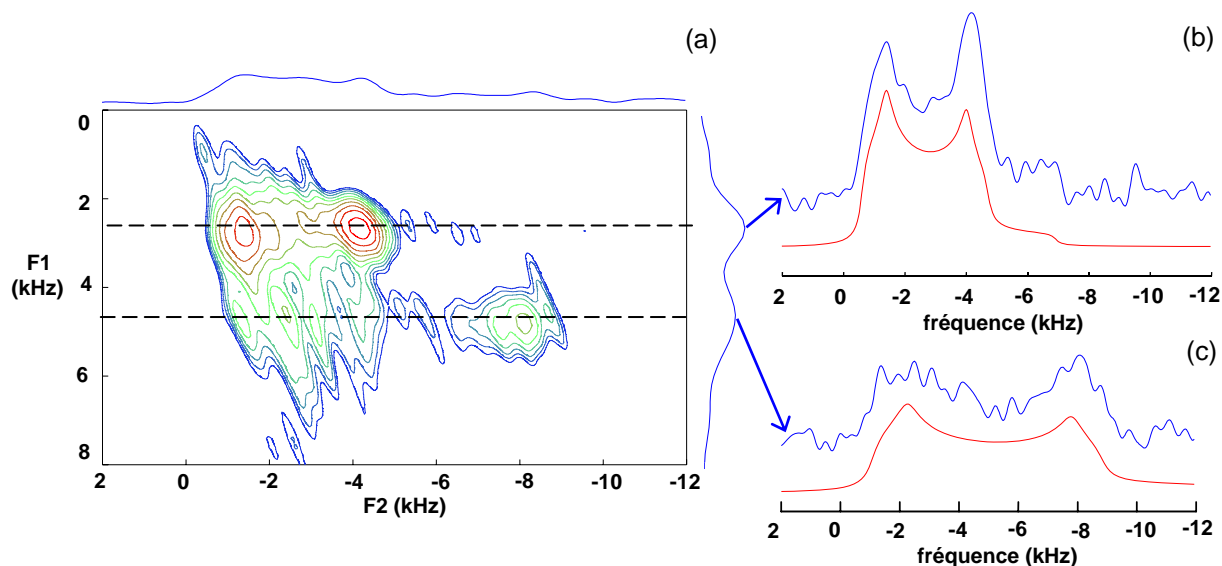


Figure 2.20. Spectre MQ-MAS (25 kHz) de  $^{27}\text{Al}$  (a) dans  $\gamma\text{-BaAlF}_5$ , spectres 1D expérimentaux et reconstruits pour les deux sites identifiés (b) et (c).

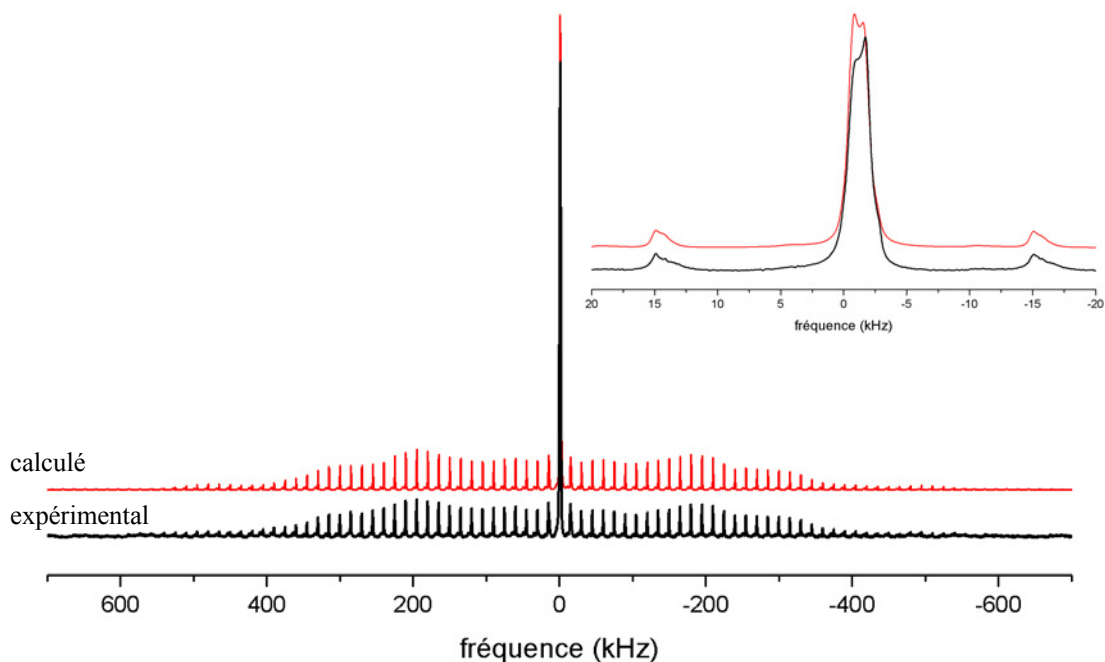
Composé	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) $\pm 2$ ppm	$\nu_{\text{Q}}$ (kHz) $\pm 5\%$	$\eta_{\text{Q}}$ $\pm 0,05$
$\alpha\text{-BaAlF}_5$	-3	1000	0,09
$\beta\text{-BaAlF}_5$	-0,5	750	0,10
$\gamma\text{-BaAlF}_5$	-2	550	0,45
	1	1250	0,15
	-3	900	0,15

Tableau 2.13. Déplacement chimique isotrope, fréquence quadripolaire et paramètre d'asymétrie de  $^{27}\text{Al}$  dans les trois variétés étudiées de  $\text{BaAlF}_5$ .

### 4.3. Les composés $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ , $\text{Ba}_3\text{AlF}_9\text{-Ib}$ et $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ .

$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$  [13] et  $\text{Ba}_3\text{AlF}_9\text{-Ib}$  [20] présentent chacun un site d'aluminium, tandis que  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$  [14] en possède trois, dont un de multiplicité double des deux autres. Les spectres SATRAS de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ ,  $\text{Ba}_3\text{AlF}_9\text{-Ib}$  et  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$  ont été enregistrés (figures 2.21, 2.22 et 2.23 respectivement) et les paramètres utilisés pour leurs simulations sont rassemblés dans le tableau 2.14.

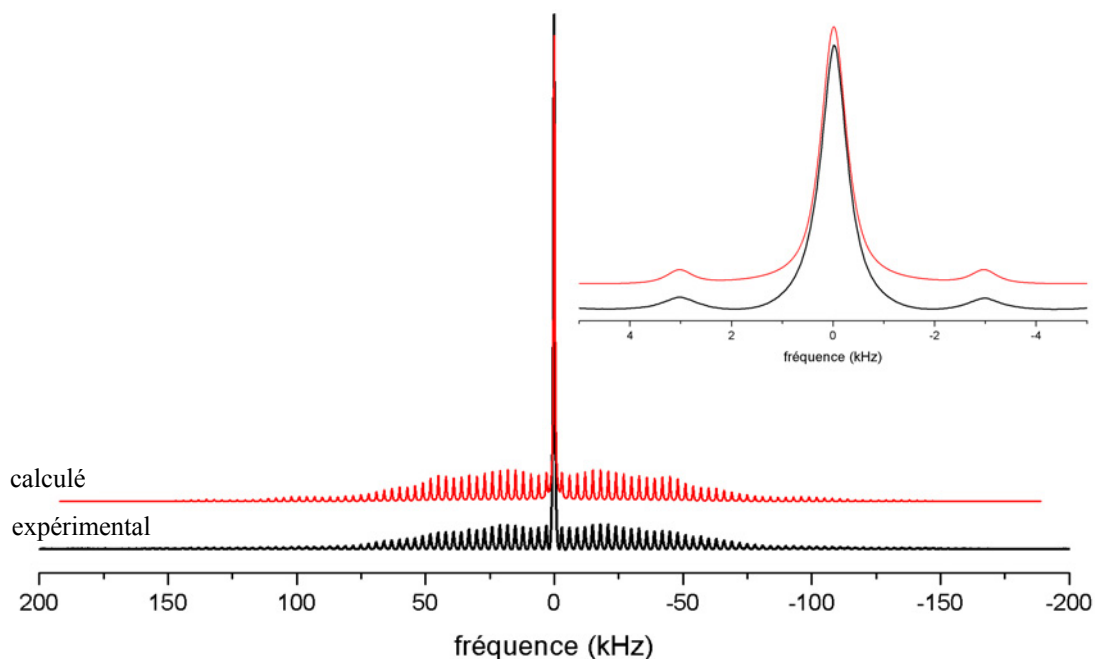
Le spectre MAS de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$  a été enregistré précédemment par Sakida *et al.* [26] mais, comme pour les composés précédents et pour les mêmes raisons, les paramètres quadripolaires n'ont pas été déterminés.



**Figure 2.21.** Spectres SATRAS (15 kHz) et transitions centrales (encart) expérimentaux et calculés de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ .

La transition centrale du spectre SATRAS de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$  présente une structure avec deux singularités (encart de la figure 2.21). La reconstruction de cette transition centrale donne l'ordre de grandeur des paramètres quadripolaires. La reconstruction de l'enveloppe des transitions satellites, avec ses variations d'intensité, permet d'affiner les paramètres quadripolaires. La dissymétrie des premières transitions satellites est directement reliée à l'anisotropie de déplacement chimique (annexe 3).

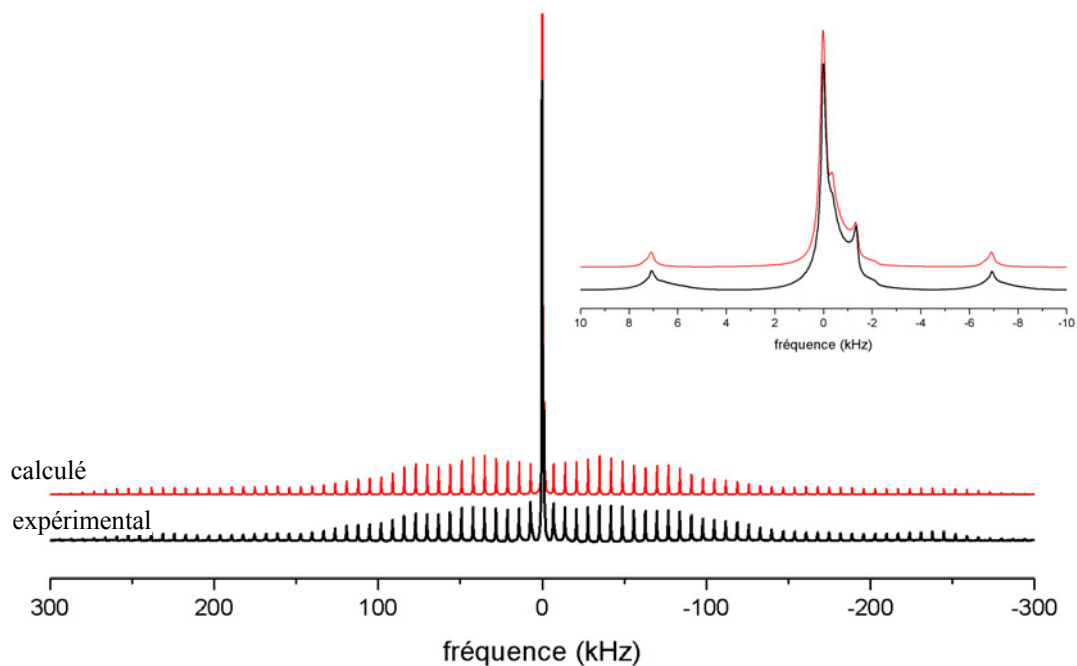
Pour  $\text{Ba}_3\text{AlF}_9\text{-Ib}$ , à 15 kHz, aucune singularité n'apparaît sur la transition centrale, et les transitions satellites sont peu nombreuses en raison d'une fréquence quadripolaire faible. Pour obtenir une bonne précision sur les valeurs de  $\nu_Q$  et de  $\eta_Q$ , la technique de découplage fluor a été mise en œuvre pour une fréquence de rotation de 3 kHz (figure 2.22). L'enveloppe des transitions satellites est ainsi obtenue avec suffisamment de détails pour permettre une reconstruction fiable du spectre expérimental. Dans le cas présent, l'anisotropie de déplacement chimique est négligeable. Les transitions satellites sont correctement rendues avec les seuls paramètres quadripolaires.



**Figure 2.22.** Spectres SATRAS (3 kHz avec découplage) et transitions centrales (encart) expérimentaux et calculés de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\text{Ba}_3\text{AlF}_9\text{-Ib}$ .

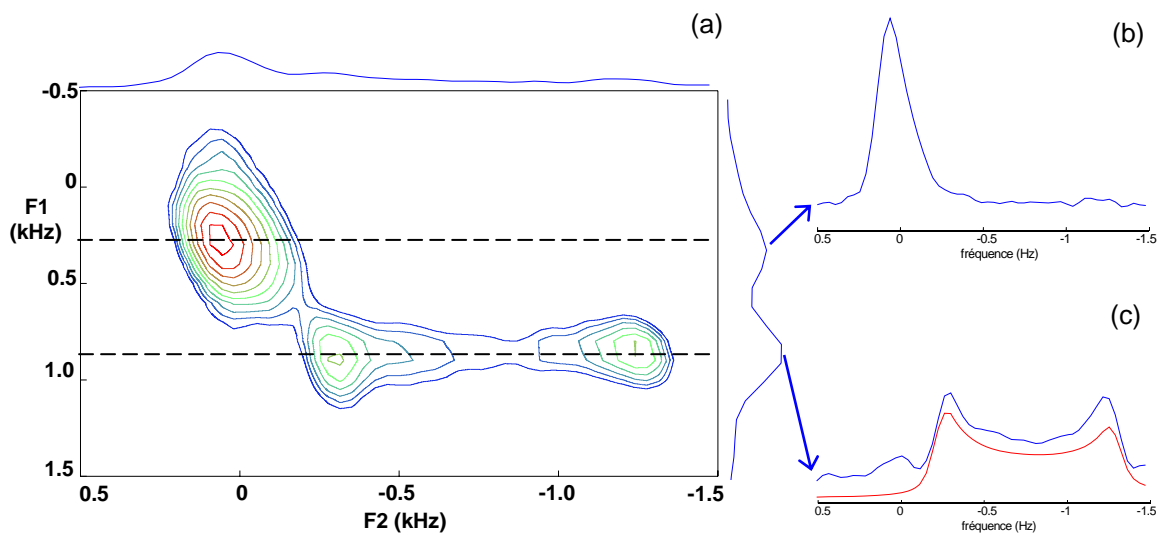
$\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$  présente trois sites d'aluminium [14]. Le spectre SATRAS ne met en évidence que deux sites (figure 2.23) correspondant l'un à une faible fréquence quadripolaire et l'autre à une fréquence quadripolaire élevée. Le spectre MQ-MAS (figure 2.24) confirme l'existence de ces deux sites. Les paramètres quadripolaires du site à fort  $\nu_Q$  ont été obtenus par reconstruction du spectre 1D issu du spectre MQ-MAS. Les deux autres sites n'ont pas été différenciés l'un de l'autre, tous deux ayant des valeurs de déplacement chimique et de fréquence quadripolaire voisines.

La reconstruction du spectre SATRAS a ensuite été réalisée, à partir des éléments précédents. Le site à fort  $\nu_Q$  correspond aux accidents les plus extérieurs de l'enveloppe des transitions satellites. Le deuxième site a ensuite été introduit, de façon à rendre compte de la forme de l'enveloppe des bandes de rotation les plus proches de la transition centrale. Les paramètres du troisième site ont été choisis de façon à reproduire la forme de l'enveloppe des bandes de rotation situées aux alentours de 100 kHz, de part et d'autre de la transition centrale.



**Figure 2.23.** Spectres SATRAS (7 kHz) et transitions centrales (encart) expérimentaux et calculés de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ .

Dans la reconstruction, l'intensité relative du deuxième site est double de celles des deux autres (annexe 3). Ce site est donc attribué à l'aluminium 1 du composé dont la multiplicité est double de celle des deux autres.



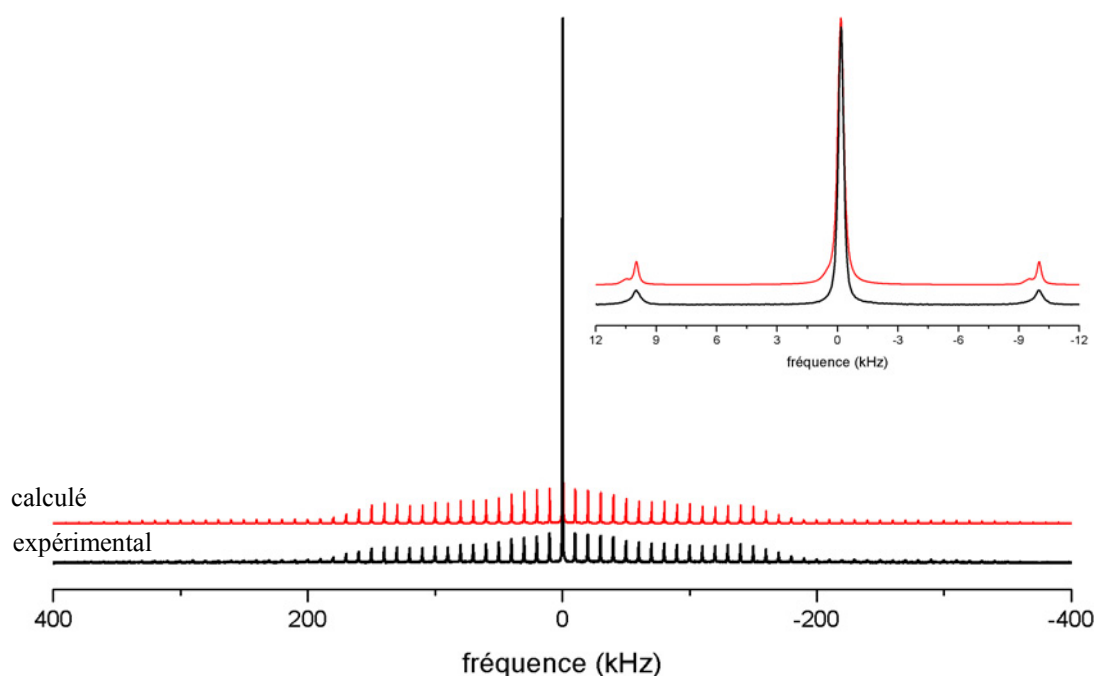
**Figure 2.24.** Spectre MQ-MAS (25 kHz) de  $^{27}\text{Al}$  (a) dans  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ , spectres 1D expérimental pour deux sites (b) et reconstruit pour le troisième site (c).

La reconstruction du spectre SATRAS avec les seuls paramètres quadripolaires est satisfaisante. On en conclut que pour les trois sites l'anisotropie du déplacement chimique est négligeable.

Composé	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) $\pm 2$ ppm	$\nu_Q$ (kHz) $\pm 5\%$	$\eta_Q$ $\pm 0,05$
$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$	-2	560	0,30
$\text{Ba}_3\text{AlF}_9\text{-Ib}$	0	75	0,50
$\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$	0	510	0,07
	1	140	0,50
	-2	210	0,85

**Tableau 2.14.** Déplacement chimique isotrope, fréquence quadripolaire et paramètre d'asymétrie de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ ,  $\text{Ba}_3\text{AlF}_9\text{-Ib}$  et  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ .

#### 4.4. $\alpha\text{-BaCaAlF}_7$ .



**Figure 2.25.** Spectres SATRAS (10 kHz) et transitions centrales (encart) expérimentaux et calculés de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\alpha\text{-BaCaAlF}_7$ .

$\alpha\text{-BaCaAlF}_7$  possède un seul site d'aluminium [12]. La transition centrale du spectre SATRAS de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\alpha\text{-BaCaAlF}_7$  (figure 2.25) ne comporte aucune singularité. Comme pour  $\text{Ba}_3\text{AlF}_9\text{-Ib}$ , la technique de découplage fluor a été mise en œuvre pour avoir le maximum de transitions satellites et donc obtenir une bonne précision sur les valeurs de  $\nu_Q$  et de  $\eta_Q$ . L'anisotropie du déplacement chimique est négligeable.

Composé	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) $\pm 2$ ppm	$\nu_Q$ (kHz) $\pm 5\%$	$\eta_Q$ $\pm 0,05$
$\alpha$ -BaCaAlF <sub>7</sub>	-0.5	190	0,80

**Tableau 2.15.** Déplacement chimique isotrope, fréquence quadripolaire et paramètre d'asymétrie de  $^{27}\text{Al}$  dans  $\alpha$ -BaCaAlF<sub>7</sub>.

#### 4.5. Conclusion.

Les résultats des mesures de déplacements chimiques isotropes sont résumés dans le tableau 2.16.

Composé	$\delta_{\text{iso}}$
AlF <sub>3</sub>	-16
$\alpha$ -CaAlF <sub>5</sub>	-6
Ca <sub>2</sub> AlF <sub>7</sub>	-6
$\alpha$ -BaAlF <sub>5</sub>	-3
$\beta$ -BaAlF <sub>5</sub>	-0,5 -2
$\gamma$ -BaAlF <sub>5</sub>	1 -3
Ba <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>12</sub>	-2
Ba <sub>3</sub> AlF <sub>9</sub> -Ib	0
$\beta$ -Ba <sub>3</sub> AlF <sub>9</sub>	0 1 -2
$\alpha$ -BaCaAlF <sub>7</sub>	-0,5

**Tableau 2.16.** Valeurs des déplacements chimiques isotropes de  $^{27}\text{Al}$  dans les fluoroaluminates étudiés.

Dans tous les composés étudiés, les valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  sont en accord avec un ion  $\text{Al}^{3+}$  au centre d'un octaèdre d'ions fluorures. Les fluctuations des déplacements chimiques isotropes de  $^{27}\text{Al}$  traduisent une certaine sensibilité de ce paramètre à la nature de l'environnement cationique ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) des octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$ . Cependant, cette faible sensibilité ne nous a pas semblé pertinente pour caractériser plus avant l'environnement de l'ion  $\text{Al}^{3+}$ .

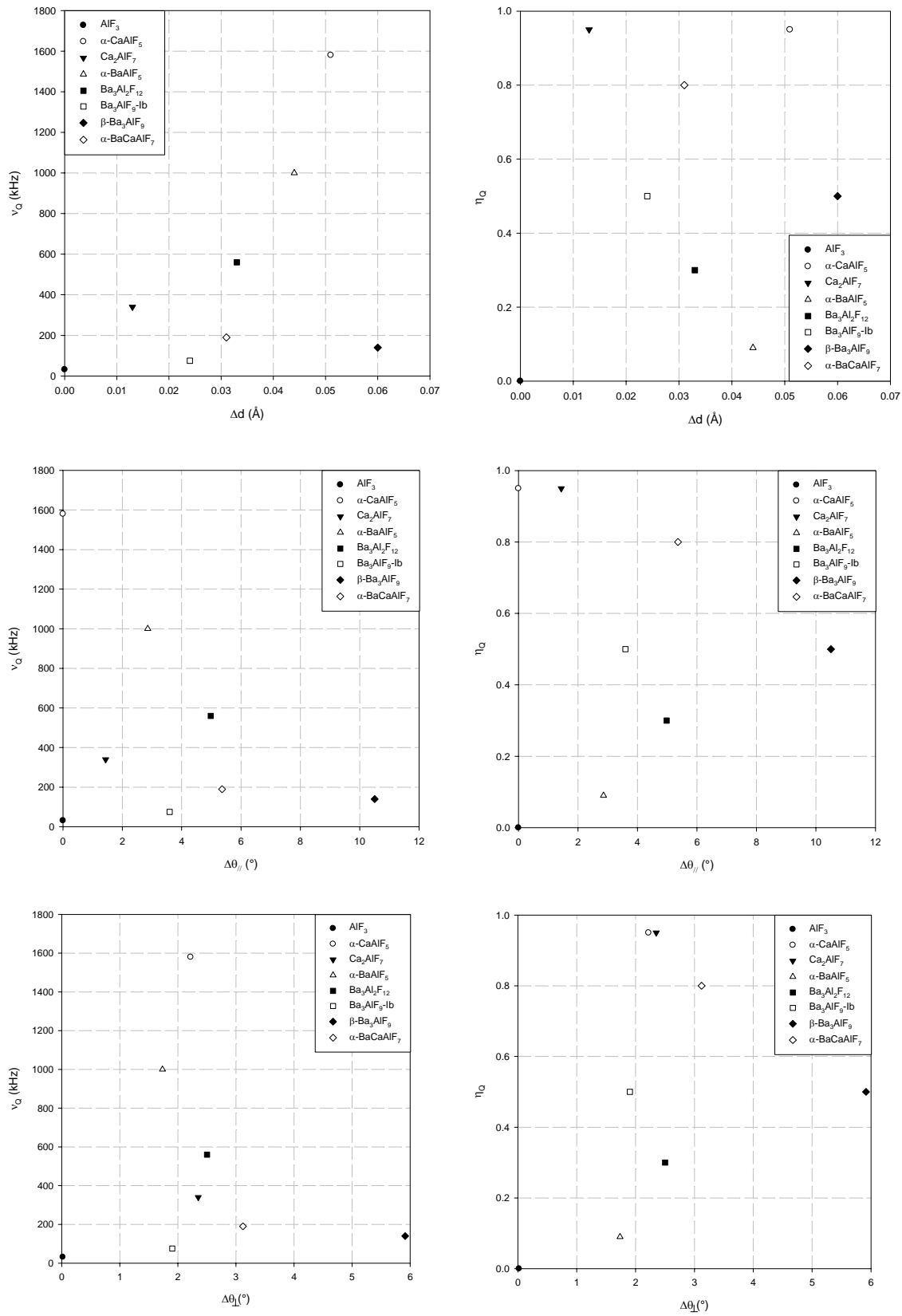
Dans la suite, nous nous concentrons sur l'analyse des paramètres quadripolaires. Le tableau 2.17 et la figure 2.26 présentent une tentative de corrélation entre les

paramètres quadripolaires et les paramètres caractéristiques des déformations radiales et angulaires des octaèdres  $AlF_6^{3-}$ .

Composé	$\nu_Q$	$\eta_Q$	$\Delta d$ (Å)	$\Delta\theta_{//}$ (°)	$\Delta\theta_{\perp}$ (°)	Site
$AlF_3$	<b>32</b>	<b>0,00</b>	<b>0,000</b>	<b>0,00</b>	<b>0,02</b>	Al 1
$\alpha$ - $CaAlF_5$	<b>1580</b>	<b>0,95</b>	<b>0,051</b>	<b>0,00</b>	<b>2,22</b>	Al 1
$Ca_2AlF_7$	<b>340</b>	<b>0,95</b>	<b>0,013</b>	<b>1,44</b>	<b>2,35</b>	Al 1
$\alpha$ - $BaAlF_5$	<b>1000</b>	<b>0,09</b>	<b>0,044</b>	<b>2,86</b>	<b>1,73</b>	Al 1
$\beta$ - $BaAlF_5$	750	0,10	0,062	7,79	4,13	Al 1
	550	0,45	0,027	1,78	1,26	Al 2
$\gamma$ - $BaAlF_5$	1250	0,15	0,069	6,84	3,47	Al 1
	900	0,15	0,058	6,37	3,22	Al 2
$Ba_3Al_2F_{12}$	<b>560</b>	<b>0,30</b>	<b>0,033</b>	<b>4,98</b>	<b>2,50</b>	<b>Al 1</b>
$Ba_3AlF_9$ -Ib	<b>75</b>	<b>0,50</b>	<b>0,024</b>	<b>3,60</b>	<b>1,90</b>	<b>Al 1</b>
$\beta$ - $Ba_3AlF_9$	<b>140</b>	<b>0,50</b>	<b>0,060</b>	<b>10,50</b>	<b>5,92</b>	<b>Al 1</b>
	510	0,07	0,118	4,20	3,02	Al 2
	210	0,85	0,053	12,22	6,31	Al 3
$\alpha$ - $BaCaAlF_7$	<b>190</b>	<b>0,80</b>	<b>0,031</b>	<b>5,36</b>	<b>3,12</b>	<b>Al 1</b>

**Tableau 2.17.** Valeurs des paramètres quadripolaires de  $^{27}Al$  et caractéristiques des déformations radiale et angulaires des octaèdres  $AlF_6^{3-}$  dans les fluoroaluminates étudiés. Les attributions certaines sont indiquées en gras.

Manifestement, aucune tendance significative ne s'en dégage, sauf peut-être une augmentation de la fréquence quadripolaire  $\nu_Q$  avec l'augmentation du paramètre  $\Delta d$  caractérisant la déformation radiale. Toute relation entre ces paramètres quadripolaires et l'environnement du noyau étudié nécessite donc une modélisation des grandeurs caractéristiques, à savoir les gradients de champ électrique aux sites des ions  $Al^{3+}$ .



**Figure 2.26.** Fréquence quadripolaire  $\nu_Q$  et paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$  en fonction des déformations radiales  $\Delta d$  et angulaires  $\Delta\theta_{||}$  et  $\Delta\theta_{\perp}$  des octaédres  $\text{AlF}_6^{3-}$ .



---

## Références

---

- [1] E. Andrew, A. Bradbury, R. Eades, *Nature* 83 (1959) 1802-1803.
- [2] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. J. Bildsoe, H. J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.* 95 (1991) 88-117.
- [3] C. Jäger dans : B. Blümich, Eds. *Solid State NMR II*, Springer-Verlag, Berlin (1994) 133-170.
- [4] L. Frydman, J. S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 5367-5368.
- [5] D. Craig, J. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.* 60 (1977) 396-398.
- [6] J. P. Millet, M. Rolin, *Rev. Int. Hautes Tempér. Refract.* 18 (1981) 287-292.
- [7] A. de Kozak, M. Samouël, J. Renaudin, G. Férey, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 613 (1992) 98-104.
- [8] R. Domesle, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 495 (1982) 16-26.
- [9] A. Le Bail, G. Férey, A.-M. Mercier, A. de Kozak, M. Samouël, *J. Solid State Chem.* 89 (1990) 282-291.
- [10] M. Weil, E. Zobetz, F. Werner, F. Kubel, *Solid State Sci.* 3 (2001) 441-453.
- [11] M. V. Hoffman, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 905-909.
- [12] F. Werner, M. Weil, *Acta. Cryst. E* 59 (2003) i17-i19.
- [13] R. Domesle, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 495 (1982) 27-38.
- [14] A. Le Bail, *J. Solid State Chem.* 103 (1993) 287-291.
- [15] J. Ravez, P. Hagemuller, *B. Soc. Chim. Fr.* 7 (1967) 2545-2548.
- [16] J. Renaudin, G. Férey, A. de Kozak, M. Samouël, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 27 (1990) 571-580.

- 
- [17] B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, J. Emery, C. Legein, C. Jacoboni, *J. Phys. : Condens. Matter*, 9 (1997) 6719-6736.
- [18] A. Hémon, G. Courbion, *Acta Cryst. C* 47 (1991) 1302-1303.
- [19] R. Domesle, R. Hoppe, *Z. für Krist.* 153 (1980) 317-328.
- [20] J. Renaudin, G. Férey, A. de Kozak, M. Samouël, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28 (1991) 373-381.
- [21] V. Kaiser, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 794-798.
- [22] B. Bureau, G. Silly, J. Emery, J.-Y. Buzaré, *Chem. Phys.* 249 (1999) 85-104.
- [23] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70-76.
- [24] T. J. Kickzenski, J. F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 306 (2002) 160-168.
- [25] B. Bureau, G. Silly, J. Emery, J.-Y. Buzaré, *Chem. Phys.* 249 (1999) 85-104.
- [26] S. Sakida, M. Shojiya, Y. Kawamoto, *J. Fluorine Chem.* 106 (2000) 127-131.
- [27] G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Calvayrac, *Solid State NMR* 25 (2003) 241-251.

## **Chapitre 3**

# **MODÉLISATION DES PARAMÈTRES DE RMN : RELATION AVEC LA STRUCTURE À COURTE ET MOYENNE DISTANCES**



## 1. Introduction.

Dans une première partie, le déplacement chimique isotrope de  $^{19}\text{F}$  est modélisé avec le modèle de superposition développé initialement par Bureau *et al.* [1]. Un affinement des paramètres phénoménologiques du modèle permet d'améliorer l'accord entre valeurs calculées et expérimentales.

Dans une deuxième partie, le code de calcul GAUSSIAN 98 [2] est employé pour obtenir les composantes du tenseur d'écrantage. Ces calculs sont réalisés en utilisant la méthode GIAO avec la théorie de la fonctionnelle densité (DFT). Ils ont été effectués avec la version GAUSSIAN 98W sur des Pentiums 4 2,8 GHz avec 512 Mo de RAM. Des clusters centrés sur l'ion fluor examiné sont extraits des structures cristallines. Suivant les atomes, différents jeux de base sont employés. L'influence des bases et de la taille des clusters sur les valeurs calculées est systématiquement étudiée.

Dans la dernière partie, la modélisation des paramètres quadripolaires du noyau  $^{27}\text{Al}$  est réalisée avec le code de calcul WIEN2k [3] sur le calculateur parallèle de type « Beowulf » installé au Mans, sur celui du Centre de Calcul Intensif des Pays de la Loire (CCIPL) et sur celui de l'Université de Technologie de Vienne (Autriche). Les calculs des GCE aux sites de l'aluminium dans les fluoroaluminates étudiés sont effectués en deux temps : avec les structures cristallines données dans la littérature, puis après optimisation de ces structures. Les GCE obtenus permettent d'accéder aux paramètres quadripolaires mesurés par RMN.

## 2. Le modèle de superposition du déplacement chimique isotrope de $^{19}\text{F}$ .

Ce modèle a été proposé par Bureau *et al.* [1] pour les fluorures ioniques et est présenté dans le chapitre 1 (§ 3.2). Le déplacement chimique isotrope de  $^{19}\text{F}$  est considéré comme la somme d'un terme diamagnétique constant et des contributions paramagnétiques des cations voisins  $M = \text{Al}, \text{Ca}, \text{Ba}$  :

$$\delta_{\text{iso}/\text{C}_6\text{F}_6} = -127,1 - \sum_1 \sigma_1 \text{ (ppm) avec } \sigma_1 = \sigma_{1_0} \exp[-\alpha_1(d-d_0)].$$

Dans cette approche, les contributions des autres fluors premiers voisins au déplacement chimique isotrope ne sont pas explicitement prises en compte.

## 2.1. Application du modèle aux composés cristallisés étudiés.

Les paramètres phénoménologiques que nous utilisons dans notre simulation initiale sont ceux définis par Bureau *et al.* [1] et sont regroupés dans le tableau 3.1.

Fluorures de base	$\alpha_1$	$d_0$	$\sigma_{l_0}$	$\delta_{iso,cal}$	$\delta_{iso,exp}$
AlF <sub>3</sub>	3,521	1,797	-61,0	-5	-5
CaF <sub>2</sub>	2,976	2,366	-46,3	58	58
BaF <sub>2</sub>	2,736	2,685	-70,0	153	153

**Tableau 3.1.** Paramètres  $\alpha_1$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ),  $d_0$  ( $\text{\AA}$ ) et  $\sigma_{l_0}$  (ppm), valeurs calculées et expérimentales de  $\delta_{iso}$  (ppm).

Les valeurs de déplacements chimiques isotropes sont calculées avec ce modèle en prenant en compte les cations contenus dans une sphère de rayon égal à 3,5 Å. En effet, les contributions cationiques deviennent pratiquement négligeables pour des distances fluor-cation supérieures. Ces déplacements chimiques isotropes calculés sont comparés avec les résultats expérimentaux pour les composés étudiés des systèmes binaires CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> et BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>. Les valeurs calculées et mesurées sont ensuite appariées, en tenant compte des attributions basées sur les intensités relatives (chapitre 2 § 3.2) et en minimisant la différence :

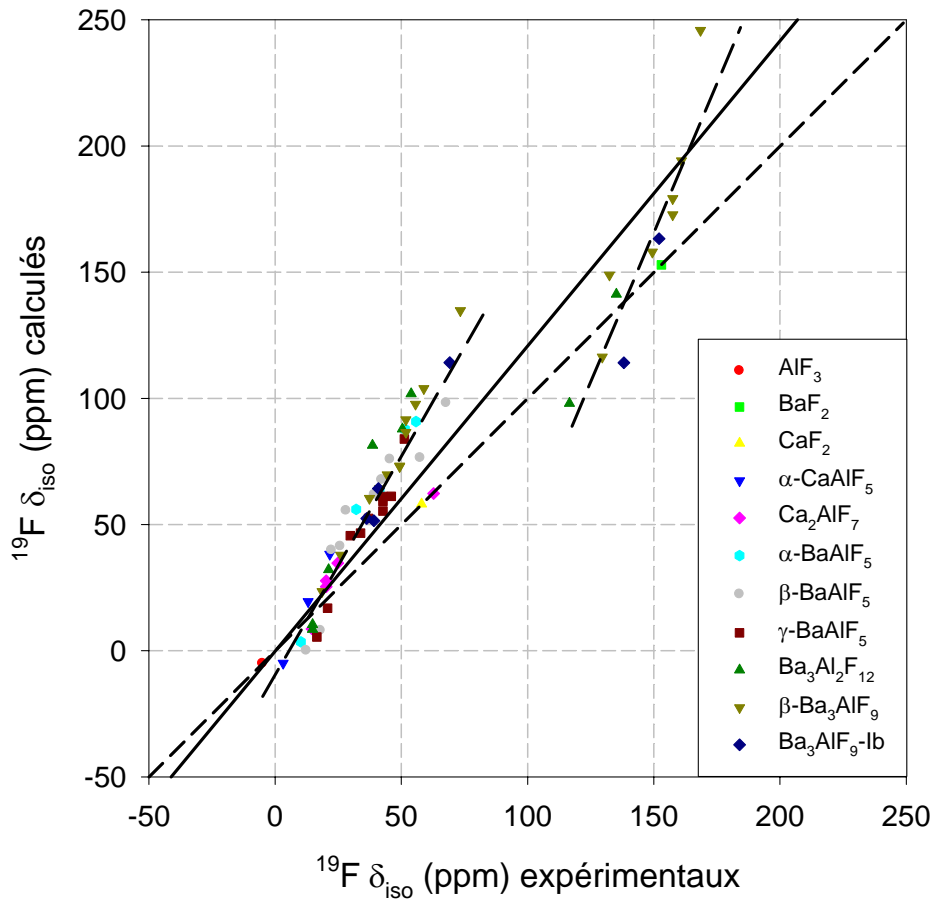
$$\Delta\delta_{iso} = \delta_{iso,exp} - \delta_{iso,cal}$$

Ces attributions sont appelées attributions initiales dans la suite de l'étude (tableaux 3.4 à 3.10).

Les valeurs expérimentales et calculées sont comparées figure 3.1. Une régression linéaire donne les résultats suivants :  $\delta_{iso,cal} = 1,207\delta_{iso,exp}$  avec un coefficient de corrélation égal à 0,843. L'écart type est de 25 ppm et l'écart maximum entre valeurs calculées et expérimentales de  $\delta_{iso}$  est de 80 ppm. En moyenne, les déplacements chimiques isotropes calculés sont trop élevés. Malgré la simplicité du modèle, et le fait que les paramètres phénoménologiques ont été établis sur peu de résultats expérimentaux, les valeurs calculées sont relativement satisfaisantes.

La figure 3.1 met en évidence deux groupes de points suivant deux tendances différentes, correspondant à deux régressions linéaires distinctes. Ces deux groupes correspondent à des valeurs expérimentales de  $\delta_{iso}$  supérieures et inférieures à 100 ppm respectivement. D'après les attributions initiales, le premier groupe rassemble tous les

atomes de fluor “libres” des composés du système binaire  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$ . Le second groupe rassemble tous les autres atomes de fluor des composés étudiés.



**Figure 3.1.** Valeurs de  $\delta_{iso}$  calculées avec les paramètres phénoménologiques définis par Bureau et al. [1] en fonction des valeurs expérimentales. La droite de régression linéaire est en trait plein, la droite  $\delta_{iso,cal} = \delta_{iso,exp}$  en pointillés courts et les deux droites de régression linéaire distinctes, correspondant aux valeurs expérimentales de  $\delta_{iso}$  supérieures et inférieures à 100 ppm, sont représentées par des pointillés longs.

## 2.2. Affinement des paramètres phénoménologiques du modèle.

Dans le but d’améliorer l’accord entre valeurs calculées et expérimentales, une minimisation de la somme des carrés des différences entre ces deux jeux de valeurs est recherchée à travers l’optimisation des jeux de paramètres ( $\alpha_l$ ,  $d_0$  et  $\sigma_{l_0}$ ) pour chaque cation :  $S = \sum (\delta_{iso,cal} - \delta_{iso,exp})^2$ . Tous les couples  $(\delta_{iso,cal} - \delta_{iso,exp})$  sont pris en compte dans la somme à minimiser, y compris ceux des trois fluorures de base. Après optimisation, les couples  $(\delta_{iso,cal} - \delta_{iso,exp})$  sont recomposés si besoin.

A la fin de cette procédure, les résultats sont améliorés mais l'accord entre expérience et calcul est insuffisant pour que le modèle soit prédictif et les deux groupes de points mentionnés précédemment présentent toujours deux tendances différentes. Cela semble indiquer que, dans le système binaire  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$ , les atomes de fluor "libres" ont un comportement différent de ceux pontants et non-pontants.

### 2.3. Affinement du modèle avec deux jeux de paramètres pour le baryum.

Un nouvel affinement est donc effectué en deux temps en attribuant deux jeux de paramètres  $\alpha_1$ ,  $d_0$  et  $\sigma_{l_0}$ , l'un aux atomes de baryum reliés aux atomes de fluor pontants et non-pontants, l'autre aux atomes de baryum reliés aux atomes de fluor "libres".

Les valeurs affinées des paramètres phénoménologiques sont regroupées dans le tableau 3.2 et les valeurs calculées et expérimentales (tableaux 3.4 à 3.10) sont comparées figure 3.2. Une régression linéaire est effectuée et donne :  $\delta_{\text{iso,cal}} = 0,996 \delta_{\text{iso,exp}}$  avec un coefficient de corrélation égal à 0,981. L'écart type est de 6 ppm et l'écart maximal entre valeurs calculées et expérimentales est inférieur à 20 ppm, pour une plage de déplacement chimique de 175 ppm.

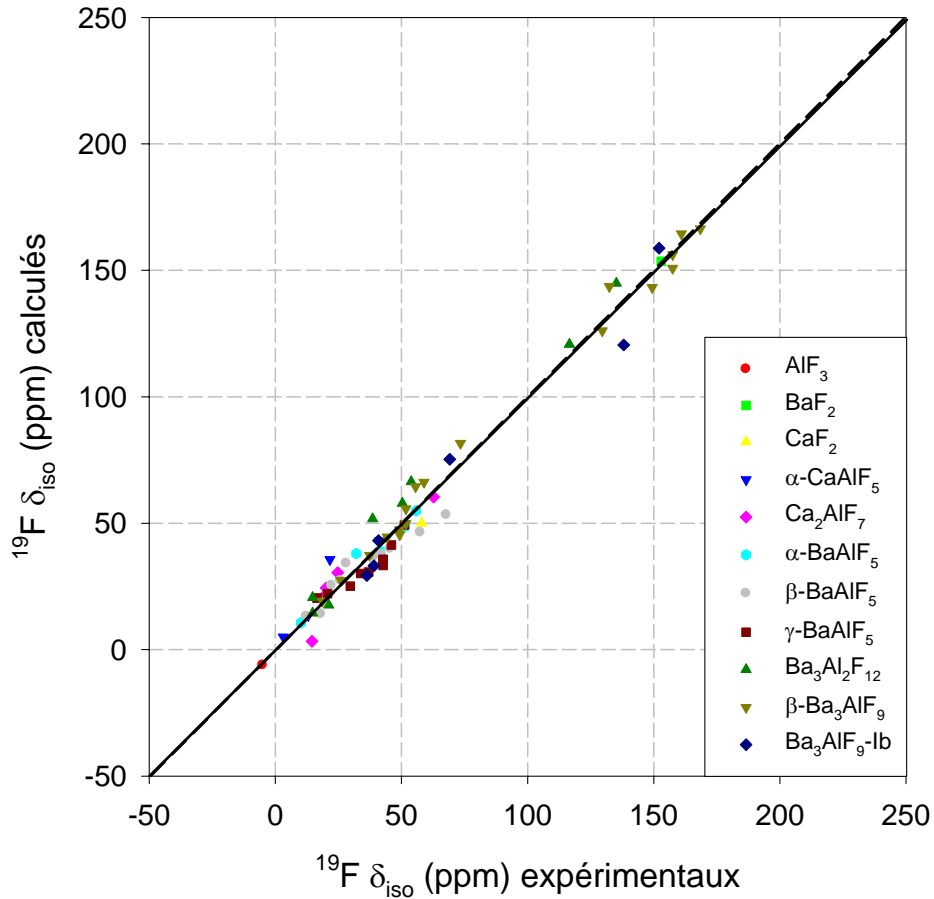
Fluorures de base	$\alpha_1$	$d_0$	$\sigma_{l_0}$	$\delta_{\text{iso,cal}}$	$\delta_{\text{iso,exp}}$
$\text{AlF}_3$	1,737	1,773	-63,1	-6	-5
$\text{CaF}_2$	3,303	2,353	-46,2	50	58
$\text{BaF}_2$ pour $F_{\text{p,np}}$	2,125	2,660	-55,9	/	/
$\text{BaF}_2$ pour $F_{\text{l}}$	1,517	2,710	-67,6	154	153

**Tableau 3.2.** Paramètres affinés  $\alpha_1$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ),  $d_0$  ( $\text{\AA}$ ) et  $\sigma_{l_0}$  (ppm), valeurs calculées et expérimentales de  $\delta_{\text{iso}}$  (ppm).

L'utilisation de deux jeux de paramètres pour le baryum conduit à un accord très satisfaisant entre les déplacements chimiques isotropes calculés et mesurés. Les attributions réalisées en utilisant les paramètres affinés sont donc fiables.

En raison des variations des paramètres phénoménologiques et pour être certain que la sphère de coordination de rayon égal à 3,5  $\text{\AA}$  est toujours satisfaisante, deux essais ont été réalisés avec des sphères de rayons égaux à 4,0  $\text{\AA}$  et 4,5  $\text{\AA}$ . Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 3.3.





**Figure 3.2.** Valeurs du déplacement chimique isotrope calculées avec les paramètres affinés en fonction des valeurs expérimentales. La droite de régression linéaire (en traits pleins) et la droite  $\delta_{iso,cal} = \delta_{iso,exp}$  (en pointillés courts) sont pratiquement superposées.

Rayon de la sphère	Fluorures de base	$\alpha_1$	$d_0$ (Å)	$\sigma_{I_0}$
4,0 Å	AlF <sub>3</sub>	1,618	1,803	-57,4
	CaF <sub>2</sub>	3,002	2,342	-47,9
	BaF <sub>2</sub> pour F <sub>p,np</sub>	2,287	2,623	-61,8
	BaF <sub>2</sub> pour F <sub>I</sub>	1,196	2,721	-66,1
4,5 Å	AlF <sub>3</sub>	1,330	1,785	-50,9
	CaF <sub>2</sub>	2,150	2,354	-46,7
	BaF <sub>2</sub> pour F <sub>p,np</sub>	2,097	2,637	-59,2
	BaF <sub>2</sub> pour F <sub>I</sub>	1,462	2,711	-64,5

**Tableau 3.3.** Paramètres affinés  $\alpha_1$  (Å<sup>-1</sup>),  $d_0$  et  $\sigma_{I_0}$  (ppm) pour les sphères de coordination de rayons 4,0 Å et 4,5 Å.

D'un côté, la corrélation entre valeurs calculées et expérimentales est légèrement meilleure, dans la mesure où les écarts types sont calculés à 6 ppm et 5 ppm respectivement pour les deux sphères. D'un autre côté, les jeux de paramètres obtenus donnent des contributions cationiques quasi identiques à celles calculées avec une sphère de coordination de 3,5 Å de rayon. De plus, la collecte des données pour

effectuer la modélisation est plus longue. Aussi, les quatre jeux de paramètres obtenus avec la sphère de coordination de 3,5 Å de rayon sont conservés pour les calculs de  $\delta_{iso}$ .

## 2.4. Attributions finales des raies RMN de $^{19}\text{F}$ .

### 2.4.1. Les composés du système binaire $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$ .

Dans le système binaire  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$ , les attributions initiales et finales sont les mêmes (tableau 3.4). Pour le composé  $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$ , F4 et F5 sont tous deux attribués à la raie 2 et ont des valeurs calculées de  $\delta_{iso}$  très proches, égales à 24 et 22 ppm respectivement. Les attributions des raies sont certaines pour tous les atomes de fluor.

	Raies RMN	Intensité relative ( $\pm 2\%$ )	$\delta_{iso,exp}$ ( $\pm 1$ ppm)	Attributions initiales			Attributions finales		
				Site	$\delta_{iso,cal}$	$\Delta\delta_{iso}$	Site	$\delta_{iso,cal}$	$\Delta\delta_{iso}$
$\alpha\text{-CaAlF}_5$	1	20	3	<b>F1 (4e, p)</b>	<b>-5</b>	<b>8</b>	<b>F1</b>	<b>5</b>	<b>-2</b>
	2	40	13	F3 (8f, np)	19	-6	<b>F3</b>	<b>14</b>	<b>-1</b>
	3	40	22	F2 (8f, np)	38	-16	<b>F2</b>	<b>36</b>	<b>-14</b>
$\text{Ca}_2\text{AlF}_7$	1	15	15	<b>F3 (4c, np)</b>	<b>9</b>	<b>6</b>	<b>F3</b>	<b>3</b>	<b>12</b>
	2	57	20	<b>F5 (8d, np)</b> <b>F4 (8d, np)</b>	<b>25</b> <b>28</b>	<b>-5</b> <b>-8</b>	<b>F5</b> <b>F4</b>	<b>22</b> <b>24</b>	<b>-2</b> <b>-4</b>
	3	15	25	<b>F2 (4c, np)</b>	<b>35</b>	<b>-10</b>	<b>F2</b>	<b>30</b>	<b>-5</b>
	4	13	63	<b>F1 (4c, l)</b>	<b>62</b>	<b>1</b>	<b>F1</b>	<b>60</b>	<b>3</b>

**Tableau 3.4.** Raies RMN, intensités relatives (%) et  $\delta_{iso,exp}$  mesurés (ppm), attribution des raies,  $\delta_{iso,cal}$  (ppm) et  $\Delta\delta_{iso} = \delta_{iso,exp} - \delta_{iso,cal}$  (ppm) avant et après affinement pour les composés du système binaire  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$ . Les lettres p, np et l indiquent les atomes de fluor pontants, non-pontants et "libres" respectivement. Les attributions certaines sont indiquées en gras.

Ces deux composés ont été précédemment étudiés par Kiczinski *et al.* [4] et des attributions identiques avaient été obtenues en se basant uniquement sur le nombre et la nature des cations premiers et deuxièmes voisins.

### 2.4.2. $\alpha\text{-BaAlF}_5$ .

Pour  $\alpha\text{-BaAlF}_5$  également, les attributions initiales et finales sont les mêmes (tableau 3.5). Cependant, l'attribution du site F4 à la raie 2 et du site F3 à la raie 3 n'est pas certaine, étant donnée la faible différence entre les deux valeurs calculées de  $\delta_{iso}$ , comprise dans l'intervalle d'incertitude de 6 ppm. L'attribution du site F3 à la raie 2 et du site F4 à la raie 3 est également possible. F1 et F2 ont leurs valeurs de  $\delta_{iso}$  calculées à

49 et 55 ppm respectivement et leurs attributions peuvent également être inversées. Donc, la raie 1 est attribuée au site de fluor pontant F5, tandis que les raies 2 à 5 correspondent aux quatre sites de fluor non-pontants.

Raies RMN	Intensité relative ( $\pm 2\%$ )	$\delta_{\text{iso,exp}}$ ( $\pm 1$ ppm)	Attributions initiales			Attributions finales		
			Site	$\delta_{\text{iso,cal}}$	$\Delta\delta_{\text{iso}}$	Site	$\delta_{\text{iso,cal}}$	$\Delta\delta_{\text{iso}}$
1	19	10	<b>F5 (4a, p)</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>F5</b>	<b>11</b>	<b>-1</b>
2	20	32	F4 (4a, np)	56	-24	F4	38	-6
3	20	41	F3 (4a, np)	63	-22	F3	39	2
4	20	51	F1 (4a, np)	88	-37	F1	49	2
5	21	56	F2 (4a, np)	91	-35	F2	55	1

**Tableau 3.5.** Raies RMN, intensités relatives (%) et  $\delta_{\text{iso,exp}}$  mesurés (ppm), attribution des raies,  $\delta_{\text{iso,cal}}$  (ppm) et  $\Delta\delta_{\text{iso}} = \delta_{\text{iso,exp}} - \delta_{\text{iso,cal}}$  (ppm) avant et après affinement pour  $\alpha\text{-BaAlF}_5$ . Les lettres p et np indiquent les atomes de fluor pontants et non-pontants respectivement. Les attributions certaines sont indiquées en gras.

$\alpha\text{-BaAlF}_5$  a également été étudié par Kiczinski *et al.* [4]. Seule la raie ayant la plus faible valeur de  $\delta_{\text{iso}}$  (attribuée au fluor pontant) a la même attribution dans les deux études. Les quatre autres sites de fluor ont chacun un atome d'aluminium et un nombre variable d'atomes de baryum comme plus proches voisins. Considérant qu'ajouter des atomes de baryum en proches voisins revient à déplacer la position de la raie de RMN vers les hautes fréquences, Kiczinski *et al.* ont attribué les raies 2 et 3 aux sites F1 et F2 respectivement, ainsi que les raies 4 et 5 aux sites F3 et F4. En utilisant le modèle de superposition avec les paramètres optimisés, les raies 4 et 5 sont attribuées aux sites F1 et F2 et les raies 2 et 3 aux sites F3 et F4 respectivement.

Cette différence entre les deux méthodes est principalement due au fait que pour les deux atomes F1 et F2, la plus petite distance Ba-F est inférieure à celles des sites F3 et F4. Cela implique que la contribution paramagnétique calculée des atomes de baryum correspondants est plus élevée dans le premier cas que dans celui des sites F3 et F4. Cela démontre que le principal avantage du modèle de superposition est de prendre en compte quantitativement les effets de distance.

### 2.4.3. $\beta$ -BaAlF<sub>5</sub>.

Les attributions initiales et finales sont interverties pour les sites F9 et F6 dans  $\beta$ -BaAlF<sub>5</sub> (tableau 3.6). Cependant, considérant que leurs  $\delta_{\text{iso}}$  sont calculés à 38 et 34 ppm respectivement, et celui de F7 à 37 ppm, dans l'intervalle d'incertitude de 6 ppm, les attributions de ces sites aux raies 5, 6 et 7 ne sont pas certaines. Pour les mêmes raisons, les attributions des sites F7, F6 et F4 peuvent être également interverties. F1 et F5, les deux sites de fluor pontants ont leurs valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  calculées à 13 et 14 ppm respectivement, et leur attribution aux raies 1 et 2 peut être intervertie. Les raies 1 et 2, qui ont les valeurs de déplacements chimiques isotropes les plus faibles, sont toutes deux attribuées à un site de fluor pontant. Les raies RMN restantes sont attribuées aux sites de fluor non-pontants, et ces attributions sont sûres pour les sites F3 et F8.

Raies RMN	Intensité relative ( $\pm 2\%$ )	$\delta_{\text{iso,exp}}$ ( $\pm 1$ ppm)	Attributions initiales			Attributions finales		
			Site	$\delta_{\text{iso,cal}}$	$\Delta\delta_{\text{iso}}$	Site	$\delta_{\text{iso,cal}}$	$\Delta\delta_{\text{iso}}$
1	11	12	F1 (4e, p)	0	12	F1	13	-1
2	10	18	F5 (4e, p)	8	10	F5	14	4
3	12	22	F2 (4e, np)	40	-18	F2	25	-3
4	9	26	F10 (4e, np)	41	-15	F10	27	-1
5	10	28	F6 (4e, np)	55	-27	F9	34	-6
6	9	39	F7 (4e, np)	62	-23	F7	37	2
7	11	42	F9 (4e, np)	68	-26	F6	38	4
8	10	46	F4 (4e, np)	76	-30	F4	40	6
9	10	58	F3 (4e, np)	76	-18	<b>F3</b>	<b>47</b>	<b>11</b>
10	9	68	F8 (4e, np)	98	-30	<b>F8</b>	<b>54</b>	<b>14</b>

**Tableau 3.6.** Raies RMN, intensités relatives (%) et  $\delta_{\text{iso,exp}}$  mesurés (ppm), attribution des raies,  $\delta_{\text{iso,cal}}$  (ppm) et  $\Delta\delta_{\text{iso}} = \delta_{\text{iso,exp}} - \delta_{\text{iso,cal}}$  (ppm) avant et après affinement pour  $\beta$ -BaAlF<sub>5</sub>. Les lettres p et np indiquent les atomes de fluor pontants et non-pontants respectivement. Les attributions certaines sont indiquées en gras.

### 2.4.4. $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub>.

Pour  $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub>, les attributions initiales et finales sont inchangées pour les sites F10, F4 et F3, mais l'attribution finale n'est certaine que pour F3 (Tableau 3.7). Pour tous les autres sites de fluor, des échanges peuvent être réalisés à chaque fois que la différence entre deux valeurs calculées est inférieure à l'intervalle d'incertitude de 6

ppm. Cela implique que les attributions des atomes de fluor F10, F6 et F9 aux raies 1 à 3 peuvent être permutées entre elles. Il en va de même pour les attributions des atomes de fluor aux raies 4 à 7. Pour les raies 4 à 8, les atomes de fluor sont de type non-pontants. Pour les raies 1 à 3, l'environnement des atomes de fluor est incertain : l'atome de fluor non-pontant F9 peut être attribué aux raies 1 ou 2.

Raies RMN	Intensité relative ( $\pm 2\%$ )	$\delta_{\text{iso,exp}}$ ( $\pm 1$ ppm)	Attributions initiales			Attributions finales		
			Site	$\delta_{\text{iso,cal}}$	$\Delta\delta_{\text{iso}}$	Site	$\delta_{\text{iso,cal}}$	$\Delta\delta_{\text{iso}}$
1	9	17	F10 (2a, p)	5	12	F10	20	-3
2	10	21	F9 (2a, p)	17	4	F6	22	-1
3	9	30	F6 (2a, np)	46	-16	F9	25	5
4	10	34	F4 (2a, np)	47	-13	F4	30	4
5	10	37	F7 (2a, np)	52	-15	F8	31	6
6	31	43	F5 (2a, np)	55	-12	F7	33	10
			F8 (2a, np)	59	-16	F5	35	8
			F2 (2a, np)	61	-18	F1	36	7
7	12	46	F1 (2a, np)	61	-15	F2	41	5
8	9	51	F3 (2a, np)	84	-33	<b>F3</b>	<b>49</b>	<b>2</b>

**Tableau 3.7.** Raies RMN, intensités relatives (%) et  $\delta_{\text{iso,exp}}$  mesurés (ppm), attribution des raies,  $\delta_{\text{iso,cal}}$  (ppm) et  $\Delta\delta_{\text{iso}} = \delta_{\text{iso,exp}} - \delta_{\text{iso,cal}}$  (ppm) avant et après affinement pour  $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub>. Les lettres *p* et *np* indiquent les atomes de fluor pontants et non-pontants respectivement. Les attributions certaines sont indiquées en gras.

#### 2.4.5. Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>12</sub>.

Les attributions initiales et finales sont les mêmes pour Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (tableau 3.8). Cependant, la valeur de  $\delta_{\text{iso}}$  calculée pour le site F8 est entre celles calculées pour F1 et F2, il est donc également possible d'attribuer le site F8 à la raie 1, et les deux sites F1 et F2 à la raie 2. F6 et F7 ont des valeurs calculées à 58 et 52 ppm respectivement, aussi leurs attributions ne sont pas certaines.

Les raies 1 et 2 peuvent être attribuées à deux sites pontants ou un site non-pontant de fluor. En revanche, les raies 3 à 5 sont attribuées à des atomes de fluor non-pontants, tandis que les raies 6 et 7 correspondent à des atomes de fluor "libres".

Raies RMN	Intensité relative ( $\pm 2\%$ )	$\delta_{iso,exp}$ ( $\pm 1$ ppm)	Attributions initiales			Attributions finales		
			Site	$\delta_{iso,cal}$	$\Delta\delta_{iso}$	Site	$\delta_{iso,cal}$	$\Delta\delta_{iso}$
1	17	15	F1 (4g, p)	8	7	F1	14	1
			F2 (4g, p)	10	5	F2	21	-6
2	16	21	F8 (8h, np)	32	-11	F8	18	3
3	17	39	F7 (8h, np)	81	-42	F7	52	-13
4	16	50	F6 (8h, np)	88	-38	F6	58	-8
5	18	54	F5 (8h, np)	102	-48	<b>F5</b>	<b>66</b>	<b>-12</b>
6	9	117	<b>F4 (4g, l)</b>	<b>98</b>	<b>19</b>	<b>F4</b>	<b>121</b>	<b>-4</b>
7	8	135	<b>F3 (4g, l)</b>	<b>141</b>	<b>-6</b>	<b>F3</b>	<b>145</b>	<b>-10</b>

**Tableau 3.8.** Raies RMN, intensités relatives (%) et  $\delta_{iso,exp}$  mesurés (ppm), attribution des raies,  $\delta_{iso,cal}$  (ppm) et  $\Delta\delta_{iso} = \delta_{iso,exp} - \delta_{iso,cal}$  (ppm) avant et après affinement pour  $Ba_3Al_2F_{12}$ . Les lettres p, np et l indiquent les atomes de fluor pontants, non-pontants et "libres" respectivement. Les attributions certaines sont indiquées en gras.

#### 2.4.6. $Ba_3AlF_9$ -Ib.

Il n'y a aucune différence entre les attributions initiales et finales pour  $Ba_3AlF_9$ -Ib (tableau 3.9) et toutes les attributions sont certaines, en raison des différences de multiplicité des sites de fluor.

Raies RMN	Intensité relative ( $\pm 2\%$ )	$\delta_{iso,exp}$ ( $\pm 1$ ppm)	Attributions initiales			Attributions finales		
			Site	$\delta_{iso,cal}$	$\Delta\delta_{iso}$	Site	$\delta_{iso,cal}$	$\Delta\delta_{iso}$
1	23	36	<b>F6 (8d, np)</b>	<b>52</b>	<b>-16</b>	<b>F6</b>	<b>29</b>	<b>7</b>
2	12	39	F1 (4c, np)	51	-12	<b>F1</b>	<b>33</b>	<b>6</b>
3	12	41	F2 (4c, np)	64	-23	<b>F2</b>	<b>43</b>	<b>-2</b>
4	22	69	<b>F5 (8d, np)</b>	<b>114</b>	<b>-45</b>	<b>F5</b>	<b>75</b>	<b>-6</b>
5	11	138	<b>F3 (4c, l)</b>	<b>114</b>	<b>24</b>	<b>F3</b>	<b>120</b>	<b>18</b>
6	21	152	<b>F4 (8d, l)</b>	<b>163</b>	<b>-11</b>	<b>F4</b>	<b>159</b>	<b>-7</b>

**Tableau 3.9.** Raies RMN, intensités relatives (%) et  $\delta_{iso,exp}$  mesurés (ppm), attribution des raies,  $\delta_{iso,cal}$  (ppm) et  $\Delta\delta_{iso} = \delta_{iso,exp} - \delta_{iso,cal}$  (ppm) avant et après affinement pour  $Ba_3AlF_9$ -Ib. Les lettres np et l indiquent les atomes de fluor non-pontants et "libres" respectivement. Les attributions certaines sont indiquées en gras.

#### 2.4.7. $\beta$ - $Ba_3AlF_9$ .

Pour  $\beta$ - $Ba_3AlF_9$ , les attributions initiales et finales sont identiques pour neuf sites de fluor seulement (tableau 3.10). Pour F4, F10, F8, F6, F11, F9 et F12, des permutations dans les attributions peuvent être réalisées à chaque fois que la différence

entre les valeurs calculées de  $\delta_{\text{iso}}$  est comprise dans l'intervalle d'incertitude de 6 ppm. Pour cette raison, les attributions des sites F2 et F5, F13 et F14, F15 et F16 peuvent également être échangées. Les raies 1 à 10 sont attribuées aux atomes de fluor non-pontants, tandis que les raies 11 à 16 correspondent aux atomes de fluor "libres". Les attributions des raies sont certaines pour les sites F1, F3, F7 et F17 à F19.

Raies RMN	Intensité relative ( $\pm 2\%$ )	$\delta_{\text{iso,exp}}$ ( $\pm 1$ ppm)	Attributions initiales			Attributions finales		
			Site	$\delta_{\text{iso,cal}}$	$\Delta\delta_{\text{iso}}$	Site	$\delta_{\text{iso,cal}}$	$\Delta\delta_{\text{iso}}$
1	5	19	F7 (4c, np)	23	-4	<b>F7</b>	<b>19</b>	<b>0</b>
2	4	26	F1 (4c, np)	38	-12	<b>F1</b>	<b>27</b>	<b>-1</b>
3	7	37	F4 (4c, np)	60	-23	F4	37	0
4	7	41	F10 (4c, np)	64	-23	F10	43	-2
5	7	44	F11 (4c, np)	70	-26	F8	45	-1
6	13	49	F8 (4c, np)	73	-24	F6	46	3
			F6 (4c, np)	73	-24	F11	47	2
7	11	52	F12 (4c, np)	87	-35	F9	50	2
			F9 (4c, np)	91	-39	F12	56	-4
8	4	56	F2 (4c, np)	98	-42	F2	64	-8
9	4	59	F5 (4c, np)	104	-45	F5	66	-7
10	6	73	F3 (4c, np)	135	-62	<b>F3</b>	<b>82</b>	<b>-9</b>
11	3	130	<b>F19 (2a, l)</b>	<b>116</b>	<b>14</b>	<b>F19</b>	<b>126</b>	<b>4</b>
12	2	132	<b>F18 (2b, l)</b>	<b>179</b>	<b>-47</b>	<b>F18</b>	<b>144</b>	<b>-12</b>
13	5	149	F13 (4c, l)	149	0	<b>F17</b>	<b>143</b>	<b>6</b>
14	12	158	F14 (4c, l)	158	0	F13	151	7
			F15 (4c, l)	173	-15	F14	156	2
15	5	161	F16 (4c, l)	194	-33	F15	164	-3
16	5	169	F17 (4c, l)	246	-77	F16	166	3

**Tableau 3.10.** Raies RMN, intensités relatives (%) et  $\delta_{\text{iso,exp}}$  mesurés (ppm), attribution des raies,  $\delta_{\text{iso,cal}}$  (ppm) et  $\Delta\delta_{\text{iso}} = \delta_{\text{iso,exp}} - \delta_{\text{iso,cal}}$  (ppm) avant et après affinement pour  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ . Les lettres np et l indiquent les atomes de fluor non-pontants et "libres" respectivement. Les attributions certaines sont indiquées en gras.

Au final, les attributions des raies sont modifiées pour dix-neuf sites de fluor quand les paramètres optimisés sont utilisés. Comme l'intervalle d'incertitude est pratiquement divisé par quatre, le nombre d'attributions sûres augmente de 15 à 27. De plus, il est maintenant possible d'attribuer un type d'atome de fluor (pontant, non-pontant ou "libre") pour chaque raie à l'exception de trois raies du spectre de  $\gamma\text{-BaAlF}_5$  et de deux raies du spectre de  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ .

## 2.5. Interprétation des variations des paramètres phénoménologiques.

Une comparaison entre les paramètres phénoménologiques ( $\alpha_1$ ,  $d_0$  et  $\sigma_{1_0}$ ) initiaux (tableau 3.1) et optimisés (tableau 3.2) du modèle de superposition montre que la distance  $d_0$  caractéristique varie très faiblement et reste cohérente avec les valeurs des distances fluor-cation dans les fluorures de base. Les valeurs de  $\sigma_{1_0}$  sont également presque inchangées, exception faite de l'atome de baryum pour les environnements de types pontant et non-pontant. Cela indique que la contribution paramagnétique des cations calculée avec les paramètres phénoménologiques initiaux déduits des fluorures de base par Bureau *et al.* [1] peut être utilisée dans le cas de composés de structures plus complexes.

Parmi ces paramètres phénoménologiques, le plus sensible est  $\alpha_1$  qui décrit le comportement de la contribution paramagnétique en fonction de la distance F-M. Pour comprendre plus précisément la signification de ce paramètre, les courbes représentant  $\sigma_1$  en fonction de  $d-d_0$  ont été tracées figure 3.3 pour les jeux de paramètres initiaux et optimisés. Le point important à noter est que, contrairement à Bureau *et al.* qui déterminent  $\alpha_1$  à partir de calculs [1], ce paramètre est maintenant déduit d'une large gamme de valeurs  $d-d_0$ .

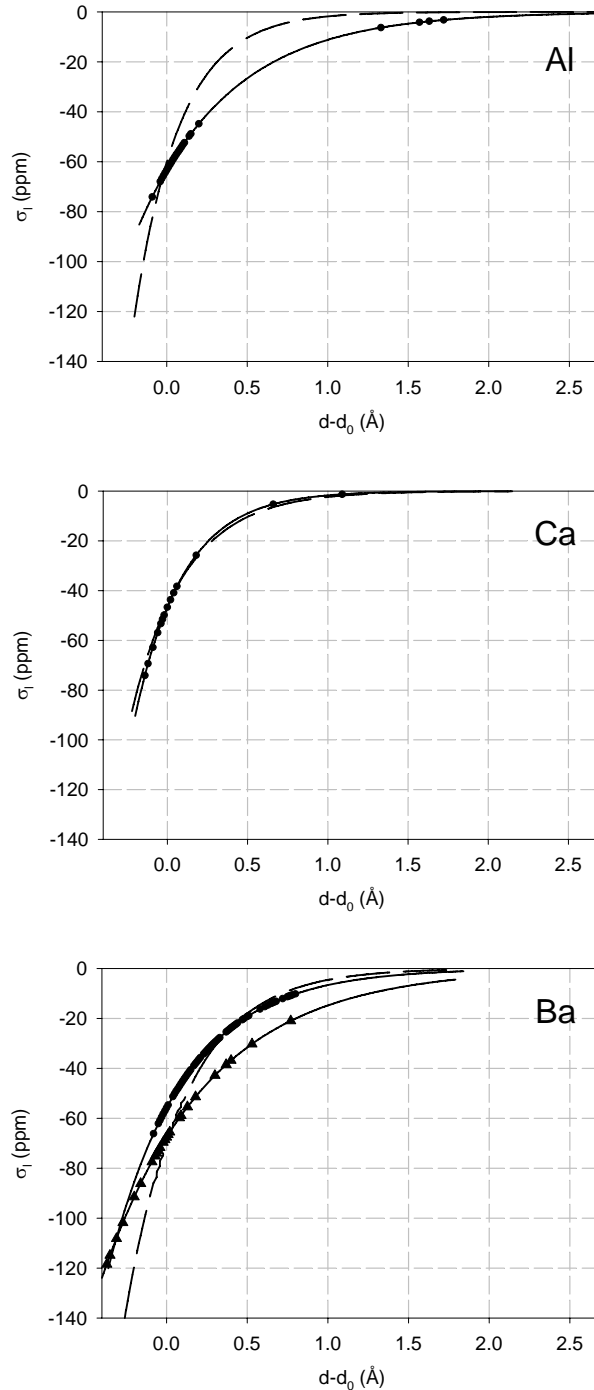
Dans le cas des liaisons F-Ca, les deux courbes sont quasi-identiques. Il n'y a que de faibles différences entre les paramètres initiaux et les paramètres affinés (tableaux 3.1 et 3.2). Les contributions paramagnétiques sont pratiquement les mêmes avec les deux jeux de paramètres phénoménologiques. Le modèle initial, établi dans l'hypothèse de fluorures purement ioniques, s'avère être une très bonne approximation.

Pour Al et Ba, les courbes correspondant au modèle avec les paramètres affinés sont différentes des courbes initiales. Cela peut être corrélé avec la déviation au modèle purement ionique des liaisons F-Al et F-Ba.

En effet, il est reconnu que chaque liaison hétéronucléaire présente à la fois un caractère ionique et covalent. Il est possible d'évaluer la charge ionique partielle pour les atomes dans les composés  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  en utilisant les électronégativités



atomiques de Mulliken [5]. Pour chaque atome, l'électronégativité  $\chi$  peut être déterminée en utilisant la formule:  $\chi = a + b.\delta$ . Dans cette équation,  $a$  est l'électronégativité inhérente de Mulliken,  $b$  le coefficient de charge et  $\delta$  la charge ionique partielle.



**Figure 3.3.** Contributions paramagnétiques calculées avec les jeux de paramètres initiaux (pointillés) et affinés (traits pleins) pour l'aluminium (haut), le calcium (milieu) et le baryum (bas). Les symboles indiquent les valeurs ( $d-d_0$ ) expérimentales. Pour le baryum, les valeurs ( $d-d_0$ ) expérimentales des liaisons  $F_{p,np}$ -Ba et  $F_{\Gamma}$ -Ba sont différenciées par les symboles ● et ▲ respectivement.

Les valeurs de  $a$  et  $b$  pour chaque atome sont obtenues par la méthode de S.T. Bratsch [5]. Le pourcentage d'orbitale  $s$  est donnée par  $\frac{100}{G}$ , où  $G$  est le numéro du groupe de l'atome (dans la classification périodique). Les valeurs résultantes sont données dans le tableau 3.11.

Atome	$a$	$b$	Polarisabilité
F	15,30	17,81	0,6
Ba	2,79	3,93	44,2
Ca	3,29	4,48	25
Al	5,61	6,12	7,57

**Tableau 3.11.** Électronégativité inhérente de Mulliken ( $a$ ), coefficient de charge ( $b$ ) et polarisabilité ( $10^{-30} \text{ C.m}^2.V^{-1}$ ) pour les atomes F, Ba, Ca et Al.

Quand des atomes sont impliqués dans une molécule ou un cristal, leurs électronégativités s'égalisent. Il est alors possible de déterminer les charges ioniques partielles des atomes des composés  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$ . Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.12.

Fluorure de base	Charge ionique partielle	
	F	Métal
$\text{AlF}_3$	-0,268	0,804
$\text{CaF}_2$	-0,448	0,896
$\text{BaF}_2$	-0,487	0,974

**Tableau 3.12.** Charges ioniques partielles pour les liaisons F-Al, F-Ca et F-Ba.

L'atome d'aluminium a la plus petite charge ionique partielle, donc la liaison F-Al a le caractère covalent le plus fort. En accord avec l'écart le plus petit entre les électronégativités inhérentes de Mulliken pour F et Al (tableau 3.11), le fait que la valeur de  $\alpha_1$  décroît de 3,5 pour le modèle purement ionique (tableau 3.1) à 1,7 après affinement (tableau 3.2) peut être relié au caractère partiellement covalent de la liaison F-Al. En d'autres termes, le recouvrement orbitalaire entre F et Al est plus important que dans un modèle purement ionique. A l'inverse, le caractère covalent des liaisons F-Ca et F-Ba est faible et les variations après affinement du paramètre  $\alpha_1$  pour ces deux atomes sont moins importantes que pour Al.

Cependant, le caractère covalent des liaisons F-métal ne permet pas d'expliquer l'utilisation de deux jeux de paramètres pour Ba dans le modèle avec les paramètres affinés. Pour les liaisons  $F_{p,np}$ -Ba, dans lesquelles F est pontant ou non-pontant, la

valeur de  $\alpha_1$  après affinement diffère peu de la valeur initiale. Au contraire, pour les liaisons  $F_1$ -Ba, la diminution de  $\alpha_1$  après affinement est notable (tableaux 3.1 et 3.2). Cela peut être relié à la forte polarisabilité de l'atome de baryum. Les valeurs de polarisabilité pour les trois atomes Ba, Ca et Al [6] sont données dans le tableau 3.11. Sa forte polarisabilité implique que Ba est plus sensible aux charges électriques portées par les atomes voisins. Dans le cas des liaisons  $F_{p,np}$ -Ba, l'atome de fluor a au moins un atome d'aluminium en plus proche voisin. Donc, en valeur absolue, sa charge ionique partielle est plus faible que celle d'un atome de fluor "libre" dans une liaison  $F_1$ -Ba. Cela peut se traduire par un recouvrement plus grand entre les orbitales des atomes  $F_1$  et Ba qu'entre celles de  $F_{p,np}$  et Ba, expliquant ainsi la diminution du paramètre  $\alpha_1$  après affinement.

## 2.6. Validation des paramètres affinés avec $\alpha$ -BaCaAlF<sub>7</sub>.

Les jeux de paramètres affinés ont été testés sur  $\alpha$ -BaCaAlF<sub>7</sub>. Les valeurs calculées avec ces paramètres sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales (tableau 3.13). Avec un écart type de 6 ppm, les attributions des raies sont certaines pour les sites F2, F3 et F4.

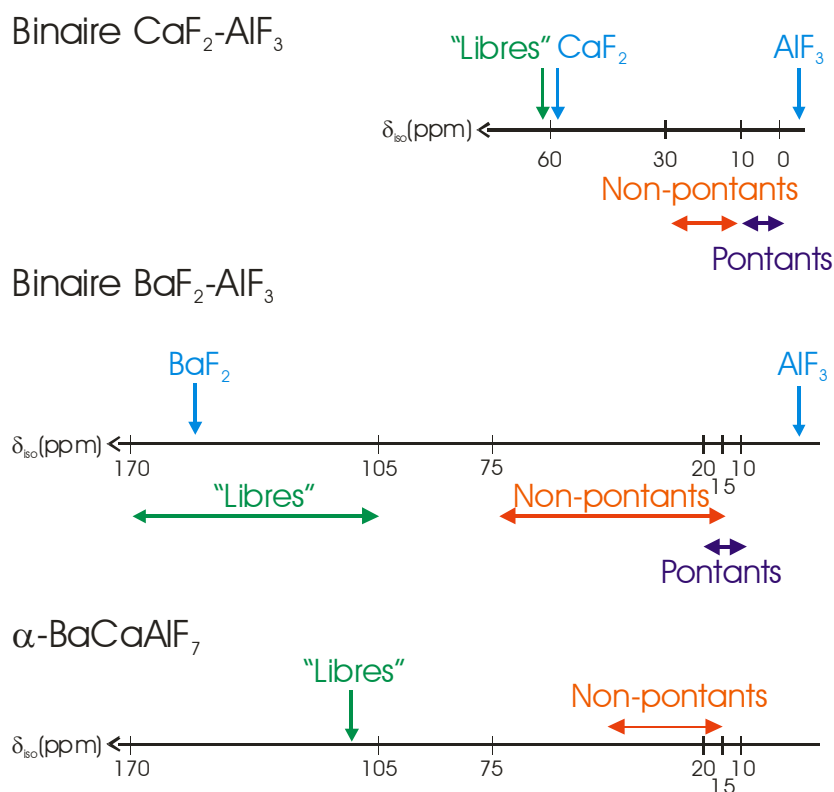
Les raies 1 à 5 sont attribuées à des atomes de fluor non-pontants, tandis que la raie 6, qui a le déplacement chimique le plus élevé, est attribuée à l'atome de fluor "libre".

Raie RMN	Intensité relative ( $\pm 2$ )	$\delta_{iso,exp}$ ( $\pm 1$ )	Attribution finale		
			Site	$\delta_{iso,cal}$	$\Delta\delta_{iso}$
1	15	18	<b>F2 (4g, np)</b>	<b>19</b>	<b>-1</b>
2	13	22	<b>F3 (4g, np)</b>	<b>28</b>	<b>-6</b>
3	29	37	F7 (4g, np) F1 (4g, np)	35 35	2 2
4	15	41	F5 (4g, np)	37	4
5	15	44	F6 (4g, np)	41	3
6	13	112	<b>F4 (4g, l)</b>	<b>100</b>	<b>12</b>

**Tableau 3.13.** Raies RMN, intensités relatives et  $\delta_{iso,exp}$  mesurés (ppm), attribution des raies,  $\delta_{iso,cal}$  (ppm) et  $\Delta\delta_{iso} = \delta_{iso,exp} - \delta_{iso,cal}$  (ppm) après affinement pour  $\alpha$ -BaCaAlF<sub>7</sub>. Les lettres np et l indiquent les atomes de fluor non-pontants et "libres" respectivement. Les attributions certaines sont indiquées en gras.

## 2.7. Conclusion : plages de déplacement chimique isotrope.

A partir des attributions finales obtenues avec les jeux de paramètres affinés, il est également possible de définir des plages de déplacement chimique isotrope pour les trois types d'atomes de fluor, dans les systèmes binaires  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$  et  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$  et dans le système ternaire  $\text{CaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$  (figure 3.4).



**Figure 3.4.** Plages de déplacement chimique isotrope pour les atomes de fluor pontants, non-pontants et "libres" dans les systèmes binaires  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$  et  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$  et pour  $\alpha\text{-BaCaAlF}_7$ .

Les atomes de fluor pontants ont les plus petits déplacements chimiques, mesurés entre 0 et 5 ppm pour le système binaire  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$  et entre 10 et 30 ppm pour le système binaire  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$ . Leur environnement cationique est proche de celui de l'atome de fluor dans  $\text{AlF}_3$  pour lequel  $\delta_{\text{iso}} = -5$  ppm.

A l'opposé, les atomes de fluor "libres" ont les déplacements chimiques isotropes les plus élevés à l'intérieur des systèmes binaires considérés. L'atome de fluor "libre" de  $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$  a un déplacement chimique isotrope mesuré à 63 ppm, proche de la valeur  $\delta_{\text{iso}}$  de 58 ppm pour  $\text{CaF}_2$ . Dans le système binaire  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$ , la plage de déplacement chimique isotrope des atomes de fluor "libres" est située entre 105 et 170 ppm et inclut  $\text{BaF}_2$  pour lequel  $\delta_{\text{iso}} = 153$  ppm. Donc, les valeurs de déplacement chimique isotrope

pour les atomes de fluor “libres” sont situées au voisinage de la valeur de  $\delta_{\text{iso}}$  du fluorure de base correspondant. Cela avait déjà été observé dans les phases cristallisées ou vitreuses de  $\text{PbF}_2\text{-M}^{\text{II}}\text{F}_2\text{-M}^{\text{III}}\text{F}_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ba, Zn}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga, In}$ ), pour lesquelles les valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  pour  $\text{F}_1$  sont mesurées dans la gamme des valeurs pour  $\alpha$  et  $\beta\text{-PbF}_2$  [1].

Les atomes de fluor non-pontants, qui ont un atome d'aluminium et au moins un atome de calcium ou de baryum comme plus proches voisins, ont des déplacements chimiques isotropes compris entre 10 et 30 ppm pour le système binaire  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$  et entre 15 et 75 ppm pour celui de  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$ . Pour ce dernier, un recouvrement existe donc entre les plages de  $\delta_{\text{iso}}$  des atomes de fluor pontants et non-pontants. En revanche, il n'y a pas de recouvrement entre les plages des non-pontants et des “libres”, pour les deux systèmes binaires.

La phase  $\alpha\text{-BaCaAlF}_7$  appartient au système ternaire  $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3$ . D'après les attributions finales (tableau 3.13), les valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  pour les atomes de fluor non-pontants sont comprises entre 15 et 45 ppm, ce qui est cohérent avec les plages précédemment définies pour les atomes de fluor non-pontants des deux systèmes binaires étudiés. L'atome de fluor “libre”, avec un atome de baryum et deux de calcium en premiers voisins, a un déplacement chimique isotrope mesuré à 112 ppm, entre les valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  mesurées pour  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$ .

Les plages de déplacement chimique isotrope déterminées seront utilisées pour étudier la connectivité du réseau des verres du système ternaire  $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3$  au chapitre 4.

### 3. Calculs ab initio du déplacement chimique isotrope de $^{19}\text{F}$ .

Pour dépasser les approches semi-empiriques, nous avons entrepris de calculer les tenseurs d'écran de  $^{19}\text{F}$  par des méthodes ab initio. Notre démarche a été influencée par les premiers calculs ab initio dans les fluorures inorganiques publiés par Cai *et al.* [7].

#### 3.1. Choix des jeux de base.

Pour les fluorures alcalins MF (M = Li, Na, K et Rb), Cai *et al.* [7] ont utilisé le cluster  $[\text{FM}_6]^{5+}$ . Les jeux de base 3-21G et 6-311 + G(d) ont été employés pour décrire les métaux et les atomes de fluor respectivement. Les méthodes HF, BLYP et B3LYP ont été testées par ces auteurs. Les valeurs calculées ont été alors comparées aux valeurs expérimentales. Le meilleur accord a été obtenu en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP.

Dans un deuxième article, Cai *et al.* [8] ont testé cinq jeux de base avec la méthode B3LYP. Par comparaison avec les données expérimentales, le meilleur accord a été obtenu quand :

- l'atome central F est décrit avec le jeu de base 6-311 + G(d),
- le jeu de base LanL2DZ est retenu pour les autres atomes de fluor du cluster,
- les atomes de métal sont décrits par le jeu de base CRENBL utilisé avec les « Effective Core Potentials » (ECP) et augmenté par deux fonctions de polarisation d (quand elles existent, ce qui n'est pas le cas pour les atomes de baryum).

Puis ces bases ont été appliquées aux fluorures alcalins MF étudiés précédemment. La différence entre valeurs expérimentales et calculées est inférieure à 30 ppm. Cependant, le jeu de base CRENBL a été employé sans les ECP correspondant pour Li et Be, ce qui à notre avis est contraire à la conception de la base.

Dans une troisième étude [9], ces calculs ont été appliqués à des composés de formulation  $\text{MF}_2$  et  $\text{MF}_3$ . Les jeux de base sélectionnés sont les suivants :

- Aug-cc-pVTZ pour le fluor central,
- LanL2DZ pour les autres atomes de fluor du cluster,

- CRENB� avec les ECP (sauf pour Mg) augmenté de 2 fonctions de polarisation d (quand elles existent) pour tous les atomes M, sauf Al. Dans ce dernier cas, le jeu de base 3-21G(2d) est choisi.

Plusieurs clusters ont également été testés pour MgF<sub>2</sub> et ZnF<sub>2</sub> et deux clusters différents retenus alors que ces deux composés sont isotypes [10,11]. Le choix des meilleurs clusters et jeux de base permet d'obtenir un résultat satisfaisant. Le plus grand écart entre valeurs calculées et expérimentales est de 31 ppm pour une plage de déplacement chimique de 200 ppm.

Dans un quatrième article [12], les choix des jeux de bases sont conservés, avec deux corrections. Les ECP sont ajoutés à la base CRENB� pour Mg et le jeu de base 3-21G(2d) est choisi pour Li.

Ces calculs semblent prometteurs, mais la méthode se doit d'être systématique. Le choix des jeux de base doit être méthodique. Dans le tableau 3.14, nous comparons les résultats obtenus avec deux des jeux de base utilisés dans les études précédentes.

Pour l'atome de fluor central, les jeux de base 6-311 + G(d) et Aug-cc-pVTZ ont été employés. Nos résultats montrent que le jeu de base Aug-cc-pVTZ augmente considérablement le temps de calcul, sans améliorer significativement l'accord entre valeurs calculées et expérimentales. Par conséquent, nous avons sélectionné le jeu de base 6-311 + G(d). Pour les autres atomes de fluor, le jeu de base LanL2DZ est conservé. Pour les atomes M, les deux jeux de base 3-21G(2d) et CRENB� avec ECP (respectivement bases I et II du tableau 3.14) ont également été testés. Pour choisir entre les deux, les valeurs de  $\delta_{iso}$  ont été calculées avec ces deux bases pour les composés MF, MF<sub>2</sub> et MF<sub>3</sub> et comparées avec les valeurs expérimentales dans le tableau 3.14.

Les écarts types sont mesurés à 36 et 21 ppm quand les atomes M sont décrits par les bases I et II respectivement. Nous avons donc retenu la base II pour les calculs à venir. Cette base n'existant pas pour les atomes Ba et Pb, le jeu de base CRENB� est alors utilisé.

Composé	Groupe d'espace	Cluster	$\delta_{iso,exp}$ [1]	Base I $\delta_{iso,cal}$	Base II $\delta_{iso,cal}$	$\Delta\delta_{iso}$
LiF	Fm $\bar{3}$ m	[FLi <sub>6</sub> ] <sup>5+</sup>	-42	-115,8	-82,4	40,4
NaF	Fm $\bar{3}$ m	[FNa <sub>6</sub> ] <sup>5+</sup>	-59	-83,3	-89,0	30,0
KF	Fm $\bar{3}$ m	[FK <sub>6</sub> ] <sup>5+</sup>	32	25,5	23,0	9,0
RbF	Fm $\bar{3}$ m	[FRb <sub>6</sub> ] <sup>5+</sup>	74	69,1	79,3	-5,3
CsF	Fm $\bar{3}$ m	[FCs <sub>6</sub> ] <sup>5+</sup>	158	156,6	182,8	-24,8
AlF <sub>3</sub>	R $\bar{3}$ c	[FAl <sub>2</sub> F <sub>8</sub> ] <sup>3-</sup>	-5	-20,9	-8,5	3,5
GaF <sub>3</sub>	R $\bar{3}$ c	[FGa <sub>2</sub> F <sub>8</sub> ] <sup>3-</sup>	-3	15,2	10,6	-13,6
InF <sub>3</sub>	R $\bar{3}$ c	[FIn <sub>2</sub> F <sub>8</sub> ] <sup>3-</sup>	-42	-33,2	-46	4,0
CaF <sub>2</sub>	Fm $\bar{3}$ m	[FCa <sub>4</sub> F <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	58	52,0	55,2	2,8
SrF <sub>2</sub>	Fm $\bar{3}$ m	[FSr <sub>4</sub> F <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	81	62,9	70,4	10,6
BaF <sub>2</sub>	Fm $\bar{3}$ m	[FBa <sub>4</sub> F <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	153	142,4	/	10,6
CdF <sub>2</sub>	Fm $\bar{3}$ m	[FCd <sub>4</sub> F <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	-26	33,7	3,2	-29,2
$\beta$ -PbF <sub>2</sub>	Fm $\bar{3}$ m	[FPb <sub>4</sub> F <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	129	148,2	/	-19,2
MgF <sub>2</sub>	P4 <sub>2</sub> /mmm	[FMg <sub>3</sub> F <sub>11</sub> ] <sup>6-</sup>	-29	-117,1	-61,1	32,1
ZnF <sub>2</sub>	P4 <sub>2</sub> /mmm	[FZn <sub>3</sub> F <sub>11</sub> ] <sup>6-</sup>	-36	-40,1	-27,7	-8,3
$\alpha$ -PbF <sub>2</sub>	Pnma	[FPb <sub>4</sub> F <sub>8</sub> ] <sup>-</sup>	147	182,3	/	-35,3
		[FPb <sub>3</sub> F <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> F <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	110	154,7	/	-44,7

**Tableau 3.14.** Composé, groupe d'espace, cluster,  $\delta_{iso,exp}$  (ppm),  $\delta_{iso,cal}$  (ppm) avec les bases I et II et  $\Delta\delta_{iso} = \delta_{iso,exp} - \delta_{iso,cal}$  (ppm) pour la base II quand elle existe.

### 3.2. Construction des clusters.

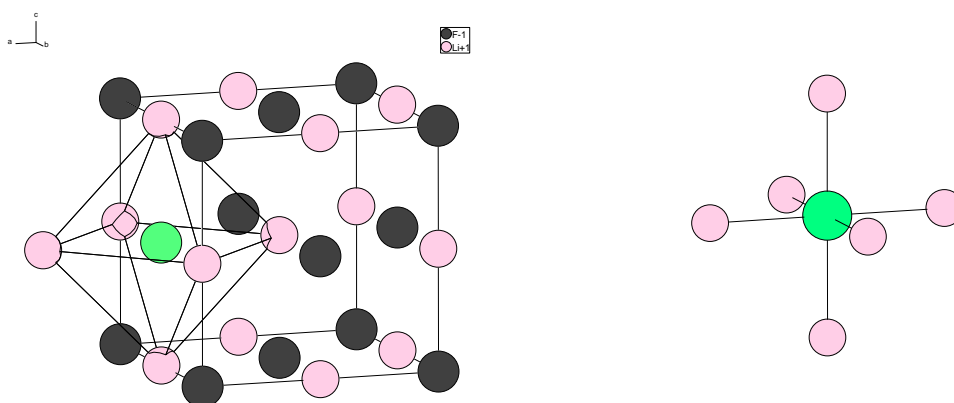
Cai *et al.* [7-9] et Liu *et al.* [13,14] ont démontré que les valeurs calculées dépendent non seulement des jeux de base employés, mais également du nombre d'atomes présents dans le calcul. Par conséquent, et toujours dans le but d'établir une méthode systématique, nous avons cherché des règles simples pour la construction des clusters. Une systématisation de la construction des clusters est d'abord réalisée sur les composés MF, MF<sub>2</sub> et MF<sub>3</sub> déjà étudiés. Puis, celle-ci est appliquée aux fluoroperovskites, aux fluoroaluminates KAlF<sub>4</sub> et RbAlF<sub>4</sub> et aux fluorométallates de baryum BaMgF<sub>4</sub>, BaZnF<sub>4</sub>, et Ba<sub>2</sub>ZnF<sub>6</sub>.



Nous avons choisi des clusters « non-embedded » pour conserver une méthode aussi simple que possible. Le cluster est sphérique, centré sur le fluor dont on calcule le déplacement chimique. Il contient au moins les atomes premiers voisins et, excepté pour les composés MF, l'influence des atomes seconds voisins sur le résultat calculé a été systématiquement étudié. Il est important de noter que tous les atomes inclus dans la sphère sont pris en compte dans les calculs.

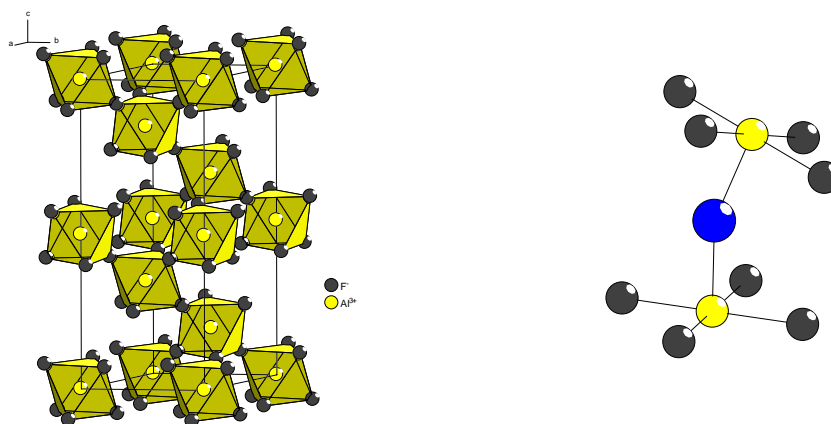
### 3.2.1. Les composés MF, MF<sub>2</sub> et MF<sub>3</sub>.

Les fluorures alcalins MF (M = Li, Na, K, Rb et Cs) adoptent une structure de type NaCl [15- 19]. Chaque atome de fluor est au centre d'un octaèdre régulier d'atomes alcalins. Par conséquent, le cluster le plus simple pour le calcul de  $\delta_{\text{iso}}$  est  $[\text{FM}_6]^{5+}$  (figure 3.5). Les calculs sont effectués avec ce cluster, en utilisant différents jeux de base [7-9] et conduisent à un accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales (tableau 3.14 et figure 3.9).



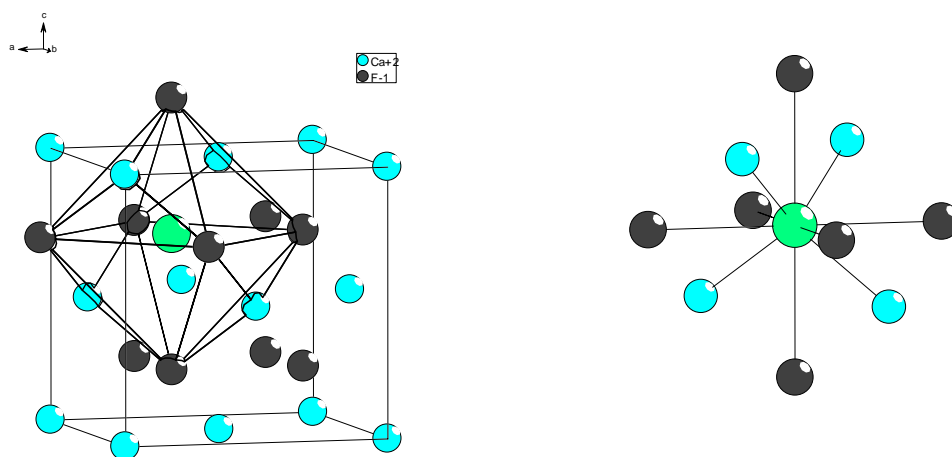
**Figure 3.5.** Vue en perspective de LiF et cluster  $[\text{FLi}_6]^{5+}$ .

Les fluorures MF<sub>3</sub> (M = Al, In et Ga) sont constitués d'octaèdres MF<sub>6</sub><sup>3-</sup> partageant tous leurs sommets [20-22]. Donc, chaque atome de fluor appartient à deux octaèdres. Comme le cluster comprenant les deux atomes de métal est insuffisant pour représenter l'arrangement atomique autour de l'atome de fluor central, il est étendu aux atomes de fluor seconds voisins. Le cluster  $[\text{FAl}_2\text{F}_8]^{3-}$  résultant inclut donc les premières sphères cationiques et anioniques (figure 3.6). Les valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  calculées correspondantes sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (tableau 3.14, [8,9] et figure 3.9).



**Figure 3.6.** Vue en perspective de  $AlF_3$  et cluster  $[FAl_2F_8]^{3-}$ .

Certains fluorures alcalino-terreux  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, \text{ et } Ba$ ),  $CdF_2$  et la phase  $\beta\text{-PbF}_2$  adoptent la structure type  $CaF_2$  [23- 27]. Chaque atome de fluor est “libre”, au centre d’un tétraèdre régulier d’atomes métalliques, puis entouré de six atomes de fluor seconds voisins. Le cluster  $[FM_4F_6]^+$  correspondant (figure 3.7) qui inclut la première sphère cationique et la première sphère anionique donne des résultats calculés en accord avec les valeurs expérimentales (tableau 3.14 et figure 3.9). Le cluster  $[FM_4]^{7+}$  donne un résultat légèrement meilleur uniquement pour  $BaF_2$  avec une valeur de  $\delta_{iso}$  calculée à 155,5 ppm au lieu de 145,9 ppm, pour une valeur expérimentale mesurée à 153 ppm.



**Figure 3.7.** Vue en perspective de  $CaF_2$  et cluster  $[FCa_4F_6]^+$ .

MgF<sub>2</sub> et ZnF<sub>2</sub> adoptent tous deux la structure rutile [10,11]. Donc chaque atome de fluor appartient à trois octaèdres. Par analogie avec le cluster [FM<sub>2</sub>F<sub>8</sub>]<sup>3-</sup> utilisé pour les composés MF<sub>3</sub>, le cluster [FM<sub>3</sub>F<sub>11</sub>]<sup>6-</sup> inclut l'atome de fluor central et les trois atomes de métal entourés de quatre atomes de fluor (figure 3.8). Ces clusters donnent des résultats acceptables (tableau 3.14 et figure 3.9). Cai *et al.* ont testé des clusters plus gros pour ces deux composés et, dans chaque cas, le meilleur accord entre valeurs expérimentales et calculées a été obtenu avec un cluster plus petit pour MgF<sub>2</sub>. Une explication avancée par Cai *et al.* est que Zn a un caractère covalent plus fort que Mg [9,12].

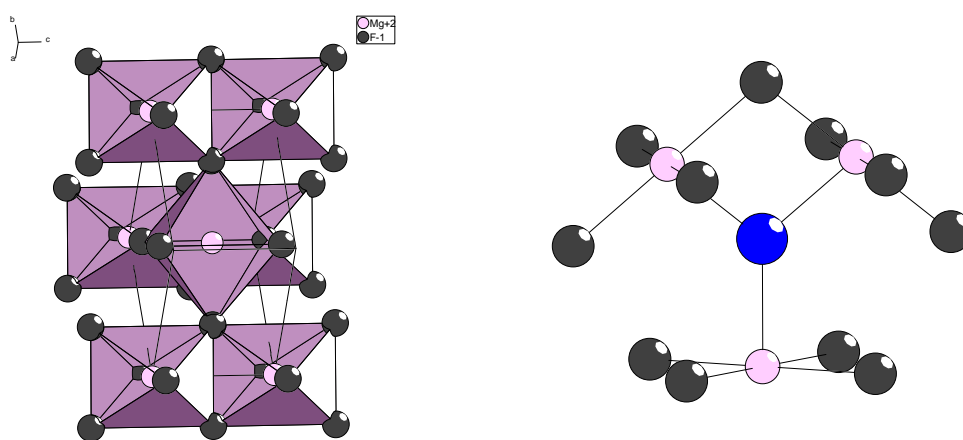
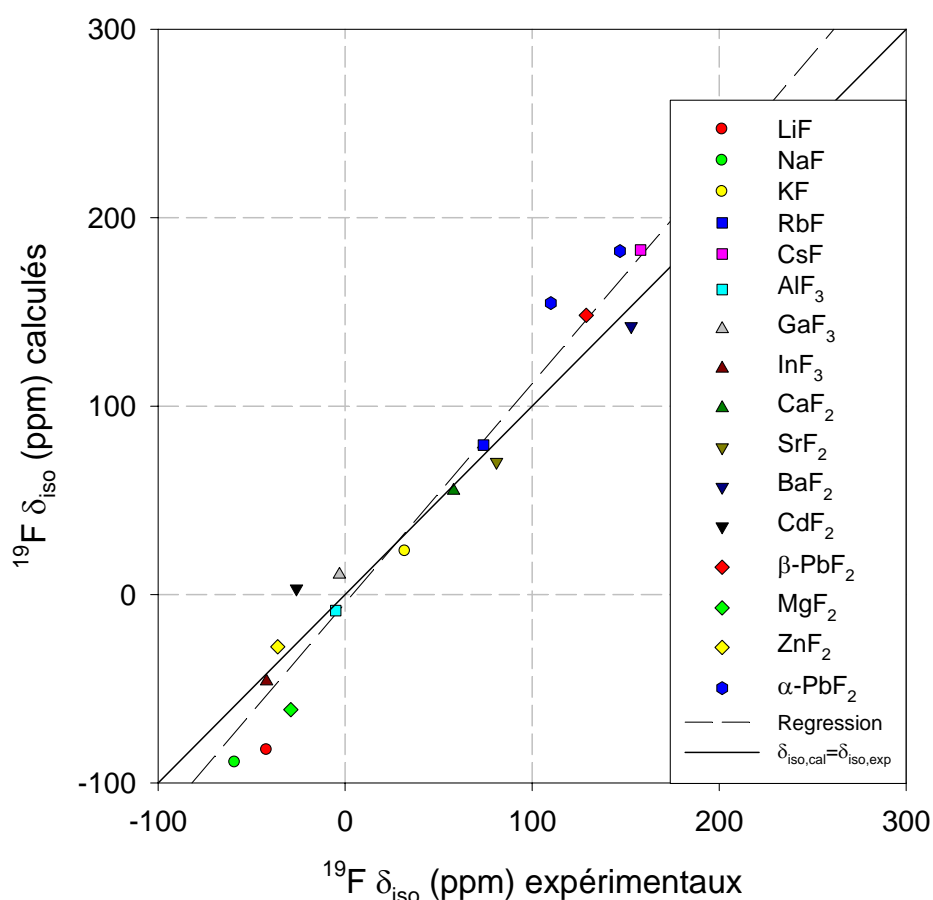


Figure 3.8. Vue en perspective de MgF<sub>2</sub> et cluster [FMg<sub>3</sub>F<sub>11</sub>]<sup>6-</sup>.

$\alpha$ -PbF<sub>2</sub> adopte le groupe d'espace Pnma et présente deux sites de fluor [28]. La structure cristalline est moins symétrique que les précédentes et les sphères de coordination ne sont pas aussi simples à définir. Pour le site F1, aucun atome n'est présent entre 3,2 et 3,8 Å. Aussi, nous limitons la première sphère anionique à 3,2 Å et nous obtenons le cluster [FPb<sub>4</sub>F<sub>8</sub>]. Le cluster [FPb<sub>3</sub>F<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>F<sub>6</sub>]<sup>+</sup> est construit de la même façon, pour le site F2. Ces deux clusters, qui sont plus gros que ceux utilisés par Cai *et al.* [9], donnent des résultats calculés acceptables (tableau 3.14 et figure 3.9).

La régression linéaire réalisée sur l'ensemble des composés MF, MF<sub>2</sub> et MF<sub>3</sub> donne l'équation  $\delta_{\text{iso,cal}} = 1.17 \delta_{\text{iso,exp}} - 4,6$  avec  $R^2 = 0,95$ . L'écart type est de 23 ppm.



**Figure 3.9.** Valeurs calculées de déplacement chimique isotrope en fonction des valeurs expérimentales pour les composés de formulation  $MF$ ,  $MF_2$ , et  $MF_3$ . Le trait plein correspond à  $\delta_{iso,cal} = \delta_{iso,exp}$  et les pointillés à la droite de régression linéaire.

### 3.2.2. Les fluoroperovskites.

Les fluoroperovskites  $AMF_3$  ( $A = K, Rb, Cs$ , et  $M = Ca, Cd, Mg, Zn$ ) sont construites à partir d'octaèdres  $MF_6^{4-}$  partageant tous leurs sommets [29- 34]. Donc, tous les atomes de fluor appartiennent à deux octaèdres, comme dans les composés  $MF_3$  et sont des atomes de fluor pontants. En se basant sur cette observation, des clusters similaires incluant la première sphère cationique et la première sphère anionique sont construits. Mais les quatre atomes  $A$  et huit atomes  $F$ , qui constituent respectivement la deuxième sphère cationique et la première sphère anionique, sont situés à la même distance de l'atome de fluor central. Donc le cluster final  $[FM_2A_4F_8]^-$  (figure 3.10) inclut ces quatre atomes  $A$ . Les valeurs de  $\delta_{iso}$  obtenues avec ce cluster sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (tableau 3.15 et figure 3.14).

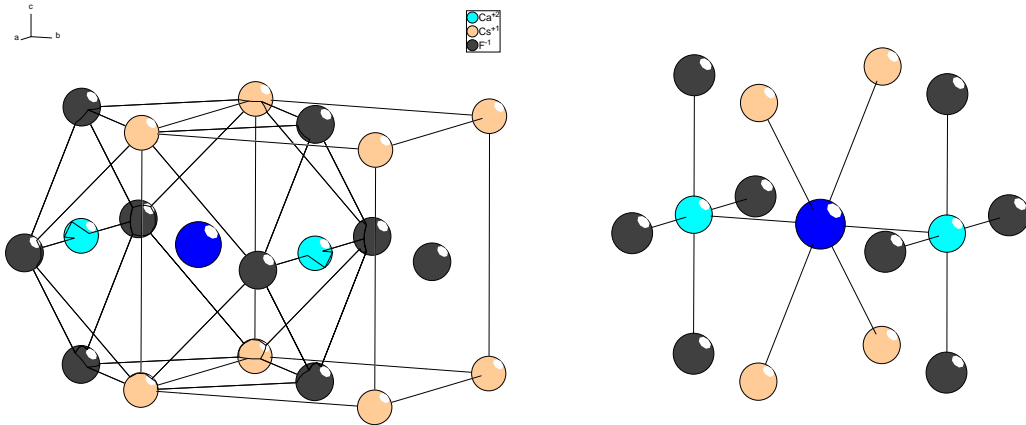


Figure 3.10. Vue en perspective de  $\text{CsCaF}_3$  et cluster  $[\text{FCa}_2\text{Cs}_4\text{F}_8]^-$ .

$\text{BaLiF}_3$  est une fluoroperovskite inversée [30] mais le cluster  $[\text{FA}_2\text{M}_4\text{F}_8]^+$  est construit de la même manière.  $\text{KCaF}_3$  est une fluoroperovskite présentant une déformation orthorhombique à température ambiante et sa structure cristalline présente quatre sites de fluor avec des environnements légèrement différents [35]. Les atomes de fluor sont entourés par deux atomes A en plus proches voisins, puis par quatre atomes M et huit atomes de fluor. Le cluster incluant tous ces atomes a donc été testé sur les quatre sites de fluor et donne un accord raisonnable entre valeurs calculées et expérimentales (tableau 3.15 et figure 3.14).

Composé	Groupe d'espace	$\delta_{\text{iso,exp}}$ [1]	Cluster	$\delta_{\text{iso,cal}}$	$\Delta\delta_{\text{iso}}$
$\text{KMgF}_3$	$\text{Pm } \bar{3} \text{ m}$	-17	$[\text{FMg}_2\text{K}_4\text{F}_8]^-$	-18,5	1,5
$\text{KCdF}_3$	$\text{Pm } \bar{3} \text{ m}$	-47	$[\text{FCd}_2\text{K}_4\text{F}_8]^-$	-42,7	-4,3
$\text{BaLiF}_3$	$\text{Pm } \bar{3} \text{ m}$	66	$[\text{FLi}_2\text{Ba}_4\text{F}_8]^+$	84,9	-18,9
$\text{RbCaF}_3$	$\text{Pm } \bar{3} \text{ m}$	52	$[\text{FCa}_2\text{Rb}_4\text{F}_8]^-$	23,4	28,6
$\text{KZnF}_3$	$\text{Pm } \bar{3} \text{ m}$	-24	$[\text{FZn}_2\text{K}_4\text{F}_8]^-$	-18,7	-5,3
$\text{RbCdF}_3$	$\text{Pm } \bar{3} \text{ m}$	-37	$[\text{FCd}_2\text{Rb}_4\text{F}_8]^-$	-32,7	-4,3
$\text{CsCaF}_3$	$\text{Pm } \bar{3} \text{ m}$	78	$[\text{FCa}_2\text{Cs}_4\text{F}_8]^-$	59,8	18,2
		44	$[\text{FCa}_2\text{K}_2\text{F}_6\text{KF}_2\text{K}]^-$	28,8	15,2
		44	$[\text{FCa}_2\text{KF}_2\text{KF}_4\text{KF}_2\text{K}]^-$	19,1	24,9
		44	$[\text{FCa}_2\text{F}_2\text{K}_2\text{F}_3\text{K}_2\text{F}_3]^-$	26,1	17,9
$\text{KCaF}_3$	$\text{B}2_1/\text{m}$	44	$[\text{FCa}_2\text{KF}_2\text{KF}_4\text{KFKF}]^-$	27,8	16,2

Tableau 3.15. Composé, groupe d'espace,  $\delta_{\text{iso,exp}}$  (ppm), cluster,  $\delta_{\text{iso,cal}}$  (ppm) et  $\Delta\delta_{\text{iso}} = \delta_{\text{iso,exp}} - \delta_{\text{iso,cal}}$  (ppm).

Pour toutes les fluoroperovskites étudiées, le cluster adapté inclut la seconde sphère cationique. Pour ces composés, Cai *et al.* [12] ont curieusement choisi d'éliminer tous les atomes de fluor présents dans la sphère du cluster. Une comparaison entre leurs

résultats et les nôtres montre que l'erreur maximale est de 30 ppm dans les deux cas, avec des valeurs d'écart type voisines égales à 16 ppm. Enlever les atomes de fluor des clusters ne se justifie donc pas.

### 3.2.3. Les fluoroaluminates $KAlF_4$ et $RbAlF_4$ .

Les fluoroaluminates  $KAlF_4$  et  $RbAlF_4$  sont construits à partir d'octaèdres  $AlF_6^{3-}$  partageant quatre sommets pour former des couches  $[AlF_4]^-$ . Pour ces deux composés, la structure cristalline présente deux sites de fluor, l'un pontant et l'autre non-pontant [36, 37].

L'environnement de l'atome de fluor pontant est similaire à celui de l'atome de fluor dans  $AlF_3$ . Par analogie, le même cluster,  $[FAl_2F_8]^{3-}$  (figure 3.11), est utilisé pour le calcul de  $\delta_{iso}$ . Les résultats calculés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales : -7,4 ppm pour  $KAlF_4$  et -8,4 ppm pour  $RbAlF_4$  pour des valeurs expérimentales de 1 ppm (tableau 3.16 et figure 3.14). L'extension de ce cluster à la seconde sphère cationique améliore très légèrement le résultat pour  $KAlF_4$ . Pour les atomes de fluor non-pontants, le cluster qui inclut la première sphère cationique et la première sphère anionique est de la forme  $[FAlF_4]^{2-}$ . Ce cluster (figure 3.11) donne des valeurs de  $\delta_{iso}$  correctes (tableau 3.16 et figure 3.14). Le cluster incluant la seconde sphère cationique a également été testé pour les deux composés, mais les résultats obtenus sont décevants : 29,7 et 38,9 ppm rapportés à 1 et 14 ppm respectivement.

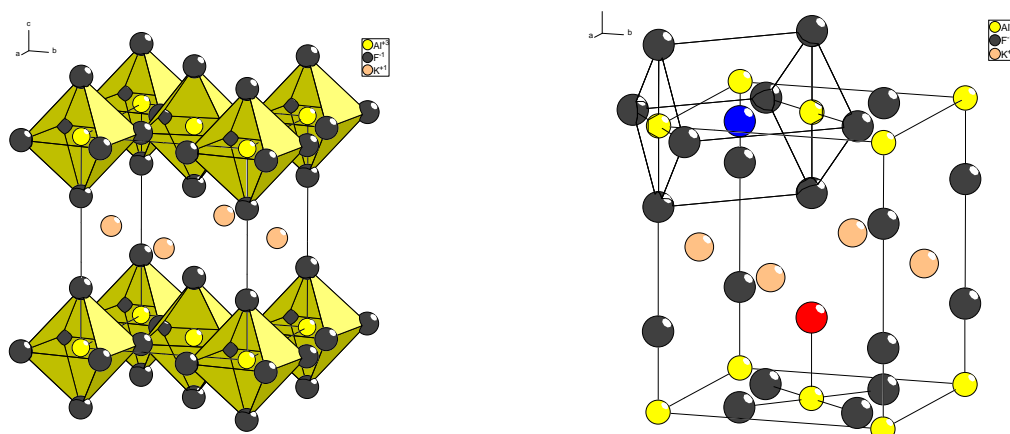


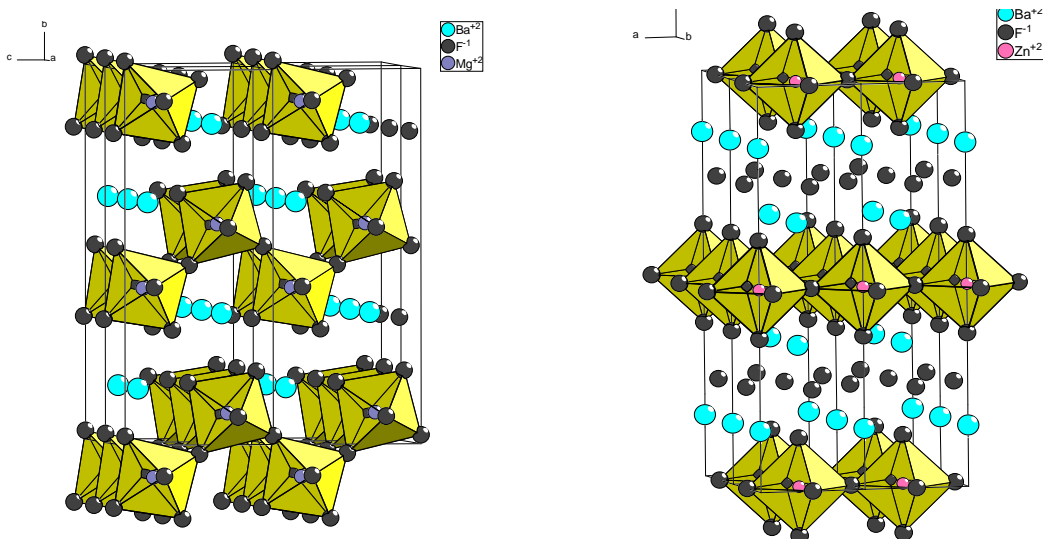
Figure 3.11. Vue en perspective de  $KAlF_4$  et clusters  $[FAl_2F_8]^{3-}$  et  $[FAlF_4]^{2-}$ .

Composé	Groupe d'espace	$\delta_{iso,exp}$ [1]	Cluster	$\delta_{iso,cal}$	$\Delta\delta_{iso}$
KAlF <sub>4</sub>	P4/mbm	1	[FAl <sub>2</sub> F <sub>8</sub> ] <sup>3-</sup>	-10,9	11,9
		1	[FAlF <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	17,4	-16,4
RbAlF <sub>4</sub>	P4/mmm	1	[FAl <sub>2</sub> F <sub>8</sub> ] <sup>3-</sup>	-11,9	12,9
		14	[FAlF <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	24,1	-10,1

**Tableau 3.16.** Composé, groupe d'espace,  $\delta_{iso,exp}$  (ppm), cluster,  $\delta_{iso,cal}$  (ppm) et  $\Delta\delta_{iso} = \delta_{iso,exp} - \delta_{iso,cal}$  (ppm).

### 3.2.4. Les fluorométallates de baryum BaMgF<sub>4</sub>, BaZnF<sub>4</sub> et Ba<sub>2</sub>ZnF<sub>6</sub>.

Comme les fluoroaluminates KAlF<sub>4</sub> et RbAlF<sub>4</sub>, BaMgF<sub>4</sub>, BaZnF<sub>4</sub> et Ba<sub>2</sub>ZnF<sub>6</sub> sont formés de couches d'octaèdres MF<sub>6</sub><sup>4-</sup> [38-40]. Pour BaMgF<sub>4</sub> et BaZnF<sub>4</sub>, ces couches sont gaufrées (figure 3.12).



**Figure 3.12.** Vue en perspective de BaMgF<sub>4</sub> (couches gaufrées) (gauche) et Ba<sub>2</sub>ZnF<sub>6</sub> (droite).

Quatre atomes de baryum et huit atomes de fluor seconds voisins entourent l'atome de fluor "libre" dans Ba<sub>2</sub>ZnF<sub>6</sub>. Les deux clusters [FBa<sub>4</sub>]<sup>7+</sup> (figure 2.13) et [FBa<sub>4</sub>F<sub>8</sub>]<sup>-</sup> donnent des valeurs calculées acceptables : 199,8 et 191,0 ppm respectivement pour une valeur expérimentale de  $\delta_{iso}$  mesurée à 167 ppm.

Les atomes de fluor pontants appartiennent à deux octaèdres MF<sub>6</sub><sup>4-</sup> et le cluster [FM<sub>2</sub>F<sub>8</sub>]<sup>5-</sup> montré figure 3.13 a été de nouveau employé. Quand des atomes de baryum sont présents dans la sphère du cluster, ceux-ci sont inclus dans le calcul. Les résultats sont décevants. L'écart entre valeurs expérimentales et calculées peut être supérieur à 200 ppm. Un meilleur accord est obtenu en étendant le cluster [FM<sub>2</sub>F<sub>8</sub>]<sup>5-</sup> aux atomes voisins suivants (tableau 3.17 et figure 3.14).

Les atomes de fluor non-pontants ont des environnements similaires aux atomes de fluor non-pontants des composés  $\text{KAlF}_4$  et  $\text{RbAlF}_4$ . Aussi le cluster  $[\text{FMF}_4]^{3-}$  (figure 3.13) a été utilisé de nouveau. Comme pour les atomes de fluor pontants, des atomes de baryum sont présents dans la sphère du cluster et ont été ajoutés au cluster  $[\text{FMF}_4]^{3-}$ . Une fois de plus, les valeurs calculées sont décevantes. Plusieurs clusters de rayon croissant ont alors été essayés. Au final, les meilleurs clusters contiennent au moins trois atomes de baryum et sept de fluor (tableau 3.17 et figure 3.14).

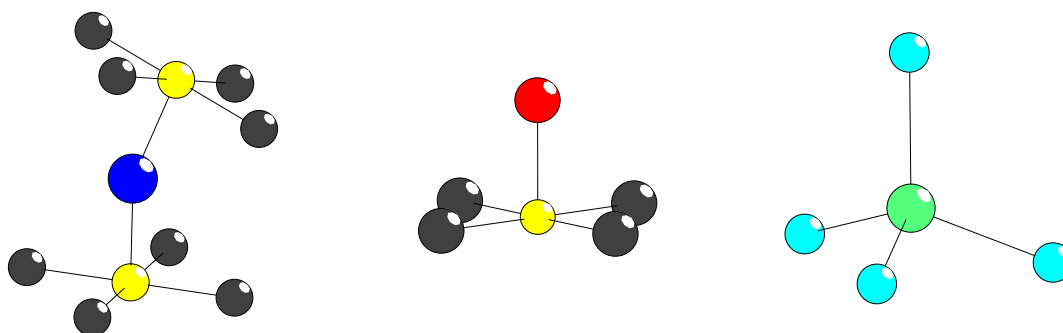


Figure 3.13. Clusters  $[\text{FM}_2\text{F}_8]^{5-}$ ,  $[\text{FMF}_4]^{3-}$  et  $[\text{FBa}_4]^{7+}$ .

Composé	Groupe d'espace	$\delta_{\text{iso,exp}}$ [1]	Cluster	$\delta_{\text{iso,cal}}$	$\Delta\delta_{\text{iso}}$
$\text{BaZnF}_4$	C m c 2 <sub>1</sub>	80	$[\text{FZnFBa}_3\text{F}_6]$	117,4	-37,4
		65	$[\text{FZnBa}_2\text{F}_6\text{BaF}_2]^+$	109,5	-44,5
		7	$[\text{FZn}_2\text{F}_3\text{Ba}_2\text{F}_6]^-$	97,3	-90,3
		3	$[\text{FZn}_2\text{F}_2\text{BaF}_6\text{Ba}_2]^+$	47,8	-44,8
$\text{BaMgF}_4$	C m c 2 <sub>1</sub>	4	$[\text{FMg}_2\text{F}_6\text{Ba}_2\text{F}_3]^{2-}$	83,8	-79,8
		77	$[\text{FMgBa}_2\text{F}_6\text{Ba}_2\text{F}_2]^{2+}$	115,4	-38,4
		85	$[\text{FMgFBa}_3\text{F}_6]$	118,5	-33,5
		-5	$[\text{FMg}_2\text{F}_4\text{BaF}_4\text{Ba}_2]^+$	22,6	-27,6
$\text{Ba}_2\text{ZnF}_6$	I 4/m m m	167	$[\text{FBa}_4\text{F}_8]^-$	186,5	-19,5
		15	$[\text{FZn}_2\text{F}_8\text{Ba}_4]^{3+}$	35,3	-20,3
		30	$[\text{FZnF}_8\text{Ba}_4]^+$	66,6	-36,6

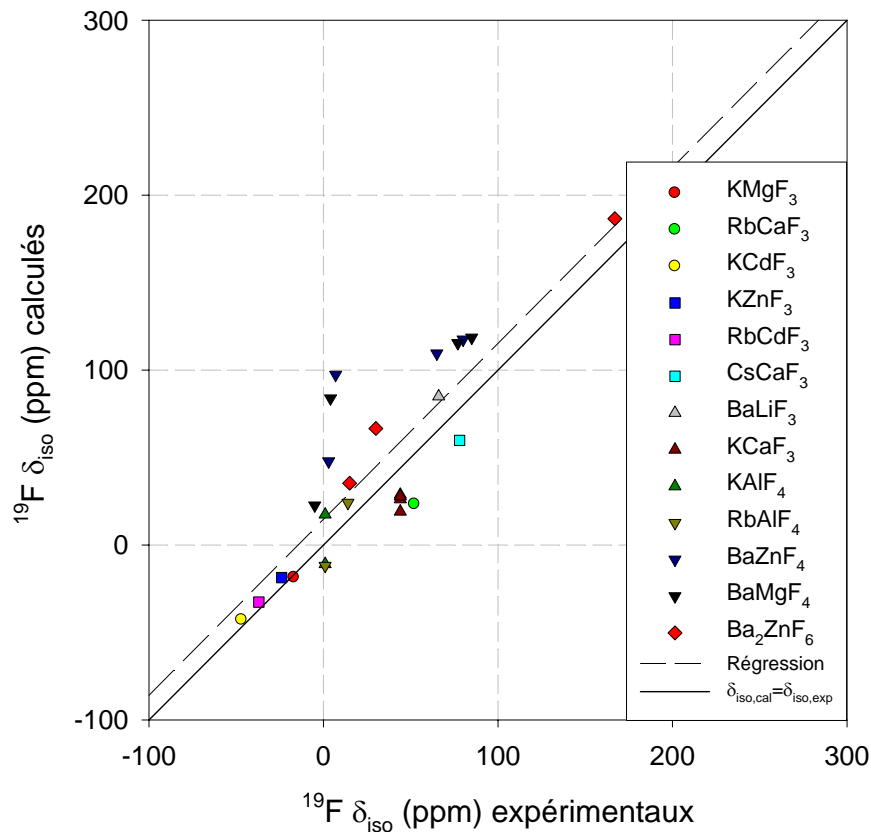
Tableau 3.17. Composé, groupe d'espace,  $\delta_{\text{iso,exp}}$  (ppm), cluster,  $\delta_{\text{iso,cal}}$  (ppm) et  $\Delta\delta_{\text{iso}} = \delta_{\text{iso,exp}} - \delta_{\text{iso,cal}}$  (ppm).

Pour ces fluorométallates de baryum, Cai *et al.* [12] ont retenu tous les atomes métalliques contenus dans une sphère de rayon 3,0 Å et éliminé tous les atomes de fluor présents dans ces clusters, à l'exception des clusters pour l'atome de fluor pontant et l'atome de fluor "libre" du composé  $\text{Ba}_2\text{ZnF}_6$ . Comme pour le choix des jeux de base, nous préférons éviter les exceptions et conserver toujours les mêmes règles pour la



construction des clusters. De plus, comme ils l'ont eux-même souligné, l'avantage d'un modèle ab initio par rapport au modèle de superposition est de prendre en compte les contributions des atomes de fluor voisins dans les calculs du coefficient d'écrantage de l'atome de fluor central [9]. En conséquence, nous avons choisi de conserver tous les atomes de fluor présents dans les clusters pour effectuer les calculs.

Les valeurs expérimentales et calculées sont comparées figure 3.14. La régression linéaire réalisée sur l'ensemble des résultats concernant les fluoroperovskites, fluoroaluminates et fluorométallates de baryum donne l'équation  $\delta_{\text{iso,cal}} = 1,0 \delta_{\text{iso,exp}} + 14,6$  avec  $R^2 = 0,70$ . L'écart type est de 33 ppm. Cette valeur élevée est principalement due aux composés contenant du baryum.



**Figure 3.14.** Valeurs calculées de déplacement chimique isotrope en fonction des valeurs expérimentales pour les fluoroperovskites, les fluoroaluminates et les fluorométallates de baryum étudiés. Le trait plein correspond à  $\delta_{\text{iso,cal}} = \delta_{\text{iso,exp}}$  et les pointillés à la droite de régression linéaire.

### 3.3. Définition des clusters initiaux.

A partir des résultats présentés plus haut, il apparaît que la construction de clusters sphériques incluant les atomes premiers et seconds voisins n'est aisée que pour les composés présentant une structure cristalline de haute symétrie, comme c'est le cas pour les composés MF, MF<sub>2</sub>, MF<sub>3</sub>, AMF<sub>3</sub> et les fluoroaluminates KAlF<sub>4</sub> et RbAlF<sub>4</sub>. Les calculs réalisés sur les fluoroaluminates de baryum BaMgF<sub>4</sub>, BaZnF<sub>4</sub> et Ba<sub>2</sub>ZnF<sub>6</sub> montrent que, pour les structures de plus basse symétrie, la définition de ces clusters devient plus ardue.

Néanmoins, il semble que pour les structures construites à partir d'octaèdres, des environnements similaires des atomes de fluor sont décrits par des clusters similaires. Nous avons donc cherché à construire des clusters de taille minimale que nous appelons dans la suite clusters initiaux. Ainsi, l'environnement d'un atome de fluor pontant est proche de celui de l'atome de fluor dans AlF<sub>3</sub>. Le cluster initial sera alors [FM<sub>2</sub>F<sub>8</sub>] dont un exemple est montré figure 3.13. Les atomes de fluor non-pontants appartiennent à un seul octaèdre. Par analogie avec les fluoroaluminates KAlF<sub>4</sub> et RbAlF<sub>4</sub>, le cluster initial sera [FAlF<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Ce cluster (figure 3.13) semble trop réduit. Les atomes de métal et les atomes de fluor supplémentaires présents dans la sphère de ce cluster initial seront pris en compte conformément aux règles établies précédemment pour la construction des clusters. Enfin, pour les atomes de fluor "libres", le cluster initial choisi est [FBa<sub>4</sub>]<sup>7+</sup> (figure 3.13) comme dans Ba<sub>2</sub>ZnF<sub>6</sub> où il est entouré de quatre atomes de baryum en premiers voisins.

### 3.4. Résultats.

Ici, les composés étudiés sont ceux des systèmes binaires NaF-AlF<sub>3</sub>, BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> et CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> et α-BaCaAlF<sub>7</sub> qui sont constitués d'octaèdres MF<sub>6</sub>. Ainsi, les clusters initiaux définis au paragraphe précédent constituent un point de départ pour les calculs de déplacement chimique isotrope et permettent pour les composés étudiés de limiter le nombre de clusters à tester.

Pour les soixante dix neuf sites de fluor des composés des trois systèmes binaires étudiés et α-BaCaAlF<sub>7</sub>, plusieurs clusters de rayon croissant ont été testés, avec comme point de départ le cluster initial défini ci-dessus. Le cluster qui donne la valeur la plus

proche de la valeur expérimentale est alors retenu. Cependant, les temps de calcul augmentent avec le nombre d'atomes et les erreurs de convergence surviennent plus fréquemment (*i.e.* aucune solution aux équations SCF ne satisfait aux critères de convergence au bout de 128 cycles). Par conséquent, nous avons limité le nombre d'atomes à 18. Le rayon du cluster résultant est compris entre 3,8 et 4,0 Å, suivant la structure étudiée et correspond à la portée communément admise des effets d'écran en RMN.

### 3.4.1. Le système binaire NaF-AlF<sub>3</sub>.

Les composés  $\alpha$ -Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> et Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> ont été étudiés. Pour rester homogène avec les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 2, nous avons synthétisé ces deux composés [41], enregistré leurs spectres RMN de <sup>19</sup>F qui ont ensuite été reconstruits avec le logiciel DMFit [42].

Les trois sites de fluor de  $\alpha$ -Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> [43] sont pontants, dans la mesure où ils relient un octaèdre AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup> à un octaèdre NaF<sub>6</sub><sup>5-</sup>. Une seule raie de RMN est observable sur le spectre, mesurée à -22 ppm, en accord avec de précédentes études [44,45]. Les trois sites de fluor correspondent donc à la même valeur de  $\delta_{\text{iso}}$  (tableau 3.18).

Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> [46] présente trois sites de fluor, avec des multiplicités différentes : F2 pontant de multiplicité 8h et F1 et F3 non-pontants de multiplicité 4e et 16i respectivement. Trois raies RMN sont donc attendues avec des intensités relatives égales à 14,3, 28,6 et 57,1 %. En utilisant un spectromètre Varian VXR-400, Zeng *et al.* [44] ont obtenu trois raies à -22, -18 et -27 ppm (que nous référençons ici par rapport à C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>) respectivement, avec des intensités relatives 2 : 1 : 4. En revanche, le spectre obtenu par Du *et al.* [47], sur un spectromètre Chemagnetics CMX-360, ne comporte que deux raies mesurées respectivement à 0,4 et -25,7 ppm ( $\delta_{\text{iso}}$  référencés ici par rapport à C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>). Sur un spectromètre Bruker AMX-833, ils ont montré que la raie la plus intense mesurée précédemment à -25,7 ppm éclate en deux composantes mesurées à -25,3 et -27,2 ppm respectivement. Le spectre que nous avons obtenu est similaire à celui obtenu par Du *et al.* [47] et ne présente que deux raies. Un contrôle réalisé par diffraction des rayons X sur poudre confirme la pureté de notre échantillon. Il faut admettre que la raie mesurée à -18 ppm par Zeng *et al.* [44] est due à une impureté, ce

qui semble en accord avec sa faible intensité relative (Figure 1 de la référence [44]). La reconstruction du spectre en utilisant deux contributions pour reconstruire la raie la plus intense nous donne des valeurs voisines de celles obtenues par Du et al. [47] : 2, -23, et -25 ppm (tableau 3.18) avec le même rapport d'intensité 2 :4 :1.

Pour les atomes de fluor des composés étudiés du système binaire NaF-AlF<sub>3</sub>, les clusters initiaux donnent des valeurs calculées de  $\delta_{iso}$  proches des résultats expérimentaux, à l'exception de F1 de  $\alpha$ -Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> dont le calcul n'a pas convergé. Les clusters initiaux et les valeurs de  $\delta_{iso,cal}$  correspondantes sont indiqués en italique dans le tableau 3.18. Pour quatre des sites de fluor, l'élargissement du cluster initial améliore l'accord entre valeurs mesurées et calculées. En revanche, pour les sites F2 et F3 de  $\alpha$ -Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, le cluster initial donne le meilleur résultat. Quand les valeurs calculées avec les clusters élargis sont meilleures, elles sont également reportées dans le tableau 3.18. Pour les clusters retenus, l'écart type obtenu entre valeurs expérimentales et calculées est de 5 ppm, ce qui est un très bon résultat.

Composé	Site	$\delta_{iso,exp}$	Cluster	$\delta_{iso,cal}$	$\delta_{iso,cal}$	$\Delta\delta_{iso}$
$\alpha$ -Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	F1 (p)	-22	<i>[FAlNa<sub>3</sub>F<sub>6</sub>NaF<sub>4</sub>Na]<sup>3-</sup></i>	<i>c.n.o.</i>	-14,3	-7,7
	F2 (p)	-22	<i>[FAlNa<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>F<sub>6</sub>]<sup>4-</sup></i>	-18,6	/	-3,4
	F3 (p)	-22	<i>[FAlNa<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>F<sub>6</sub>]<sup>4-</sup></i>	-22,2	/	0,2
Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub>	F1 (np)	-25	<i>[FAlF<sub>4</sub>Na<sub>4</sub>F<sub>4</sub>Na]<sup>-</sup></i>	-47,1	-15,5	-9,5
	F2 (p)	2	<i>[FAl<sub>2</sub>F<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>]<sup>3-</sup></i>	-9,2	4,4	-2,4
	F3 (np)	-23	<i>[FAlNa<sub>2</sub>F<sub>3</sub>NaFF<sub>5</sub>]<sup>4-</sup></i>	-9,5	-22,3	-0,7

**Tableau 3.18.** Site du fluor,  $\delta_{iso,exp}$  (ppm), clusters,  $\delta_{iso,cal}$  (ppm) et  $\Delta\delta_{iso} = \delta_{iso,exp} - \delta_{iso,cal}$  (ppm) pour les composés du système binaire NaF-AlF<sub>3</sub>. Les lettres p et np indiquent respectivement un atome de fluor pontant et non-pontant. Le cluster initial et la valeur calculée correspondante sont en italique. « c.n.o » indique que la convergence n'a pas été obtenue.

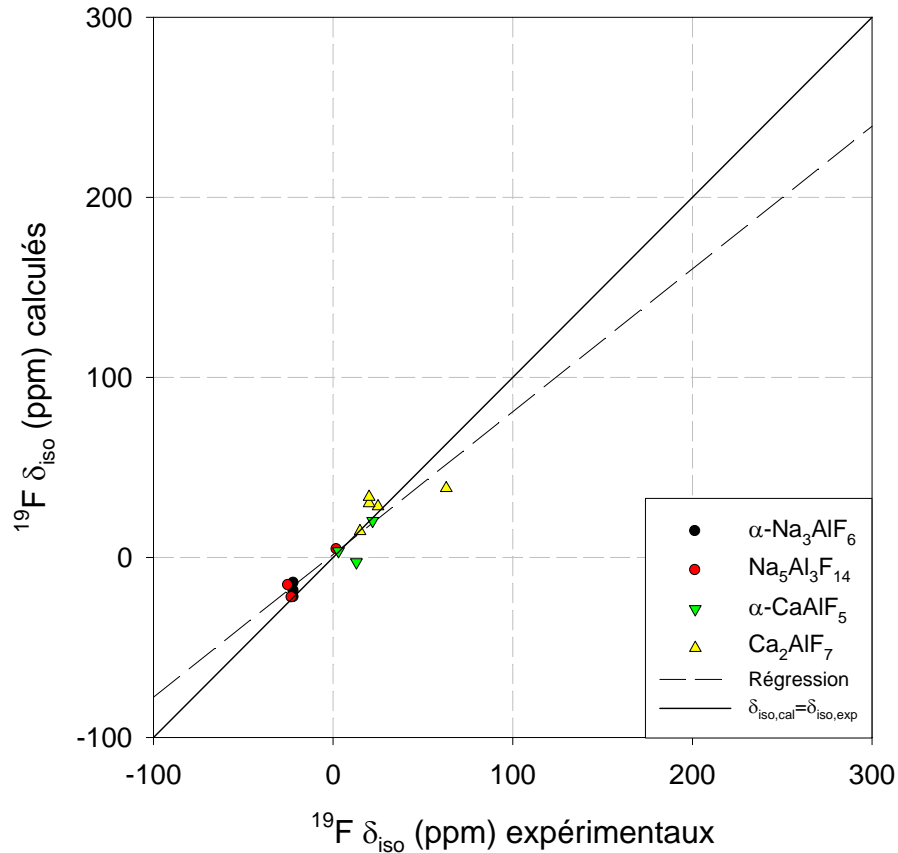
### 3.4.2. Le système binaire CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>.

La phase  $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub> présente un atome de fluor pontant et deux non-pontants, Ca<sub>2</sub>AlF<sub>7</sub> quatre atomes de fluor non-pontants et un "libre". Les valeurs de  $\delta_{iso}$  calculées en utilisant les clusters initiaux sont moins satisfaisantes que pour le système binaire précédent. Le seul cluster initial retenu est [FCa<sub>3</sub>F]<sup>4+</sup> pour l'atome de fluor "libre". Les sites de fluor, les valeurs de  $\delta_{iso,exp}$ , les clusters initiaux et retenus et les valeurs calculées correspondantes sont regroupés dans le tableau 3.19. Pour les clusters retenus, l'écart type obtenu entre valeurs expérimentales et calculées est de 12 ppm.

Composé	Site	$\delta_{iso,exp}$	Cluster	$\delta_{iso,cal}$	$\delta_{iso,cal}$	$\Delta\delta_{iso}$
$\alpha$ -CaAlF <sub>5</sub>	F1 (p)	3	[FAl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> CaF <sub>6</sub> F <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>	40,3	3,5	-0,5
	F2 (np)	22	[FAlCa <sub>2</sub> F <sub>4</sub> F <sub>7</sub> ] <sup>5-</sup>	148,6	20,3	1,7
	F3 (np)	13	[FAlCaF <sub>4</sub> F <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	70,7	-2,7	15,7
Ca <sub>2</sub> AlF <sub>7</sub>	F1 (l)	63	[FCa <sub>3</sub> F] <sup>4+</sup>	38,4	/	24,6
	F2 (np)	25	[FAlCa <sub>2</sub> F <sub>4</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>	<i>c.n.o.</i>	28,3	-3,3
	F3 (np)	15	[FAlCaF <sub>4</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	<i>c.n.o.</i>	14,5	0,5
	F4 (np)	20	[FAlCa <sub>2</sub> F <sub>4</sub> F <sub>6</sub> Ca] <sup>2-</sup>	141,9	30,0	-10
	F5 (np)	20	[FAlCa <sub>2</sub> F <sub>4</sub> F <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	103,8	33,5	-13,5

**Tableau 3.19.** Site du fluor,  $\delta_{iso,exp}$  (ppm), clusters,  $\delta_{iso,cal}$  (ppm) et  $\Delta\delta_{iso} = \delta_{iso,exp} - \delta_{iso,cal}$  (ppm) pour les composés du système binaire CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>. Les lettres p, np et l indiquent respectivement un atome de fluor pontant, non-pontant et "libre". Le cluster initial et la valeur calculée correspondante sont en italique. « c.n.o. » indique que la convergence n'a pas été obtenue.

Pour les deux systèmes binaires NaF-AlF<sub>3</sub> et CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>, les  $\delta_{iso}$  calculés et mesurés sont comparés figure 3.15. Une régression linéaire est réalisée sur ces résultats et donne l'équation  $\delta_{iso,cal} = 0,79 \delta_{iso,exp} + 1,6$  avec  $R^2 = 0,85$ . Le plus grand écart entre valeurs expérimentales et mesurées est de 24,6 ppm (tableaux 3.18 et 3.19).



**Figure 3.15.** Valeurs calculées de déplacement chimique isotrope en fonction des valeurs expérimentales pour les composés des systèmes binaires NaF-AlF<sub>3</sub> et CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>. Le trait plein correspond à  $\delta_{iso,cal} = \delta_{iso,exp}$  et les pointillés à la droite de régression linéaire.

### 3.4.3. Le système binaire BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>.

$\alpha$ -BaAlF<sub>5</sub>,  $\beta$ -BaAlF<sub>5</sub> et  $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub> présentent des atomes de fluor pontants et non-pontants. Pour les atomes de fluor pontants, les clusters initiaux donnent les meilleures valeurs de  $\delta_{iso,cal}$ . A l'opposé, pour les atomes de fluor non-pontants, un nombre variable d'atomes doivent être ajoutés au cluster initial pour minimiser l'écart entre les valeurs de  $\delta_{iso}$  calculées et expérimentales. Pour F6 et F8 de  $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub>, aucun cluster satisfaisant n'a pu être trouvé. Les sites de fluor, les valeurs de  $\delta_{iso,exp}$ , les clusters initiaux et retenus et les valeurs calculées correspondantes sont regroupés dans le tableau 3.20.

Composé	Site	$\delta_{iso,exp}$	Cluster	$\delta_{iso,cal}$	$\delta_{iso,cal}$	$\Delta\delta_{iso}$
$\alpha$ -BaAlF <sub>5</sub>	F1 (np)	51	[FAIF <sub>4</sub> Ba <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-43,3	98,5	-47,5
	F2 (np)	56	[FAIF <sub>3</sub> BaFBaF <sub>4</sub> Ba]	363,5	86,1	-30,1
	F3 (np)	41	[FAIF <sub>4</sub> BaFBaF <sub>2</sub> Ba] <sup>+</sup>	-44,7	72,9	-31,9
	F4 (np)	32	[FAIF <sub>4</sub> BaFBa <sub>2</sub> F] <sup>2+</sup>	-47,2	97,8	-65,8
	F5 (p)	10	[FAI <sub>2</sub> F <sub>8</sub> ] <sup>3-</sup>	-11,6	/	21,6
$\beta$ -BaAlF <sub>5</sub>	F1 (p)	12	[FAI <sub>2</sub> F <sub>8</sub> ] <sup>3-</sup>	-9,6	/	21,6
	F2 (np)	22	[FAIF <sub>4</sub> FBa <sub>2</sub> F <sub>3</sub> BaF] <sup>-</sup>	-46,0	62,8	-40,8
	F3 (np)	58	[FAIF <sub>4</sub> Ba <sub>2</sub> F <sub>4</sub> BaF <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	-47,5	72,3	-14,3
	F4 (np)	46	[FAIF <sub>4</sub> BaFBaF]	-47,3	107,1	-61,1
	F5 (p)	18	[FAI <sub>2</sub> F <sub>8</sub> ] <sup>3-</sup>	-7,0	/	25
	F6 (np)	42	[FAIF <sub>4</sub> FBa <sub>3</sub> F <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-43,6	83,3	-41,3
	F7 (np)	39	[FAIF <sub>4</sub> FBaFBa <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ]	-44,0	61,6	-22,6
	F8 (np)	68	[FAIF <sub>4</sub> Ba <sub>2</sub> F <sub>8</sub> ] <sup>6-</sup>	-47,0	103,6	-35,6
	F9 (np)	28	[FAIF <sub>4</sub> BaFBa] <sup>+</sup>	-49,3	112,9	-84,9
	F10 (np)	26	[FAIF <sub>4</sub> BaF <sub>2</sub> BaFBaF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	-49,4	57,3	-31,3
$\gamma$ -BaAlF <sub>5</sub>	F1 (np)	43	[FAIF <sub>4</sub> BaF <sub>2</sub> BaF <sub>2</sub> BaF] <sup>-</sup>	-48,7	86,9	-43,9
	F2 (np)	46	[FAIF <sub>4</sub> BaFBaFBaF] <sup>+</sup>	-48,8	94,7	-48,7
	F3 (np)	51	[FAIF <sub>4</sub> BaFBaF <sub>3</sub> Ba]	-46,0	90,9	-39,9
	F4 (np)	34	[FAIF <sub>4</sub> FBa <sub>2</sub> FBaF <sub>2</sub> ]	-49,7	66,7	-32,7
	F5 (np)	43	[FAIF <sub>4</sub> BaF <sub>3</sub> BaF <sub>2</sub> AlBa] <sup>2+</sup>	-46,7	124,4	-81,4
	F6 (np)	21	[FAIF <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>	-34,8	/	55,8
	F7 (np)	43	[FAIF <sub>4</sub> FBa <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Ba] <sup>-</sup>	-44,9	102,6	-59,6
	F8 (np)	37	[FAIF <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>	-32,9	/	69,9
	F9 (p)	30	[FAI <sub>2</sub> F <sub>8</sub> ] <sup>3-</sup>	-5,6	/	35,6
	F10 (p)	17	[FAI <sub>2</sub> F <sub>8</sub> ] <sup>3-</sup>	-5,3	/	22,3

**Tableau 3.20.** Site du fluor,  $\delta_{iso,exp}$  (ppm), clusters,  $\delta_{iso,cal}$  (ppm) et  $\Delta\delta_{iso} = \delta_{iso,exp} - \delta_{iso,cal}$  (ppm) pour les trois variétés de BaAlF<sub>5</sub> étudiées. Les lettres p et np indiquent respectivement un atome de fluor pontant et non-pontant. Le cluster initial et la valeur calculée correspondante sont en italique.

Dans  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ , les trois types d'atomes de fluor sont rencontrés.  $\text{Ba}_3\text{AlF}_9$ -Ib et  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$  ne présentent que des atomes de fluor non-pontants ou "libres". Pour les atomes de fluor pontants, le cluster initial  $[\text{FAl}_2\text{F}_8]^{3-}$  conduit à des valeurs calculées en bon accord avec les résultats expérimentaux. Cet accord est légèrement meilleur quand un atome de fluor supplémentaire est ajouté au cluster initial de F1 de  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ . Les sites de fluor, les valeurs de  $\delta_{\text{iso,exp}}$ , les clusters initiaux et retenus et les valeurs calculées correspondantes sont regroupés dans le tableau 3.21.

Pour les atomes de fluor "libres", le cluster initial  $[\text{FBa}_4]^{7+}$  est le plus souvent rencontré et donne des résultats satisfaisants. Cependant, les environnements des atomes de fluor F16 à F18 sont atypiques puisqu'ils ont pour plus proche voisin un (ou deux) atome(s) de fluor. Pour ces derniers, l'emploi des clusters initiaux s'avère très décevant, les écarts entre valeurs expérimentales et calculées sont supérieurs à 200 ppm. Les essais réalisés avec des clusters de taille croissante pour ces trois atomes de fluor n'ont pas permis de réduire de manière significative ces écarts (tableau 3.21).

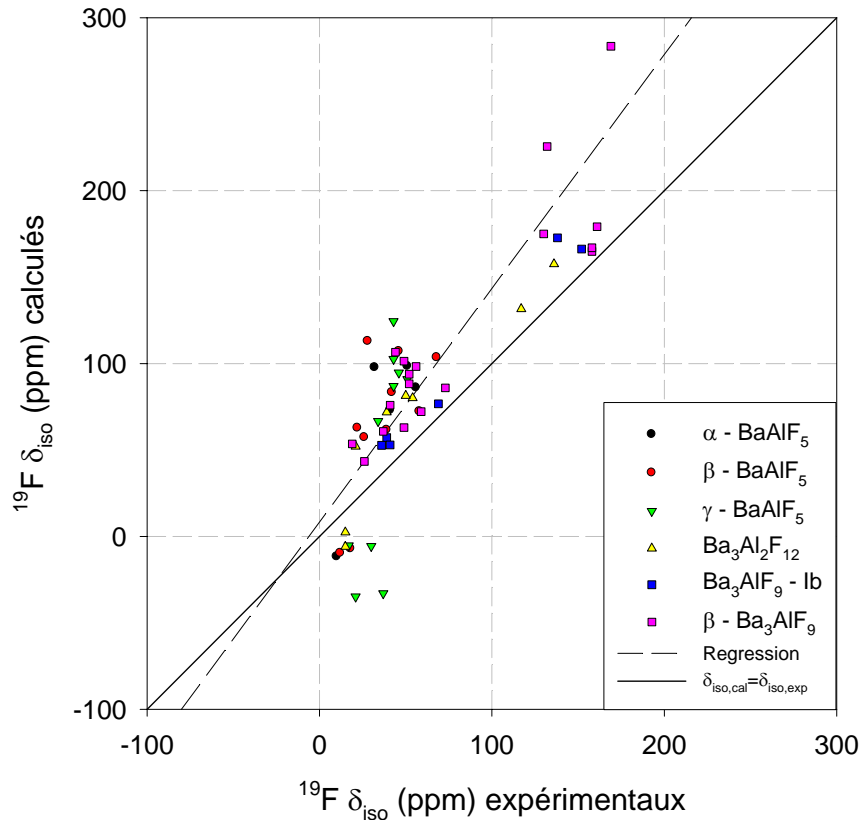
Pour les atomes de fluor non-pontants, les valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  calculées avec le cluster initial  $[\text{FAlF}_4]^2$  sont comprises entre -50 et -30 ppm, alors que les valeurs expérimentales sont mesurées entre 20 et 75 ppm. L'ajout d'un nombre variable d'atomes seconds voisins au cluster initial permet de réduire cet écart (tableau 3.21).

Pour le système binaire  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$ , en utilisant les clusters donnant les meilleurs accords avec les valeurs expérimentales, l'écart type est égal à 52 ppm. Cette valeur est nettement supérieure aux valeurs obtenues pour les deux systèmes binaires précédents. La figure 3.16, qui permet de comparer les déplacements chimiques isotropes mesurés et calculés, illustre bien ce fait.

Composé	Site	$\delta_{iso,exp}$	Cluster	$\delta_{iso,cal}$	$\delta_{iso,cal}$	$\Delta\delta_{iso}$
$Ba_3Al_2F_{12}$	F1 (p)	15	$[FAl_2F_8F]^{4-}$	-5,9	2,3	12,7
	F2 (p)	15	$[FAl_2F_8]^{3-}$	-6,0	/	21
	F3 (l)	136	$[FBa_4]^{7+}$	157,5	/	-21,5
	F4 (l)	117	$[FBa_4]^{7+}$	131,5	/	-14,5
	F5 (np)	54	$[FAIF_4FBa_3F_5]^{2-}$	-47,6	80,0	-26
	F6 (np)	50	$[FAIF_4Ba_2FBaF_3]$	-46,9	81,3	-31,3
	F7 (np)	39	$[FAIF_4FBaFBa_2F_2]$	-48,2	71,7	-32,7
	F8 (np)	21	$[FAIF_4BaF_2BaF_3Ba]^-$	-48,9	52,0	-31
$Ba_3AlF_9-Ib$	F1 (np)	39	$[FAIF_4Ba_3F_5]^-$	-47,6	57,2	-18,2
	F2 (np)	41	$[FAIF_4Ba_3F_5]^-$	-49,0	52,9	-11,9
	F3 (l)	138	$[FBa_4]^{7+}$	172,7	/	-34,7
	F4 (l)	152	$[FBa_4F_7]$	169,7	166,2	-14,2
	F5 (np)	69	$[FAIF_4Ba_3F_4]$	-48,1	76,7	-7,7
	F6 (np)	36	$[FAIF_4BaFBaF_3BaF]^-$	-48,3	52,7	-16,7
$\beta-Ba_3AlF_9$	F1 (np)	26	$[FAIF_3BaF_3FBaFBaF]^-$	51,7	43,3	-17,3
	F2 (np)	56	$[FAIF_4Ba_2FBaF_3]$	-51,1	98,2	-42,2
	F3 (np)	73	$[FAIF_4Ba_2F_3BaF]$	-44,1	85,9	-12,9
	F4 (np)	37	$[FAIF_4BaFBaFBaF_2]$	-37,1	60,7	-23,7
	F5 (np)	59	$[FAIF_4BaFBaFBaF_2]$	-47,6	72,1	-13,1
	F6 (np)	49	$[FAIF_3Ba_2F_3FBaF]$	152,9	62,9	-13,9
	F7 (np)	19	$[FAIF_4F_2Ba_4F_2]^{2+}$	-44,8	53,5	-34,5
	F8 (np)	44	$[FAIF_2Ba_2F_2F_4BaF]^-$	167,5	106,5	-62,5
	F9 (np)	52	$[FAIF_5BaF]^{2-}$	-25,4	93,8	-41,8
	F10 (np)	41	$[FAIF_2Ba_2F_4BaF]^+$	126,9	75,9	-34,9
	F11 (np)	49	$[FAIF_2BaF_2FBa_2F_3]$	189,4	101,3	-52,3
	F12 (np)	52	$[FAIF_4FBaFBa_2F_2]$	-35,0	88,2	-36,2
	F13 (l)	158	$[FBa_4]^{7+}$	164,8	/	-6,8
	F14 (l)	158	$[FBa_4]^{7+}$	166,9	/	-8,9
	F15 (l)	161	$[FBa_4]^{7+}$	179,1	/	-18,1
	F16 (l)	169	$[FFBa_3F_2BaF_2]^{2+}$	366,4	283,5	-114,5
	F17 (l)	149	$[FFBa_2F]^+$	381,2	/	-232,2
	F18 (l)	132	$[FF_2Ba_2AlBa_2]^{8+}$	360,0	225,5	-93,5
	F19 (l)	130	$[FBa_2F_2F_4BaF_2Ba_2]^+$	244,0	174,9	-44,9

**Tableau 3.21.** Site de fluor,  $\delta_{iso,exp}$  (ppm), clusters,  $\delta_{iso,cal}$  (ppm) et  $\Delta\delta_{iso} = \delta_{iso,exp} - \delta_{iso,cal}$  (ppm) pour  $Ba_3Al_2F_{12}$ ,  $Ba_3AlF_9-Ib$  et  $\beta-Ba_3AlF_9$ . Les lettres p, np et l indiquent respectivement un atome de fluor pontant, non-pontant ou "libre". Le cluster initial et la valeur calculée correspondante sont en italique.





**Figure 3.16.** Valeurs calculées de déplacement chimique isotrope en fonction des valeurs expérimentales pour les composés du système binaire  $BaF_2$ - $AlF_3$ . Le trait plein correspond à  $\delta_{iso,cal} = \delta_{iso,exp}$  et les pointillés à la droite de régression linéaire.

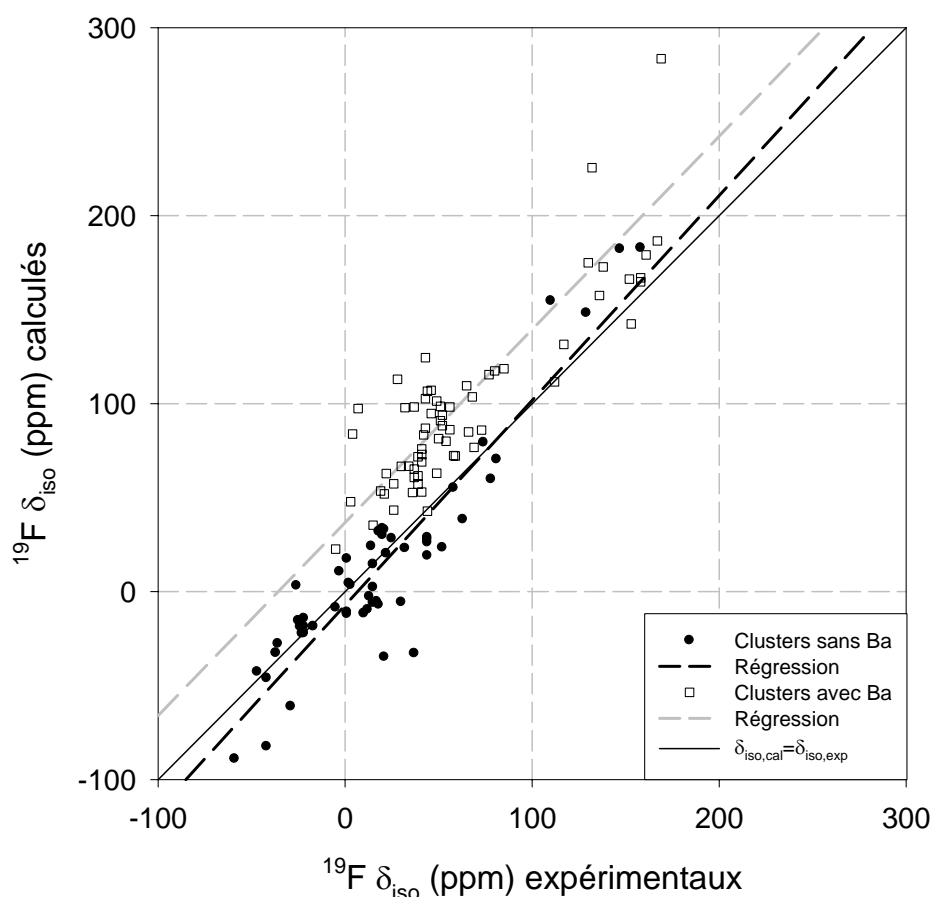
Une régression linéaire est réalisée sur ces résultats et donne l'équation  $\delta_{iso,cal} = 1,35 \delta_{iso,exp} + 8,0$  avec  $R^2 = 0,70$ . Le plus grand écart entre valeurs  $\delta_{iso}$  expérimentales et mesurées est de 240 ppm (tableaux 3.20 et 3.21).

#### 3.4.4. $\alpha$ -BaCaAlF<sub>7</sub>.

$\alpha$ -BaCaAlF<sub>7</sub> présente un atome de fluor "libre" et six non-pontants. Pour le premier, le cluster initial  $[FCa_2BaF]^{4+}$  permet d'obtenir le meilleur accord avec la valeur mesurée. Pour les atomes de fluor non-pontants, un nombre variable d'atomes seconds voisins doit être ajouté au cluster initial  $[FAIF_4]^{2-}$  et les clusters retenus sont tous différents les uns des autres. Les sites de fluor, les valeurs de  $\delta_{iso,exp}$ , les clusters initiaux et retenus et les valeurs calculées correspondantes sont regroupés dans le tableau 3.22. Pour les clusters retenus, l'écart type obtenu entre valeurs expérimentales et calculées est de 28 ppm et le plus grand écart entre valeurs expérimentales et mesurées est de 61 ppm.

Site	$\delta_{iso,exp}$	Cluster	$\delta_{iso,cal}$	$\delta_{iso,cal}$	$\Delta\delta_{iso}$
F1 (np)	37	<i>[FAlF<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub>F<sub>6</sub>]<sup>4-</sup></i>	<i>-48,5</i>	98,2	-61,2
F2 (np)	18	<i>[FAlCa<sub>2</sub>F<sub>4</sub>F<sub>3</sub>]<sup>-</sup></i>	<i>141,1</i>	32,0	-14
F3 (np)	21	<i>[FAlCa<sub>2</sub>F<sub>4</sub>F<sub>3</sub>]<sup>-</sup></i>	<i>153,6</i>	32,9	-11,9
F4 (l)	112	<i>[FCa<sub>2</sub>BaF]<sup>4+</sup></i>	<i>111,6</i>	/	0,4
F5 (np)	41	<i>[FAlF<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub>FBaF<sub>2</sub>]<sup>+</sup></i>	<i>-47,1</i>	69,0	-28
F6 (np)	44	<i>[FAlCa<sub>2</sub>F<sub>4</sub>BaF<sub>5</sub>]<sup>-</sup></i>	<i>87,1</i>	42,8	1,2
F7 (np)	37	<i>[FAlF<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub>FBaF<sub>4</sub>]<sup>-</sup></i>	<i>-47,0</i>	65,2	-28,2

**Tableau 3.22.** Site de fluor,  $\delta_{iso,exp}$  (ppm), clusters,  $\delta_{iso,cal}$  (ppm) et  $\Delta\delta_{iso} = \delta_{iso,exp} - \delta_{iso,cal}$  (ppm) pour  $\alpha$ -BaCaAlF<sub>7</sub>. Les lettres np et l indiquent respectivement un atome de fluor non-pontant ou "libre". Le cluster initial et la valeur calculée correspondante sont en italique.



**Figure 3.17.** Valeurs calculées de déplacement chimique isotrope en fonction des valeurs expérimentales pour tous les clusters avec (carré blanc) et sans (rond noir) baryum. Le trait plein correspond à  $\delta_{iso,cal} = \delta_{iso,exp}$ . Les pointillés gris et noirs correspondent respectivement aux droites de régression linéaires pour les clusters avec et sans baryum.

Pour résumer, tous les résultats (tableaux 3.14 à 3.22) sont rassemblés sur le graphe de la figure 3.17, représentant  $\delta_{\text{iso,cal}}$  en fonction de  $\delta_{\text{iso,exp}}$ . L'accord entre valeurs expérimentales et calculées est plutôt bon pour les clusters qui ne contiennent pas de baryum, avec une valeur de l'écart type égale à 22 ppm. En revanche, pour les clusters qui contiennent du baryum, l'écart type est de 51 ppm et certaines des valeurs calculées sont très éloignées de celles mesurées. Deux régressions linéaires sont effectuées et donnent les équations  $\delta_{\text{iso,cal}} = 1,09 \delta_{\text{iso,exp}} - 7,3$  ( $R^2 = 0,85$ ) et  $\delta_{\text{iso,cal}} = 1,03 \delta_{\text{iso,exp}} + 36,7$  ( $R^2 = 0,66$ ) pour les clusters sans et avec baryum respectivement.

### 3.5. Discussion.

#### 3.5.1. Influence des atomes de baryum.

La figure 3.17 confirme que l'accord entre valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  calculées et expérimentales pour les clusters contenant du baryum n'est pas satisfaisant. Ces résultats semblent démontrer que l'un des points clé est la description des atomes de baryum. Une difficulté similaire a déjà été rencontrée lors de l'utilisation du modèle de superposition : deux jeux de paramètres phénoménologiques ont été nécessaires pour décrire cet atome, en fonction du type d'atome de fluor auquel il est lié. Cette difficulté peut être reliée au grand nombre d'électrons du baryum et à sa forte polarisabilité. Les calculs ab initio présentés ici semblent indiquer que la base CRENBL utilisée n'est pas satisfaisante. Une amélioration de la description pourrait consister en l'ajout de fonctions de polarisation d et f. Un tel procédé a été utilisé par J. A. Tossell pour la description des atomes Ca et Sr, dans le but d'améliorer les valeurs calculées de déplacement chimique isotrope de  $^{17}\text{O}$  dans les composés CaO et SrO [48]. Malheureusement, ces fonctions de polarisation n'existent pas pour l'atome de baryum.

#### 3.5.2. Fiabilité des clusters initiaux.

Pour les atomes de fluor pontants des composés des systèmes binaires NaF-AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> et BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>, le cluster initial [FM<sub>2</sub>F<sub>8</sub>] incluant les autres atomes éventuellement présents dans sa sphère est satisfaisant : les valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Pour les atomes de fluor “libres”, le cluster initial qui inclut les quatre plus proches voisins donne également des résultats corrects dans la plupart des cas. Ainsi, lorsque l’atome de fluor “libre” est entouré de quatre atomes de baryum, le meilleur cluster est  $[\text{FBa}_4]^{7+}$ . En revanche, lorsque l’atome de fluor étudié a un ou deux atomes de fluor comme plus proches voisins, aucun cluster ne peut être défini a priori.

Pour les atomes de fluor non-pontants du système binaire  $\text{NaF-AlF}_3$ , le cluster initial  $[\text{FAlF}_4]^{2-}$ , incluant les autres atomes éventuellement présents dans sa sphère, est également satisfaisant. Les valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Pour les atomes de fluor non-pontants des composés des systèmes binaires  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$  et  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$  et  $\alpha\text{-BaCaAlF}_7$ , la prédiction d’un cluster satisfaisant n’est pas aussi facile. Le cluster initial  $[\text{FAlF}_4]^{2-}$  doit être élargi. Cependant, aucune règle n’a pu être déduite de l’étude des clusters retenus. On peut juste remarquer que les clusters  $[\text{FAlF}_4\text{Ba}_3\text{F}_4]$  ou  $[\text{FAlF}_4\text{Ba}_3\text{F}_5]^-$  sont les plus satisfaisants dans une majorité de cas (2/3).

### 3.6. Conclusion.

Pour obtenir une méthode ab initio fiable pour le calcul des déplacements chimiques isotopes de  $^{19}\text{F}$ , une systématisation du choix des jeux de base et de la construction des clusters a été entreprise. A la lumière des études précédentes, les jeux de base ont été choisis pour éviter les exceptions. L’atome de fluor central est décrit par le jeu de base 6-311 + G(d). Pour les autres atomes de fluor du cluster, le jeu de base LanL2DZ est utilisé. Pour les atomes de métal, le jeu de base 3-21G(2d) est retenu. Quand il n’est pas disponible, le jeu de base CRENBL, avec les ECP correspondants et augmenté de 2 fonctions de polarisation d, est utilisé.

La systématisation des règles de construction des clusters a été réalisée sur des composés de formulation  $\text{MF}$ ,  $\text{MF}_2$  et  $\text{MF}_3$  de haute symétrie, des fluoroperovskites, les fluoroaluminates  $\text{KAlF}_4$  et  $\text{RbAlF}_4$ , et les fluorométallates de baryum  $\text{BaMgF}_4$ ,  $\text{BaZnF}_4$ , et  $\text{Ba}_2\text{ZnF}_6$ . A partir des similitudes entre les environnements des atomes de fluor, les clusters initiaux ont été définis pour les trois types d’atomes de fluor. Dans tous les cas, ces clusters initiaux incluent tous les autres atomes éventuellement présents dans la sphère.

Ces clusters initiaux ont été testés sur les composés des systèmes binaires NaF-AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> et BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> qui sont construits à partir d'octaèdres MF<sub>6</sub>. Pour chaque atome de fluor, plusieurs clusters ont été testés, en partant du cluster initial jusqu'aux clusters contenant des atomes deuxièmes et troisièmes voisins. Les clusters qui donnent le meilleur accord entre valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  calculées et expérimentales sont retenus. Pour les atomes de fluor pontants, le cluster initial [FM<sub>2</sub>F<sub>8</sub>] donne des valeurs calculées satisfaisantes. Pour les atomes de fluor "libres" ayant quatre atomes de baryum premiers voisins, le cluster initial [FBa<sub>4</sub>]<sup>7+</sup> est également satisfaisant. En revanche, pour les atomes de fluor non-pontants, le cluster initial [FAlF<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> donne de mauvais résultats dans les systèmes binaires CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> et BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>. Il a été élargi dans la plupart des cas pour tenir compte de la présence des atomes de métal et de fluor seconds voisins. Donc, pour certains des atomes de fluor "libres" et tous les non-pontants, la construction des clusters reste empirique. C'est la principale limite de cette méthode.

De fait, une étude plus approfondie serait nécessaire pour chaque composé en utilisant de meilleures méthodes de calcul et de clusters. Cela ne faisait pas partie de l'objectif de cette étude. Celle-ci démontre néanmoins qu'une méthodologie simple permet d'obtenir des résultats corrects sur une large gamme de composés fluorés. Les résultats médiocres obtenus pour les composés contenant du baryum sont probablement dus aux jeux de bases utilisés pour cet atome et ne doivent pas occulter les résultats satisfaisants.

Le moyen d'éviter les limites de la méthode des clusters est de prendre en compte la périodicité cristalline dans les calculs de déplacement chimique via l'utilisation de codes incluant les conditions aux limites périodiques, comme cela a été fait pour certains oxydes [49-51].

## 4. Calculs ab initio des paramètres quadripolaires de $^{27}\text{Al}$ .

Le tenseur du Gradient de Champ Electrique (GCE) caractérise la distribution des charges électroniques autour d'un noyau. La fréquence quadripolaire  $\nu_Q$  et le paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$  d'un noyau ayant un spin  $> 1/2$  peuvent être reliés aux trois composantes du tenseur, via les équations suivantes :

$$\nu_Q = \frac{3eV_{zz}Q}{2I(2I-1)h} \quad \text{et} \quad \eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

Les calculs ab initio des GCE que nous présentons ont été réalisés à l'aide du code WIEN2k [3] qui exploite les conditions aux limites périodiques des systèmes avec la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) [52]. Ce code s'appuie sur la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT) et met en œuvre l'approximation des gradients généralisés (GGA) [53,54] pour le potentiel d'échange corrélation  $V_{XC}$ .

### 4.1. Méthode de calcul.

#### 4.1.1. Choix des paramètres de calcul.

Comme indiqué dans le premier chapitre du mémoire, les paramètres qui influent sur la qualité du calcul sont le rayon des sphères atomiques, l'énergie séparant les électrons de coeur des électrons de valence, le nombre de k-points qui échantillonnent la première zone de Brillouin et la valeur du produit  $R_{MT} \cdot K_{MAX}$  qui définit le nombre d'ondes planes utilisées.

##### 4.1.1.1. Rayon des sphères atomiques.

Les rayons des sphères atomiques, dans lesquelles les fonctions d'onde sont utilisées, sont choisis sur deux critères :

- la sphère doit contenir au moins 99% des électrons de cœur de l'atome considéré,
- les sphères doivent être non jointives pour permettre une optimisation des positions atomiques.

Les valeurs choisies sont regroupées dans le tableau 3.23.

Atome	F	Al	Ca	Ba
Rayon	1,60	1,65	1,80	2,00

**Tableau 3.23.** Rayon en unité atomique (u.a.) de la sphère pour les atomes F, Al, Ca et Ba.

Les mêmes rayons sont utilisés dans les différentes structures cristallines, pour permettre les comparaisons ultérieures entre résultats calculés. Dans le cas de  $\beta$ -Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub>, les distances inter-atomiques F-Al sont les plus faibles rencontrées dans les composés étudiés. Pour ce composé uniquement, les sphères pour les atomes F et Al sont de rayon identique et égal à 1,50 u.a..

#### 4.1.1.2. Séparation des électrons de cœur et de valence.

L'énergie séparant les états de valence des électrons de cœur est de -6,0 Ry par défaut. Ce paramètre est satisfaisant pour les atomes des composés du système binaire CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>. Pour les composés du système binaire BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> et  $\alpha$ -BaCaAlF<sub>7</sub>, la valeur de ce paramètre est portée à -7,0 Ry, de manière à inclure pour l'atome de baryum les électrons de la couche 4d dans les électrons de cœur.

#### 4.1.1.3. Nombre de k-points.

Pour les composés isolants, le nombre de k-points n'a pas besoin d'être très élevé pour calculer les GCE. En général, 100 k-points suffisent. Dans une précédente étude, Silly *et al.* [41] ont montré que pour deux calculs réalisés avec 100 et 1000 k-points respectivement, la variation des GCE est inférieure à 10 %.

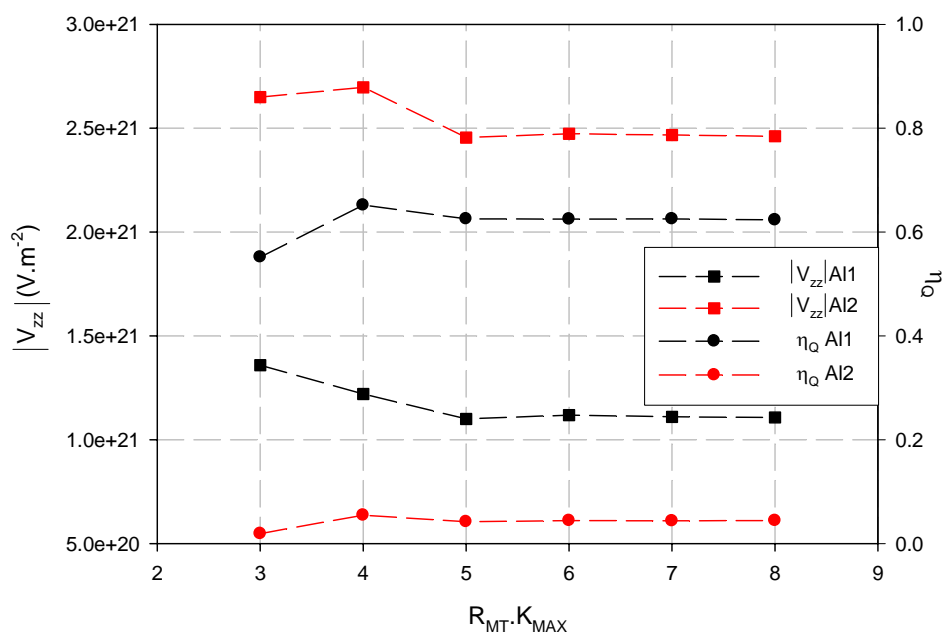
#### 4.1.1.4. Choix du paramètre $R_{MT.K_{MAX}}$ .

L'influence du paramètre  $R_{MT.K_{MAX}}$  sur les résultats des calculs de GCE est explicitée pour  $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub>. Ces calculs ont été effectués pour des valeurs de  $R_{MT.K_{MAX}}$  variant entre 3 et 8, les autres paramètres restant constants. Les valeurs résultantes de  $V_{zz}$  et  $\eta_Q$  sont regroupées dans le tableau 3.24 pour les deux sites d'aluminium de ce composé.

La figure 3.18 montre l'évolution des valeurs calculées en fonction de  $R_{MT.K_{MAX}}$  et met en évidence que pour atteindre la convergence, il faut choisir le paramètre  $R_{MT.K_{MAX}}$  égal ou supérieur à 5, ce qui correspond à 232 ondes planes au moins.

$R_{MT}.K_{MAX}$	$V_{zz}(Al1)$	$V_{zz}(Al2)$	$\eta_Q(Al1)$	$\eta_Q(Al2)$
3	$-1,36.10^{21}$	$-2,65.10^{21}$	0,5516	0,0192
4	$-1,22.10^{21}$	$-2,70.10^{21}$	0,6518	0,0545
5	$-1,10.10^{21}$	$-2,46.10^{21}$	0,6254	0,0418
6	$-1,12.10^{21}$	$-2,47.10^{21}$	0,6249	0,0441
7	$-1,11.10^{21}$	$-2,47.10^{21}$	0,6253	0,0437
8	$-1,11.10^{21}$	$-2,46.10^{21}$	0,6233	0,0442

**Tableau 3.24.**  $V_{zz}$  ( $V/m^2$ ) et  $\eta_Q$  en fonction de  $R_{MT}.K_{MAX}$  pour les deux sites d'aluminium de  $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub>.



**Figure 3.18.**  $|V_{zz}|$  et  $\eta_Q$  en fonction de  $R_{MT}.K_{MAX}$  pour les deux sites d'aluminium de  $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub>.

#### 4.1.2. Optimisation des structures.

Un premier calcul est réalisé pour toutes les structures étudiées, avec  $R_{MT}.K_{MAX} = 5$  et 100 k-points. Un premier ordre de grandeur des paramètres quadripolaires est obtenu, qui permet de s'assurer que les paramètres choisis sont adaptés aux composés étudiés.

Les structures cristallines sont ensuite relaxées par ajustement des positions atomiques en conservant le groupe d'espace et les paramètres de maille, jusqu'à ce que les forces agissant sur les atomes atteignent un minimum fixé. Dans un souci de gain de temps, ces calculs de relaxation sont réalisés par étapes, pour des valeurs de  $R_{MT}.K_{MAX}$  comprises entre 5,5 (pour  $\beta$ -Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub>) et 7, et en utilisant un nombre réduit de k-points : entre 20 et 50 selon la symétrie de la structure étudiée. Pour chaque structure, plusieurs



optimisations successives sont ainsi réalisées, en réduisant progressivement les forces à 10,0 mRy/ u.a., 5,0 mRy/ u.a. puis à 2,0 mRy/u.a..

L'effet de l'optimisation pour chaque étape est montré, pour le composé  $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$ , dans le tableau 3.25 : les forces calculées sur les atomes sont données pour chaque étape de l'optimisation.

	$R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 5$ 100 kpts	$R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 6$ 50 kpts et $F < 10,0$	$R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 7$ 50 kpts et $F < 5,0$	$R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 7$ 50 kpts et $F < 2,0$	$R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 8$ 100 kpts
Ca1	2,184	2,664	2,153	2,145	2,260
Ca2	5,002	1,771	1,304	1,298	1,128
Al1	1,341	0,653	0,530	0,527	0,504
F1	5,373	1,030	0,885	0,886	1,052
F2	18,427	5,713	0,975	0,986	1,126
F3	17,061	3,566	0,352	0,347	0,187
F4	12,733	3,332	0,544	0,546	0,486
F5	12,164	2,748	0,650	0,646	0,697

**Tableau 3.25.** Evolution du module des forces (mRy/ u.a.) en fonction des conditions de calcul pour les atomes de  $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$ .

La figure 3.19 et le tableau 3.26 permettent de suivre l'évolution des paramètres  $V_{zz}$  et  $\eta_Q$  calculés en fonction du niveau d'optimisation de la structure.

Etapes et conditions de calcul	$V_{zz}$ (Al)	$\eta_Q$ (Al)
1- $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 5$ et 100 kpts	$-0,716 \cdot 10^{21}$	0,783
2- $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 6$ et 50 kpts optimisation $F < 10,0$	$-0,622 \cdot 10^{21}$	0,971
3- $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 7$ et 50 kpts optimisation $F < 5,0$	$0,591 \cdot 10^{21}$	0,959
4- $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 7$ et 50 kpts optimisation $F < 2,0$	$0,591 \cdot 10^{21}$	0,959
5- $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 8$ et 100 kpts	$0,590 \cdot 10^{21}$	0,957

**Tableau 3.26.** Evolution des paramètres  $V_{zz}$  ( $\text{V}/\text{m}^2$ ) et  $\eta_Q$  en fonction des conditions de calcul pour le site d'aluminium de  $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$ .

Un calcul de vérification (une boucle SCF) est finalement effectué en augmentant le paramètre  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}}$  et le nombre de k-points:  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 8$  et 100 k-points à l'exception de  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$  pour lequel nous n'avons pas pu dépassé  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 5,5$ . Si les paramètres calculés varient peu (moins de 10 %), la solution obtenue est retenue. Sinon, une nouvelle relaxation de la structure doit être effectuée, en réduisant de nouveau la valeur maximale possible pour les forces.

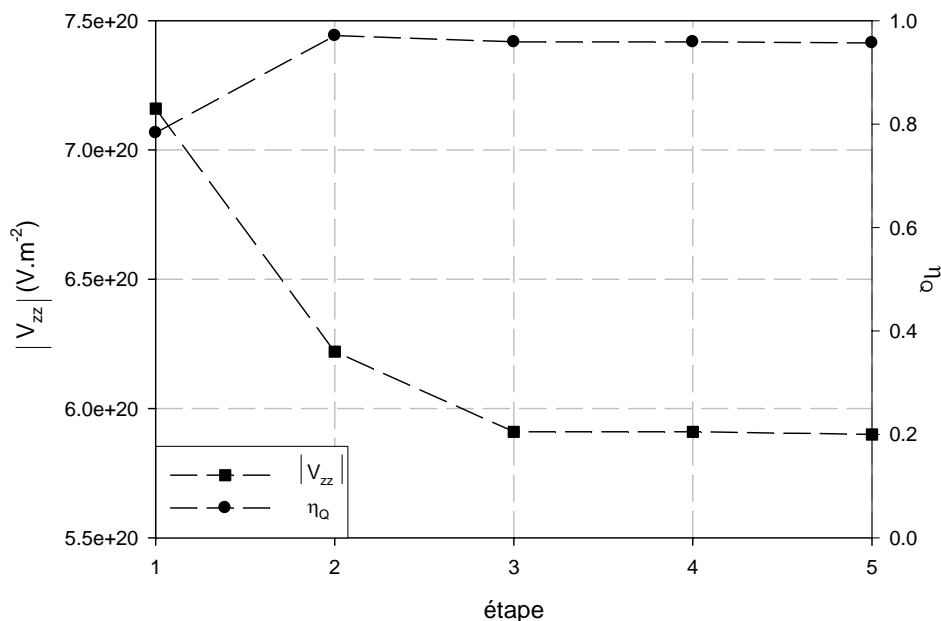


Figure 3.19.  $|V_{zz}|$  et  $\eta_Q$  en fonction de l'étape d'optimisation pour  $Ca_2AlF_7$ .

## 4.2. Résultats.

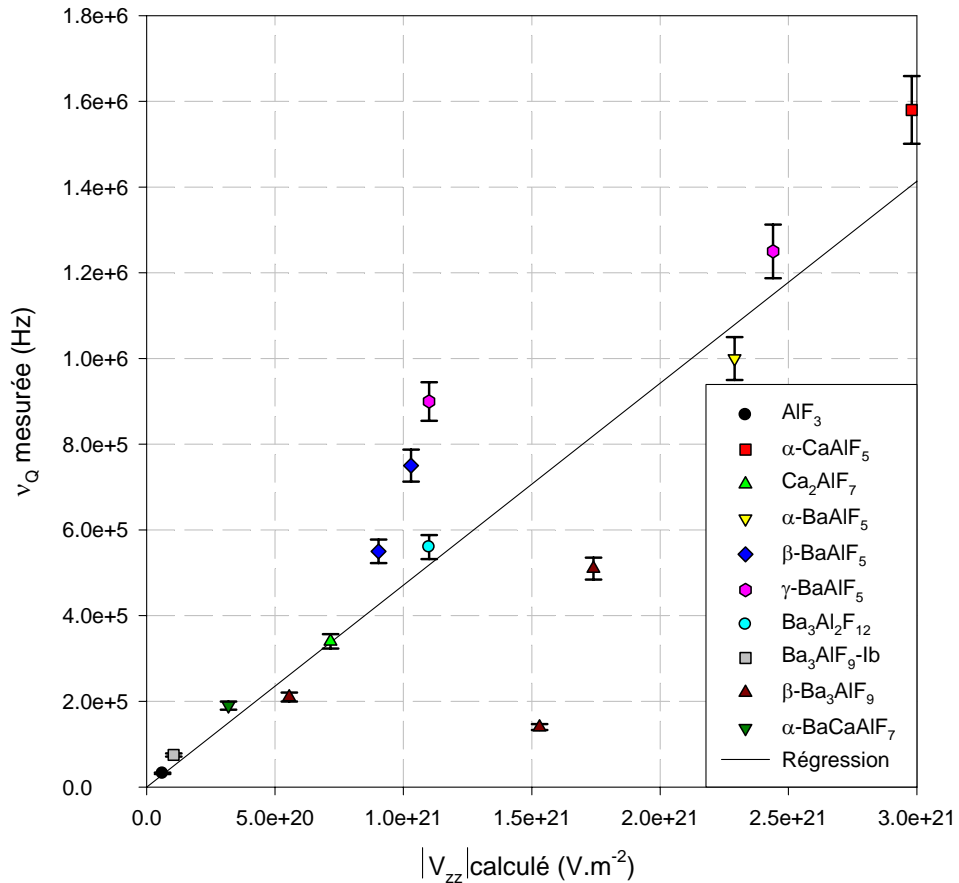
### 4.2.1. Calcul des GCE à partir des structures cristallines déterminées par diffraction des rayons X.

Les valeurs de  $V_{zz}$  et du paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$  ont été calculées une première fois, pour toutes les structures, avec  $R_{MT}.K_{MAX} = 5$  et 100 k-points. Ces valeurs et les valeurs expérimentales de la fréquence quadripolaire  $\nu_Q$  et du paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$  sont regroupées dans le tableau 3.27. Les valeurs des paramètres quadripolaires sont attribuées aux différents sites d'aluminium en respectant la proportionnalité entre  $\nu_Q$  (dont on admet qu'elle est positive dans la mesure où la RMN sur poudre ne permet pas de déterminer son signe) et  $|V_{zz}|$ .

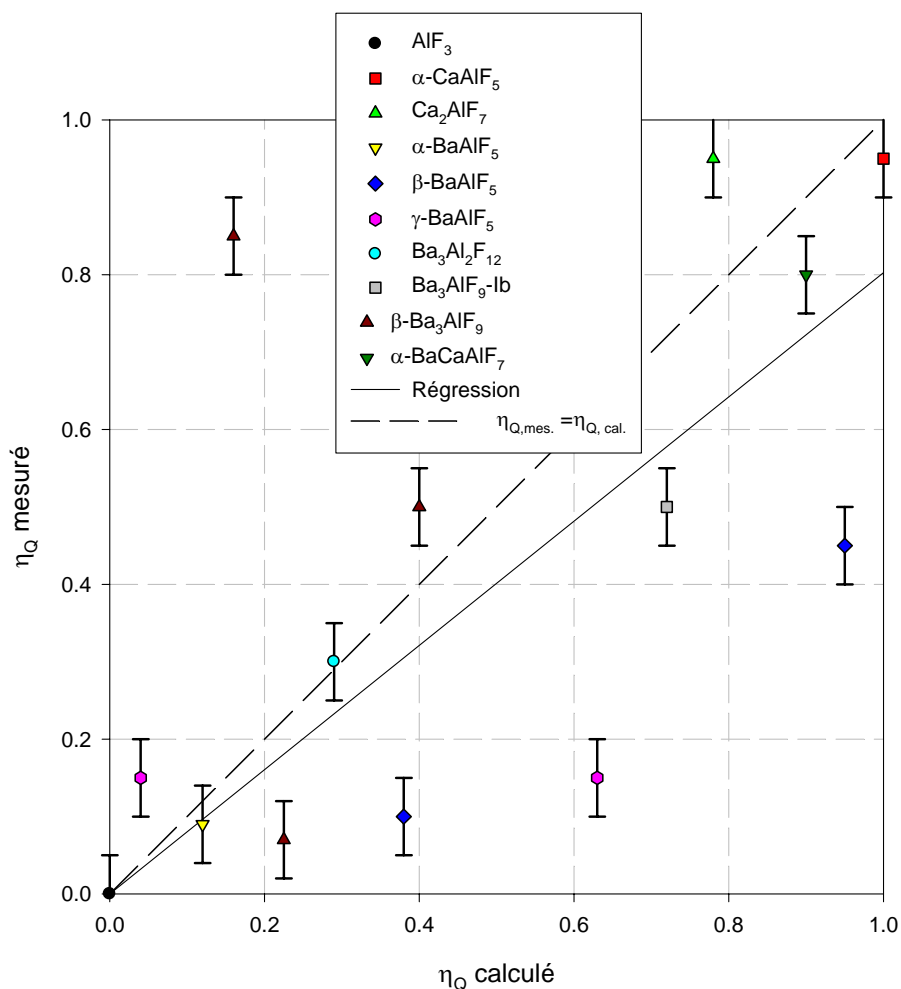
Une régression linéaire donne :  $\nu_Q = 4,712.10^{-16} |V_{zz}|$  avec un coefficient de corrélation égal à 0,77 (figure 3.20). L'accord entre valeurs calculées et expérimentales est relativement satisfaisant. En revanche, pour les paramètres d'asymétrie, l'accord entre valeurs calculées et mesurées est moins bon : la régression linéaire donne  $\eta_{Q,exp} = 0,803 \eta_{Q,cal}$  avec un coefficient de corrélation égal à 0,38 (figure 3.21).

Composé	Site Al	$\nu_Q$	$\eta_Q$	$V_{zz}$	$\eta_Q$
$\text{AlF}_3$ [41]	A11	32	0,00	$-6,20 \cdot 10^{19}$	0,00
$\alpha\text{-CaAlF}_5$	A11	1580	0,95	$2,98 \cdot 10^{21}$	1,00
$\text{Ca}_2\text{AlF}_7$	A11	340	0,95	$-7,16 \cdot 10^{20}$	0,78
$\alpha\text{-BaAlF}_5$	A11	1000	0,09	$-2,29 \cdot 10^{21}$	0,12
$\beta\text{-BaAlF}_5$	A11	550	0,45	$-9,03 \cdot 10^{20}$	0,95
	A12	750	0,10	$-1,03 \cdot 10^{21}$	0,38
$\gamma\text{-BaAlF}_5$	A11	900	0,15	$-1,10 \cdot 10^{21}$	0,63
	A12	1250	0,15	$-2,44 \cdot 10^{21}$	0,04
$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$	A11	560	0,30	$1,10 \cdot 10^{21}$	0,29
$\text{Ba}_3\text{AlF}_9\text{-Ib}$	A11	75	0,50	$1,04 \cdot 10^{20}$	0,72
$\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$	A11	140	0,50	$1,53 \cdot 10^{21}$	0,40
	A12	210	0,85	$-5,55 \cdot 10^{20}$	0,16
	A13	510	0,07	$1,74 \cdot 10^{21}$	0,23
$\alpha\text{-BaCaAlF}_7$	A11	190	0,80	$-3,19 \cdot 10^{20}$	0,90

**Tableau 3.27.** Valeurs mesurées de la fréquence quadripolaire  $\nu_Q$  (kHz) et du paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$ , valeurs calculées de  $V_{zz}$  ( $\text{V}/\text{m}^2$ ) et du paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$ .



**Figure 3.20.** Fréquence quadripolaire  $\nu_Q$  mesurée en fonction de  $|V_{zz}|$  calculé. La régression linéaire est représentée par le trait continu.



**Figure 3.21.**  $\eta_Q$  mesuré en fonction de  $\eta_Q$  calculé. La régression linéaire est représentée par le trait continu. La droite  $\eta_{Q,mes.} = \eta_{Q,cal.}$  est représentée en pointillés.

#### 4.2.2. Effet de la relaxation sur les structures cristallines.

La structure de  $\text{AlF}_3$  n'a pas été relaxée, les forces atomiques sont déjà inférieures à 5,0 mRy/u.a..

Le groupe d'espace de  $\alpha\text{-CaAlF}_5$  est  $C2_1/c$ . En raison d'une difficulté intrinsèque de WIEN2k, il n'est pas possible de faire l'optimisation dans ce groupe d'espace. Les calculs ont été réalisés dans le groupe d'espace primitif  $P2_1/c$ .

##### 4.2.2.1. Variation des positions atomiques.

Les positions atomiques avant et après relaxation sont regroupées dans l'annexe 1. En général, ce sont les positions atomiques des atomes de fluor qui sont les plus affectées. Ces atomes sont les plus légers dans les structures étudiées et sont donc ceux

pour lesquels la détermination des positions atomiques par diffraction des rayons X est la moins précise.

Les variations des positions atomiques sont du même ordre de grandeur que les incertitudes correspondantes estimées à trois fois l'écart type déterminé lors de l'affinement de la structure (annexe 1).

Cependant, on peut remarquer que les environnements des atomes de fluor F16, F17 et F18 du composé  $\beta$ -Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub> sont fortement modifiés. Les variations de leurs positions peuvent atteindre 1 Å. Dans la structure cristalline initiale, ces trois atomes de fluor ont un ou deux autres atomes de fluor comme plus proches voisins, avec des distances F-F très courtes comprises entre 1,999 Å et 2,249 Å. Dans la structure relaxée, leur environnement se rapproche de celui des autres atomes de fluor "libres": leurs trois plus proches voisins sont des atomes de baryum et la plus courte distance F-F vaut 2,768 Å. Notons néanmoins que la structure de  $\beta$ -Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub> est non centrosymétrique, qu'elle contient un atome lourd (Ba), qu'elle a été résolue sur poudre et qu'elle comprend 29 atomes indépendants et 74 positions atomiques affinées. Ceci permet d'expliquer les difficultés rencontrées pour positionner correctement les différents atomes. Dans cette situation, la structure relaxée reflète certainement mieux la réalité.

#### 4.2.2.2. Variation des distances F-cation.

Le tableau 3.28 regroupe les distances moyennes F-cation (dans chaque octaèdre pour l'ion Al<sup>3+</sup> et dans une sphère de rayon égal à 3,0 Å pour les ions Ca<sup>2+</sup> et Ba<sup>2+</sup>) après et avant optimisation.

Après optimisation, les distances moyennes F-Ca sont toutes plus courtes, tandis que les distances moyennes F-Al sont plus longues. Il est plus délicat de comparer l'évolution des distances moyennes F-Ba, dans la mesure où le nombre d'atomes de fluor dans la sphère de rayon égal à 3,0 Å peut varier après optimisation. Néanmoins, à part pour le composé  $\beta$ -Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub>, il apparaît que les distances moyennes F-Ba sont plus courtes après relaxation de la structure.

Le tableau 3.29 regroupe les distances minimales F-cation après et avant optimisation.

Composé	$d_m$ F-Ca (Å)	$d_m$ F-Ba (Å)	$d_m$ F-Al (Å)
$\alpha$ -CaAlF <sub>5</sub>	2,308	/	1,819
	<i>2,317</i>		<i>1,809</i>
Ca <sub>2</sub> AlF <sub>7</sub>	2,310 2,335	/	1,818
	<i>2,316 2,345</i>		<i>1,801</i>
$\alpha$ -BaAlF <sub>5</sub>	/	2,790	1,823
		<i>2,798</i>	<i>1,805</i>
$\beta$ -BaAlF <sub>5</sub>	/	2,827 2,718	1,827 1,818
		<i>2,820 2,735</i>	<i>1,814 1,808</i>
$\gamma$ -BaAlF <sub>5</sub>	/	2,804 2,791	1,818 1,821
		<i>2,810 2,790</i>	<i>1,818 1,819</i>
Ba <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>12</sub>	/	2,774 2,798 2,845	1,819
		<i>2,781 2,807 2,855</i>	<i>1,802</i>
Ba <sub>3</sub> AlF <sub>9</sub> -Ib	/	2,689 2,717 2,694	1,823
		<i>2,691 2,720 2,704</i>	<i>1,803</i>
$\beta$ -Ba <sub>3</sub> AlF <sub>9</sub>	/	2,751 2,733 2,749 2,687	1,817 1,824
		<i>2,710 2,672 2,813 2,701</i>	<i>1,772 1,808</i>
		2,700 2,807 2,782	1,823
		<i>2,600 2,712 2,675</i>	<i>1,836</i>
$\alpha$ -BaCaAlF <sub>7</sub>	2,367 2,365	2,768	1,825
	<i>2,372 2,372</i>	<i>2,774</i>	<i>1,808</i>

**Tableau 3.28.** Distances moyennes F-cation après optimisation et avant (italique). Si plusieurs sites cristallographiques existent pour un même cation, les distances sont données dans l'ordre de la numérotation des atomes dans les données cristallographiques.

Composé	$d_{\text{mini}}$ F-Ca (Å)	$d_{\text{mini}}$ F-Ba (Å)	$d_{\text{mini}}$ F-Al (Å)
$\alpha$ -CaAlF <sub>5</sub>	2,191	/	1,765
	<i>2,207</i>		<i>1,749</i>
Ca <sub>2</sub> AlF <sub>7</sub>	2,234 2,242	/	1,790
	<i>2,228 2,263</i>		<i>1,774</i>
$\alpha$ -BaAlF <sub>5</sub>	/	2,617	1,789
		<i>2,623</i>	<b>1,738</b>
$\beta$ -BaAlF <sub>5</sub>	/	2,625 2,579	1,772 1,790
		<i>2,631 2,614</i>	<b>1,736 1,784</b>
$\gamma$ -BaAlF <sub>5</sub>	/	2,637 2,627	1,777 1,766
		<i>2,659 2,653</i>	<i>1,745 1,728</i>
Ba <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>12</sub>	/	2,701 2,591 2,665	1,781
		<i>2,715 2,595 2,675</i>	<i>1,764</i>
Ba <sub>3</sub> AlF <sub>9</sub> -Ib	/	2,614 2,500 2,627	1,796
		<i>2,616 2,507 2,653</i>	<i>1,773</i>
$\beta$ -Ba <sub>3</sub> AlF <sub>9</sub>	/	2,599 2,590 2,581 2,573	1,792 1,817
		<b>2,363 2,335 2,657 2,401</b>	<b>1,678 1,682</b>
		2,543 2,658 2,635	1,798
		<b>2,438 2,665 2,618</b>	<i>1,762</i>
$\alpha$ -BaCaAlF <sub>7</sub>	2,228 2,229	2,553	1,774
	<i>2,228 2,239</i>	<i>2,550</i>	<i>1,754</i>

**Tableau 3.29.** Distances minimales F-cation après optimisation et avant (italique). Si plusieurs sites cristallographiques existent pour un même cation, les distances sont données dans l'ordre de la numérotation des atomes dans les données cristallographiques. Sont indiquées en gras les distances F-cation manifestement très courtes d'un point de vue cristallochimique.

La distance minimale F-Al est systématiquement plus grande dans les structures optimisées (1,785 Å en moyenne) que dans les structures initiales (1,744 Å en moyenne). Les valeurs des distances F-Al en gras dans le tableau 3.29 sont manifestement trop petites par rapport à la somme des rayons ioniques de ces deux ions (1,82 Å [55]) et sont nettement plus grandes après optimisation.

En revanche, les distances minimales F-Ba sont toutes plus faibles que dans les structures initiales à l'exception de celles qui sont très courtes avant optimisation (indiquées en gras dans le tableau 3.29) par rapport à la somme des rayons ioniques de ces deux ions (2,73 Å [55]) dans  $\beta$ -Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub>.

Les distances minimales F-Ca varient peu.

Globalement, l'optimisation des structures, basée sur la minimisation des forces, augmente les distances F-cation manifestement trop courtes.

#### 4.2.2.3. Déformation des octaèdres $AlF_6^{3-}$ .

Le tableau 3.30 regroupe les paramètres caractérisant les déformations radiales et angulaires des octaèdres  $AlF_6^{3-}$  avant et après optimisation.

Composé	Site Al	$\Delta d$ (Å)		$\Delta\theta_{//}$ (°)		$\Delta\theta_{\perp}$ (°)	
		initial	optimisé	initial	optimisé	initial	optimisé
$\alpha$ -CaAlF <sub>5</sub>	A11	<i>0,051</i>	0,045	<i>0,00</i>	0,01	<i>2,20</i>	2,29
Ca <sub>2</sub> AlF <sub>7</sub>	A11	<i>0,013</i>	0,013	<i>1,44</i>	1,37	<i>2,35</i>	2,32
$\alpha$ -BaAlF <sub>5</sub>	A11	<i>0,044</i>	0,032	<i>2,86</i>	2,74	<i>1,73</i>	1,95
$\beta$ -BaAlF <sub>5</sub>	A11	<i>0,062</i>	0,047	<i>5,81</i>	5,81	<i>4,13</i>	3,06
	A12	<i>0,027</i>	0,032	<i>1,78</i>	1,09	<i>1,26</i>	0,87
$\gamma$ -BaAlF <sub>5</sub>	A11	<i>0,069</i>	0,041	<i>6,84</i>	5,11	<i>3,47</i>	2,61
	A12	<i>0,058</i>	0,053	<i>6,37</i>	6,05	<i>3,22</i>	3,08
Ba <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>12</sub>	A11	<i>0,033</i>	0,028	<i>4,98</i>	5,06	<i>2,50</i>	2,54
Ba <sub>3</sub> AlF <sub>9</sub> -Ib	A11	<i>0,024</i>	0,022	<i>3,60</i>	3,65	<i>1,90</i>	1,88
$\beta$ -Ba <sub>3</sub> AlF <sub>9</sub>	A11	<i>0,060</i>	0,021	<i>10,50</i>	4,22	<i>5,92</i>	2,28
	A12	<i>0,118</i>	0,005	<i>4,20</i>	4,32	<i>3,02</i>	2,74
	A13	<i>0,053</i>	0,022	<i>12,22</i>	5,34	<i>6,31</i>	3,02
$\alpha$ -BaCaAlF <sub>7</sub>	A11	<i>0,031</i>	0,028	<i>5,36</i>	5,29	<i>3,12</i>	3,11

**Tableau 3.30.** Paramètres caractérisant les déformations des octaèdres  $AlF_6^{3-}$  avant (italique) et après optimisation.

Les déformations radiales et angulaires des octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$  sont globalement plus faibles après relaxation. Les plus fortes déformations, rencontrées dans  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ , sont réduites d'un facteur supérieur à 2.

La variation de ces déformations peut être reliée au mode de détermination de la structure. Les structures cristallines des trois composés  $\beta\text{-BaAlF}_5$ ,  $\gamma\text{-BaAlF}_5$  et  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ , pour lesquelles les variations sont globalement les plus fortes, ont été déterminées sur poudre alors que toutes les autres ont été déterminées sur monocristal. Cela est cohérent avec des incertitudes sur les positions atomiques plus grandes pour les structures résolues sur poudre.

#### 4.2.3. Calculs des GCE après optimisation des structures.

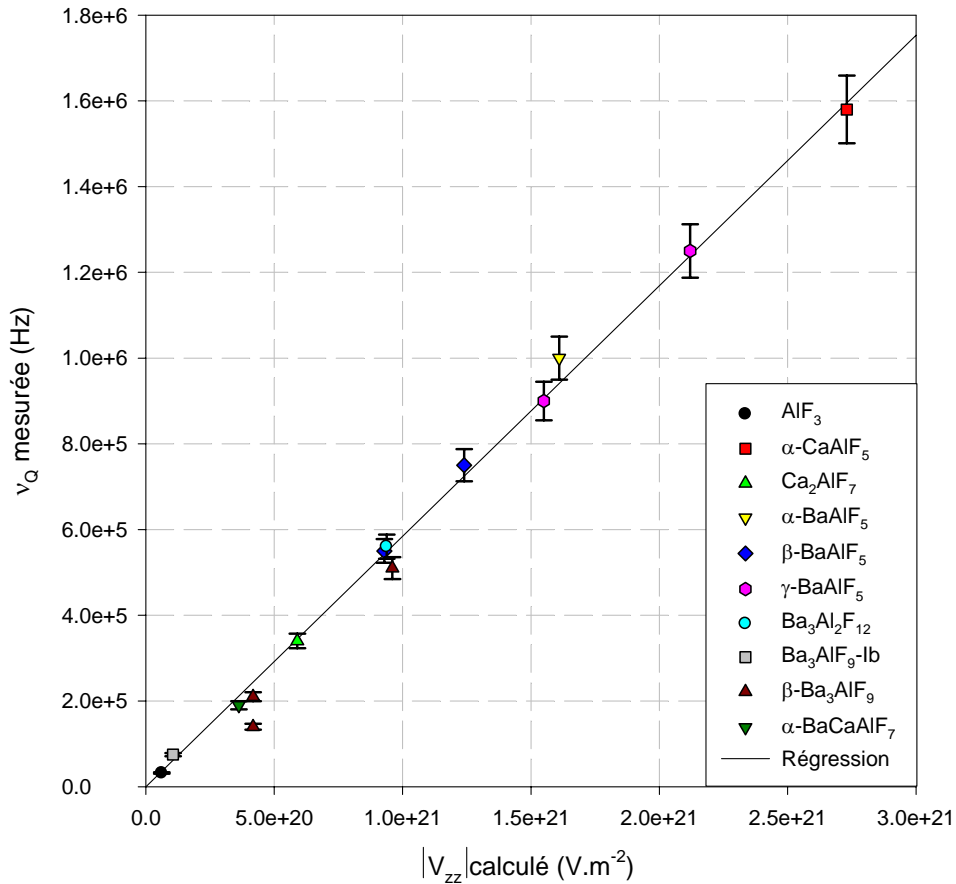
Les attributions ne sont pas remises en cause par l'optimisation des structures. Les nouvelles valeurs des GCE sont regroupées avec les paramètres quadripolaires dans le tableau 3.31.

Composé	Site Al	$\nu_Q$	$\eta_Q$	$V_{zz}$	$\eta_Q$
$\alpha\text{-CaAlF}_5$	Al1	1580	0,95	$2,73 \cdot 10^{21}$	0,93
$\text{Ca}_2\text{AlF}_7$	Al1	340	0,95	$5,90 \cdot 10^{20}$	0,96
$\alpha\text{-BaAlF}_5$	Al1	1000	0,09	$-1,61 \cdot 10^{21}$	0,12
$\beta\text{-BaAlF}_5$	Al1	550	0,45	$-9,29 \cdot 10^{20}$	0,47
	Al2	750	0,10	$-1,24 \cdot 10^{21}$	0,05
$\gamma\text{-BaAlF}_5$	Al1	900	0,15	$-1,55 \cdot 10^{21}$	0,15
	Al2	1250	0,15	$-2,12 \cdot 10^{21}$	0,17
$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$	Al1	560	0,30	$-9,38 \cdot 10^{20}$	0,33
$\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$	Al1	75	0,50	$1,06 \cdot 10^{20}$	0,51
	Al1	140	0,50	$-4,18 \cdot 10^{20}$	0,58
	Al2	210	0,85	$-4,18 \cdot 10^{20}$	0,83
	Al3	510	0,07	$9,60 \cdot 10^{20}$	0,12
$\alpha\text{-BaCaAlF}_7$	Al1	190	0,80	$-3,62 \cdot 10^{20}$	0,83

**Tableau 3.31.** Valeurs mesurées de la fréquence quadripolaire  $\nu_Q$  (kHz) et du paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$ , valeurs calculées de  $V_{zz}$  ( $\text{V}/\text{m}^2$ ) et du paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$  après optimisation des structures.

La figure 3.22 représente la fréquence quadripolaire mesurée en fonction de la valeur absolue de  $V_{zz}$  calculée. L'accord entre valeurs calculées et expérimentales est sensiblement meilleur. L'équation de la droite de régression est  $\nu_Q = 5,844 \cdot 10^{-16} |V_{zz}|$ . Le coefficient de corrélation est maintenant égal à 0,994, valeur plus proche de 1 que précédemment.





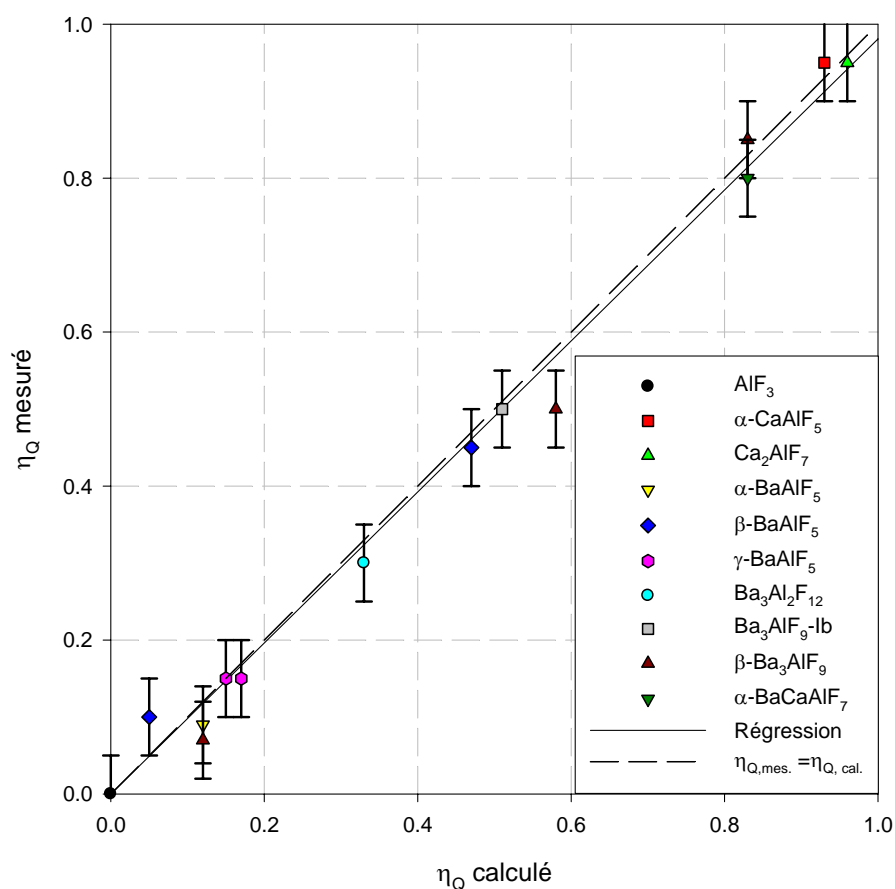
**Figure 3.22.** Fréquence quadripolaire  $\nu_Q$  mesurée en fonction de  $|V_{zz}|$  calculé après optimisation des structures cristallines. La régression linéaire est représentée par le trait continu.

Puisque la fréquence quadripolaire est liée aux GCE par la formule

$$\nu_Q = \frac{3eV_{zz}Q}{2I(2I-1)h},$$

il est possible de calculer le moment quadripolaire du noyau, ce qui nous donne  $Q(^{27}\text{Al}) = 1,6 (\pm 0,1) \cdot 10^{-29} \text{ m}^2$ . Cette valeur est légèrement supérieure à celle donnée par Pyykkö [56] :  $Q(^{27}\text{Al}) = 1,466 \cdot 10^{-29} \text{ m}^2$  et à celle obtenue par Silly *et al.* [41] dans une étude similaire sur les composés du binaire  $\text{NaF-AlF}_3$  :  $Q(^{27}\text{Al}) = 1,506 \cdot 10^{-29} \text{ m}^2$ .

La figure 3.23 représente le paramètre d'asymétrie mesuré en fonction du paramètre d'asymétrie calculé. L'équation de la droite de régression est  $\eta_{Q, \text{exp}} = 0,981 \eta_{Q, \text{cal}}$ . Le coefficient de corrélation a maintenant une valeur égale à 0,991 pour une valeur avant optimisation de 0,39. L'optimisation des structures a permis de nettement améliorer l'accord entre valeurs expérimentales et calculées, même si la valeur de la pente reste un peu faible.



**Figure 3.23.**  $\eta_Q$  mesuré en fonction de  $\eta_Q$  calculé après optimisation des structures cristallines. La régression linéaire est représentée par le trait continu. La droite  $\eta_{Q,mes.} = \eta_{Q,cal.}$  est représentée par les pointillés.

En accord avec les remarques de Iglesias *et al.* suite à des calculs effectués sur des polymorphes de  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  [57], l'ensemble de nos résultats ( $v_Q$ ,  $\eta_Q$ ) suggère soit que la valeur de  $Q(^{27}\text{Al})$  donnée par Pyykkö [56] est sous-estimée, soit que l'approche GGA de WIEN2k induit une erreur systématique dans la description des liaisons Al-X.

### 4.3. Conclusion.

Avec le code WIEN2k, nous disposons d'une méthode de calcul ab initio des GCE permettant de déterminer avec une très bonne précision les paramètres quadripolaires.

L'optimisation des structures se révèle être une étape indispensable, en particulier pour les structures déterminées par diffraction des rayons X sur poudre, pour obtenir un très bon accord entre valeurs expérimentales et calculées. Elle conduit en général à des

octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$  moins déformés. Cette optimisation nous a également permis de corriger certaines anomalies de la structure du composé  $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$  qui présente des distances F-F anormalement courtes.

Les résultats sont remarquables, en particulier pour le paramètre d'asymétrie qui est le plus délicat à calculer car le plus sensible aux variations des positions atomiques autour du noyau étudié. Ils devraient permettre d'atteindre les paramètres phénoménologiques (constante de Sternheimer, polarisabilité) nécessaires à la description de l'ordre local dans les systèmes désordonnés selon la méthode employée par Bureau *et al.* [58].

## Références

- 
- [1] B. Bureau, G. Silly, J. Emery, J.-Y. Buzaré, *Chem. Phys.* 249 (1999) 85-104.
- [2] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Jr. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98, Revision A.9; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA (1998).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, K. Schwarz, Techn. Universität, Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [4] T. J. Kiczanski, J. F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 306 (2002) 160-168.
- [5] S.T. Bratsch, *J. Chem. Educ.* 65 (1988) 34-41.
- [6] Handbook of chemistry and physics, CRC Press, 74<sup>e</sup> ed. (1993).
- [7] S.-H. Cai, Z. Chen, X. Hu, H.-L. Wan, *Chem. Phys. Lett.* 302 (1999) 73-76.
- [8] S.-H. Cai, Z. Chen, H.-L. Wan, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 1060-1066.
- [9] S.-H. Cai, Z. Chen, Z.-H. Chen, H.-L. Wan, *Chem. Phys. Lett.* 362 (2002) 13-18.
- [10] O. N. Breusov, *Acta Cryst. B* 2 (1961) 173-177.
- [11] W. H. Baur, *Acta Cryst.* 11 (1958) 488-490.
- [12] S.-H. Cai, X.-Y. Yu, Z. Chen, H.-L. Wan, *Magn. Reson. Chem.* 41 (2003) 902-907.

- 
- [13] Y. Liu, H. Nekvasil, *Am. Mineral.* 87 (2002) 339-346.
- [14] Y. Liu, J. Tossell, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 11280-11289.
- [15] J. Thewlis, *Acta Cryst.* 1 (1948) 1, 36-38.
- [16] T. Barth, G. Lunde, *Physik. Z.* 19 (1918) 474-483.
- [17] E. Broch, I. Oftedal, A. Pabst, *Z. Physik. Chem. Abt. B* 3 (1929) 209-214.
- [18] V. M. Goldschmidt, *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo Mat.-Naturv. Kl.* 1 14 (1926) 477-492.
- [19] W. P. Davey, *Phys. Rev.* 21 (1923) 213-218.
- [20] P. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet, J.-L. Fourquet, M. Leblanc, *J. Phys. Condens. Matter.* 2 (1990) 5663-5677.
- [21] F. M. Brewer, G. Garton, D. M. L. Goodgame, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9 (1956) 56-64.
- [22] R. Hoppe, D. Kissel, *J. Fluorine Chem.* 24 (1984) 327-340.
- [23] E. A. Zhurova, B. A. Maximov, V. I. Simonov, B. P. Sobolev, *Kristallografiya* 41 (1996) 438-443.
- [24] J. B. Forsyth, C. C. Wilson, T. M. Sabine, *Acta Cryst. A* 45 (1989) 244-247.
- [25] A. S. Radtke, G. E. Brown, *Am. Mineral.* 59 (1974) 885-888.
- [26] F. Hund, K. Lieck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271 (1952) 17-28.
- [27] K. Koto, H. Schulz, R. A. Huggins, *Solid States Ionics* 1 (1980) 355-365.
- [28] P. Boldrini, B. O. Loopstra, *Acta Cryst.* 22 (1967) 744-745.
- [29] J. R. Hutton, J. Nelmes, *J. Phys. C* 14 (1981) 1713-1736.
- [30] W. L. W. Ludekens, A. J. E. Welch, *Acta Cryst.* 5 (1952) 841-841.
- [31] R. L. Martin, R. S. Nyholm, N. C. Stephenson, *Chem. Ind.* 3 (1956) 83-85.

- 
- [32] G. Q. Wu, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 514 (1984) 92-98.
- [33] L. A. Muradyan, V. E. Zavodnik, I. P. Makarova, K. S. Aleksandrov, V. I. Simonov, *Kristallografiya* 29 (1984) 392-394.
- [34] E. N. Maslen, N. Spadaccini, T. Ito, F. Marumo, K. Tanaka, Y. Satow, *Acta Cryst. B* 49 (1993) 632-636.
- [35] A. Ratuszna, M. Rousseau, P. Daniel, *Powder Diffr.* 12-2 (1997) 70-75.
- [36] J. M. Launay, A. Bulou, A. W. Hewat, A. Gibaud, J. Y. Laval, J. Nouet, *J. Phys.* 46 (1985) 771-782.
- [37] A. Bulou, J. Nouet, *J. Phys. C: Suppl.* 15 (1982) 183-196.
- [38] J. Lappasset, H. N. Bordallo, R. Almairac, J. Nouet, *Z. Kristallogr.* 211 (1996) 934-935.
- [39] F. Gingl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623 (1997) 705-709.
- [40] H. G. Von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 353 (1967) 13-25.
- [41] G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Calvayrac, *Solid State NMR* 25 (2004) 241-251.
- [42] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70-76.
- [43] H. Yang, S. Ghose, D. M. Hatch, *Phys. Chem. Minerals* 19 (1993) 528-544.
- [44] Q. Zeng, J. F. Stebbins, *Am. Mineral.* 85 (2000) 863-867.
- [45] T. Schaller, D. B. Dingwell, H. Keppler, W. Kneller, L. Merwin, A. Sebal, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56 (1992) 701-707.
- [46] C. Jacoboni, A. Leblé, J.-J. Rousseau, *J. Solid State Chem.* 36 (1981) 297-304.
- [47] L.-S. Du, A. Samoson, T. Tuherm, C. P. Grey, *Chem. Mat.* 12 (2000) 3611-3616.
- [48] J. A. Tossell, *Phys. Chem. Minerals* 31 (2004) 41-44.

- [49] M. Profeta, F. Mauri, C. J. Pickard, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 541-548.
- [50] T. Charpentier, S. Ispas, M. Profeta, F. Mauri, C. J. Pickard, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4147-4161.
- [51] C. Gervais, M. Profeta, F. Babonneau, C. J. Pickard, F. Mauri, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13249-13253.
- [52] S. Cottenier, "Density Functional theory and the family of (L)APW-methods: a step by step introduction" Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium, (2002) ISBN 90-807215-1-4.
- [53] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800-8802.
- [54] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [55] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751-767.
- [56] P. Pyykkö, *Mol. Phys.* 99 (2001) 1617-1629.
- [57] M. Iglesias, K. Schwarz, P. Blaha, D. Baldomir, *Phys. Chem. Minerals* 28 (2001) 67-75.
- [58] B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, B. Boulard, C. Legein, *J. Phys. : Condens. Matter* 12 (2000) 5775-5788.





**Chapitre 4**  
**EXEMPLES D'APPLICATION**



## 1. Introduction.

Nous présentons deux applications des méthodes expérimentales et de modélisation utilisées dans ce travail.

La première concerne la détermination de la connectivité du réseau des verres de fluoroaluminates à partir des expériences de RMN MAS haute résolution et de la modélisation du déplacement chimique isotrope de  $^{19}\text{F}$ . Elle s'appuie sur une étude en composition des verres du ternaire  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$ .

La seconde (publication acceptée à J. Solid State Chem.) est consacrée à des études complémentaires de la structure de  $\beta\text{-CaAlF}_5$  par diffraction des rayons X sur poudre, RMN de  $^{19}\text{F}$  et  $^{27}\text{Al}$ , et RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$ .

## 2. Connectivité du réseau des verres du système ternaire $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3$ .

Nous mettons à profit les connaissances acquises sur le déplacement chimique isotrope du  $^{19}\text{F}$  pour préciser les propriétés particulières du réseau des verres obtenus dans le système ternaire  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$ .

Nous donnons quelques détails sur la synthèse de ces verres et les principaux résultats antérieurs sur les propriétés du réseau des octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$  avant d'aborder l'acquisition, le traitement et l'analyse des spectres RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  dans ces composés. Cette analyse est menée à la lumière des résultats obtenus précédemment sur les verres PZG par Bureau *et al.* [1] en terme d'atomes de fluor pontants, non pontants et "libres".

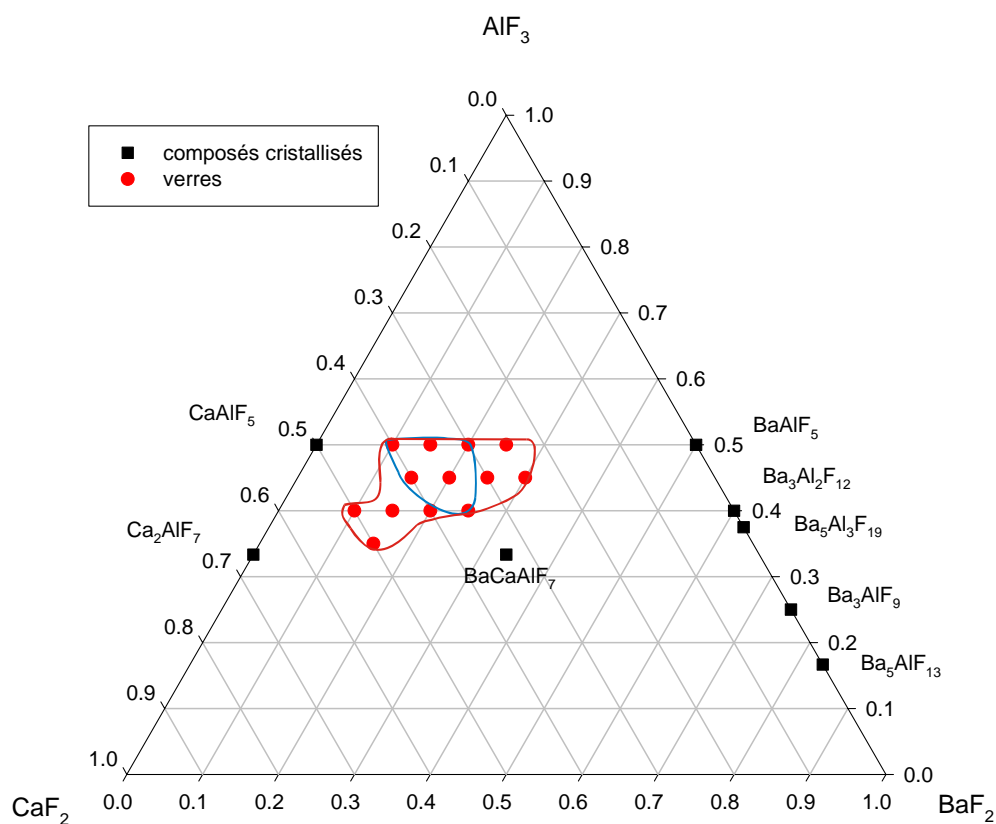
### 2.1. Synthèse des verres.

Les composés vitreux que nous avons synthétisés ont tous été obtenus à partir de mélanges des fluorures  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  suprapurs. Toutes les opérations de pesées, mélanges et broyages sont effectuées en boîte à gants, sous atmosphère inerte sèche (azote). Les mélanges sont introduits dans des tubes de platine et dégazés pendant une

nit sous vide secondaire à 150°C. Les tubes sont ensuite soudés sous argon avant mise au four. Les tubes sont alors chauffés pendant 1 heure à 1100°C, puis trempés dans l'eau glacée. Les échantillons vitreux obtenus sont ensuite écrasés pour obtenir des poudres. L'absence de cristallisation est contrôlée par diffraction des rayons X sur poudre.

Antérieurement, des verres ont été obtenus dans les systèmes binaires  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$  [2] et  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$  [3], mais les essais que nous avons faits pour les synthétiser ont échoué.

Les treize verres synthétisés sont situés autour du verre de composition molaire  $40\text{CaF}_2\text{-20BaF}_2\text{-40AlF}_3$  initialement identifié par Videau *et al.* [4]. Pour agrandir le domaine vitreux, les quantités introduites dans les tubes ont été réduites de 1 g à 100 mg. Le domaine vitreux obtenu dans ces conditions est présenté sur le diagramme ternaire de la figure 4.1 où les points rouges correspondent aux verres synthétisés et étudiés. Les composés cristallisés y sont également indiqués.



**Figure 4.1.** Domaine vitreux dans le système ternaire  $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3$  (fraction molaire). Les points rouges représentent les compositions pour lesquelles un verre a été obtenu. La zone définie par le trait bleu représente le domaine vitreux obtenu par Videau *et al.* [4]

## 2.2. Etudes structurales antérieures.

Différentes études structurales ont été menées sur le réseau de ces verres.

- Une première étude Raman [4] sur le verre de composition molaire  $40\text{CaF}_2\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}40\text{AlF}_3$  conduit à un réseau basé sur l'enchaînement d'octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$  et de tétraèdres  $\text{AlF}_4^-$  en très faible nombre.

- Une seconde étude Raman [5] menée sur deux verres ( $50\text{CaF}_2\text{-}16\text{BaF}_2\text{-}34\text{AlF}_3$  et  $39\text{CaF}_2\text{-}21\text{BaF}_2\text{-}40\text{AlF}_3$ ) propose un réseau constitué uniquement d'octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$  soit isolés, soit connectés entre eux par sommets. Elle a donc permis d'infirmier l'existence des tétraèdres  $\text{AlF}_4^-$  dans ces verres.

- Une étude RPE [6] du verre de composition molaire  $35\text{CaF}_2\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}45\text{AlF}_3$  corrobore l'existence de chaînes d'octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$  dans ces verres.

- Le verre  $40\text{CaF}_2\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}40\text{AlF}_3$  a de nouveau été étudié en Raman, mais également par diffraction des rayons X et des neutrons [7]. Le réseau vitreux proposé est constitué d'octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$  isolés et de chaînes d'octaèdres  $(\text{AlF}_5^{2-})_n$ , plus ou moins ramifiées. L'analyse des distributions radiales montre que plus la vitesse de trempe est élevée, plus la proportion d'octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$  isolés est importante.

- Une première étude RMN de  $^{19}\text{F}$  et  $^{27}\text{Al}$  utilisant des séquences MAS, MQ-MAS, CPMAS et REDOR a été effectuée sur trois verres du ternaire :  $40\text{CaF}_2\text{-}12\text{BaF}_2\text{-}48\text{AlF}_3$ ,  $36\text{CaF}_2\text{-}19\text{BaF}_2\text{-}45\text{AlF}_3$  et  $40\text{CaF}_2\text{-}19\text{BaF}_2\text{-}41\text{AlF}_3$  [8]. Les valeurs de déplacements chimiques isotropes de l'aluminium confirment que les unités structurales de base du réseau vitreux sont les octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$ . Les spectres MAS de  $^{19}\text{F}$  montrent trois contributions, dont deux principales. Celle ayant le plus faible déplacement chimique isotrope est attribuée par Kiczinski et Stebbins [9] aux atomes de fluor pontants, et celle de  $\delta_{\text{iso}}$  intermédiaire aux atomes de fluor non-pontants.

On peut également rappeler ici les principaux résultats de l'étude par RMN de  $^{19}\text{F}$  menée par Bureau *et al.* sur les verres PZG [1] : l'analyse des spectres MAS de  $^{19}\text{F}$  a mis clairement en évidence trois contributions distinctes qui ont été reliées aux atomes

de fluor pontants, non pontants et “libres”. La mesure des intensités relatives de ces contributions extraites de la reconstruction des spectres a permis de déterminer les caractéristiques du réseau d’octaèdres  $\text{GaF}_6^{3-}$  et  $\text{ZnF}_6^{4-}$  en terme de connectivité et de montrer que la dimensionnalité de ce réseau était directement corrélée à la composition du verre.

## 2.3. Connectivité du réseau d’octaèdres.

### 2.3.1. Définition de paramètres caractérisant la connectivité des octaèdres.

A partir des études antérieures présentées § 2.2, deux hypothèses peuvent être faites : les ions aluminium sont tous au centre d’octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$  ; les octaèdres sont connectés par sommets (pas de connexion par arrête ou par face). Cette dernière hypothèse est confortée par l’existence de ce seul mode de connexion dans les structures cristallines des systèmes binaires  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$  et  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$ . Dans ces conditions, si l’on peut déterminer les pourcentages des atomes de fluor pontants, non pontants et “libres”, il est possible de caractériser les connexions entre octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$  par deux paramètres équivalents qui sont le nombre moyen d’atomes de fluor par octaèdre et le taux de réticulation de ces octaèdres.

Soient  $n_F$  le nombre total d’atomes de fluor,  $n_O$  le nombre total d’octaèdres (qui correspond au nombre d’atomes d’aluminium),  $n_p$ ,  $n_{np}$  et  $n_l$  les nombres d’atomes de fluor pontants, non-pontants et “libres” respectivement, avec  $n_F = n_p + n_{np} + n_l$ . Comme un atome de fluor non-pontant n’appartient qu’à un octaèdre, tandis qu’un atome de fluor pontant appartient à deux octaèdres, on peut écrire :

$$6 n_O = n_{np} + 2n_p.$$

Le nombre moyen d’atomes de fluor par octaèdre  $\text{AlF}_6^{3-}$  prend alors la forme suivante :

$$\beta = (n_F - n_l)/n_O.$$

et le taux de réticulation  $\tau$  des octaèdres s’écrit :

$$\tau = n_p/n_O.$$

Les valeurs des paramètres  $\beta$  et  $\tau$  sont données dans le tableau 4.1, en fonction de la dimensionnalité du réseau des octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$ .

Dimensionnalité	0 D	1 D	2 D	3 D
$\beta = (n_F - n_l)/n_O$	6,0	5,0	4,0	3,0
$\tau = n_p/n_O$	0,0	1,0	2,0	3,0

**Tableau 4.1.** Paramètres  $\beta$  et  $\tau$  en fonction de la dimensionnalité du réseau d'octaèdres.

### 2.3.2. Relation entre connectivité des octaèdres et composition des verres.

En utilisant les paramètres caractérisant la connectivité du réseau d'octaèdres  $AlF_6^{3-}$  et la composition des verres, il est possible de déterminer les proportions des atomes de fluor pontants, non-pontants et "libres" en fonction de la dimensionnalité du réseau. Pour toutes les compositions on peut écrire :  $n_{Al} = n_O$  et  $n_F = 3n_{Al} + 2n_{Ba} + 2n_{Ca}$ .

A titre d'exemple (en raisonnant sur 100 atomes métalliques) prenons le cas des verres de composition telle que  $n_{Ba} + n_{Ca} = 60$  et  $n_{Al} = n_O = 40$ . Le nombre total d'atomes de fluor est donné par :  $n_F = 3n_{Al} + 2n_{Ba} + 2n_{Ca} = 240$ .

Dans l'hypothèse où tous les octaèdres  $AlF_6^{3-}$  sont isolés (réseau 0D), le nombre d'atomes de fluor non-pontants est donné par :  $n_{np} = 6 n_O = 240$ . Tous les atomes de fluor sont donc non-pontants. Les atomes de baryum et de calcium se répartissent aléatoirement entre les octaèdres. On en déduit les proportions en % des différents types de fluor :  $\%_p = \%_l = 0\%$  et  $\%_{np} = 100\%$ .

Dans l'hypothèse de chaînes infinies (réseau 1D), les nombres d'atomes de fluor pontants et non-pontants sont donnés par :  $n_p = n_O = 40$  et  $n_{np} = 4n_O = 160$ . Le nombre d'atomes de fluor "libres" s'obtient ainsi :  $n_l = n_F - n_p - n_{np} = 40$ . On en déduit les proportions en % des différents types d'atomes de fluor :  $\%_{np} = 66,7\%$  et  $\%_l = \%_p = 16,7\%$ .

Pour un réseau 2D, les nombres d'atomes de fluor pontants et non-pontants sont donnés par les relations :  $n_p = 2n_O = 80$  et  $n_{np} = 2n_O = 80$ . Le nombre d'atomes de fluor "libres" est donné par  $n_l = n_F - n_p - n_{np} = 80$ . On en déduit les proportions en % des différents types de fluor :  $\%_p = \%_{np} = \%_l = 33,3\%$ .

Un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$  ne peut évidemment pas être rencontré dans les verres étudiés.

De façon analogue, les proportions en % des différents types d'atomes de fluor peuvent être obtenues pour les autres compositions étudiées. L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau 4.2.

Composition	Dimensionnalité du réseau	% <sub>p</sub>	% <sub>np</sub>	% <sub>l</sub>
35 % $\text{AlF}_3$	0D	0	89,4	10,6
	1D	14,9	59,6	25,5
	2D	29,8	29,8	40,4
40 % $\text{AlF}_3$	0D	0	100	0
	1D	16,7	66,7	16,7
	2D	33,3	33,3	33,3
45 % $\text{AlF}_3$	0D	impossible		
	1D	18,4	73,4	8,2
	2D	36,7	36,7	26,6
50 % $\text{AlF}_3$	0D	impossible		
	1D	20	80	0
	2D	40	40	20

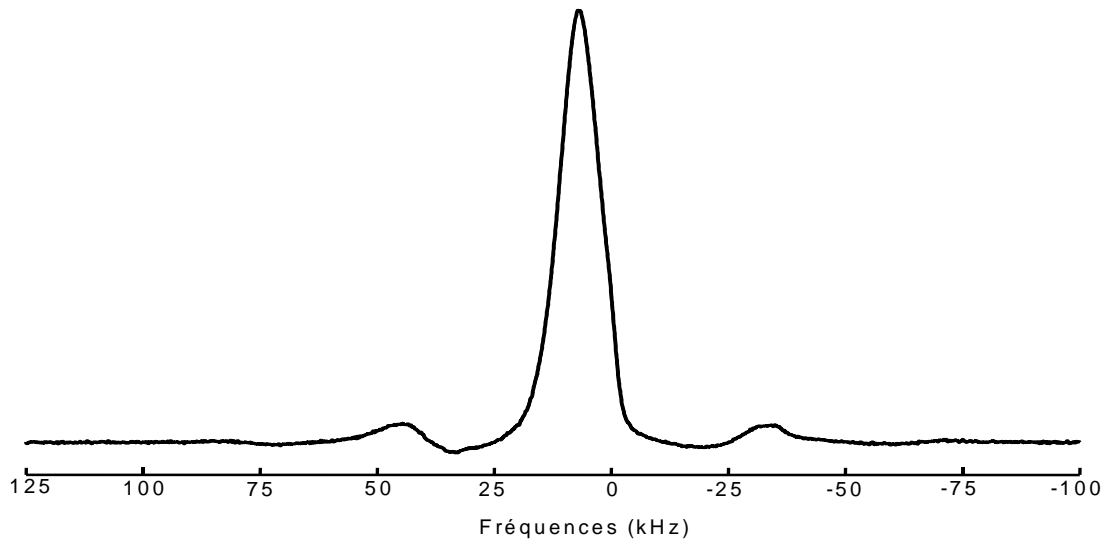
**Tableau 4.2.** Proportions (%) d'atomes de fluor pontants, non-pontants et "libres" en fonction de la dimensionnalité du réseau et de la composition vitreuse.

## 2.4. Etude par RMN de $^{19}\text{F}$ .

### 2.4.1. Correction des lignes de base pour les matériaux vitreux.

Les spectres RMN de  $^{19}\text{F}$  des verres présentent tous une ligne de base déformée au voisinage des raies de résonance, comme le montre la figure 4.2. Les raies sont très larges et la durée de la FID très courte. La prédiction linéaire s'avère peu efficace pour corriger cette ligne de base de manière systématique pour tous les spectres et à différentes vitesses. De plus, les bandes de rotation se trouvent systématiquement décalées (reconstruction des bandes de rotation à 37 kHz, pour une fréquence de rotation réelle à 35 kHz). Aussi elle n'est pas utilisée ici.





**Figure 4.2.** Spectre RMN de  $^{19}\text{F}$  du verre  $35\text{CaF}_2\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}45\text{AlF}_3$  avec prédiction linéaire.

Les lignes de base des spectres RMN de  $^{19}\text{F}$  présentés au paragraphe 2.4.2 ont toutes été corrigées avec la méthode exposée ci-après.

Dans une première étape, le spectre est phasé pour obtenir une ligne de base la plus rectiligne possible, à l'exception de la déformation centrale. Le phasage à l'ordre zéro est alors réalisé. Puis un déphasage à l'ordre 1 est effectué pour obtenir une forme en sinus cardinal présentant une dizaine d'oscillations ( $\Phi_1 = -4000$ ).

Une correction de cette ligne de base est alors réalisée par une fonction en sinus cardinal couplée à une fonction exponentielle qui permet de modifier l'intensité du sinus cardinal en fonction de la fréquence  $\nu$  :

$$\text{sinus cardinal}(\nu) = \alpha \cdot \frac{\sin \frac{\nu - \nu_0}{\gamma}}{\frac{\nu - \nu_0}{\gamma}} \cdot \exp\left(-(\beta(\nu - \nu_0))^2\right),$$

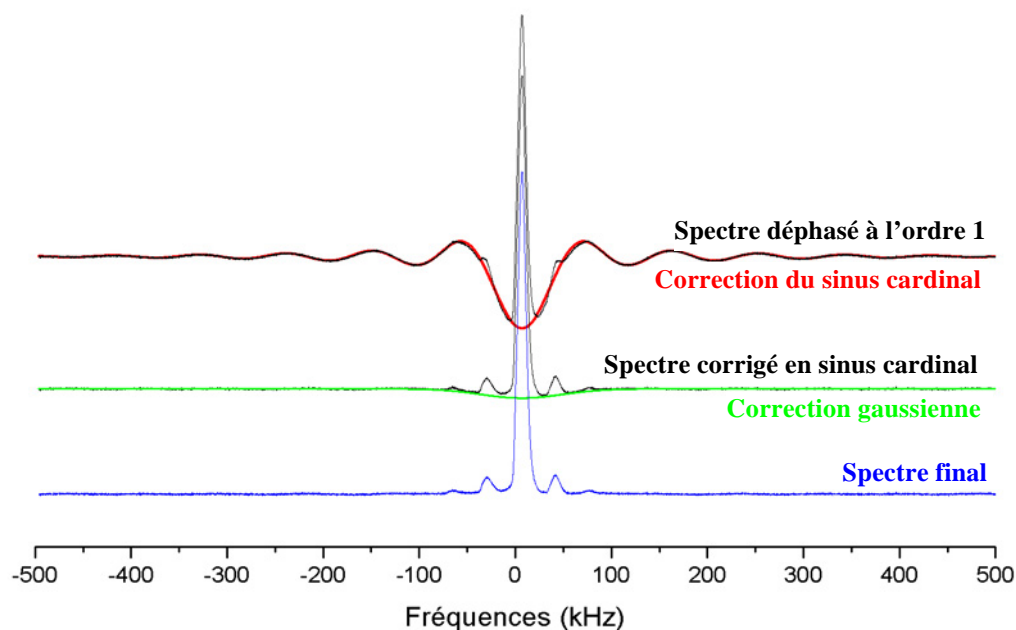
avec  $\nu_0$  la fréquence correspondant au maximum de la raie la plus intense,  $\gamma$  le paramètre permettant de réguler le nombre d'oscillations (dans le cas présent, pour  $\Phi_1 = -4000$ ,  $\gamma = 14200$ ),  $\alpha$  le paramètre d'intensité pour le sinus cardinal et  $\beta$  le paramètre d'intensité de l'exponentielle.

Dans une deuxième étape, une gaussienne est alors utilisée pour supprimer la déformation du centre du spectre :

$$\text{Gaussienne} = \delta \cdot \exp\left(-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\eta}\right)^2\right)$$

avec  $\delta$ , le paramètre d'intensité de la gaussienne,  $\eta$ , le paramètre qui permet d'ajuster la largeur de la gaussienne ( $\eta = 6 \cdot 10^{-4}$ ) et  $\nu_0$  la fréquence correspondant au maximum de la raie la plus intense.

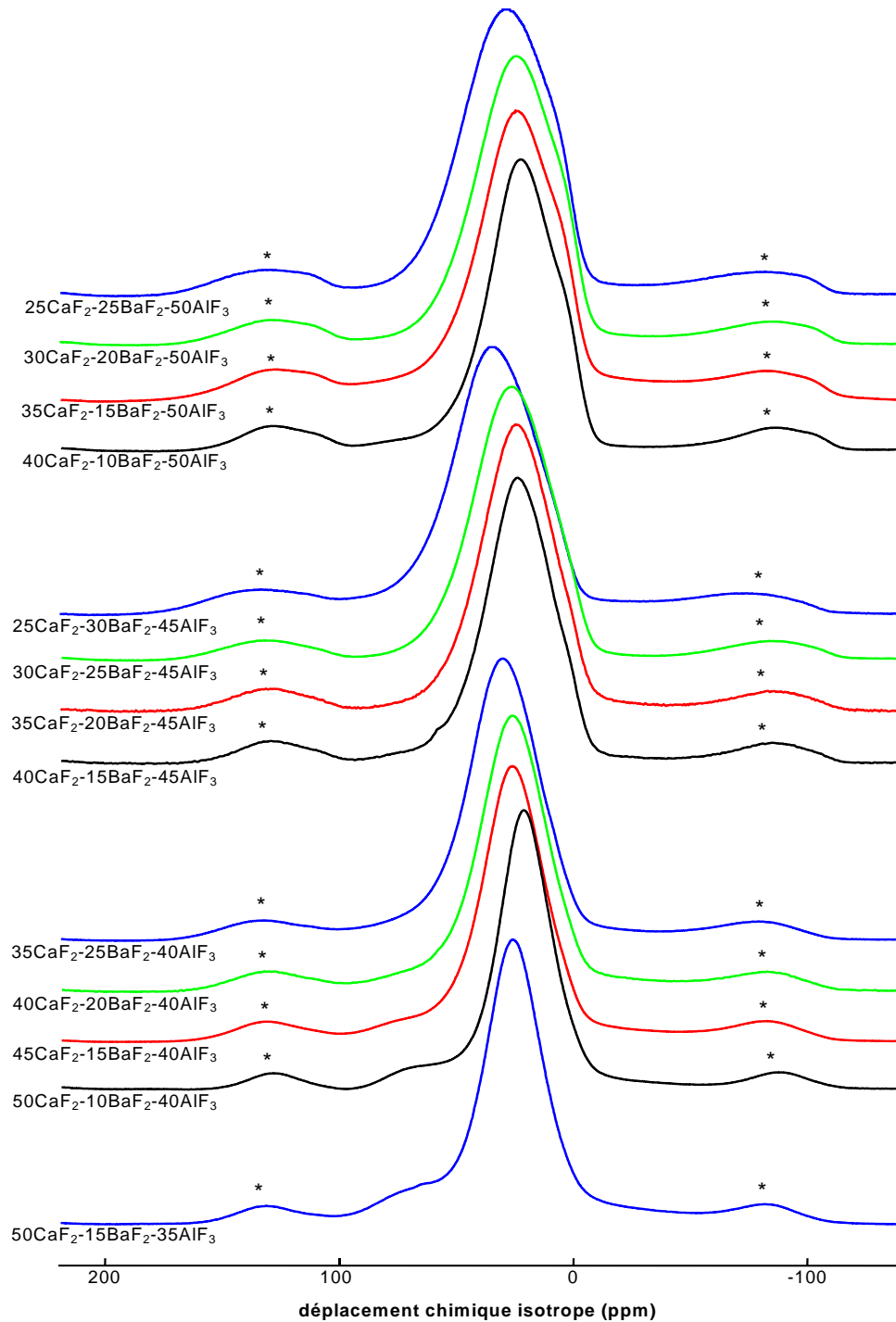
Les étapes de correction de la ligne de base sont regroupées figure 4.3. Tous les spectres de verres ont été traités par cette méthode, les seuls paramètres variables étant ceux ajustant les intensités ( $\alpha$  et  $\delta$ ) et  $\nu_0$ .



**Figure 4.3.** *Étapes de la correction de la ligne de base pour le spectre RMN de  $^{19}\text{F}$  du verre  $35\text{CaF}_2\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}45\text{AlF}_3$ .*

#### 2.4.2. Analyse des spectres RMN de $^{19}\text{F}$ en fonction de la composition des verres.

Les spectres obtenus pour les différentes compositions sont rassemblés figure 4.4.



**Figure 4.4.** Spectres RMN MAS (30 kHz) de  $^{19}\text{F}$  dans les verres étudiés. Les bandes de rotation sont indiquées par le symbole \*.

L'observation de ces spectres montre que les formes des raies évoluent avec la composition. Une raie de faible intensité apparaît vers 70 ppm sur les spectres des verres à forte teneur en  $\text{CaF}_2$ . Elle pourrait correspondre à des atomes de fluor "libres" entourés principalement d'atomes de calcium. Un épaulement apparaît vers 10 ppm quand la teneur en  $\text{AlF}_3$  devient importante. Cette contribution, correspondant à des

valeurs faibles du déplacement chimique isotrope, pourrait être associée à des atomes de fluor pontants. La contribution principale centrée vers 30 ppm s'élargit vers les grandes valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  avec l'augmentation de la teneur en  $\text{BaF}_2$ . Son attribution nécessite une analyse détaillée des spectres. Nous retrouvons donc les trois contributions précédemment observées [8].

A la lumière de ces observations et des travaux de Bureau *et al.* [1] sur les verres PZG, tous les spectres présentés figure 4.4 ont été reconstruits à l'aide du logiciel DMFit [10] avec trois raies (raies 1 à 3 dans l'ordre croissant des  $\delta_{\text{iso}}$ ). Leurs positions et leurs intensités relatives pour chaque composition sont données dans le tableau 4.3. L'ensemble des paramètres utilisés pour les reconstructions des spectres à 25 et 30 kHz sont regroupés dans l'annexe 4.

Composition	Raie 1		Raie 2		Raie 3	
	$\delta_{\text{iso}}$	$I_{\text{rel}}$	$\delta_{\text{iso}}$	$I_{\text{rel}}$	$\delta_{\text{iso}}$	$I_{\text{rel}}$
50CaF <sub>2</sub> -15BaF <sub>2</sub> -35AlF <sub>3</sub>	—	0	26	90	68	10
50CaF <sub>2</sub> -10BaF <sub>2</sub> -40AlF <sub>3</sub>	—	0	22	93	68	7
45CaF <sub>2</sub> -15BaF <sub>2</sub> -40AlF <sub>3</sub>	—	0	27	93	67	7
40CaF <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -40AlF <sub>3</sub>	—	0	27	94	67	6
35CaF <sub>2</sub> -25BaF <sub>2</sub> -40AlF <sub>3</sub>	—	0	31	96	73	4
40CaF <sub>2</sub> -15BaF <sub>2</sub> -45AlF <sub>3</sub>	9	10	26	90	—	0
35CaF <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -45AlF <sub>3</sub>	10	10	26	90	—	0
30CaF <sub>2</sub> -25BaF <sub>2</sub> -45AlF <sub>3</sub>	10	12	29	88	—	0
25CaF <sub>2</sub> -30BaF <sub>2</sub> -45AlF <sub>3</sub>	14	10	35	90	—	0
40CaF <sub>2</sub> -10BaF <sub>2</sub> -50AlF <sub>3</sub>	7	21	25	79	—	0
35CaF <sub>2</sub> -15BaF <sub>2</sub> -50AlF <sub>3</sub>	6	21	26	79	—	0
30CaF <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -50AlF <sub>3</sub>	6	20	26	80	—	0
25CaF <sub>2</sub> -25BaF <sub>2</sub> -50AlF <sub>3</sub>	10	21	33	79	—	0

**Tableau 4.3.** Déplacements chimiques isotropes  $\delta_{\text{iso}}$  (ppm) et intensités relatives  $I_{\text{rel}}$  (%) des trois composantes issues de la reconstruction des spectres RMN de  $^{19}\text{F}$  des verres étudiés.

Les trois raies ont des intensités relatives qui sont fortement dépendantes de la composition du verre. Elles correspondent à des plages de déplacement chimique isotrope distinctes (raie 1 : 6 - 10 ppm ; raie 2 : 22 - 35 ppm ; raie 3 : 67 - 73 ppm) et sont légèrement sensibles à la composition. Leurs déplacements chimiques isotropes augmentent avec la teneur en  $\text{BaF}_2$ .

### 2.4.3. Dimensionnalité des réseaux des verres étudiés.

L'objectif est maintenant de déterminer la dimensionnalité du réseau d'octaèdres  $AlF_6^{3-}$  pour les verres étudiés afin de caractériser le type de réseau correspondant et de pouvoir le comparer aux verres fluorés de métaux de transition.

Pour cela, les spectres RMN de  $^{19}F$  des verres étudiés sont exploités en utilisant les plages de déplacements chimiques isotropes déterminées pour les trois types d'atomes de fluor dans les composés cristallisés associés (figure 3.4). Cependant, les recouvrements partiels de ces plages rendent l'analyse des spectres RMN plus délicate que pour les verres PZG. La composition des verres va nous aider à lever certaines ambiguïtés en reliant les quantités  $n_p$ ,  $n_{np}$ ,  $n_l$  quand ces dernières ne peuvent pas être simplement déterminées à partir de la reconstruction des spectres RMN MAS de  $^{19}F$ .

Ainsi par exemple, pour les verres contenant 40% d' $AlF_3$ , compte tenu des résultats expérimentaux présentés dans le tableau 4.3 et des proportions des trois types d'atomes de fluor présentées dans le tableau 4.2, si la raie 3 est attribuée à des atomes de fluor "libres", il faut admettre que la raie 2 large correspond à la superposition des contributions d'atomes de fluor pontants et non-pontants. Or, pour ces compositions, on a vu que  $n_p = n_l$ . On en déduit aisément les valeurs pour les paramètres  $\beta$  et  $\tau$ .

Composition	% <sub>p</sub>	% <sub>np</sub>	% <sub>l</sub>	$\tau$	$\beta$
50CaF <sub>2</sub> -15BaF <sub>2</sub> -35AlF <sub>3</sub>	0	90	10	0	6
50CaF <sub>2</sub> -10BaF <sub>2</sub> -40AlF <sub>3</sub>	7	86	7	0,42	5,58
45CaF <sub>2</sub> -15BaF <sub>2</sub> -40AlF <sub>3</sub>	7	86	7	0,42	5,58
40CaF <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -40AlF <sub>3</sub>	6	88	6	0,36	5,64
35CaF <sub>2</sub> -25BaF <sub>2</sub> -40AlF <sub>3</sub>	4	92	4	0,24	5,76
40CaF <sub>2</sub> -15BaF <sub>2</sub> -45AlF <sub>3</sub>	10	90	0	0,54	5,44
35CaF <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -45AlF <sub>3</sub>	10	90	0	0,54	5,44
30CaF <sub>2</sub> -25BaF <sub>2</sub> -45AlF <sub>3</sub>	12	88	0	0,65	5,44
25CaF <sub>2</sub> -30BaF <sub>2</sub> -45AlF <sub>3</sub>	10	90	0	0,54	5,44
40CaF <sub>2</sub> -10BaF <sub>2</sub> -50AlF <sub>3</sub>	21	79	0	1,05	5
35CaF <sub>2</sub> -15BaF <sub>2</sub> -50AlF <sub>3</sub>	21	79	0	1,05	5
30CaF <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> -50AlF <sub>3</sub>	20	80	0	1	5
25CaF <sub>2</sub> -25BaF <sub>2</sub> -50AlF <sub>3</sub>	21	79	0	1,05	5

**Tableau 4.4.** Proportions des trois types d'atomes de fluor, taux de réticulation des octaèdres  $AlF_6^{3-}$  et nombre moyen d'atomes de fluor par octaèdre pour les verres étudiés.

Des raisonnements similaires permettent de déterminer ces paramètres pour toutes les compositions. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.4.

La raie 1 correspond bien à des atomes de fluor pontants et la raie 3 aux “libres”. Suivant la composition, les atomes de fluor non-pontants contribuent majoritairement ou seuls à la raie 2.

## 2.5. Conclusion.

Ce travail a été possible grâce à l’extension du domaine vitreux du système ternaire  $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3$  étudié précédemment par Videau *et al.* [4] et à la synthèse de treize verres de compositions différentes.

La caractérisation du réseau des verres est plus délicate que pour les verres PZG du fait du recouvrement important des plages des déplacements chimiques isotropes des trois types d’atomes de fluor. Cette étude n’aurait pas été possible sans la résolution obtenue grâce à la RMN MAS haute vitesse.

Les verres du système ternaire  $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3$  sont faiblement réticulés par rapport aux verres PZG [1] pour lesquels les taux de cations en coordinence octaédrique sont plus élevés.

La composition à 35% de  $\text{AlF}_3$  correspond à des octaèdres isolés. Les verres à 50% de  $\text{AlF}_3$  peuvent être décrits en terme de chaînes infinies d’octaèdres. Entre ces deux extrêmes, les verres sont constitués de courtes chaînes d’octaèdres. Seuls les verres à 35 et 40 % de  $\text{AlF}_3$  comportent des atomes de fluor “libres”. Compte-tenu de leurs déplacements chimiques isotropes (raie 3 mesurée entre 68 et 73 ppm), ceux-ci ont une majorité d’ions  $\text{Ca}^{2+}$  comme proches voisins, en accord avec le pourcentage en  $\text{CaF}_2$  supérieur à celui de  $\text{BaF}_2$  pour ces verres.

---

## Références

---

- [1] B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, J. Emery, C. Legein, C. Jacoboni, *J. Phys. : Condens. Matter* 9 (1997) 6719-6736.
- [2] D. Ehrt, M. Kraub, C. Erdmann, W. Vogel, *Z. Chem.* 22 (1982) 315-316.
- [3] C. M. Baldwin, R. M. Almeida, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* 43 (1981) 309-344.
- [4] J.-J. Videau, J. Portier, B. Piriou, *Revue de Chimie Minérale* 16 (1979) 393-399.
- [5] Y. Kawamoto, A. Kono, *J. Non-Cryst. Solids* 85 (1986) 335-345.
- [6] J.-M. Dance, J.-J. Videau, J. Portier, *J. Non-Cryst. Solids* 86 (1986) 88-93.
- [7] T. Nanba, A. Osaka, J. Takada, Y. Miura, H. Inoue, Y. Akasaka, H. Hagihara, I. Yasui, *J. Non-Cryst. Solids* 140 (1992) 269-274.
- [8] J. C. C. Chan, H. Eckert, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 16-21.
- [9] T. J. Kiczinski, J. F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* 306 (2002) 160-168.
- [10] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J-O Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70-76.

### 3. Structural investigations of $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub> by coupling powder XRD, NMR, EPR and spectroscopic parameter calculations

M. Body<sup>a,b,\*</sup>, G. Silly<sup>c</sup>, C. Legein<sup>b</sup>, J.-Y. Buzaré<sup>a</sup>, F. Calvayrac<sup>a</sup> and P. Blaha<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, CNRS UMR 6087

<sup>b</sup> Laboratoire des Oxydes et Fluorures, CNRS UMR 6010

Institut de Recherche en Ingénierie Moléculaire et Matériaux fonctionnels, CNRS FR  
2575

Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

<sup>c</sup> Laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée, CNRS UMR 5617

Institut Charles Gerhardt, CNRS FR 1878

Université de Montpellier II, Place Eugène Bataillon, C.C. 03, 34095 Montpellier  
Cedex 5

<sup>d</sup> Institute of Materials Chemistry, Vienna University of Technology

A-1060 Vienna, Getreidemarkt 9/165-TC, Austria

Title running head :  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub> structure

Footnotes to the title:

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail : [monique.body@univ-lemans.fr](mailto:monique.body@univ-lemans.fr)

Phone number: 02 43 83 32 54

Fax number: 02 43 83 35 06

We would like figure 2 to appear in the table of contents with the following legend:  
“View of  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub>, exhibiting isolated chains of AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup> octahedra sharing opposite corners”



**Abstract :**

$\beta$ -CaAlF<sub>5</sub> was synthesized by solid state reaction. The precise structure was refined from X-ray powder diffraction data in the monoclinic space group P 2<sub>1</sub>/c with lattice constants  $a = 5.3361 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.8298 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.3271 \text{ \AA}$ , and  $\beta = 109.91^\circ$  ( $Z = 4$ ). The structure exhibits isolated chains of AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup> octahedra sharing opposite corners.

<sup>19</sup>F and <sup>27</sup>Al solid state NMR spectra were recorded using MAS and SATRAS techniques. An EPR spectrum was recorded for  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub>:Cr<sup>3+</sup>. The experimental spectra were simulated in order to extract the NMR and EPR parameter values. Five fluorine sites and one low symmetry aluminium site were found in agreement with the refined structure.

These parameters were calculated using empirical and ab-initio methods. The agreement obtained between the calculated <sup>19</sup>F chemical shift values, <sup>27</sup>Al quadrupolar parameters, Cr<sup>3+</sup> EPR fine structure parameters and the experimental results demonstrates the complementarity of XRD, magnetic resonance experiments and theoretical methodologies.

Keywords : Calcium pentafluoroaluminate beta; Rietveld refinement; <sup>19</sup>F MAS NMR; <sup>27</sup>Al SATRAS NMR; Cr<sup>3+</sup> EPR; spectroscopic parameter modelling.

## 1. Introduction

The solid-liquid phase diagram of the binary system  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$  shows two compounds: dimorphic  $\text{CaAlF}_5$  with a reversible transition  $\alpha \leftrightarrow \beta$  around  $740^\circ\text{C}$ , and  $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$  [1,2].  $\beta\text{-CaAlF}_5$  is the high temperature phase and was first identified by Holm in 1965 [3]. Ravez *et al.* found that this phase was isotypic with  $\text{CaFeF}_5$ , and determined its cell parameters in the orthorhombic crystal system [4]. A determination of  $\text{CaFeF}_5$  structure was achieved in the monoclinic  $P 2_1/c$  space group by Von der Mühl *et al.* in 1974, and new cell parameters were also determined for  $\beta\text{-CaAlF}_5$  in this space group [5]. Then a refinement of the  $\text{CaFeF}_5$  structure has been recently performed by Graulich *et al.* [6] leading to less distorted  $\text{FeF}_6^{3-}$  octahedra.

The first aim of the study is to determine the precise structure of  $\beta\text{-CaAlF}_5$  using X-ray powder diffraction method and to investigate local order with magnetic resonance spectroscopies ( $^{19}\text{F}$ ,  $^{27}\text{Al}$  NMR and  $\text{Cr}^{3+}$  EPR). The second one is to apply empirical or ab-initio calculation methods of the NMR and EPR parameters and to compare the experimental and calculated values to support the structure determination.

It will be shown that such a study is a good example of the complementarity between X-ray powder diffraction, magnetic resonance techniques and theoretical methodologies.

## 2. Experimental Section

### 2.1. Sample preparation

Owing to the fact that fluoride compounds are moisture sensitive, all preparative works (weighting, mixing and grinding) were done inside a dry glove box. As outlined

in reference 4,  $\alpha$  and  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub> may be both prepared by solid state reaction after quenching, with heating temperatures equal to 700°C and 840°C respectively. For our part, we obtain a white powder of  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub> by solid state reaction [7]: after preliminary mixing, the stoichiometric mixture of CaF<sub>2</sub> (from CERAC) and AlF<sub>3</sub> (from ASTRON) was heated at 850°C during 96 hours in sealed platinum tubes and then quenched in water. The same synthesis protocol was used for doped  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub>:Cr<sup>3+</sup> (CaF<sub>2</sub>, 0.99 AlF<sub>3</sub>, 0.01 CrF<sub>3</sub>). The purity of the obtained phases was controlled by X-ray diffraction powder method. In agreement with data entries in the Powder Diffraction File numbers 20-0196, 80-1728 for  $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub> and 20-0197 for  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub>, and despite the poor quality of the 20-0196 and 20-0197 files, a pure  $\beta$  phase could be identified in our samples.

## 2.2. X-Ray Powder Diffraction

The powder X-ray diffraction pattern was recorded at room temperature with a Philips X'pert PRO diffractometer, equipped with an X'celerator detector. Measurements were done in the  $2\theta$  range from 15° to 135° using Cu K $\alpha_{1,2}$  X rays with an interpolated step of 0.017°, during 144 min. The Rietveld method [8] using the Fullprof [9] program was used for the structural refinement.

## 2.3. NMR

<sup>19</sup>F MAS NMR spectra were recorded at 705.7 MHz on a Bruker Avance 750 spectrometer using a high speed CP MAS probe with a 2.5 mm rotor spinning at  $\nu_r = 34$  kHz. The external reference chosen for <sup>19</sup>F isotropic chemical shift determination is C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> ( $\delta(\text{C}_6\text{F}_6)$  vs. CFCl<sub>3</sub> = -164.2 ppm) [10]. Reconstructions of the <sup>19</sup>F NMR spectra were performed with DMFIT software [11], including spinning sidebands, using six adjustable parameters: isotropic chemical shift  $\delta_{\text{iso}}$ , chemical shift anisotropy  $\delta_{\text{aniso}}$ ,

chemical shift asymmetry parameter  $\eta_{CS}$ , line width, relative line intensity and line shape.  $\delta_{iso}$ ,  $\delta_{aniso}$ ,  $\eta$ , the relative line intensity and the line shape were assumed to be independent of the spinning rate.

The  $^{27}\text{Al}$  SATRAS NMR spectrum was recorded at 78.2 MHz on a Bruker Avance 300 spectrometer using a high speed CP MAS probe with a 2.5 mm rotor spinning at  $\nu_r = 25$  kHz. 1 M solution of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  was used as an external reference for  $^{27}\text{Al}$  chemical shift. The reconstruction of this spectrum was achieved using a home made FORTRAN 95 code based on the theoretical treatment of SATRAS NMR spectra developed by Skibsted *et al.* [12,13]. A few errors in the original formula of [12] have been corrected in [14,15]. The measured parameters are the quadrupolar frequency  $\nu_Q$ , the asymmetric parameter  $\eta_Q$ , and the chemical shift tensor  $\delta$ .

## 2.4. EPR

In aluminates, the  $\text{Cr}^{3+}$  ion which substitutes for  $\text{Al}^{3+}$  is often used as an EPR local probe. The EPR X-band (9.817 GHz) spectrum was recorded on a Bruker spectrometer at room temperature. The relevant spin-Hamiltonian for  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S=3/2$ ) in a powder sample is:

$$H = \mu_B \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \frac{1}{3} (b_2^0 O_2^0 + b_2^2 O_2^2) = \mu_B \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \frac{1}{3} b_2^0 (O_2^0 + \lambda O_2^2)$$

where the first term is the electronic Zeeman interaction and the second one is the fine-structure or zero field splitting (ZFS) term. The  $O_n^m$  are the well-known Stevens spin operators and  $\lambda = \frac{b_2^2}{b_2^0}$  is the asymmetry parameter.

The EPR spectrum was calculated using a code [16] called EPR-ULM in [17]. In this code the line width anisotropy is taken into account and interpreted in terms of

broadening effects due to site to site distributions of the fine structure parameters and treated using first-order perturbation theory. It is possible to take into account small distributions of any fine structure parameter. The distribution of each parameter is characterized by a small perturbation quantity  $\delta b_2^m$  which may be seen as half the width of the corresponding  $b_2^m$  parameter distribution. All the other broadening effects, such as the natural linewidth, and the dipolar and hyperfine broadenings, are modelled by a constant linewidth  $\Gamma_0$ .

### 3. Results

#### 3.1. Crystal structure determination

According to J. Ravez *et al.* [4],  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub> is isotopic with CaFeF<sub>5</sub> which crystallizes in the monoclinic space group P2<sub>1</sub>/c. This solution was tested and almost all the peaks of the diffraction pattern could be indexed using this space group (a very small amount of AlF<sub>3</sub> was detected which was not taken into account in the refinement). The cell parameters are  $a = 5.3361(1)$  Å,  $b = 9.8298(2)$  Å,  $c = 7.3271(1)$  Å, and  $\beta = 109.911(1)^\circ$  ( $Z = 4$ ). The cell volume is equal to  $361.35$  Å<sup>3</sup>, and is smaller than the cell volume of CaFeF<sub>5</sub>, which is equal to  $395.10$  Å<sup>3</sup> [6], owing to the fact that the Al<sup>3+</sup> ion is smaller than the Fe<sup>3+</sup> ion.

Then, the atomic coordinates of CaFeF<sub>5</sub> determined in [5] were used as starting data in a Rietveld refinement after replacing the Fe atoms ions by Al atoms. The final Rietveld X-ray data analysis is shown in Figure 1. The last cycle of the least square refinement contained terms for 42 parameters and converged to agreement factors  $R_{\text{Bragg}} = 0.0571$ ,  $R_{\text{P}} = 0.106$ ,  $R_{\text{wp}} = 0.0965$ ,  $\chi^2 = 0.0579$  and  $R_{\text{exp}} = 0.0402$ . The atomic coordinates and isotropic temperature factors are listed in Table 1.  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub> exhibits

five sites for fluorine and one for calcium and aluminium. Selected characteristic inter-atomic distances and angles are given in Table 2.

### 3.2. Crystal structure description

The crystal structure of  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub> and  $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub> present several common features. Effectively,  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub>, like CaFeF<sub>5</sub> [6], and  $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub> [18] are built up from isolated infinite chains of  $M^{III}F_6^{3-}$  octahedra along the *c* axis, as shown in Figure 2. The  $M^{III}F_6^{3-}$  octahedra share opposite corners. These octahedra are distorted and the longest M<sup>III</sup>-F distance involves the F4 shared atoms. The chains are corrugated and the M<sup>III</sup>-F-M<sup>III</sup> angle is equal to 155.8°, in between the values evaluated at 150.5° and 157.5° respectively for CaFeF<sub>5</sub> [6], and  $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub> [18]. The Ca atoms are located between four chains of  $AlF_6^{3-}$  octahedra and are surrounded by seven fluorine atoms that form pentagonal bi-pyramids. These  $CaF_7^{5-}$  polyhedra form edge-sharing chains that are running also along the *c* axis.

If the mean Al-F distance (1.793 Å) is usual, the shortest Al-F distance (1.689 Å) is quite small and the longest one (1.907 Å) is quite large. Nevertheless, such Al-F distances have been already encountered in  $\gamma$ -CsAlF<sub>4</sub> (1.654, 1.962 and 1.988 Å) [19], and in  $\beta$ -Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub> (1.678, 1.682 and 1.966 Å) [20]. Note that these two structures are also powder refined structures. The Ca-F distances are between 2.217 and 2.558 Å, and are similar to those found in  $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub> [18], Ca<sub>2</sub>AlF<sub>7</sub> [21] and CaFeF<sub>5</sub> [6]. The angular distortions of the  $AlF_6^{3-}$  octahedra are also quite important. The F-Al-F angles (Table 2) are ranging from 165.0° to 177.7°, and from 84.2° to 97.9° respectively for 180.0°, and 90.0° values expected in a regular octahedron. However, these values are not very

different from those of the  $\text{FeF}_6^{3-}$  octahedra in  $\text{CaFeF}_5$  [6] ranging between  $165.7^\circ$  and  $178.0^\circ$ , and  $81.7^\circ$  and  $97.9^\circ$  respectively. Moreover, within the  $\text{MAlF}_5$  compounds, isotopic  $\beta\text{-SrAlF}_5$  [22] and  $\text{EuAlF}_5$  [23] built up from dimer  $\text{Al}_2\text{F}_{10}^{4-}$  units, present even more distorted octahedra, with angles ranging from  $75.3^\circ$  to  $106.3^\circ$ , and from  $164.4^\circ$  to  $179.5^\circ$ .

Thus, starting from the  $\text{CaFeF}_5$  atomic positions given in [5] for the refinement, we obtained a solution for which the anomalies reported for the starting solution are removed (less distorted  $\text{AlF}_6^{3-}$  octahedra and  $\text{CaF}_7^{5-}$  pentagonal bipyramids are found) in agreement with the recent  $\text{CaFeF}_5$  structure redetermination [6].

Comparing Al-F bond distances and F-Al-F bond angles in  $\alpha$  [18] and  $\beta\text{-CaAlF}_5$ , the  $\text{AlF}_6^{3-}$  octahedra appear to be more distorted in the  $\beta$  phase. This is in agreement with the lower symmetry of the  $\beta$  phase, which is related to five different fluorine sites instead of three in  $\alpha\text{-CaAlF}_5$ .

### 3.3. $^{19}\text{F}$ NMR

The  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of  $\beta\text{-CaAlF}_5$  was previously recorded at 282.3 MHz (figure 11 of [7]). Four lines were resolved and from their positions and relative intensities, we found 20% of shared (bridging two octahedra) and 80% of unshared fluorine atoms, which indicates that  $\beta\text{-CaAlF}_5$  is built up from isolated chains of  $\text{AlF}_6^{3-}$  octahedra [7]. This is in agreement with the structure.

In order to improve the resolution,  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of  $\beta\text{-CaAlF}_5$  were recorded at 705.7 MHz. Figure 3 gives evidence for five lines clearly resolved in the spectrum. Moreover, the reconstructions of the experimental spectra at various spinning speeds

lead to five contributions of equal intensity. This is consistent with five fluorine sites with the same multiplicity. Line labels, intensities, and experimental isotropic chemical shifts issued from the simulation of the spectrum recorded at 34 kHz are gathered in Table 3.

### 3.4. $^{27}\text{Al}$ NMR

Previously,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of  $\beta\text{-CaAlF}_5$  were recorded by Sakida *et al.* [24]. However they were not able to determine the isotropic chemical shift and quadrupolar parameter values, due to the poor quality of the spectra.

In contrast our  $^{27}\text{Al}$  SATRAS NMR spectrum (figure 4) presents a central transition with a specific line shape (Figure 4 inset) and satellite transitions symmetrically expanded over 1.5 MHz. Such a large expansion is related to a very large value of the quadrupolar frequency. The reconstruction of the whole spectrum allows a precise determination of the quadrupolar parameters. The NMR parameters leading to the best simulation are :  $\delta_{\text{iso}} = -7 (\pm 1)$  ppm,  $\nu_{\text{Q}} = 1.53 (\pm 0.08)$  MHz, and  $\eta_{\text{Q}} = 0.10 (\pm 0.05)$ . The first two extra lines that appear on both sides of the central transition are reconstructed taking into account the asymmetry of the chemical shift with:  $\delta_{\text{aniso}} = -300 (\pm 50)$  ppm, and  $0 < \eta < 0.30$ . The reconstructed spectrum is compared with the experimental one in Figure 4. The isotropic chemical shift value is typical of an  $\text{Al}^{3+}$  ion surrounded by six fluorine atoms and the  $\eta_{\text{Q}}$  value which is different from zero indicates the  $\text{AlF}_6^{3-}$  octahedra are rhombically distorted. These results support the determined structure.



### 3.5. EPR Study of $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub>: Cr<sup>3+</sup> powder

The observed spectrum, previously reported in [16], the calculated spectra and the spin-Hamiltonian parameters leading to the best agreement are gathered in Figure 5. The  $b_2^2$  and  $\lambda$  values (Table 4) are different from zero, which is consistent with rhombically distorted AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup> octahedra.

On figure 5, experimental spectrum and reconstructed spectra have all the same intensity (scaled on lines 2 and 3). A fine agreement between the observed spectrum and the reconstructed ones with respect to line positions is obtained. For the reconstructed spectrum *a*, without distribution of  $b_2^m$  parameters, the agreement is also good for lines relative intensity. Nevertheless, if one looks carefully at the spectra, one can note that the line 1 intensity is too high and the line 6 is too narrow. A slightly better reconstruction is obtained with small  $b_2^m$  distribution (spectrum *b*); line 1 intensity is still, but less, too high and the lines 4 and 5 intensities are too small. Broader  $b_2^m$  distributions reduce the agreement between the observed and reconstructed spectra. Such a narrow distribution demonstrates the good crystalline quality of our sample.

A similar spectrum with an additional very intense central line was previously reported in [25] as the spectrum of Cr<sup>3+</sup> in  $\alpha$ -CaAlF<sub>5</sub>. However, there is no doubt that this studied phase was  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub> due to the value of heating temperature (850°C) and the quenching step used in the synthesis process. The very intense central line can not be attributed to Cr<sup>3+</sup> in  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub>. Furthermore, the fine structure parameter values given in [25] ( $D (=b_2^0) = 1415$  Gauss;  $E (=b_2^2/3) = 66.5$  Gauss, that is to say  $b_2^0 = 1308.10^{-4}$  cm<sup>-1</sup> and  $b_2^2 = 184.10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>) appear to be incorrect as they do not allow any reliable reconstruction of the experimental spectrum.

## 4. Spectroscopic parameter modelling and discussion

### 4.1. $^{19}\text{F}$ NMR isotropic chemical shift

The superposition model [10] as refined in [7] was used for the calculation of the isotropic chemical shift from the crystallographic data. In [7], the Root Mean Square (RMS) deviation was found equal to 6 ppm, and only cations included in a sphere of 3.5 Å radius were considered since for larger distances the cationic contributions become negligible. The calculated and experimental isotropic chemical shifts were then paired in order to minimize the difference:

$$\Delta\delta_{\text{iso}} = \delta_{\text{iso,exp}} - \delta_{\text{iso,cal}}.$$

The values obtained with this model are gathered with the experimental results in Table 3. So, attribution of F4 to line 1, F1 to line 2 and F3 to line 4 is certain, as the difference between their calculated and experimental  $\delta_{\text{iso}}$  values is small, within the RMS deviation of 6 ppm. The attribution of line 1 ( $\delta_{\text{iso}} = 2$  ppm) to the shared fluorine atom, and, consequently the attribution of lines 2 to 5 to unshared ones are in agreement with the chemical shift ranges previously defined for shared and unshared fluorine atoms in the  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$  binary system [7].

### 4.2. $^{27}\text{Al}$ NMR quadrupolar parameters

The Electric Field Gradient (EFG) tensor characterizes the distribution of the electronic charge surrounding a nucleus with a nuclear quantum number  $I > 1/2$ . The quadrupolar frequency  $\nu_Q$  and the asymmetry parameter  $\eta_Q$  can be related to the components of the EFG tensor, through the following equations:

$$\nu_Q = \frac{3eQV_{zz}}{2I(2I-1)h} \quad \text{and} \quad \eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}.$$

Ab initio calculation of EFG were performed using the Wien2k code [26] which is a full potential (linearized) augmented plane wave code for periodic systems<sup>1</sup>. The crystalline structure issued from the Rietveld refinement was used for this calculation. Sphere sizes of 1.54, 1.55 and 1.80 a.u. for F, Al and Ca respectively were used and the basis set was determined by a large cutoff corresponding to  $RK_{\max} = 8$  (about 5800 plane waves). The full Brillouin Zone (BZ) was sampled with 100 k-points and we used the Generalized Gradient Approximation (GGA) of Perdew *et al* [27] for the description of exchange and correlation effects within density functional theory. First the structure was optimized by adjusting the atomic positions of  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub>, keeping the experimental cell parameters unchanged, until the forces acting on all atoms (with a maximum of 59 mRy/a.u. for the F5 atom) were reduced to below 2 mRy/a.u. The experimental powder XRD pattern and the calculated one from the optimized structure are superimposed in figure 6. The two calculated patterns shown in figures 1 and 6 can be hardly distinguished, which is confirmed by the closeness of both the difference patterns, and the  $R_p$  factors equal to 0.106 and 0.132 respectively. The positional parameters, selected bond distances and angles for the optimized structure of  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub> are given in Tables 1 and 2 respectively. Comparison with the crystallographic data shows that the mean Al-F distance is slightly increased to 1.820 Å when the mean Ca-F one is decreased. The main point to outline is that the radial and angular distortions of the  $AlF_6^{3-}$  octahedron are significantly reduced.

The values of  $V_{zz}$  calculated from the experimental and optimized structures are found equal to  $3.49 \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup> and  $2.61 \times 10^{21}$  V/m<sup>2</sup> respectively. The corresponding quadrupolar frequencies are deduced using the most recently determined nuclear

---

<sup>1</sup> First computations were done with the parallel computer in Le Mans, then computation requiring more than 1 Go of RAM were achieved on the CCIPL (Centre de Calcul Intensif des Pays de la Loire) parallel computer.

quadrupole moment  $Q (^{27}\text{Al}) = 1.460 \times 10^{-29} \text{ m}^2$  [28]. The calculated quadrupolar parameters are given in Table 4. A remarkable agreement with the experimental values is obtained after optimization. This agreement concerns not only the quadrupolar frequency but also the asymmetry parameter which is much more difficult to reproduce [29]. This may be related to its high sensitivity to variations of the atomic positions around the studied nucleus.

Finally, it is interesting to note that NMR is much more sensitive to the geometry than powder XRD. Indeed, the NMR parameters obtained with the two structures are clearly different (Table 4) whereas the calculated powder diffraction patterns (Figures 1 and 6) are practically identical.

### 4.3. $\text{Cr}^{3+}$ EPR fine structure parameters

The superposition model of Newman [30] assumes that the spin Hamiltonian parameters depend on the local surrounding of the paramagnetic ion through the law:

$$b_n^m = \sum_i b_n(R_i) K_n^m(\theta_i, \varphi_i)$$

where  $i$  runs over the nearest neighbours at polar coordinates  $R_i$ ,  $\theta_i$  and  $\varphi_i$ . The  $K_n^m(\theta_i, \varphi_i)$  are spherical harmonics functions of rank  $n$  of the polar angles. The  $b_n(R_i)$  are functions of the radial metal ligand distances  $R_i$ . They depend on the probe and ligand type. From several experimental results on fluoroaluminate crystallized compounds, S. Houllbert [31] determined  $b_2(R)$  function for  $\text{Cr}^{3+}$  (figure is given in [32]). It can be expressed as:

$$b_2(R) = \left\{ 16000 + (R(\text{\AA}) - 1.9\text{\AA}) \cdot \frac{1000}{(1.9 - 1.808)\text{\AA}} \right\} \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ for } 1.65 \text{\AA} \leq R(\text{\AA}) \leq 1.95 \text{\AA}.$$

This function was previously applied in [32-34].

$b_2^m$  values are calculated under the assumption that the substitution is achieved without any lattice relaxation. The values of the fine structure parameters  $b_2^0$  and  $\lambda$  calculated from the refined and optimized structures, and expressed in the principal axis system of the interaction, are given in Table 4. The  $b_2^0$  values are very close to the experimental one. The agreement is not so fine for the  $\lambda$  values which may be related to some structural relaxation around the  $\text{Cr}^{3+}$  ions. Nevertheless, the atomic positions of the optimized structure lead to the smallest discrepancy.

## 5. Conclusion

The precise structure of  $\beta\text{-CaAlF}_5$ , isotypic with  $\text{CaFeF}_5$ , is determined for the first time. The experimental results using local probe spectroscopies confirm this structure. The five lines of the high speed  $^{19}\text{F}$  MAS NMR spectra are in agreement with the five fluorine sites. Their chemical shifts are also consistent with a structure built-up from infinite isolated chains of  $\text{AlF}_6^{3-}$  octahedra: 20 % of the fluorine atoms are shared and 80 % unshared.  $^{27}\text{Al}$  SATRAS NMR and  $\text{Cr}^{3+}$  EPR spectra indicate one aluminium site and the experimental  $\delta_{\text{iso}}(^{27}\text{Al})$  value is typical of  $\text{AlF}_6^{3-}$  octahedra. The  $\eta_Q$  and  $\lambda$  asymmetry parameter values issued from the reconstruction are both different from zero, in agreement with rhombically distorted  $\text{AlF}_6^{3-}$  octahedra.

Using the refined structure and the superposition model developed for the fluorine isotropic chemical shift [7,10], it was possible to attribute fluorine sites F4, F1 and F3 to the NMR lines 1, 2 and 4 respectively.

As generally done [see for instance 35,36], it was necessary to optimize the structure to improve the agreement between calculated and experimental quadrupolar parameters. The structure of  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub> was then optimized using WIEN2k code [26] which leads to calculated  $\nu_Q$  and  $\eta_Q$  values remarkably close to the experimental ones.

Calculation of the fine structure parameters using the superposition model of Newman [30] leads to a good agreement between experimental and calculated values for  $b_2^0$ . It is not so satisfactory for  $\lambda$  certainly due to the structure relaxation around the Cr<sup>3+</sup> ion.

Modelling of the experimental spectroscopic parameters supports the reliability of the determined structure. This work illustrates an interesting example of a powder XRD structure determination complemented with magnetic resonance (NMR and EPR) investigations and theoretical predictive calculations of spectroscopic parameters using empirical and ab initio methods.

## Acknowledgments

We thank Dr. F. Fayon, from the Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température, CNRS UPR 4212, who recorded the <sup>19</sup>F NMR spectra on the 750 MHz spectrometer, Dr. F. Boucher, from the Institut des Matériaux Jean Rouxel, CNRS UMR 6502, for his help on the CCIPL parallel computer, and Dr. A. Ben Ali, from the Laboratoire de Chimie Inorganique et Structurale (Bizerte, Tunisia), for his advice on the Rietveld refinement of the structure.

## References

- 
- [1] D. Craig, J. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.* 60 (1977) 396-398.
- [2] J. P. Millet, M. Rolin, *M. Rev. Int. Hautes Tempér. Refract.* 18 (1981) 287-292.
- [3] J. L. Holm, *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 1512-1514.
- [4] J. Ravez, P. Hagenmuller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 7 (1967) 2545-2548.
- [5] R. Von der Mühl, J. Ravez, *Rev. Chimie Min.* 11 (1974) 652-663.
- [6] J. Graulich, W. Massa, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 365-367.
- [7] M. Body, G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2474-2485.
- [8] H. M. Rietveld, *J. Applied Crystallogr.* 2 (1969) 65-71.
- [9] J. R. Carjaval, FULLPROF program, Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns, ILL, Grenoble, 1990.
- [10] B. Bureau, G. Silly, J. Emery, J.-Y. Buzaré, *Chem. Phys.* 249 (1999) 89-104.
- [11] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70-76.
- [12] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. J. Bildsoe, H. J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.* 95 (1991) 88-117.
- [13] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. Bildsoe, H. J. Jakobsen, *Chem. Phys. Lett.* 188 (1992) 405-412.
- [14] S. Ding, C. A. McDowell, *Chem. Phys. Lett.* 333 (2001) 413-418.
- [15] G. Scholz, R. Stösser, J. Klein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, Y. Laligant, B. Ziemer, *J. Phys.: Condens. Matter.* 14 (2002) 2101-2117.
- [16] J.-Y. Buzaré, C. Legein, G. Silly and J. Émery, *OHD Proc.*, 2001 (Le Mans) 37-40.

- 
- [17] J.-Y. Buzaré, G. Silly, J. Klein, G. Scholz, R. Stösser and M. Nofz, *J. Phys.: Condens. Matter.* 14 (2002) 10331-10348.
- [18] A. Hémon, G. Courbion, *Acta. Cryst. C* 47 (1991) 1302-1303.
- [19] U. Bentrup, A. Le Bail, H. Duroy, J.-L. Fourquet, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 29 (1992) 371-381.
- [20] A. Le Bail, *J. Solid State Chem.* 103 (1993) 287-291.
- [21] R. Domesle, R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* 153 (1980) 317-328.
- [22] F. Kubel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 624 (1998) 1481-1486.
- [23] M. Weil, F. Kubel, *J. Solid State Chem.* 164 (2002) 150-156.
- [24] S. Sakida, M. Shojiya, Y. Kawamoto, *J. Fluorine Chem.* 106 (2000) 127-131.
- [25] J.-M. Dance, J.-J. Videau, J. Portier, *J. Non-Cryst. Solids* 86 (1986) 88-93.
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [28] P. Pyykkö, *Mol. Phys.* 99 (2001) 1617-1629.
- [29] P. L. Bryant, C. R. Harvell, K. Wu, F. R. Fronczek, R. W. Hall, L. G. Butler, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 5246-5252
- [30] D. J. Newman, *Adv. Phys.* 20 (1971) 197-256.
- [31] S. Houlbert, Thesis, University of Caen, France 1992.
- [32] C. Legein, J.-Y. Buzaré, B. Boulard, C. Jacoboni, *J. Phys. : Condens. Matter.* 7 (1995) 4829-4846.



[33] G. Scholz, R. Stösser, C. Legein, J.-Y. Buzaré and G. Silly, *Applied Magn. Res.* 18 (2000) 199-215.

[34] C. Legein, J.-Y. Buzaré and C. Jacoboni, *J. Solid State Chem.* 121 (1996) 149-157.

[35] M. Iglesias, K. Schwarz, P. Blaha, D. Baldomir, *Phys. Chem. Miner.* 28 (2001) 67-75.

[36] B. Zhou, T. Giavani, H. Bildsoe, J. Skibsted, H. J. Jakobsen, *Chem. Phys. Lett.* 402 (2005) 133-137.

**Table 1.** Fractional atomic coordinates and thermal parameters for  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub>. The WIEN2k optimized fractional atomic coordinates are in italic.

Atoms	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Ca	4e	0.4717(4)	0.4818(2)	0.2460(4)	2.9(1)
		<i>0.4709</i>	<i>0.4808</i>	<i>0.2438</i>	
Al	4e	0.0985(5)	0.2502(4)	-0.1001(6)	2.1(1)
		<i>0.1059</i>	<i>0.2524</i>	<i>0.8996</i>	
F(1)	4e	0.1081(8)	0.6104(5)	0.1751(8)	3.4(1)
		<i>0.1150</i>	<i>0.6097</i>	<i>0.1798</i>	
F(2)	4e	0.8468(9)	0.3632(4)	0.3541(8)	2.3(1)
		<i>0.8416</i>	<i>0.3635</i>	<i>0.3545</i>	
F(3)	4e	0.6273(8)	0.6277(4)	0.0603(8)	3.7(2)
		<i>0.6178</i>	<i>0.6255</i>	<i>0.0540</i>	
F(4)	4e	0.1473(6)	0.2812(4)	0.1574(9)	2.7(1)
		<i>0.1384</i>	<i>0.2841</i>	<i>0.1583</i>	
F(5)	4e	0.3368(8)	0.1207(4)	0.9849(9)	3.0(1)
		<i>0.3502</i>	<i>0.1167</i>	<i>0.9884</i>	

**Table 2.** Selected bond distances and angles for  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub>. The WIEN2k optimized values are in italic.

Bond distances (Å)			
Ca-F(2)	2.217(5) <i>2.193</i>	Al-F(2)	1.689(5) <i>1.755</i>
Ca-F(1)	2.224(5) <i>2.197</i>	Al-F(1)	1.727(5) <i>1.760</i>
Ca-F(3)	2.317(8) <i>2.305</i>	Al-F(5)	1.757(5) <i>1.823</i>
Ca-F(5)	2.329(7) <i>2.296</i>	Al-F(3)	1.837(5) <i>1.841</i>
Ca-F(5)	2.336(9) <i>2.309</i>	Al-F(4)	1.840(8) <i>1.869</i>
Ca-F(3)	2.380(8) <i>2.318</i>	Al-F(4)	1.907(8) <i>1.870</i>
Ca-F(4)	2.558(5) <i>2.554</i>		
Bond angles (°)			
F(2)-Al-F(1)	94.71(25) <i>91.89</i>	F(1)-Al-F(4)	96.14(27) <i>95.89</i>
F(2)-Al-F(5)	91.31(26) <i>91.34</i>	F(5)-Al-F(3)	88.62(26) <i>88.90</i>
F(2)-Al-F(3)	177.65(30) <i>179.73</i>	F(5)-Al-F(4)	85.63(28) <i>84.94</i>
F(2)-Al-F(4)	97.95(29) <i>95.18</i>	F(5)-Al-F(4)	84.32(28) <i>87.25</i>
F(2)-Al-F(4)	93.42(27) <i>91.42</i>	F(3)-Al-F(4)	84.38(25) <i>88.47</i>
F(1)-Al-F(5)	173.92(32) <i>176.65</i>	F(3)-Al-F(4)	84.23(26) <i>84.96</i>
F(1)-Al-F(3)	85.40(25) <i>87.88</i>	F(4)-Al-F(4)	164.97(34) <i>169.88</i>
F(1)-Al-F(4)	92.69(29) <i>91.56</i>	Al-F(4)-Al	155.81(38) <i>157.00</i>

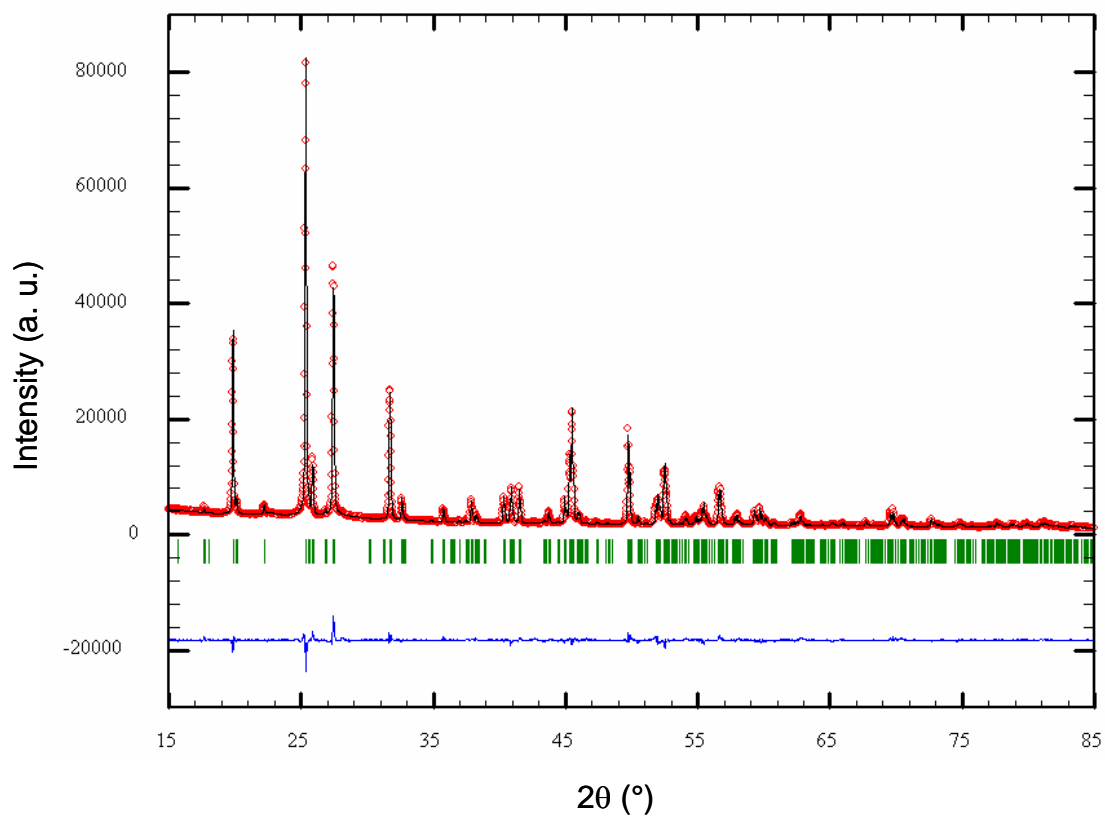
**Table 3.** Line labels, relative intensities (%) and  $\delta_{\text{iso,exp}}$  values (ppm) as deduced from NMR  $^{19}\text{F}$  MAS spectrum simulations,  $\delta_{\text{iso,cal}}$  with the superposition model,  $\Delta\delta_{\text{iso}} = \delta_{\text{iso,exp}} - \delta_{\text{iso,cal}}$  and line attributions.

Line	Relative intensity ( $\pm 2\%$ )	$\delta_{\text{iso,exp}}$ ( $\pm 1$ ppm)	$\delta_{\text{iso,cal}}$ ( $\pm 0.1$ ppm)	$\Delta\delta_{\text{iso}}$	Site <sup>a</sup>
1	18	2	2.0	0.0	<b>F4(s)</b>
2	20	9	12.0	-3.0	<b>F1(u)</b>
3	19	12	18.4	-6.4	F2(u)
4	19	24	23.1	0.9	<b>F3(u)</b>
5	23	25	36.2	-11.2	F5(u)

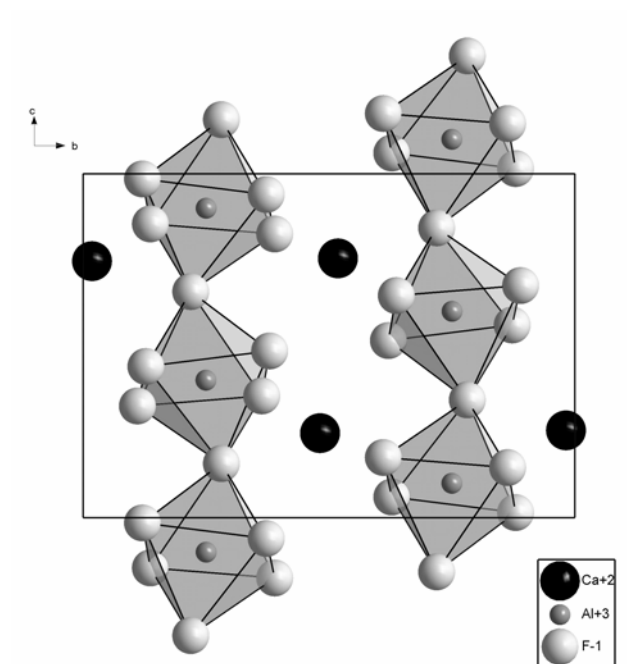
<sup>a</sup> s and u indicate respectively shared and unshared fluorine atoms. Unambiguous attributions are in boldface.

**Table 4.** Experimental and calculated  $^{27}\text{Al}$  NMR quadrupolar and  $\text{Cr}^{3+}$  EPR fine structure parameters for  $\beta\text{-CaAlF}_5$ . The values in italic are obtained using the WIEN2k optimized structural data.

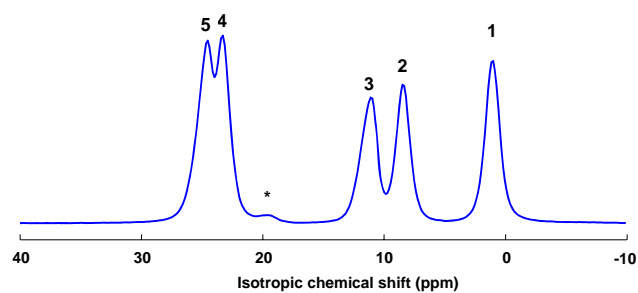
	$\nu_{\text{Q}}$ (MHz)	$\eta_{\text{Q}}$	$b_2^0$ ( $10^{-4}\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$
Experimental	1.5	0.10	2455	0.19
	( $\pm 0.2$ )	( $\pm 0.05$ )	( $\pm 20$ )	( $\pm 0.01$ )
Calculated	1.84	0.18	2431	0.64
	<i>1.38</i>	<i>0.09</i>	<i>2527</i>	<i>0.42</i>



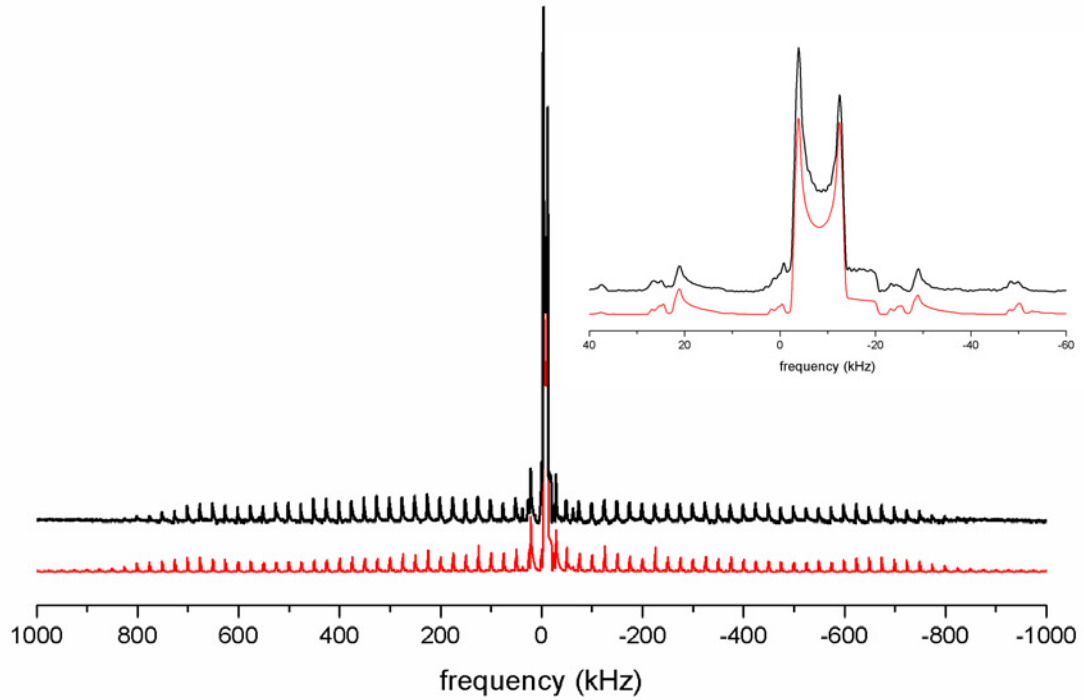
**Figure 1.** Observed (points) and calculated (line) powder X-ray diffraction patterns of  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub>. The difference pattern is shown below at the same scale, the vertical bars are related to the calculated Bragg reflection positions.



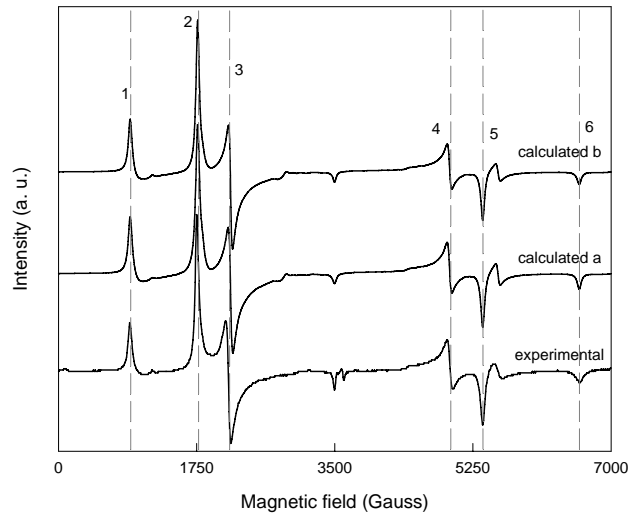
**Figure 2.** Projection in  $(\vec{b}, \vec{c})$  plane of  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub> structure.



**Figure 3.**  $^{19}\text{F}$  MAS NMR spectra of  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub> collected at 17 T for  $\nu_r = 34$  kHz. The symbol \* indicates a non-identified impurity.



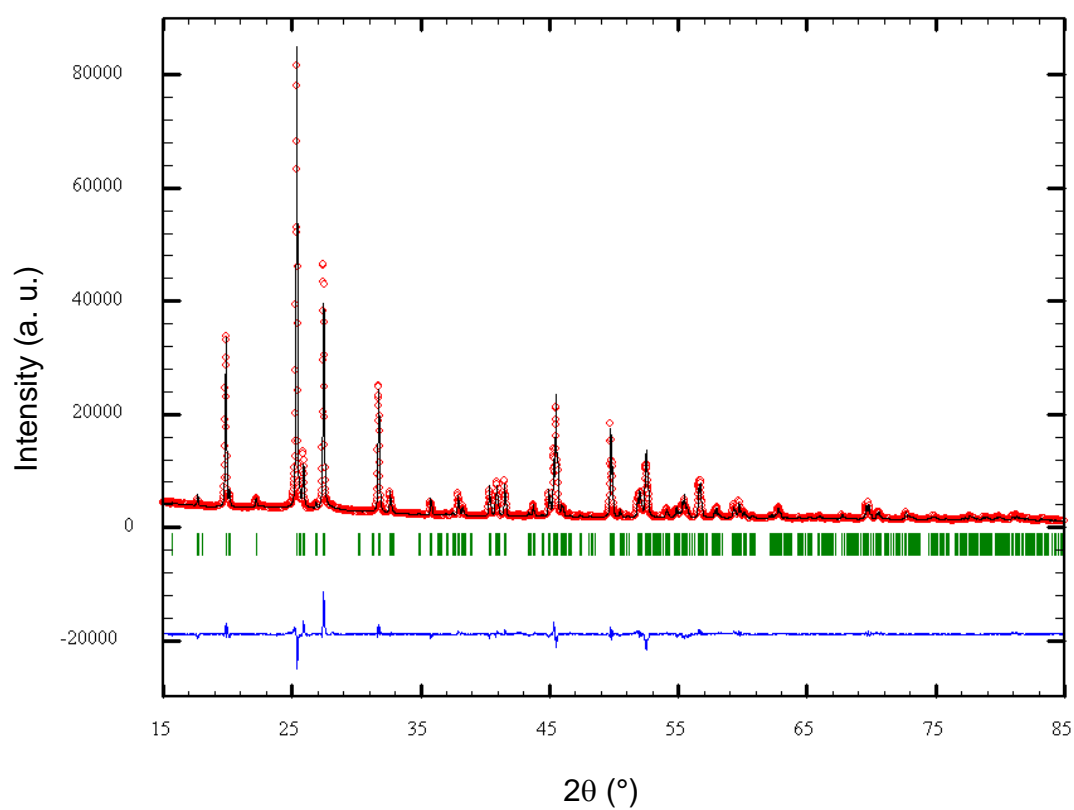
**Figure 4.** Experimental (up) and reconstructed (down)  $^{27}\text{Al}$  SATRAS NMR spectra of  $\beta\text{-CaAlF}_5$  at 25 kHz. The central transition is presented in the inset.



**Figure 5.** Experimental and reconstructed EPR spectra of  $\beta\text{-CaAlF}_5: \text{Cr}^{3+}$ .  $g_x = g_y = 1.96 (\pm 0.01)$ , and  $g_z = 1.975 (\pm 0.01)$ ,  $b_2^0 = 2455 (\pm 20) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $b_2^2 = 460 (\pm 20) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

a :  $\Gamma_0 = 60 (\pm 5) \text{ Gauss}$ ,  $\delta b_2^0 = 0$  and  $\delta b_2^2 = 0$ .

b :  $\Gamma_0 = 50 (\pm 5) \text{ Gauss}$ ,  $\delta b_2^0 = \delta b_2^2 = 10 (\pm 10) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 6.** Observed (points) and calculated from WIEN2k optimized structural data (line) powder X-ray diffraction patterns of  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub>. The difference pattern is shown below at the same scale, the vertical bars are related to the calculated Bragg reflection positions.



## **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**



Dans la partie expérimentale de ce travail, nous avons étudié par Résonance Magnétique Nucléaire du Solide haute résolution des noyaux  $^{19}\text{F}$  et  $^{27}\text{Al}$  toute une série de fluoroaluminates cristallisés et vitreux (systèmes binaires  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$  et  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$  et ternaire  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$ ) sous forme de poudre. Les techniques expérimentales les plus récentes (MAS, SATRAS, MQ-MAS) ont été mises en œuvre à différentes fréquences de rotation pour chacun des composés. Elles ont permis l'obtention de spectres correspondant à environ quatre-vingts sites d'atomes de fluor et une quinzaine de sites d'atomes d'aluminium pour les fluoroaluminates cristallisés. Dans ces composés, les paramètres spectroscopiques pertinents (déplacements chimiques pour  $^{19}\text{F}$  et  $^{27}\text{Al}$ , paramètres d'interaction quadripolaire pour  $^{27}\text{Al}$ ) de l'ensemble des sites ont été déterminés par reconstruction des spectres.

Dans une deuxième partie, nous avons abordé la modélisation de ces paramètres en relation avec la structure des composés.

Une amélioration du modèle de superposition pour le calcul du déplacement chimique isotrope de  $^{19}\text{F}$  développé initialement au Mans par Bureau *et al.* [1] a été entreprise dans les fluoroaluminates cristallisés. La grande quantité de résultats expérimentaux accumulés a permis de construire un modèle prédictif avec une excellente fiabilité et de déterminer dans les deux systèmes binaires et le système ternaire étudiés les plages de déplacement chimique isotrope des atomes de fluor pontants, non-pontants et "libres".

Des calculs *ab initio*, employant une méthode de clusters et le code de calcul GAUSSIAN 98 [2], ont porté sur un ensemble de quarante fluorures inorganiques correspondant à cent vingt deux sites différents d'atomes de fluor. Ils montrent qu'une méthode relativement simple et systématique d'élaboration des clusters et de choix des jeux de base donne des résultats assez satisfaisants pour cet ensemble de composés confirmant les plages de déplacement chimique isotrope déduites du modèle semi-empirique. Les écarts importants entre valeurs expérimentales et calculées obtenus pour les composés contenant du baryum sont dus à la difficulté d'obtenir des fonctions d'onde pertinentes pour les atomes lourds.

Pour  $^{27}\text{Al}$ , les gradients de champ électrique ont été modélisés avec le code de calcul WIEN2k [3] pour neuf composés et treize sites d'atomes d'aluminium différents.

Un excellent accord est obtenu entre les valeurs expérimentales et calculées, non seulement pour les fréquences quadripolaires mais également pour les paramètres d'asymétrie qui sont en général plus délicats à calculer car plus sensibles aux variations des positions atomiques autour du noyau étudié. Ceci nous a permis de montrer que l'optimisation des structures cristallines est cruciale, en particulier pour les structures déterminées par diffraction des rayons X sur poudre. Grâce à cette modélisation et aux expériences MQ-MAS, nous avons pu relier de façon certaine les paramètres quadripolaires expérimentaux aux sites d'aluminium dans les composés  $\beta$ -BaAlF<sub>5</sub>,  $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub> et  $\beta$ -Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub>. De la proportionnalité entre les composantes  $V_{zz}$  des CGE et les fréquences quadripolaires  $\nu_Q$ , une valeur du moment quadripolaire nucléaire de <sup>27</sup>Al a été déterminée ( $Q = 1,6 \cdot 10^{-29} \text{ m}^2$ ) qui en accord avec des résultats récents sur des oxydes d'aluminium [4] pourrait remettre en cause la valeur de référence de Pyykkö [5] ( $Q = 1,466 \cdot 10^{-29} \text{ m}^2$ ).

Ces méthodes ont ensuite été appliquées à deux exemples différents. Le premier concerne la détermination de la connectivité du réseau des octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$  des verres du ternaire BaF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>. Les spectres RMN MAS de <sup>19</sup>F ont été mesurés pour diverses compositions. Leur analyse basée sur les plages de déplacement chimique isotrope déterminées dans cette étude a mis en évidence des réseaux allant d'octaèdres isolés jusqu'à des files infinies en fonction de la teneur en AlF<sub>3</sub> (de 35 à 50 %). Le deuxième exemple porte sur le composé cristallisé  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub> pour lequel nous montrons que la RMN et les outils de modélisation des paramètres spectroscopiques correspondants confortent la solution structurale obtenue par diffraction des rayons X sur poudre.

Ce travail pourrait être poursuivi et développé dans plusieurs directions, à la fois sur le plan expérimental et sur celui de la modélisation.

Les expériences et les méthodes de modélisation décrites dans ce travail sont des outils performants pour aborder d'autres systèmes fluorés présentant des applications technologiques potentielles comme les fluorures hybrides [6], à structure microporeuse pouvant présenter différentes dimensionnalités de réseau, étudiés dans l'équipe de M. Leblanc au LdOF, les vitrocéramiques ZrF<sub>4</sub>-LaF<sub>3</sub>-ErF<sub>3</sub> en cours de développement dans l'équipe de B. Boulard au LdOF, les sels fondus étudiés par l'équipe de C. Bessada au

CRMHT [7,8], voire les silices fluorées développées par A. Demourgues et A. Tressaud à l'ICMCB.

Les composés cristallisés et les verres étudiés semblent de bons candidats à la mise au point d'expériences de RMN multidimensionnelles couplant  $^{27}\text{Al}$  et  $^{19}\text{F}$  à travers diverses interactions (dipolaire, couplage J) pour mieux appréhender les environnements respectifs de ces deux atomes et leurs connectivités à travers la liaison chimique et l'espace. Cette approche pourra aussi être appliquée aux fluorures hybrides cités ci-dessus.

Sur le plan de la modélisation, les méthodes développées par F. Mauri et C. Pickard concernant le calcul des paramètres de RMN seront mises en œuvre dans la mesure où elles permettent de prendre en compte les conditions aux limites périodiques et d'atteindre simultanément déplacement chimique et GCE [9-11]. De même, des contacts récents avec P. Blaha, suite à son séjour au printemps 2005 comme professeur invité au LPEC, permettent d'envisager l'introduction du calcul de déplacement chimique dans le code WIEN2k.

## Références

- [1] B. Bureau, G. Silly, J. Emery, J.-Y. Buzaré, *Chem. Phys.* 249 (1999) 85-104.
- [2] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Jr. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98, Revision A.9; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA (1998).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, K. Schwarz, Techn. Universität, Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [4] M. Iglésias, K. Schwarz, P. Blaha, D. Baldomir, *Phys. Chem. Minerals* 28 (2001) 67-75.
- [5] P. Pyykkö, *Mol. Phys.* 99 (2001) 1617-1629
- [6] K. Adil, E. Goreschnik, S. Courant, G. Dujardin, M. Leblanc, V. Maisonneuve, *Solid State Sci.* 6 (2004) 1229-1235.
- [7] J. H. Von Barner, C. Bessada, R.W. Berg, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1901-1907.
- [8] A. L. Rollet, C. Bessada, A. Rakhmatoulline, Y. Auger, P. Melin, M. Gailhanou, D. Thiaudiere, *C. R. Chimie* 7 (2004) 1135-1140.
- [9] M. Profeta, F. Mauri, C. J. Pickard, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 541-548.
- [10] T. Charpentier, S. Ispas, M. Profeta, F. Mauri, C. J. Pickard, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4147-4161.

- 
- [11] C. Gervais, M. Profeta, F. Babonneau, C. J. Pickard, F. Mauri, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13249-13253.





## **ANNEXES**



**Annexe 1 :****Données cristallographiques des composés cristallisés étudiés et comparaison avec les structures optimisées.**

Dans cette annexe sont présentées les structures cristallines telles que données dans la littérature. Les atomes, les types et symétries des sites, les positions atomiques sont regroupés dans un premier tableau.

Ces structures cristallines ont également été optimisées en utilisant le code de calcul WIEN2k. Les nouvelles positions atomiques  $x'$ ,  $y'$  et  $z'$  issues de cette optimisation sont également reportées dans ce premier tableau, pour permettre une comparaison aisée avec les valeurs des positions initiales.

Dans un deuxième tableau sont données les incertitudes  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  et  $\Delta z$  sur les positions atomiques (estimées à trois fois l'écart type déterminé lors de l'affinement de la structure). Les écarts entre les positions atomiques de la littérature et celles issues de la relaxation,  $x'-x$ ,  $y'-y$  et  $z'-z$  sont également donnés dans ce deuxième tableau.

**A1.1. Le système binaire  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$ .****A1.1.1.  $\alpha\text{-CaAlF}_5$  [1].**

Détermination structurale sur monocristal

Groupe d'espace :  $C 1 2_1/c 1$  ( $n^\circ 15$ )

Paramètres de maille :  $a = 8,712 \text{ \AA}$   $b = 6,317 \text{ \AA}$   $c = 7,349 \text{ \AA}$   $\beta = 115,04^\circ$

Reliabilité :  $R = 0,020$  ;  $R_w = 0,018$

Atome	Site	Sym	Positions atomiques			Positions atomiques après relaxation de la structure		
			x	y	z	x'	y'	z'
Ca 1	4 e	2	0	0,5424	1/4	0	0,5428	1/4
Al 1	4 a	-1	0	0	0	0	0	0
F 1	4 e	2	0	0,9422	1/4	0	0,9416	1/4
F 2	8 f	1	0,0114	0,7169	0,9737	0,0115	0,7151	0,9736
F 3	8 f	1	0,7789	0,9822	0,8870	0,7769	0,9821	0,8858

Atome	Incertitudes			Ecart à la structure initiale		
	$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta z$	$x'-x$	$y'-y$	$z'-z$
Ca 1	/	0	/	/	0,0004	/
Al 1	/	/	/	/	/	/
F 1	/	0,0003	/	/	-0,0006	/
F 2	0,0003	0,0003	0,0003	-0,0001	-0,0018	-0,0001
F 3	0,0003	0,0003	0,0003	-0,0020	-0,0001	-0,0012

Remarque : compte tenu d'une difficulté intrinsèque à WIEN2k concernant le traitement du groupe spatial  $C2_1/c$ , les calculs ont été effectués dans le groupe spatial primitif  $P2_1/c$ .

### A1.1.2. $Ca_2AlF_7$ [2].

Détermination structurale sur monocristal

Groupe d'espace :  $Pnma$  ( $n^\circ 62$ )

Paramètres de maille :  $a = 7,685 \text{ \AA}$     $b = 6,998 \text{ \AA}$     $c = 9,549 \text{ \AA}$

Reliabilité :  $R = 0,044$  ;  $R_w = 0,039$  ;  $R_{w\text{ tot}} = 0,042$

Atome	Site	Sym	Positions atomiques			Positions atomiques après relaxation de la structure		
			x	y	z	x'	y'	z'
Ca 1	4 c	m	0,1137	1/4	0,7410	0,1144	1/4	0,7411
Ca 2	4 c	m	0,8032	1/4	0,1053	0,8037	1/4	0,1052
Al 1	4 c	m	0,3103	1/4	0,0565	0,3101	1/4	0,0567
F 1	4 c	m	0,3726	1/4	0,6295	0,3725	1/4	0,6292
F 2	4 c	m	0,0296	1/4	0,5083	0,0324	1/4	0,5091
F 3	4 c	m	0,0965	1/4	0,1265	0,0942	1/4	0,1270
F 4	8 d	1	0,2503	0,0748	0,9254	0,2496	0,0730	0,9244
F 5	8 d	1	0,3693	0,0719	0,1848	0,3697	0,0705	0,1859

Atome	Incertitudes			Ecart à la structure initiale		
	$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta z$	$x'-x$	$y'-y$	$z'-z$
Ca 1	0,0003	/	0,0003	0,0007	/	0,0001
Ca 2	0,0006	/	0,0003	0,0005	/	-0,0001
Al 1	0,0006	/	0,0006	-0,0002	/	0,0002
F 1	0,0015	/	0,0009	-0,0001	/	-0,0003
F 2	0,0012	/	0,0009	0,0028	/	0,0008
F 3	0,0015	/	0,0012	-0,0024	/	0,0005
F 4	0,0009	0,0009	0,0006	-0,0007	-0,0018	-0,0010
F 5	0,0009	0,0009	0,0006	0,0003	-0,0014	0,0011

## A1.2. Le système binaire BaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>.

### A1.2.1. $\alpha$ -BaAlF<sub>5</sub> [3].

Détermination structurale sur monocristal

Groupe d'espace : P 2<sub>1</sub> 2<sub>1</sub> 2<sub>1</sub> (n°19)

Paramètres de maille : a = 13,710 Å b = 5,600 Å c = 4,930 Å

Reliabilité : R = 0,048 ; R<sub>w</sub> = 0,058

Atome	Site	Sym	Positions atomiques			Positions atomiques après relaxation de la structure		
			x	y	z	x'	y'	z'
Ba 1	4a	1	-0,0938	0,0888	0,0199	-0,0936	0,0890	0,0204
Al 1	4a	1	-0,1650	0,5971	0,4367	-0,1646	0,5972	0,4370
F 1	4a	1	-0,2773	0,1482	0,8147	-0,2728	0,1444	0,8136
F 2	4a	1	-0,4195	0,2154	0,1170	-0,4198	0,2140	0,1180
F 3	4a	1	-0,1055	0,3354	0,5497	-0,1043	0,3312	0,5511
F 4	4a	1	-0,0796	0,5991	0,1570	-0,0790	0,5995	0,1550
F 5	4a	1	-0,2490	0,4122	0,2251	-0,2486	0,4095	0,2255

Atome	Incertitudes			Ecart à la structure initiale		
	$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta z$	x'-x	y'-y	z'-z
Ba 1	/	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002	0,0005
Al 1	0,0006	0,0015	0,0015	0,0004	0,0001	0,0003
F 1	0,0012	0,0030	0,0036	0,0045	-0,0038	-0,0011
F 2	0,0012	0,0030	0,0036	-0,0003	-0,0014	0,0010
F 3	0,0012	0,0030	0,0036	0,0012	-0,0042	0,0014
F 4	0,0012	0,0033	0,0033	0,0006	0,0004	-0,0020
F 5	0,0012	0,0030	0,0033	0,0004	-0,0027	0,0004

A1.2.2.  $\beta$ -BaAlF<sub>5</sub> [4].

Détermination structurale sur poudre

Groupe d'espace : P 1 2<sub>1</sub>/n 1 (n°14)Paramètres de maille : a = 5,1517 Å b = 19,5666 Å c = 7,5567 Å  $\beta = 92,43^\circ$ Reliabilité : R<sub>1</sub> = 0,038 ; R<sub>p</sub> = 0,072 ; R<sub>wp</sub> = 0,087

Atome	Site	Sym	Positions atomiques			Positions atomiques après relaxation de la structure		
			x	y	z	x'	y'	z'
Ba 1	4 e	1	0,2820	0,0389	0,7400	0,2870	0,0396	0,7403
Ba 2	4 e	1	0,2560	0,2700	0,4743	0,2580	0,2698	0,4790
Al 1	4 e	1	0,2460	0,8680	0,5280	0,2487	0,8684	0,5279
Al 2	4 e	1	0,7676	0,8925	0,8495	0,7683	0,8922	0,8515
F 1	4 e	1	0,9456	0,4002	0,8494	0,9481	0,4009	0,8506
F 2	4 e	1	0,7470	0,4830	0,6195	0,7498	0,4828	0,6144
F 3	4 e	1	0,2134	0,1983	0,1826	0,2122	0,1986	0,1841
F 4	4 e	1	0,5056	0,1142	0,0141	0,5070	0,1173	0,0139
F 5	4 e	1	0,4438	0,4037	0,7870	0,4413	0,4044	0,7846
F 6	4 e	1	0,2670	0,4543	0,0587	0,2683	0,4548	0,0601
F 7	4 e	1	0,0584	0,3489	0,1469	0,0567	0,3395	0,1482
F 8	4 e	1	0,5226	0,3841	0,4567	0,5242	0,3830	0,4528
F 9	4 e	1	0,5420	0,3446	0,0892	0,5450	0,3453	0,0874
F 10	4 e	1	0,2749	0,7882	0,6440	0,2766	0,7881	0,6437

Atome	Incertitudes			Ecart à la structure initiale		
	$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta z$	x'-x	y'-y	z'-z
Ba 1	0,0021	0,0006	0,0006	0,0050	0,0007	0,0003
Ba 2	0,0021	0,0006	0,0006	0,0020	-0,0002	0,0047
Al 1	0,0033	0,0009	0,0009	0,0027	0,0004	-0,0001
Al 2	0,0036	0,0009	0,0009	0,0007	-0,0003	0,0020
F 1	0,0021	0,0009	0,0006	0,0025	0,0007	0,0012
F 2	0,0021	0,0006	0,0006	0,0028	-0,0002	-0,0051
F 3	0,0024	0,0006	0,0006	-0,0012	0,0003	0,0015
F 4	0,0018	0,0006	0,0006	0,0014	0,0031	-0,0002
F 5	0,0021	0,0006	0,0006	-0,0025	0,0007	-0,0024
F 6	0,0018	0,0006	0,0006	0,0013	0,0005	0,0014
F 7	0,0021	0,0006	0,0006	-0,0017	-0,0094	0,0013
F 8	0,0018	0,0006	0,0006	0,0016	-0,0011	-0,0039
F 9	0,0021	0,0006	0,0006	0,0030	0,0007	-0,0018
F 10	0,0024	0,0006	0,0006	0,0017	-0,0001	-0,0003

A1.2.3.  $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub> [4].

Détermination structurale sur poudre

Groupe d'espace : P 1 2<sub>1</sub> 1 (n°4)Paramètres de maille : a = 5,2584 Å b = 9,7298 Å c = 7,3701 Å  $\beta = 90,88^\circ$ Reliabilité : R<sub>I</sub> = 0,048 ; R<sub>p</sub> = 0,083 ; R<sub>wp</sub> = 0,101

Atome	Site	Sym	Positions atomiques			Positions atomiques après relaxation de la structure		
			x	y	z	x'	y'	z'
Ba 1	2 a	1	0,0105	0	0,8864	0,0106	0,0002	0,8878
Ba 2	2 a	1	0,4871	0,3472	0,6389	0,4874	0,3471	0,6398
Al 1	2 a	1	0,0101	0,6266	0,5701	0,0116	0,6301	0,5745
Al 2	2 a	1	0,5145	0,7334	0,8680	0,5190	0,7352	0,8709
F 1	2 a	1	0,2518	0,0464	0,5324	0,2523	0,0464	0,5344
F 2	2 a	1	0,2519	0,2536	0,9442	0,2532	0,2527	0,9461
F 3	2 a	1	0,7654	0,0361	0,5553	0,7654	0,0349	0,5582
F 4	2 a	1	0,2677	0,7345	0,0329	0,2669	0,7350	0,0330
F 5	2 a	1	0,0387	0,5110	0,7553	0,0385	0,5113	0,7569
F 6	2 a	1	0,5064	0,9165	0,8419	0,5052	0,9164	0,8417
F 7	2 a	1	0,9916	0,2619	0,6009	0,9919	0,2595	0,5996
F 8	2 a	1	0,4485	0,0569	0,1350	0,4481	0,0546	0,1361
F 9	2 a	1	0,2832	0,7286	0,6782	0,2844	0,7295	0,6775
F 10	2 a	1	0,7924	0,7449	0,7038	0,7918	0,7444	0,7029

Atome	Incertitudes			Ecart à la structure initiale		
	$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta z$	$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta z$
Ba 1	0,0030	0,0000	0,0021	0,0001	0,0002	0,0014
Ba 2	0,0033	0,0018	0,0021	0,0003	-0,0001	0,0009
Al 1	0,0054	0,0027	0,0030	0,0015	0,0034	0,0044
Al 2	0,0039	0,0024	0,0024	0,0045	0,0017	0,0029
F 1	0,0027	0,0021	0,0021	0,0005	0,0000	0,0020
F 2	0,0027	0,0021	0,0021	0,0013	-0,0009	0,0019
F 3	0,0027	0,0021	0,0021	0,0000	-0,0012	0,0029
F 4	0,0024	0,0024	0,0021	-0,0008	0,0005	0,0001
F 5	0,0027	0,0021	0,0018	-0,0002	0,0003	0,0016
F 6	0,0027	0,0018	0,0018	-0,0012	-0,0001	-0,0002
F 7	0,0030	0,0015	0,0021	0,0003	-0,0024	-0,0013
F 8	0,0024	0,0018	0,0021	-0,0004	-0,0023	0,0011
F 9	0,0024	0,0021	0,0018	0,0012	0,0009	-0,0008
F 10	0,0024	0,0021	0,0021	-0,0006	-0,0005	-0,0009

**A1.2.4. Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>12</sub> [5,6].**

Les données de la référence [5] ont été utilisées pour les calculs de déplacement chimique isotrope de <sup>19</sup>F initiés en 2002 alors que les calculs de GCE, plus récents, ont été réalisés avec celles de la référence [6] parue en 2004.

***A1.2.4.1. Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>12</sub> [5].***

Détermination structurale sur monocristal

Groupe d'espace : P n n m (n°58)

Paramètres de maille : a = 10,18 Å      b = 9,86 Å      c = 9,50 Å

Reliabilité : R = 0,073 ; R<sub>w</sub> = 0,057

Atome	Site	Sym	Positions atomiques		
			x	y	z
Ba 1	4 f	2	0	1/2	0,2483
Ba 2	4 g	m	0,2290	0,2101	0
Ba 3	4 g	m	0,6447	0,3505	0
Al 1	8 h	1	0,3986	0,3568	0,3136
F 1	4 e	2	0	0	0,1360
F 2	4 g	m	0,0922	0,8015	0
F 3	4 g	m	0,4750	0,1453	0
F 4	4 g	m	0,1414	0,4653	0
F 5	8 h	1	0,3129	0,2036	0,2778
F 6	8 h	1	0,0523	0,2333	0,2150
F 7	8 h	1	0,3971	0,4070	0,1374
F 8	8 h	1	0,2524	0,4474	0,3516



A1.2.4.2. Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>12</sub> [6].

Détermination structurale sur monocristal

Groupe d'espace : P n n m (n°58)

Paramètres de maille : a = 10,2030 Å b = 9,8850 Å c = 9,5220 Å

Reliabilité : R<sub>1</sub> = 0,054 ; wR<sub>2</sub> = 0,060

Atome	Site	Sym	Positions atomiques			Positions atomiques après relaxation de la structure		
			x	y	z	x'	y'	z'
Ba 1	4 f	2	0	1/2	0,2484	0	1/2	0,2478
Ba 2	4 g	m	0,2289	0,2100	0	0,2306	0,2112	0
Ba 3	4 g	m	0,6447	0,3506	0	0,6439	0,3510	0
Al 1	8 h	1	0,3985	0,3575	0,3142	0,3977	0,3568	0,3136
F 1	4 e	2	0	0	0,1348	0	0	0,1344
F 2	4 g	m	0,0927	0,8003	0	0,0941	0,7983	0
F 3	4 g	m	0,4751	0,1442	0	0,4762	0,1444	0
F 4	4 g	m	0,1416	0,4654	0	0,1426	0,4655	0
F 5	8 h	1	0,3121	0,2032	0,2786	0,3106	0,2016	0,2773
F 6	8 h	1	0,0508	0,2323	0,2150	0,0516	0,2337	0,2162
F 7	8 h	1	0,3965	0,4075	0,1363	0,3963	0,4078	0,1342
F 8	8 h	1	0,2530	0,4472	0,3515	0,2501	0,4490	0,3519

Atome	Incertitudes			Ecart à la structure initiale		
	Δx	Δy	Δz	x'-x	y'-y	z'-z
Ba 1	/	/	0,0009	/	/	-0,0006
Ba 2	0,0009	0,0009	/	0,0017	0,0012	/
Ba 3	0,0009	0,0009	/	-0,0008	0,0004	/
Al 1	0,0033	0,0033	0,0036	-0,0008	-0,0007	-0,0006
F 1	/	/	0,0012	/	/	-0,0004
F 2	0,0012	0,0009	/	0,0014	-0,0020	/
F 3	0,0012	0,0009	/	0,0011	0,0002	/
F 4	0,0012	0,0012	/	0,0010	0,0001	/
F 5	0,0006	0,0006	0,0003	-0,0015	-0,0016	-0,0013
F 6	0,0006	0,0006	0,0009	0,0008	0,0014	0,0012
F 7	0,0009	0,0006	0,0006	-0,0002	0,0003	-0,0021
F 8	0,0009	0,0009	0,0009	-0,0029	0,0018	0,0004

**A1.2.5. Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub>-Ib [7].**

Détermination structurale sur monocristal

Groupe d'espace : P n m a (n°62)

Paramètres de maille : a = 10,063 Å b = 5,567 Å c = 14,88 Å

Fiabilité : R = 0,028 ; R<sub>w</sub> = 0,028

Atome	Site	Sym	Positions atomiques			Positions atomiques après relaxation de la structure		
			x	y	z	x'	y'	z'
Ba 1	4 c	m	0,4463	1/4	0,3995	0,4467	1/4	0,3994
Ba 2	4 c	m	0,3306	1/4	0,9577	0,3298	1/4	0,9579
Ba 3	4 c	m	0,2343	1/4	0,6801	0,2344	1/4	0,6803
Al 1	4 c	m	0,0236	1/4	0,3320	0,0236	1/4	0,3318
F 1	4 c	m	0,3660	1/4	0,2257	0,3643	1/4	0,2263
F 2	4 c	m	0,1728	1/4	0,4001	0,1743	1/4	0,4006
F 3	4 c	m	0,1403	1/4	0,8490	0,1409	1/4	0,8487
F 4	8 d	1	0,1489	-0,0029	0,0440	0,1490	-0,0029	0,0440
F 5	8 d	1	0,4563	0,0187	0,0934	0,4551	0,0168	0,0927
F 6	8 d	1	0,0837	0,0204	0,2601	0,0849	0,0178	0,2590

Atome	Incertitudes			Ecart à la structure initiale		
	Δx	Δy	Δz	x'-x	y'-y	z'-z
Ba 1	0,0003	/	0,0003	0,0004	/	-0,0001
Ba 2	0,0003	/	0,0003	-0,0008	/	0,0002
Ba 3	0,0003	/	0,0003	0,0001	/	0,0002
Al 1	0,0012	/	0,0006	0,0000	/	-0,0002
F 1	0,0021	/	0,0012	-0,0017	/	0,0006
F 2	0,0021	/	0,0012	0,0015	/	0,0005
F 3	0,0021	/	0,0012	0,0005	/	-0,0003
F 4	0,0015	0,0024	0,0009	0,0000	0,0000	0,0000
F 5	0,0015	0,0024	0,0009	-0,0012	-0,0019	-0,0007
F 6	0,0015	0,0024	0,0012	0,0012	-0,0026	-0,0011

A1.2.6.  $\beta$ -Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub> [8].

Détermination structurale sur poudre

Groupe d'espace : C n c 2 (n°30)

Paramètres de maille : a = 7,5318 Å b = 14,8674 Å c = 14,5732 Å

Reliabilité : R<sub>exp</sub> = 0,038 ; R<sub>wp</sub> = 0,084 ; R<sub>p</sub> = 0,068

Atome	Site	Sym	Positions atomiques			Positions atomiques après relaxation de la structure		
			x	y	z	x'	y'	z'
Ba 1	4 c	1	0,5101	0,1449	0,0000	0,5064	0,1461	0,0023
Ba 2	4 c	1	0,7687	0,0941	0,4335	0,7708	0,0949	0,4321
Ba 3	4 c	1	0,7489	0,2751	0,2230	0,7470	0,2739	0,2207
Ba 4	4 c	1	0,2443	0,1904	0,3043	0,2396	0,1898	0,3026
Ba5	4 c	1	0,2604	0,3919	0,1003	0,2582	0,3922	0,0994
Ba 6	2 a	2	0	0	0,1494	0	0	0,1463
Ba 7	2 a	2	0	0	0,8285	0	0	0,8226
Al 1	4 c	1	0,9812	0,6946	0,5148	0,9836	0,6992	0,5163
Al 2	2 b	2	1/2	0	0,7911	1/2	0	0,7956
Al 3	2 b	2	1/2	0	0,2001	1/2	0	0,1912
F 1	4 c	1	0,1175	0,7724	0,9205	0,1095	0,7795	0,9138
F 2	4 c	1	0,9610	0,1901	0,5569	0,9512	0,1904	0,5590
F 3	4 c	1	0,7923	0,7379	0,4643	0,7803	0,7456	0,4672
F 4	4 c	1	0,1351	0,1918	0,1130	0,1522	0,1836	0,1213
F 5	4 c	1	0,1658	0,6460	0,5722	0,1726	0,6535	0,5766
F 6	4 c	1	0,0916	0,4178	0,4908	0,0782	0,4112	0,4786
F 7	4 c	1	0,4334	0,1144	0,7961	0,4272	0,1172	0,7923
F 8	4 c	1	0,3274	0,5367	0,3851	0,3401	0,5266	0,3860
F 9	4 c	1	0,3494	0,5239	0,2094	0,3295	0,5308	0,2132
F 10	4 c	1	0,6844	0,9887	0,2849	0,6756	0,9879	0,2739
F 11	4 c	1	0,4754	0,8755	0,1818	0,4807	0,8759	0,1893
F 12	4 c	1	0,6472	0,5062	0,6063	0,6603	0,5083	0,5975
F 13	4 c	1	0,0772	0,1550	0,7531	0,0613	0,1589	0,7491
F 14	4 c	1	0,8698	0,9220	0,4343	0,8601	0,9267	0,4338
F 15	4 c	1	0,9198	0,1264	0,2723	0,9239	0,1302	0,2734
F 16	4 c	1	0,4611	0,7172	0,8609	0,4432	0,7179	0,8649
F 17	4 c	1	0,4274	0,8006	0,4956	0,4475	0,8007	0,5775
F 18	2 b	2	1/2	0	0,5784	1/2	0	0,5086
F 19	2 a	2	0	0	0,6168	0	0	0,6230

Atome	Incertitudes			Ecart à la structure initiale		
	$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta z$	$x'-x$	$y'-y$	$z'-z$
Ba 1	0,0024	0,0006	/	-0,0037	0,0012	0,0023
Ba 2	0,0018	0,0006	0,0012	0,0021	0,0008	-0,0014
Ba 3	0,0021	0,0006	0,0012	-0,0019	-0,0012	-0,0023
Ba 4	0,0021	0,0006	0,0012	-0,0047	-0,0006	-0,0017
Ba 5	0,0024	0,0006	0,0012	-0,0022	0,0003	-0,0009
Ba 6	/	/	0,0012	/	/	-0,0031
Ba 7	/	/	0,0012	/	/	-0,0059
Al 1	0,0135	0,0033	0,0051	0,0024	0,0046	0,0015
Al 2	/	/	0,0066	/	/	0,0045
Al 3	/	/	0,0063	/	/	-0,0089
F 1	0,0120	0,0062	0,0069	-0,0080	0,0071	-0,0067
F 2	0,0141	0,0054	0,0054	-0,0098	0,0003	0,0021
F 3	0,0117	0,0057	0,0063	-0,0120	0,0077	0,0029
F 4	0,0132	0,0075	0,0066	0,0171	-0,0082	0,0083
F 5	0,123	0,0060	0,0060	0,0068	0,0075	0,0044
F 6	0,0099	0,0054	0,0072	-0,0134	-0,0066	-0,0122
F 7	0,0135	0,0057	0,0072	-0,0062	0,0028	-0,0038
F 8	0,0126	0,0057	0,0069	0,0127	-0,0101	0,0009
F 9	0,0141	0,0060	0,0063	-0,0199	0,0069	0,0038
F 10	0,0132	0,0057	0,0066	-0,0088	-0,0008	-0,0110
F 11	0,0144	0,0060	0,0060	0,0053	0,0004	0,0075
F 12	0,0117	0,0075	0,0066	0,0131	0,0021	-0,0088
F 13	0,0114	0,066	0,0057	-0,0159	0,0039	-0,0040
F 14	0,0087	0,0051	0,0054	-0,0097	0,0047	-0,0005
F 15	0,0108	0,0057	0,0066	0,0041	0,0038	0,0011
F 16	0,0114	0,0045	0,0057	-0,0179	0,0007	0,0040
F 17	0,0108	0,0054	0,0093	0,0201	0,0001	0,0819
F 18	/	/	0,0051	/	/	-0,0698
F 19	/	/	0,0066	/	/	0,0062

**A1.3.  $\alpha$ -BaCaAlF<sub>7</sub> [9].**

Détermination structurale sur monocristal

Groupe d'espace : P 1 2/n 1 (n°13)

Paramètres de maille : a = 5,3664 Å b = 5,3846 Å c = 18,8262 Å  $\beta = 92,32^\circ$ Reliabilité : R = 0,019 ; R<sub>w</sub> = 0,043

Atome	Site	Sym	Positions atomiques			Positions atomiques après relaxation de la structure		
			x	y	z	x'	y'	z'
Ba 1	4g	1	0,2491	0,2404	-0,0678	0,2489	0,2409	-0,0676
Al 1	4g	1	0,2007	0,2247	0,3809	0,2006	0,2247	0,3808
Ca 1	2e	2	3/4	0,2077	3/4	3/4	0,2078	3/4
Ca 2	2f	2	1/4	0,6815	3/4	1/4	0,6791	3/4
F 1	4g	1	0,5997	0,5949	0,5640	0,5973	0,5927	0,5636
F 2	4g	1	0,5649	0,8622	0,6805	0,5629	0,8630	0,6812
F 3	4g	1	0,0901	0,4812	0,3263	0,0886	0,4835	0,3257
F 4	4g	1	0,4141	0,3614	0,6921	0,4145	0,3617	0,6920
F 5	4g	1	0,0530	0,7185	0,5604	0,0554	0,7174	0,5599
F 6	4g	1	0,0154	-0,0288	0,6749	0,0171	-0,0278	0,6753
F 7	4g	1	0,2750	-0,0454	0,4345	0,2766	-0,0480	0,4351

Atome	Incertitudes			Ecart à la structure initiale		
	$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta z$	x'-x	y'-y	z'-z
Ba 1	0,00009	0,00009	0,00003	-0,0001	0,0004	0,0002
Al 1	0,00045	0,00042	0,00012	-0,0001	0,0000	-0,0001
Ca 1	/	0,0039	/	0,0000	0,0001	0,0000
Ca 2	/	0,0039	/	0,0000	-0,0024	0,0000
F 1	0,0009	0,0009	0,0027	-0,0024	-0,0022	-0,0004
F 2	0,0009	0,0009	0,0027	-0,0020	0,0008	0,0007
F 3	0,0009	0,0009	0,0027	-0,0016	0,0023	-0,0005
F 4	0,0009	0,0009	0,0024	0,0004	0,0003	-0,0001
F 5	0,0009	0,0009	0,0027	0,0024	-0,0011	-0,0005
F 6	0,0009	0,0009	0,0024	0,0017	0,0010	0,0004
F 7	0,0009	0,0009	0,0027	0,0016	-0,0026	0,0006

---

## Références

---

- [1] A. Hémon et G. Courbion, *Acta Cryst. C* 47 (1991) 1302-1303.
- [2] R. Domesle, R. Hoppe, *Z. für Krist.* 153 (1980) 317-328.
- [3] R. Domesle, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 495 (1982) 16-26.
- [4] A. Le Bail, G. Férey, A.-M. Mercier, A. de Kozak, M. Samouël, *J. Solid State Chem.* 89 (1990) 282-291.
- [5] R. Domesle, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 495 (1982) 27-38.
- [6] V. Kaiser, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 794-798.
- [7] J. Renaudin, G. Férey, A. de Kozak, M. Samouël, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28 (1991) 373-381.
- [8] A. Le Bail, *J. Solid State Chem.* 103 (1993) 287-291.
- [9] F. Werner, M. Weil, *Acta. Cryst. E* 59 (2003) i17-i19.

**Annexe 2 :****Paramètres utilisés pour la reconstruction des spectres RMN de  $^{19}\text{F}$  dans les fluoroaluminates cristallisés.**

Pour chaque composé étudié, les spectres sont reconstruits à l'aide du logiciel DMFit qui permet de calculer le spectre complet, en incluant les bandes de rotation, à partir de quatre paramètres indépendants de la fréquence de rotation :  $\delta_{\text{iso}}$ ,  $\delta_{\text{aniso}}$ ,  $\eta$  et la forme de la raie isotrope (pourcentage de forme Gaussienne - 0 - et Lorentzienne - 1 -). L'interaction dipolaire n'étant pas explicitement prise en compte, l'amplitude et la largeur des raies dépendent de la fréquence de rotation utilisée et sont réajustées. Les incertitudes sur les paramètres de reconstruction sont regroupées dans le tableau A2.1.

Paramètre	Incertitudes
Amplitude (u.a.)	$\pm 10$ u.a.
$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$\pm 1$ ppm
largeur (ppm)	$\pm 0,2$ ppm
forme	$\pm 0,1$
$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\pm 5$ ppm
$\eta$	$\pm 0,1$
intensité relative (%)	$\pm 2\%$ (incertitude absolue)

**Tableau A2.1.** Incertitudes sur les paramètres de reconstruction des spectres.

Pour chaque composé, les paramètres utilisés pour la reconstruction des spectres RMN de  $^{19}\text{F}$  sont regroupés dans un tableau, pour trois fréquences de rotation : 35, 25 et 15 kHz.

## A2.1. Le système binaire $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$ .

### A2.1.1. $\alpha\text{-CaAlF}_5$ .

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	35 kHz	282	3,16	3,90	0,00	105	0,00	20
	25 kHz	226		5,00				20
	15 kHz	115		7,00				20
2	35 kHz	635	13,07	4,10	0,50	-90	0,60	40
	25 kHz	510		5,30				39
	15 kHz	270		7,50				40
3	35 kHz	640	21,69	3,80	0,30	-100	0,00	40
	25 kHz	510		5,00				41
	15 kHz	275		6,50				40

### A2.1.2. $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$ .

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	35 kHz	136	14,60	3,80	0,30	115	0,00	15
	25 kHz	105		4,50				15
	15 kHz	55		5,50				14
2	35 kHz	450	20,20	4,90	0,50	-90	0,00	57
	25 kHz	345		6,20				56
	15 kHz	200		8,50				57
3	35 kHz	130	24,80	4,70	0,80	-125	0,00	15
	25 kHz	110		5,00				15
	15 kHz	55		6,00				14
4	35 kHz	190	62,75	2,25	0,10	-85	0,70	13
	25 kHz	210		2,25				14
	15 kHz	69		5,50				15



**A2.2. Le système binaire  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$ .****A2.2.1.  $\alpha\text{-BaAlF}_5$ .**

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	35 kHz	220	10,20	4,20	0,50	-105	0,70	19
	25 kHz	170		5,50				21
	15 kHz	67		7,50				20
2	35 kHz	380	32,10	2,50	0,50	85	0,90	20
	25 kHz	315		3,10				20
	15 kHz	150		4,70				20
3	35 kHz	390	41,40	2,50	0,40	80	1,00	20
	25 kHz	300		3,20				20
	15 kHz	150		5,00				21
4	35 kHz	280	51,40	3,80	0,80	100	0,50	20
	25 kHz	210		4,80				19
	15 kHz	100		7,00				19
5	35 kHz	350	55,80	3,00	0,60	-105	0,00	21
	25 kHz	265		3,70				20
	15 kHz	130		5,50				20

A2.2.2.  $\beta$ -BaAlF<sub>5</sub>.

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	35 kHz	160		2,40				11
	25 kHz	110	12,35	3,50	0,40	110	0,00	11
	15 kHz	50		6,00				11
2	35 kHz	155		2,40				10
	25 kHz	110	18,00	3,20	0,60	100	0,90	9
	15 kHz	50		6,00				10
3	35 kHz	180		2,20				12
	25 kHz	140	22,30	2,90	0,20	85	1,00	12
	15 kHz	70		5,00				12
4	35 kHz	175		1,90				9
	25 kHz	135	25,84	2,60	0,50	85	1,00	9
	15 kHz	65		5,00				10
5	35 kHz	165		2,50				10
	25 kHz	135	28,15	3,00	0,60	-90	0,00	10
	15 kHz	65		5,00				9
6	35 kHz	135		2,50				9
	25 kHz	110	39,30	3,20	0,40	80	1,00	9
	15 kHz	60		5,00				9
7	35 kHz	150		2,40				11
	25 kHz	115	42,20	3,10	0,00	-100	0,50	11
	15 kHz	57		5,00				11
8	35 kHz	160		2,20				10
	25 kHz	135	45,55	2,90	0,40	-100	0,00	10
	15 kHz	70		4,50				10
9	35 kHz	155		2,20				10
	25 kHz	130	13557,50	2,80	0,40	100	0,80	10
	15 kHz	55		4,80				10
10	35 kHz	145		2,20				9
	25 kHz	125	67,80	2,80	0,50	100	1,00	9
	15 kHz	40		6,00				9

A2.2.3.  $\gamma$ -BaAlF<sub>5</sub>.

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	35 kHz	400	16,55	3,70	0,40	95	1,00	9
	25 kHz	340		4,50				10
	15 kHz	160		6,80				9
2	35 kHz	460	20,75	3,20	0,10	-95	0,90	10
	25 kHz	390		3,80				10
	15 kHz	170		6,50				10
3	35 kHz	440	29,75	3,40	0,40	90	0,50	9
	25 kHz	410		3,80				9
	15 kHz	230		6,00				10
4	35 kHz	430	33,85	3,50	0,00	90	0,60	10
	25 kHz	390		4,00				10
	15 kHz	205		6,50				11
5	35 kHz	440	37,05	3,30	0,00	95	0,70	10
	25 kHz	370		4,00				10
	15 kHz	180		6,00				11
6	35 kHz	1120	42,75	4,50	0,30	-85	0,80	31
	25 kHz	1000		5,10				31
	15 kHz	560		7,20				29
7	35 kHz	400	46,00	4,20	0,00	-110	0,00	12
	25 kHz	350		4,60				11
	15 kHz	200		5,80				11
8	35 kHz	440	51,20	3,30	0,40	-105	0,00	9
	25 kHz	380		3,70				9
	15 kHz	220		6,00				10

**A2.2.4. Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>12</sub>.**

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	35 kHz	940	14,80	5,40	0,50	-105	0,60	17
	25 kHz	800		5,20				16
	15 kHz	320		8,90				17
2	35 kHz	1270	21,20	3,80	0,50	-85	0,00	16
	25 kHz	1150		4,50				17
	15 kHz	560		6,00				16
3	35 kHz	1490	38,60	3,40	0,30	-75	0,80	17
	25 kHz	1150		4,00				16
	15 kHz	630		5,50				17
4	35 kHz	1600	50,40	3,00	0,40	75	0,40	16
	25 kHz	1150		4,60				18
	15 kHz	630		5,50				15
5	35 kHz	1450	53,90	4,20	0,80	-85	0,60	18
	25 kHz	950		5,30				15
	15 kHz	600		6,50				17
6	35 kHz	1150	116,60	2,50	0,50	-70	0,00	9
	25 kHz	900		3,30				10
	15 kHz	720		3,00				9
7	35 kHz	680	136,20	3,50	0,50	-80	0,00	8
	25 kHz	500		5,00				8
	15 kHz	700		3,00				9

**A2.2.5. Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub>-Ib.**

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	35 kHz	760		3,50				23
	25 kHz	660	36,30	4,20	0,20	-90,00	0,50	22
	15 kHz	360		6,30				23
2	35 kHz	400		3,20				12
	25 kHz	400	39,10	3,50	0,00	-90,00	0,30	12
	15 kHz	210		5,80				13
3	35 kHz	540		3,00				12
	25 kHz	420	40,90	4,50	0,70	-90,00	0,00	12
	15 kHz	220		6,00				11
4	35 kHz	900		3,00				22
	25 kHz	620	69,20	4,60	0,30	70,00	0,70	21
	15 kHz	395		6,20				20
5	35 kHz	900		1,50				11
	25 kHz	750	138,10	2,00	0,30	-80,00	0,00	11
	15 kHz	330		4,00				11
6	35 kHz	1300		2,00				21
	25 kHz	1200	152,10	2,50	0,30	55,00	0,50	21
	15 kHz	1100		2,80				22

A2.2.6.  $\beta$ -Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub>.

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	35 kHz	170	18,60	2,20	0,70	70,00	0,00	5
	25 kHz	125		2,50				5
	15 kHz	41		4,90				4
2	35 kHz	50	26,00	5,00	0,30	55,00	1,00	4
	25 kHz	65		3,90				5
	15 kHz	58		4,00				6
3	35 kHz	80	37,40	4,50	0,00	85,00	0,80	7
	25 kHz	75		3,20				6
	15 kHz	45		4,50				6
4	35 kHz	160	41,30	2,50	0,40	70,00	0,50	7
	25 kHz	100		2,50				6
	15 kHz	45		3,70				6
5	35 kHz	90	44,40	3,80	0,00	85,00	0,00	7
	25 kHz	170		1,70				6
	15 kHz	115		2,20				6
6	35 kHz	730	49,35	1,00	0,10	40,00	0,50	13
	25 kHz	650		1,00				13
	15 kHz	440		1,30				13
7	35 kHz	220	51,80	3,10	0,30	-55,00	0,70	11
	25 kHz	300		2,20				13
	15 kHz	180		3,00				13
8	35 kHz	60	55,60	4,00	0,40	60,00	0,00	4
	25 kHz	60		4,00				4
	15 kHz	50		4,00				4
9	35 kHz	160	58,90	1,70	0,40	70,00	0,00	4
	25 kHz	70		3,40				5
	15 kHz	47		4,00				4
10	35 kHz	110	73,40	2,60	0,00	90,00	0,80	6
	25 kHz	45		5,80				6
	15 kHz	35		4,90				6
11	35 kHz	110	129,60	1,80	0,30	-80,00	0,00	3
	25 kHz	63		2,10				3
	15 kHz	50		2,00				3
12	35 kHz	60	132,40	2,50	0,70	-130,00	0,00	2
	25 kHz	40		3,10				3
	15 kHz	17		3,50				2
13	35 kHz	170	149,40	2,00	0,60	65,00	0,50	5
	25 kHz	90		2,80				4
	15 kHz	75		2,90				5
14	35 kHz	180	157,50	4,00	0,40	65,00	1,00	12
	25 kHz	150		3,70				11
	15 kHz	112		4,40				12
15	35 kHz	70	161,00	3,50	0,00	-75,00	0,50	5
	25 kHz	120		2,30				6
	15 kHz	70		2,90				6
16	35 kHz	75	168,50	4,10	0,30	-60,00	0,00	5
	25 kHz	140		2,20				6
	15 kHz	96		2,40				5

**A2.3.  $\alpha$ -BaCaAlF<sub>7</sub>.**

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	35 kHz	1100	17,75	3,35	0,30	90	0,00	15
	25 kHz	870		4,30				14
	15 kHz	505		5,60				15
2	35 kHz	1060	21,50	3,55	0,60	-90	0,00	13
	25 kHz	770		5,00				15
	15 kHz	530		5,40				14
3	35 kHz	2180	37,00	3,50	0,50	80	0,70	29
	25 kHz	1710		4,30				28
	15 kHz	1000		6,40				29
4	35 kHz	1100	41,00	3,40	0,40	-90	0,80	15
	25 kHz	870		4,40				14
	15 kHz	470		6,00				13
5	35 kHz	1040	44,50	4,00	0,60	-90	0,00	15
	25 kHz	830		4,70				14
	15 kHz	490		6,60				14
6	35 kHz	750	112	4,80	0,6	100	0,00	13
	25 kHz	550		6,30				15
	15 kHz	465		5,60				15





**Annexe 3 :****Paramètres utilisés pour la reconstruction des spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$  dans les fluoroaluminates cristallisés.**

Pour chaque composé étudié, les spectres sont reconstruits à l'aide de notre logiciel de reconstruction des spectres SATRAS qui permet de calculer le spectre complet, en incluant les transitions satellites. Les paramètres utilisés sont  $\delta_{\text{iso}}$ ,  $\delta_{\text{aniso}}$  et  $\eta$  caractérisant le tenseur de déplacement chimique,  $\nu_Q$  et  $\eta_Q$  caractérisant l'interaction quadripolaire, la forme et la largeur des raies. Les incertitudes sur les paramètres de reconstruction sont regroupées dans le tableau A3.1.

Paramètre	Incertitudes
$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$\pm 2$ ppm
$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\pm 50$ ppm
$\eta$	$\pm 0,5$
$\nu_Q$	$\pm 5$ %
$\eta_Q$	0,05
Largeur (Hz)	$\pm 10$ Hz
Intensité relative (%)	$\pm 5\%$ (incertitude absolue)

**Tableau A3.1.** Incertitudes sur les paramètres de reconstruction des spectres.

L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau A3.2. Lorsque l'anisotropie du déplacement chimique est prise en compte, nous avons admis que les axes propres du tenseur de déplacement chimique sont les mêmes que ceux du tenseur de l'interaction quadripolaire. Les valeurs des paramètres  $\delta_{\text{aniso}}$  et  $\eta$  ne sont pas forcément pertinentes mais permettent de rendre compte des raies supplémentaires autour de la transition centrale.

Les meilleurs ajustements ont été obtenus avec une forme de raie lorentzienne.

Composé	Fréquence de rotation (kHz)	$\nu_Q$ (kHz)	$\eta_Q$	$\delta_{iso}$ (ppm)	$\delta_{aniso}$ (ppm)	$\eta$	Largeur (Hz)	Intensité relative (%)
$\alpha$ -CaAlF <sub>5</sub> AlF <sub>3</sub>	25	1580	0,95	-6	400	1	300	99,5
		32	0,00	-16	/	/	800	0,5
Ca <sub>2</sub> AlF <sub>7</sub>	15	340	0,95	-6	/	/	800	100
$\alpha$ -BaAlF <sub>5</sub>	15	1000	0,09	-3	150	1	500	100
$\beta$ -BaAlF <sub>5</sub>	15	750	0,10	-0,5	100	0	500	50
		550	0,45	-2	100	0	500	50
$\gamma$ -BaAlF <sub>5</sub>	15	1250	0,15	1	150	0	500	50
		900	0,15	-3	150	0	500	50
Ba <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>12</sub>	15	560	0,30	-2	125	0	500	100
Ba <sub>3</sub> AlF <sub>9</sub> -Ib	3	75	0,50	0	/	/	600	100
		510	0,07	0	/	/	100	25
$\beta$ -Ba <sub>3</sub> AlF <sub>9</sub>	7	140	0,50	1	/	/	250	50
		210	0,85	-2	/	/	1000	25
$\alpha$ -BaCaAlF <sub>7</sub>	10	190	0,80	-0,5	/	/	250	100

**Tableau A3.2.** Paramètres utilisés pour la reconstruction des spectres RMN de <sup>27</sup>Al dans les fluoroaluminates cristallisés.

**Annexe 4 :****Paramètres utilisés pour la reconstruction des spectres RMN de  $^{19}\text{F}$  dans les verres de fluoroaluminates.**

Pour chaque composé étudié, les spectres sont reconstruits à l'aide du logiciel DMfit qui permet de calculer le spectre complet, en incluant les bandes de rotation, à partir de quatre paramètres indépendants de la fréquence de rotation :  $\delta_{\text{iso}}$ ,  $\delta_{\text{aniso}}$ ,  $\eta$  et la forme de la raie isotrope (pourcentage de forme Gaussienne - 0 - et Lorentzienne - 1 -). L'interaction dipolaire n'étant pas explicitement prise en compte, l'amplitude et la largeur des raies dépendent de la fréquence de rotation utilisée et sont réajustées. Les incertitudes sur les paramètres de reconstruction sont regroupées dans le tableau A4.1.

Paramètre	Incertitudes
Amplitude (u.a.)	$\pm 10$ u.a.
$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$\pm 1$ ppm
largeur (ppm)	$\pm 0,2$ ppm
forme	$\pm 0,1$
$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\pm 5$ ppm
$\eta$	$\pm 0,1$
intensité relative (%)	$\pm 2\%$ (incertitude absolue)

**Tableau A4.1.** Incertitudes sur les paramètres de reconstruction des spectres.

Pour chaque composition, les paramètres utilisés pour la reconstruction des spectres RMN de  $^{19}\text{F}$  sont regroupés dans un tableau, pour deux fréquences de rotation : 30 et 25 kHz.

**A4.1. Les verres de composition  $\text{AlF}_3 = 50 \%$ .****A4.1.1.  $25\text{CaF}_2\text{-}25\text{BaF}_2\text{-}50\text{AlF}_3$ .**

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	30 kHz	490	10	30	1	125	1	21
	25 kHz	500		28				79
2	30 kHz	1390	33	39	0,7	-105	0,7	20
	25 kHz	1470		39				80
3	30 kHz	0	0	0	0	0	0	0
	25 kHz	0		0				0

**A4.1.2  $30\text{CaF}_2\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}50\text{AlF}_3$ .**

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	30 kHz	400	6	30	0	125	1	20
	25 kHz	400		30				20
2	30 kHz	1820	26	38	0,8	-105	0,7	80
	25 kHz	1920		38				80
3	30 kHz	0	0	0	0	0	0	0
	25 kHz	0		0				0

**A4.1.3  $35\text{CaF}_2\text{-}15\text{BaF}_2\text{-}50\text{AlF}_3$ .**

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	30 kHz	1100	6	27	0	125	1	21
	25 kHz	1000		23				20
2	30 kHz	4100	26	36	0,4	-105	0,7	79
	25 kHz	3670		34				80
3	30 kHz	0	0	0	0	0	0	0
	25 kHz	0		0				0

**A4.1.4.  $40\text{CaF}_2\text{-}10\text{BaF}_2\text{-}50\text{AlF}_3$ .**

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	30 kHz	1250	7	24	0,5	125	1	21
	25 kHz	1250		25				21
2	30 kHz	3900	25	29	0,5	-105	0,7	79
	25 kHz	3850		29				79
3	30 kHz	0	0	0	0	0	0	0
	25 kHz	0		0				0

**A4.2. Les verres de composition  $\text{AlF}_3 = 45\%$ .****A4.2.1.  $25\text{CaF}_2\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}45\text{AlF}_3$ .**

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	30 kHz	270	14	20	0	125	1	10
	25 kHz	300		20				90
2	30 kHz	1690	35	39	0,6	-105	0,7	11
	25 kHz	2100		38				89
3	30 kHz	0	0	0	0	0	0	0
	25 kHz	0		0				0

**A4.2.2.  $30\text{CaF}_2\text{-}25\text{BaF}_2\text{-}45\text{AlF}_3$ .**

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	30 kHz	750	10	24	0,7	125	1	12
	25 kHz	800		25				13
2	30 kHz	3950	29	35	0,7	-105	0,7	88
	25 kHz	4100		36				87
3	30 kHz	0	0	0	0	0	0	0
	25 kHz	0		0				0

**A4.2.3.  $35\text{CaF}_2\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}45\text{AlF}_3$ .**

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	30 kHz	130	10	24	0	125	1	10
	25 kHz	170		20				11
2	30 kHz	1180	25	33	0,7	-105	0,7	90
	25 kHz	1200		34				89
3	30 kHz	0	0	0	0	0	0	0
	25 kHz	0		0				0

**A4.2.4.  $40\text{CaF}_2\text{-}15\text{BaF}_2\text{-}45\text{AlF}_3$ .**

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	30 kHz	130	9	22	0,7	125	1	10
	25 kHz	120		25				11
2	30 kHz	820	26	30	0,4	-105	0,7	90
	25 kHz	825		31				89
3	30 kHz	0	0	0	0	0	0	0
	25 kHz	0		0				0

### A4.3. Les verres de composition $\text{AlF}_3 = 40 \%$ .

#### A4.3.1. $35\text{CaF}_2\text{-}25\text{BaF}_2\text{-}40\text{AlF}_3$ .

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	30 kHz	0	0	0	0	0	0	0
	25 kHz	0		0				0
2	30 kHz	3920	31	34	0,7	-105	0,7	96
	25 kHz	3920		35				96
3	30 kHz	130	73	35	0,4	105	0	4
	25 kHz	150		35				4

#### A4.3.2. $40\text{CaF}_2\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}40\text{AlF}_3$ .

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	30 kHz	0	0	0	0	0	0	0
	25 kHz	0		0				0
2	30 kHz	1000	27	32	0,7	-105	0,7	94
	25 kHz	1020		33				94
3	30 kHz	47	67	35	0	105	0	6
	25 kHz	50		36				6

#### A4.3.3. $45\text{CaF}_2\text{-}15\text{BaF}_2\text{-}40\text{AlF}_3$ .

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	30 kHz	0	0	0	0	0	0	0
	25 kHz	0		0				0
2	30 kHz	4600	27	30	0,6	-105	0,7	93
	25 kHz	4350		30				93
3	30 kHz	260	67	35	0	105	0	7
	25 kHz	230		37				7

#### A4.3.4. $50\text{CaF}_2\text{-}10\text{BaF}_2\text{-}40\text{AlF}_3$ .

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	30 kHz	0	0	0	0	0	0	0
	25 kHz	0		0				0
2	30 kHz	5850	22	25	0,5	-105	0,7	93
	25 kHz	6000		26				94
3	30 kHz	330	68	37	0,8	105	0,0	7
	25 kHz	330		37				6

**A4.4. Le verre de composition  $50\text{CaF}_2\text{-}15\text{BaF}_2\text{-}35\text{AlF}_3$ .**

Raie	Fréquence de rotation	Amplitude (u.a.)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Largeur (ppm)	Forme	$\delta_{\text{aniso}}$ (ppm)	$\eta$	Intensité relative (%)
1	30 kHz	0	0	0	0	0	0	0
	25 kHz	0		0				0
2	30 kHz	3350	26	28	0,4	-105	0,7	90
	25 kHz	3350		28				91
3	30 kHz	270	68	35	0	105	0	10
	25 kHz	250		36				9





## **PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS**

## Publications

*"Structural investigations of  $\beta$ -CaAlF<sub>5</sub> by coupling powder XRD, NMR, EPR and spectroscopic parameter calculations. "*

**M. Body**, G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Calvayrac and P. Blaha, acceptée à J. Solid State Chem.

*"Cluster models and ab initio calculations of <sup>19</sup>F NMR isotropic chemical shifts for inorganic fluorides"*

**M. Body**, G. Silly, C. Legein et J.-Y. Buzaré, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 10270-10278.

*"Correlation between <sup>19</sup>F environment and isotropic chemical shift in barium and calcium fluoroaluminates"*

**M. Body**, G. Silly, C. Legein et J.-Y. Buzaré, Inorg. Chem. 43 (2004) 2474-2485.

*"Les fluorures inorganiques, des matériaux modèles pour tester les méthodes de calcul de paramètres RMN (déplacement chimique et paramètres quadripolaires)"*

G. Silly, **M. Body**, J.-Y. Buzaré, C. Legein, B. Bureau, C. R. Chimie 7 (2004) 403-416.

## Communications orales (nom de l'orateur souligné)

*"<sup>19</sup>F environment and isotropic chemical shift in inorganic crystallized and glassy fluoroaluminates"*

**M. Body**, G. Silly, C. Legein et J.-Y. Buzaré, XIV<sup>th</sup> ESFC, Poznan, Poland, 11-16 juillet 2004, p. 207.

*"Caractérisation de l'organisation locale dans des oxydes et des fluorures par RPE d'ions de transition paramagnétiques (Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>,...)"*

**C. Legein**, J.-Y. Buzaré, G. Silly, **M. Body**, G. Scholz, R. Stösser, XVII<sup>ème</sup> colloque international "Optique Hertzienne et Diélectriques", Calais, 3-5 septembre 2003.

*"Les fluorures inorganiques, des matériaux modèles pour tester les méthodes de calcul de paramètres RMN (déplacement chimique et paramètres quadripolaires)"*

**G. Silly**, **M. Body**, J.-Y. Buzaré, C. Legein, B. Bureau, Conférence invitée GERM XVIII, Batz sur Mer, 18-23 mai 2003, p. 47.

## Communications par affiche

*"Empirical and ab initio calculations for <sup>19</sup>F isotropic chemical shift in inorganic fluorides"*

**M. Body**, G. Silly, C. Legein et J.-Y. Buzaré, 17th EENC/32nd AMPERE Congress, Lille, 6-11 septembre 2004.

*"Correlation between ab initio and semi-empirical Electric Field Gradients calculations in inorganic fluoride materials".*

G. Silly, **M. Body**, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Calvayrac, 17th EENC/32nd AMPERE Congress, Lille, 6-11 septembre 2004.

*"<sup>19</sup>F and <sup>27</sup>Al high resolution solid state NMR in fluoroaluminates"*

**M. Body**, G. Silly, C. Legein et J.-Y. Buzaré, 31<sup>st</sup> Congress Ampere on magnetic resonance and related phenomena – Poznan, Poland, 15-19 juillet 2002, 230.



## Résumé

Cette thèse comporte deux volets. Le premier, expérimental, a consisté en la synthèse d'une série de fluoroaluminates cristallisés et vitreux (binaires  $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$  et  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$  et ternaire  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$ ) sous forme de poudre et en leur étude par Résonance Magnétique Nucléaire du Solide haute résolution des noyaux  $^{19}\text{F}$  et  $^{27}\text{Al}$ . Les expériences RMN les plus récentes (MAS, SATRAS, MQ-MAS) ont été mises en œuvre. Elles ont permis l'obtention de spectres correspondant à environ quatre-vingts sites d'ions fluorures  $\text{F}^-$  et une quinzaine de sites d'ions aluminium  $\text{Al}^{3+}$  pour les fluoroaluminates cristallisés. Les paramètres spectroscopiques pertinents (déplacements chimiques isotropes pour  $^{19}\text{F}$  et  $^{27}\text{Al}$ , paramètres d'interaction quadripolaire pour  $^{27}\text{Al}$ ) ont été déterminés par reconstruction des spectres des échantillons cristallisés et vitreux.

Le second volet du travail a porté sur la modélisation de ces paramètres :

- déplacement chimique isotrope de  $^{19}\text{F}$  par une méthode semi-empirique (« modèle de superposition » développé au Mans) dans les fluoroaluminates cristallisés et des calculs ab-initio (code GAUSSIAN) sur un très grand nombre de fluorures inorganiques cristallisés;
- paramètres quadripolaires de  $^{27}\text{Al}$  par des calculs ab-initio (code WIEN2k) dans des fluoroaluminates cristallisés.

La comparaison entre les paramètres calculés et expérimentaux est en général tout à fait satisfaisante et permet de discuter les valeurs des paramètres RMN en terme de liaison chimique, de connectivité des entités constituant le réseau et d'ordre à courte et moyenne distances. Elle permet en outre de caractériser le réseau des fluoroaluminates vitreux.

**Mots clés :** Fluoroaluminates cristallisés et vitreux, RMN du solide,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , Déplacement chimique isotrope, Interaction Quadripolaire, Modélisation.

---

## Abstract

This work is divided into two parts. The first one, experimental, is related to the synthesis of crystallized and glassy fluoroaluminates ( $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$  and  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$  binaries, and  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$  ternary) as powder samples, and their study using  $^{19}\text{F}$  and  $^{27}\text{Al}$  high resolution solid state Nuclear Magnetic Resonance. The most recent NMR experiments (MAS, SATRAS, MQ-MAS) have been worked out. Experimental spectra have been recorded for about eighty sites of  $\text{F}^-$  fluorine ion and fifteen sites of  $\text{Al}^{3+}$  aluminium ion in the crystallized fluoroaluminates. The relevant spectroscopic parameters (isotropic chemical shift for  $^{19}\text{F}$  and  $^{27}\text{Al}$ , quadrupolar parameters for  $^{27}\text{Al}$ ) have been determined by reconstruction of the crystallized and glassy samples spectra.

The second part of this work is devoted to the modeling of these NMR parameters:

- $^{19}\text{F}$  isotropic chemical shift using a semi-empirical method ("superposition model" developed in Le Mans) in the crystallized fluoroaluminates and using ab initio calculations (GAUSSIAN code) on a large number of crystallized inorganic fluorides;
- $^{27}\text{Al}$  quadrupolar parameters using ab initio calculations (WIEN2k code) in crystallized fluoroaluminates.

The comparison between the calculated and experimental parameters was generally satisfactory and allows us to discuss the NMR parameter values in term of chemical bond, connectivity of the network entities, and short and mean range order. Moreover, the network of fluoroaluminate glasses was also characterized.

**Keywords :** Crystallized and glassy fluoroaluminates, Solid state NMR,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , Isotropic chemical shift, Quadrupolar interaction, Modeling.