

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée à l'Université du Maine

Ecole Doctorale Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire (3MPL)

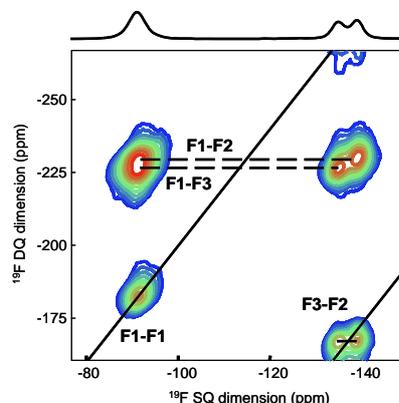
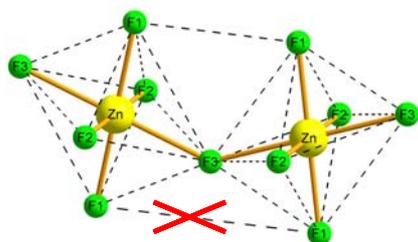
Spécialité : Chimie de l'État solide

Par

Charlotte MARTINEAU

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ du MAINE

Caractérisation structurale de fluorures inorganiques par RMN du solide haute résolution multidimensionnelle et multi-noyaux



Soutenu le 26 Septembre 2008, devant le jury suivant :

C. BONHOMME	Professeur	Université Pierre et Marie Curie	Rapporteur
F. TAULELLE	Directeur de Recherche	Institut Lavoisier (Versailles)	Rapporteur
D. MASSIOT	Directeur de Recherche	CEMHTI (Orléans)	Examineur
F. FAYON	Chargé de Recherche	CEMHTI (Orléans)	Examineur
A. DEMOURGUES	Directeur de Recherche	ICMCB (Pessac)	Examineur
G. SILLY	Professeur	Université de Montpellier II	Examineur
J.-Y. BUZARÉ	Professeur	Université du Maine	Directeur de thèse
C. LEGEIN	Professeur	Université du Maine	Co-directeur de thèse

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été effectué au Laboratoire des Oxydes et Fluorures (LdOF) et au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC) au sein de l'Institut de Recherche en Ingénierie Moléculaire et Matériaux Fonctionnels (IRIM2F) de l'Université du Maine, sous la direction des professeurs Jean-Yves Buzaré et Christophe Legein. Je vous remercie sincèrement de m'avoir proposé ce sujet de thèse (de Maîtrise et de Master II) sur lequel j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler. Merci pour votre rigueur, patience, disponibilité, décontraction et bonne humeur. J'ai passé cinq années très enrichissantes à vos côtés.

Je souhaite remercier les enseignants de l'Université du Maine pour la formation continue que j'ai reçue et Gilles Silly, professeur au LPCMC (Montpellier II), qui m'a initiée à la RMN au cours de mes stages de Maitrise et de Master II.

Je ne remercierai jamais assez Franck Fayon, chargé de recherche au CEMHTI (Orléans), de m'avoir fait partager ses connaissances et son enthousiasme pour la RMN : Double-F, au-delà du côté scientifique, merci pour tes coups de gueule ("PMFC"), ta sincérité et ton amitié. Je remercie également Dominique Massiot, directeur du CEMHTI, de m'avoir ouvert les portes de son laboratoire, ainsi que toutes les personnes travaillant au CEMHTI pour leur accueil chaleureux à chacun de mes séjours.

Je remercie vivement Christian Bonhomme, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris), et Francis Taulelle, directeur de recherche à l'Institut Lavoisier (Versailles), de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce manuscrit, Franck Fayon, Gilles Silly et Alain Demourgues, directeur de recherche à l'ICMCB (Pessac), d'avoir participé au jury et Dominique Massiot de l'avoir présidé. J'ai passé grâce à vous un jour de soutenance inoubliable !

Je remercie Marc Leblanc et Odile Bohnké, directeurs du LdOF, ainsi qu'Alain Bulou et Jean-Marc Grenèche, directeurs du LPEC, de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires respectifs.

Merci aussi à :

- Joël Emery, professeur émérite au LPEC, toujours prêt à discuter de RMN ;
- Monique Body, maître de conférences au LPEC, qui a réalisé les calculs *ab initio* ;
- François Goutenoire, maître de conférences au LdOF, pour son aide à la résolution structurale ;

-
- Emmanuelle Suard pour son accueil à l'ILL (Grenoble) ;
 - Gwenaël Corbel, chargé de recherche au LdOF, qui m'a initiée aux "joies" du pastillage et a effectué les expériences de spectroscopie d'impédance sur mes échantillons.

Je remercie aussi Anne-Marie Mercier, Cyrille Galven et Jean-Yves Botquelen pour leur soutien technique, Brigitte Chevet et Jeannette Lemoine pour leur aide côté administratif.

J'ai rencontré au laboratoire des amis formidables. Marie-Hélène (M.-H.), ton sourire (et l'apport de Muse en musique de fond) a ensoleillé "mon" bureau pendant deux ans. Maud, merci de m'avoir fait pleurer de rire et merci pour tes coups de main en tout genre. Anthony (chimiste - RMNiste), je retiens nos deux supers années de DEUG et nos retrouvailles en thèse derrière... un spectro ! Sandrine, merci pour ton accent chantant et tes bons tuyaux. Merci à tous pour votre joie de vivre et les bons moments passés ensemble (et vive le chocolat !).

Une pensée très personnelle pour Dominique et Christine Sepulchre. Merci infiniment de m'avoir permis d'assouvir pendant mes années d'étude et de thèse ma passion (risquée...) qu'est l'entraînement quotidien des pur-sang (de très bonne heure et de bonne humeur). Merci de m'avoir fait découvrir les frissons et sensations inégalables des galops et de la monte en course ! Un souvenir particulier pour quelques uns de "mes" chevaux : Girolata, Latvie, Boaka, le grand blond Diango, Kanithos. A l'écurie, j'ai aussi rencontré des amis Cyril, Jérôme, Emmanuel, Michel, Victor ... Merci de m'avoir si bien intégrée à l'équipe, merci pour votre simplicité, les fous rires et délires à cheval, les arrivées de courses survoltés devant Equidia, les parties de cartes, les soirées du nouvel an...

Un clin d'œil à ma sœur jumelle Hélène (ln_de_x) et aux heures passées au téléphone à parler "cheval".

Enfin, un grand grand merci à mes parents qui ont rendu mes études possibles dans de très bonnes conditions.

Charlotte MARTINEAU.

"C'est déjà une victoire d'être au départ."

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	1
Chapitre 1. Interactions RMN et mise en œuvre d'expériences multidimensionnelles.....	11
Introduction.....	13
1. Principe de la RMN.....	13
2. Les interactions en RMN du solide.....	14
2.1. Interaction Zeeman.....	14
2.2. Interaction de déplacement chimique.....	15
2.3. Interaction dipolaire.....	16
2.4. Interaction quadripolaire.....	17
2.5. Interaction de couplage J	19
3. Description quantique de la RMN pulsée.....	20
3.1. L'opérateur densité.....	20
3.2. Valeur moyenne d'une observable.....	21
3.3. Evolution temporelle de l'opérateur densité.....	21
3.4. Le signal RMN.....	21
3.5. L'opérateur densité à l'équilibre thermodynamique.....	21
3.6. Représentation de l'opérateur densité et de l'opérateur produit.....	22
3.7. La relaxation : les équations de Bloch.....	26
4. Expériences RMN du solide haute résolution pour les noyaux de spin $\frac{1}{2}$: application à β-PbF₂.....	27
4.1. La rotation à l'angle magique.....	29
4.2. L'écho de Hahn.....	30
4.3. Le découplage.....	32
4.4. Détermination du couplage J ^{19}F - ^{207}Pb par reconstruction du spectre ^{19}F MAS...33	33
4.5. RMN du ^{207}Pb	36
4.6. L'expérience J -HMQC.....	39
4.7. La RMN à 2 dimensions.....	46

5. Expériences RMN haute résolution spécifiques aux noyaux de spin $I > 1/2$.....	57
5.1. Les noyaux ^{27}Al , ^{23}Na et ^{115}In	57
5.2. Les noyaux ^{71}Ga et ^{67}Zn	60
Références.....	63

Chapitre 2. Caractérisation structurale de fluorures de plomb : diffraction, RMN et calculs *ab initio*.....

Introduction.....	69
1. Neutron Powder Diffraction, Multinuclear and Multidimensional NMR Structural Investigation of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$.....	72
2 Structure determination of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ by coupling multinuclear solid state NMR, powder XRD and <i>ab initio</i> calculations.....	83
3. Applications à d'autres fluorures de plomb.....	93
3.1. $\alpha\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$	93
3.2. PbGaF_5	94
3.3. Verre PZG40-20-40.....	95
Conclusions.....	96
Références.....	98

Chapitre 3. Phénomène dynamiques : mobilité et conduction anionique dans des fluorures de plomb.....

Introduction.....	103
1. Etude RMN de la mobilité des ions fluorures dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$.....	103
1.1. Rotation à l'angle magique et température.....	104
1.2. $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$	105
1.3. $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$	111
1.4. Conclusions des études RMN du ^{19}F	114
2. Etude de la conductivité anionique de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$.....	115
2.1. Préparation et stabilité thermique des échantillons.....	115
2.2. Résultats.....	120
Conclusions.....	122
Références.....	123

Chapitre 4. De la mise en évidence à la mesure du couplage J dans des fluorures inorganiques.....	125
Introduction.....	127
1. Mesure du couplage J ^{19}F-^{207}Pb.....	128
1.1. $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$	129
1.2. $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$	137
1.3. PbGaF_5 , $\alpha\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ et verre PZG.....	139
1.4. Corrélations J ^{19}F - ^{207}Pb distances F-Pb ?.....	141
2. Mesure du couplage J entre ^{19}F et un noyau quadripolaire.....	142
2.1. $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$	143
2.2. $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$	145
2.3. $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	146
Conclusions.....	147
Références.....	149
Chapitre 5. Attributions des raies de RMN dans des fluorures : modélisation et/ou RMN 2D.....	153
Introduction.....	155
1. Multinuclear high-resolution NMR study of compounds from the ternary system $\text{NaF-CaF}_2\text{-AlF}_3$: from determination to modelling of NMR parameters.....	157
2 On the assignment of ^{19}F MAS NMR spectra of fluoroaluminates using through space spectral edition of ^{19}F-^{27}Al and ^{19}F-^{19}F connectivities.....	169
Conclusions.....	182
Références.....	184
Conclusions et Perspectives.....	187
Annexes.....	191
Annexe 1. Synthèse des composés.....	193
Annexe 2. Outils pour l'exploitation des spectres.....	195
Annexe 3. Le logiciel SIMPSON.....	197
Annexe 4. Principe et conditions des mesures de conductivité.....	201
Annexe 5. Publications et communications.....	205

Lexique des abréviations utilisées

- **1D** : one-dimensional,
- **2D** : two-dimensional,
- **1Q** : simple-Quantum,
- **2Q** : double-Quantum,
- **3Q** : triple-Quantum,
- **ATD** : Analyse Thermique Différentielle,
- **ATG** : Analyse Thermique Gravimétrique,
- **BABA** : BAck to BAck,
- **CP** : Cross Polarization,
- **CSA** : Chemical Shift Anisotropy,
- **CW** : Continuous Wave,
- **DAS** : Dynamic Angle Spinning,
- **DFT** : Density Functional Theory,
- **DOR** : Double Orientation Rotation,
- **DQ** : Double Quantum,
- **DRX** : Diffraction des Rayons X,
- **EFG** : Electric Field Gradient,
- **EXSY**: EXchange SpectroscopY,
- **FSLG** : Frequency Switch Lee-Goldburg,
- **GCE** : Gradient de Champ Electrique,
- **HETCOR** : HETeronuclear CORrelation,
- **HMQC** : Heteronuclear Multiple Quantum Correlation,
- **HSQC** : Heteronuclear Single Quantum Correlation,
- **INADEQUATE** : Incredible Natural Abundance Double QUAntum Transfer Experiment,
- **INEPT** : Insensitive Nuclei Enhanced by PolarizaTion,
- **LG** : Lee-Goldburg,
- **MAS** : Magic Angle Spinning,
- **MQ** : Multiple-Quantum,
- **MQ-MAS** : Multiple Quantum Magic Angle Spinning,
- **Q-CPMG** : Quadrupolar Carr-Purcell-Meiboom-Gill,
- **RF** : Radio-Fréquence,

- **RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire,
- **SATRAS** : SAteellite TRAnstition Spectroscopy,
- **SIMPSON** : SIMulation Programm for SOLid-state NMR spectroscopy,
- **SPINAL** : Small Phase INcremental ALternation,
- **SQ** : Single Quantum,
- **ST-MAS** : Satellite Transition Magic Angle Spinning,
- **T₁** : temps de relaxation spin-réseau (longitudinal),
- **T_{1ρ}** : temps de relaxation longitudinal dans le repère tournant,
- **T₂** : temps de relaxation spin-spin (transversal),
- **TMS** : TétraMéthylSilane,
- **TPPM** : Two Pulse Phase-Modulated.

Introduction Générale

Grâce à sa sélectivité chimique, la résonance magnétique nucléaire (RMN) est, de nos jours, un outil de caractérisation très utilisé dans des domaines variés, en particulier en chimie des matériaux. En RMN du liquide, le mouvement brownien conduit à des spectres naturellement résolus. En RMN du solide, l'anisotropie des interactions (anisotropie de déplacement chimique, couplages dipolaire et quadripolaire...) conduit à un élargissement des raies de résonance. Si ces interactions anisotropes ont le désavantage de diminuer la résolution des spectres, elles contiennent néanmoins des informations structurales et dynamiques très importantes.

De nombreux progrès technologiques, notamment le développement de sondes en rotation à l'angle magique (MAS) capables d'atteindre aujourd'hui des fréquences de 35 kHz en routine et l'augmentation constante des champs magnétiques, ont permis d'améliorer la résolution des spectres RMN solide. Depuis une dizaine d'années, les efforts méthodologiques portent sur l'adaptation de séquences d'impulsions de RMN du liquide et également sur la mise au point de séquences spécifiques à la RMN du solide, souvent combinées à la rotation à l'angle magique. Ces séquences permettent, en s'appuyant sur les interactions entre spins, d'augmenter la sensibilité des spins peu sensibles, de compter le nombre de spins couplés... Implémentées dans des expériences à deux dimensions, elles permettent d'obtenir des cartes mettant en évidence des corrélations entre atomes couplés. Les interactions entre le spin et son environnement peuvent également être séparées dans la seconde dimension, fournissant ainsi des spectres 2D comportant au moins une dimension haute résolution.

En parallèle avec le développement de l'instrumentation et de la méthodologie en RMN du solide haute résolution 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 calculs prédictives des paramètres RMN à partir des structures. Actuellement, un certain nombre de codes permettent de calculer les tenseurs d'écran et/ou les gradients de champ électrique : PARATEC [1], CASTEP [2,3], ADF [4], Gaussian [5], WIEN2k [6], AB INIT [7-9]...

Les fluorures inorganiques sont étudiés au Mans depuis la création, au début des années 1960, du Laboratoire des Oxydes et Fluorures (LdOF, UMR CNRS 6010). Les matériaux fluorés possèdent des propriétés originales et connaissent des applications variées comme catalyseurs, pigments colorés, capteurs chimiques, électrolytes solides, lasers,... Les verres fluorés de métaux lourds entrent dans la composition de fibres lasers, d'amplificateurs optiques ou de guides d'ondes pour microlasers en télécommunications [10]. Ils sont étudiés au Mans, depuis la découverte en 1979 de la famille des verres fluorés de métaux de transition (TMFG, $A^{II}F_2-M^{II}F_2-M^{III}F_3$ avec $A^{II} = Pb^{2+}, Ba^{2+}$; $M^{II} = Mn^{2+}, Zn^{2+} \dots$; $M^{III} = Cr^{3+}, Fe^{3+}$,

Ga³⁺...) [11,12]. Au sein de cette famille, les verres PZG (PbF₂-ZnF₂-GaF₃) permettent la fabrication de guide d'ondes par dépôt en phase vapeur (PVD) [13]. Les verres fluorés de métaux de transition ont fait l'objet de nombreuses études structurales à l'aide de techniques diverses (EXAFS [14,15], diffraction magnétique et nucléaire des neutrons [16-18], Raman [19,20], RPE [21-25] et méthodes Rietveld pour matériaux désordonnés (RDM) [26,27]) qui ont permis de mettre en évidence et de caractériser un réseau d'octaèdres M^{II}F₆⁴⁻ et M^{III}F₆³⁻ peu distordus et formant des files entre lesquelles les ions A²⁺ s'insèrent.

Compte tenu des nombreuses collaborations entre le LdOF et le Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC, UMR CNRS 6087) portant sur les fluorures, lorsque le LPEC s'est doté d'un spectromètre RMN et de sondes spécifiques, de nombreuses études ont naturellement portées sur le noyau ¹⁹F. Ce noyau a des caractéristiques proches de celles du ¹H (abondance naturelle de 100% et rapport gyromagnétique élevé), mais possède une gamme de déplacement chimique environ dix fois plus large, compliquant souvent l'acquisition et l'interprétation des spectres. Deux thèses ont déjà porté sur l'étude par RMN du solide de fluorures inorganiques.

La première thèse (B. Bureau [28]) a été consacrée à l'étude par RMN 1D de différents noyaux (¹⁹F, ²⁰⁷Pb et ^{69,71}Ga) de la structure de verres fluorés de métaux de transition, en particulier les verres PZG. L'investigation de ces systèmes désordonnés s'est appuyée sur l'étude préalable des composés cristallisés des binaires PbF₂-GaF₃ et PbF₂-ZnF₂, produits de la recristallisation [29] des verres PZG. Les structures de ces composés n'étaient pas connues et seule une étude qualitative a été réalisée sur ces phases. Néanmoins, l'étude RMN ¹⁹F MAS a permis de déterminer les plages de déplacement chimique des trois types d'atomes de fluor présents dans ces composés : pontants deux octaèdres MF₆, non pontants (appartenant à un seul octaèdre MF₆) et libres (n'appartenant à aucun octaèdre) [30]. La connectivité du réseau d'octaèdres (RMN du ¹⁹F), l'ordre à moyenne distance (RMN du ²⁰⁷Pb) et les distributions de paramètres quadripolaires du ^{69,71}Ga ont été déterminés [30-32]. Un modèle de superposition de calcul du déplacement chimique isotrope du ¹⁹F a été élaboré en s'appuyant sur les résultats expérimentaux acquis sur de nombreux fluorures [33].

Au cours de la seconde thèse (M. Body [34]), la RMN MAS 1D du ¹⁹F [35] et 1D et 2D (expérience MQ-MAS) du ²⁷Al [36] a été utilisée pour déterminer les paramètres RMN de ces noyaux dans des fluoroaluminates des binaires BaF₂-AlF₃ et CaF₂-AlF₃ et du ternaire BaF₂-CaF₂-AlF₃. Afin d'attribuer les raies de ¹⁹F aux sites cristallographiques, les déplacements chimiques isotropes ont été modélisés, d'une part en utilisant et améliorant [35] le modèle de superposition proposé par B. Bureau *et al.* [33] et, d'autre part en utilisant le code Gaussian [5] et une méthode de clusters [37]. Les paramètres quadripolaires du ²⁷Al ont,

eux, été calculés avec le code WIEN2k [6], utilisant les conditions aux limites périodiques. Après optimisation des structures, un bon accord entre valeurs des paramètres quadripolaires expérimentaux et calculés a été obtenu, permettant l'attribution de toutes les raies de ^{27}Al aux sites cristallographiques [38-40].

Mes travaux de thèse ont consisté à coupler techniques de diffraction, calculs *ab initio* de paramètres RMN et expériences RMN pour déterminer la structure et caractériser la dynamique des fluorures de plomb $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. L'aspect le plus original de ce travail a été le développement et la mise en œuvre d'expériences RMN multidimensionnelle dans ces matériaux. En étroite collaboration avec Franck Fayon, Chargé de Recherches CNRS au laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI, UPR CNRS 3079), nous avons également concentré nos efforts sur la mesure du couplage $J^{19\text{F}-207\text{Pb}}$, qui, s'il est résolu sur les spectres RMN ^{19}F MAS de α - [41] et $\beta\text{-PbF}_2$ [42], n'avait jamais été ni mis en évidence ni utilisé dans d'autres fluorures de plomb. Cette collaboration a également permis d'accéder au spectromètre haut champ du CEMHTI et de réaliser des expériences RMN sur les noyaux quadripolaires ^{71}Ga et ^{67}Zn . Nous avons, en outre, mis en évidence la mobilité des ions fluorures dans ces composés par RMN ^{19}F MAS. Des mesures de spectroscopie d'impédance complexe ont été réalisées pour savoir si cette mobilité se traduisait par des propriétés de conduction anionique intéressantes. De plus, cette thèse présente une alternative aux calculs de déplacement chimique pour l'attribution des raies des spectres RMN ^{19}F MAS. La RMN 2D ^{19}F - ^{19}F de corrélation est en effet efficace pour l'attribution des raies de résonance dans des composés fluorés [43]. Ainsi, nous avons montré sa mise en œuvre dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ et étendu son utilisation à des fluoroaluminates cristallisés des binaires $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$ et $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$.

Le plan de ce manuscrit est le suivant :

- Le premier chapitre propose des rappels succincts des principes de base de la RMN et de ses interactions. Les expériences de RMN 1D et 2D qui ont été mises en œuvre sont décrites et illustrées sur un fluorure de plomb modèle, $\beta\text{-PbF}_2$. Une attention particulière est portée à l'interprétation du couplage $J^{19\text{F}-207\text{Pb}}$ dans ce composé. Enfin, les expériences de RMN utilisées pour les noyaux quadripolaires sont présentées.

- Le second chapitre est consacré à la caractérisation structurale de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ en couplant diffraction des rayons X ou des neutrons, RMN du solide haute résolution et calculs *ab initio*.

- Le troisième chapitre concerne l'étude de la mobilité des ions fluorures dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ par RMN du ^{19}F 1D et 2D d'échange chimique et par spectroscopie d'impédance complexe.

- Le quatrième chapitre est dédié à la mesure du couplage J entre le ^{19}F et un autre noyau dans des composés inorganiques. En particulier, les techniques de RMN développées au cours de la thèse permettant la mesure précise du couplage J ^{19}F - ^{207}Pb dans les fluorures de plomb sont présentées. La mise en évidence du couplage J entre le fluor et des noyaux quadripolaires ($^{69,71}\text{Ga}$, ^{115}In) dans des fluorures inorganiques conclut ce chapitre.

- Le cinquième et dernier chapitre concerne l'attribution des raies des spectres RMN ^{27}Al , ^{23}Na et ^{19}F dans des fluoroaluminates. Après détermination des paramètres quadripolaires des noyaux ^{27}Al et ^{23}Na par reconstruction des spectres RMN, l'attribution des raies est réalisée en comparant les valeurs expérimentales avec celles calculées avec le code *ab initio* WIEN2k. Pour l'attribution des raies de ^{19}F , deux approches sont présentées. La première s'appuie sur le modèle semi-empirique de calcul de déplacement chimique isotrope [33], la seconde utilise les expériences RMN 2D MAS de corrélation.

- Enfin, les annexes regroupent les conditions de synthèse des composés étudiés, une présentation des logiciels de reconstruction des spectres de RMN Dmfit [44] et SATRAS [45,46], les fichiers d'entrée des simulations numériques effectuées avec le logiciel SIMPSON [47], le principe et les conditions d'enregistrement des diagrammes d'impédance complexe et la liste des publications et des communications dont je suis co-auteur.

Références.

- [1] B. Profmmer, D. Rackowski, A. Canning, S. G. Louie, *PARATEC (PARAllel Total Energy Code)*, Lawrence Berkeley National Laboratory (with contributions from F. Mauri, M. Cote, Y. Yoon, C. J. Pickard, P. Heynes) : San Francisco, CA.
- [2] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. I. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2717-2744.
- [3] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567-570.
- [4] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gibersen, J. G. Snijders, T. J. Ziegler, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931-967.
- [5] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, 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, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (1999).
- [7] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D. C. Allan, *Comput. Mater. Sci.* 25 (2002) 478-792.
- [8] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, D.C. Allan., *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 558-562.
- [9] J. W. Zwanziger, M. Torrent, *App. Magn. Reson.* 33 (2008) 447-456.

- [10] *Advanced Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Applications*, T. Nakajima, A. Tressaud, B. Zemva (eds), Elsevier, 2000.
- [11] J.-P. Miranday, C. Jacoboni et R. de Pape, *Rev. Chim. Minér.* 16 (1979) 277-282.
- [12] J.-P. Miranday, C. Jacoboni, R. de Pape, *J. Non-Cryst. Solids* 43 (1981) 393-401.
- [13] C. Jacoboni, O. Perrot, B. Boulard, *J. Non-Cryst. Solids* 184 (1995) 184-189.
- [14] A. Le Bail, C. Jacoboni, R. de Pape, *Mater. Sci. Forum* 6 (1985) 441-448.
- [15] A. Le Bail, C. Jacoboni, R. de Pape, *J. Solid State Chem.* 52 (1984) 32-44.
- [16] A. Le Bail, C. Jacoboni, R. de Pape, *J. Solid State Chem.* 48 (1983) 168-175.
- [17] A. Le Bail, C. Jacoboni, R. de Pape, *J. Non-Cryst. Solids* 74 (1985) 205-212.
- [18] A. Le Bail, C. Jacoboni, R. de Pape, *J. Non-Cryst. Solids* 74 (1985) 213-221.
- [19] B. Boulard, C. Jacoboni, M. Rousseau, *J. Solid State Chem.* 80 (1989) 17-31.
- [20] B. Boulard, C. Jacoboni, M. Rousseau, *Mater. Sci. Forum* 67-68 (1991) 405-412.
- [21] C. Legein, J.-Y. Buzaré, C. Jacoboni, *J. Non-Cryst. Solids* 161 (1993) 112-117.
- [22] C. Legein, J.-Y. Buzaré, C. Jacoboni, *J. Non-Cryst. Solids* 184 (1995) 160-165.
- [23] C. Legein, J.-Y. Buzaré, J. Emery, C. Jacoboni, *J. Phys. Condens.: Matter* 7 (1995) 3853-3862.
- [24] C. Legein, J.-Y. Buzaré, B. Boulard, C. Jacoboni, *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) 4829-4846.
- [25] C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, C. Jacoboni, *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996) 4339-4350.
- [26] A. Le Bail, C. Jacoboni, R. de Pape, *J. Phys. Colloque C8* 46 (1985) 163-168.
- [27] A. Le Bail, Proceedings of Conference on Non-Crystalline Inorganic Materials - April 8-12, 2003, Bonn, Germany (<http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0310/0310487.pdf>).
- [28] B. Bureau, Thèse de Doctorat, Université du Maine, 1998.
- [29] C. Legein, J.-Y. Buzaré, C. Jacoboni, *J. Solid State Chem.* 121 (1996) 149-157.
- [30] B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, J. Emery, C. Legein, C. Jacoboni, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 6719-6736.
- [31] B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 15 (1999) 79-89.
- [32] B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, C. Legein, D. Massiot, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 14 (1999) 181-190.
- [33] B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, J. Emery, *Chem. Phys. Lett.* 249 (1999) 89-104.
- [34] M. Body, Thèse de Doctorat, Université du Maine, 2005.
- [35] M. Body, G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2474-2485.
- [36] M. Body, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 1980-1988.

- [37] M. Body, G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10270-10278.
- [38] M. Body, G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Calvayrac, P. Blaha, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3655-3661.
- [39] M. Body, G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Calvayrac, P. Blaha, *Chem. Phys. Lett.* 424 (2006) 321-326.
- [40] M. Body, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, P. Blaha, C. Martineau, F. Calvayrac, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 11876-11884.
- [41] F. Wang, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 970-980.
- [42] R. E. Sear, Q. Zh. Guo, H. J. Mackey, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 5448-5452.
- [43] T. M. Alam, J. S. Clawson, F. Bonhomme, S. G. Thomas, M. A. Rodriguez, S. Zheng, J. Autschbach, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2205-2217.
- [44] 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.
- [45] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. J. Bildsoe, H. J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.* 95 (1991) 88-117.
- [46] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. J. Bildsoe, H. J. Jakobsen, *Chem. Phys. Lett.* 188 (1992) 405-412.
- [47] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, SIMPSON : a General Simulation Program for Solid State NMR Spectroscopy, *J. Magn. Reson.* 147 (2000) 296-330.

Chapitre 1

Interactions RMN et

mise en œuvre d'expériences multidimensionnelles

Introduction.

Ce chapitre expose, dans une première partie, le principe d'une expérience de RMN et les différentes interactions des spins nucléaires avec leur environnement dans les solides. Un rappel de quelques notions de mécanique quantique, indispensables pour comprendre les séquences de RMN, est effectué. Les techniques expérimentales mises en œuvre pour obtenir des spectres de RMN du solide haute résolution sont ensuite décrites et illustrées sur un composé modèle : β -PbF₂. Enfin, une présentation des techniques RMN spécifiques aux noyaux quadripolaires conclut ce chapitre.

1. Principe de la RMN.

Une expérience de RMN consiste à mesurer le comportement de l'aimantation nucléaire plongée dans un champ magnétique statique intense \vec{B}_0 et modifiée par un champ radiofréquence $\vec{B}_{RF}(t)$ plus faible. Pour être observable par RMN, un noyau doit posséder un spin nucléaire I non nul. On définit le moment magnétique, $\vec{\mu}$, d'un noyau par : $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$, avec γ le rapport gyromagnétique du noyau considéré.

L'opérateur moment cinétique de spin I est défini par ses trois composantes I_x , I_y et I_z . Il possède toutes les propriétés d'un moment cinétique données par la mécanique quantique, en particulier :

$$I^2|I, m\rangle = I(I+1)|I, m\rangle \text{ et } I_z|I, m\rangle = m|I, m\rangle,$$

avec $|I, m\rangle$ les états propres de I^2 et I_z , et m le nombre quantique magnétique qui peut prendre $(2I+1)$ valeurs ($-I \leq m \leq +I$).

Les commutateurs des opérateurs I^2, I_z et I_x, I_y s'écrivent : $[I^2, I_z] = 0$ et $[I_x, I_y] = iI_z$ (on rappelle que le commutateur de deux opérateurs A et B est défini par $[A, B] = AB - BA$).

On peut réécrire les opérateurs I_x et I_y en utilisant les opérateurs de montée, I_+ , et de descente, I_- :

$$I_+ = I_x + iI_y \quad \text{et} \quad I_- = I_x - iI_y,$$

avec i la racine carrée de -1 . En utilisant ces définitions, on obtient alors :

$$I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-) \quad \text{et} \quad I_y = \frac{1}{2}(I_+ - I_-).$$

Enfin, on peut montrer que $I_{\pm}|I, m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)}|I, m \pm 1\rangle$.

2. Les interactions en RMN du solide.

2.1. Interaction Zeeman.

Au cours d'une expérience de RMN du solide, l'échantillon solide (sous forme de poudre le plus souvent) est placé dans un champ magnétique externe uniforme statique \vec{B}_0 , de l'ordre de quelques Teslas. L'interaction entre le moment magnétique d'un noyau et le champ \vec{B}_0 est appelée effet Zeeman. Le Hamiltonien H_Z correspondant s'écrit :

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

où ν_0 est la fréquence de Larmor (de l'ordre de la centaine de MHz). Le principal effet de l'interaction Zeeman est la levée de dégénérescence du niveau d'énergie fondamental en $(2I+1)$ niveaux.

Les caractéristiques principales des noyaux étudiés dans ce manuscrit sont rassemblées dans le Tableau 1.1.

Noyau	Spin Nucléaire	Q [1]	Abondance Naturelle	γ	Fréquence de Larmor à 7 T
^1H	1/2	/	100	26,75	300,13
^{19}F	1/2	/	100	25,18	282,40
^{23}Na	3/2	0,10	100	7,08	79,39
^{27}Al	5/2	0,15	100	6,98	78,20
^{67}Zn	5/2	0,15	4,1	1,68	18,77
^{71}Ga	3/2	0,10	39,9	8,18	91,47
^{115}In	9/2	0,82	95,7	5,90	65,73
^{207}Pb	1/2	/	22,6	5,54	62,57

Tableau 1.1. Noyau, spin nucléaire, moment quadripolaire électrique Q (10^{-28} m^2), abondance naturelle (%), rapport gyromagnétique γ ($10^7 \cdot \text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$) et fréquence de Larmor (MHz) dans un champ magnétique de 7 T.

Dans la matière condensée, les spins ne sont pas isolés et interagissent avec leur environnement et entre eux. L'énergie totale d'interaction du système de spins est décrite par un Hamiltonien, H , qui peut être représenté comme une somme de Hamiltoniens :

$$H = H_Z + H_{\text{RF}} + H_{\text{CS}} + H_{\text{D}} + H_{\text{Q}} + H_{\text{J}},$$

où H_Z est le Hamiltonien Zeeman, H_{RF} le Hamiltonien qui décrit l'interaction avec le champ dépendant du temps $\vec{B}_{\text{RF}}(t)$, H_{CS} le Hamiltonien de déplacement chimique, H_{D} le Hamiltonien de couplage dipolaire qui décrit les interactions spin-spin à travers l'espace, H_{Q}

le Hamiltonien quadripolaire pour les noyaux de spin nucléaire $I > 1/2$, et H_J le Hamiltonien de couplage J qui décrit les interactions indirectes spin-spin à travers les électrons de liaisons. L'interaction Zeeman étant d'un ou plusieurs ordres de grandeur supérieurs aux autres interactions, ces dernières sont traitées en perturbation de H_Z . Dans cette approximation des champs forts, les expressions des Hamiltoniens des autres interactions sont obtenues en ne conservant que les termes séculaires, c'est-à-dire les termes qui commutent avec le Hamiltonien Zeeman. Ces interactions RMN sont anisotropes et leur nature tridimensionnelle peut être décrite par un tenseur de rang deux (représenté par une matrice 3 x 3).

2.2. Interaction de déplacement chimique.

Dans la matière condensée, le champ magnétique vu par le noyau est perturbé par son environnement électronique. Le champ magnétique effectif vu par le noyau peut s'écrire :

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

avec σ le coefficient d'écran. σ est un tenseur de rang deux, de trace non nulle, qui s'exprime dans son système d'axes propres sous la forme :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & & \\ & \sigma_{yy} & \\ & & \sigma_{zz} \end{pmatrix},$$

avec $|\sigma_{xx} - \sigma_{iso}| < |\sigma_{yy} - \sigma_{iso}| < |\sigma_{zz} - \sigma_{iso}|$ et la constante d'écran isotrope

$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$. On définit également l'anisotropie du tenseur d'écran,

$\delta_\sigma = \sigma_{zz} - \sigma_{iso}$, et son paramètre d'asymétrie, $\eta_\sigma = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\sigma_{iso}}$.

La partie séculaire du Hamiltonien prend la forme :

$$H_{CS} = \gamma I_z \cdot \sigma_{zz}^{lab} \cdot B_0,$$

où σ_{zz}^{lab} est la composante selon z du tenseur d'écran écrit dans le référentiel fixe du laboratoire. Dans le cas d'une orientation quelconque du tenseur par rapport au champ magnétique statique, repérée par les angles α_σ et β_σ , le Hamiltonien devient :

$$H_{CS} = \hbar\omega_0 \left[\sigma_{iso} + \frac{\delta_\sigma}{2} (3 \cos^2 \beta_\sigma - 1 + \eta_\sigma \sin^2 \beta_\sigma \cos 2\alpha_\sigma) \right] I_z.$$

L'interaction correspond à une modification de la fréquence de résonance ν par rapport à la fréquence de résonance de Larmor ν_0 :

$$\nu = \nu_0 + \nu_{CS}(\alpha_\sigma, \beta_\sigma) = \nu_0 \left[1 - \sigma_{iso} - \frac{\delta_\sigma}{2} (3 \cos^2 \beta_\sigma - 1 + \eta_\sigma \sin^2 \beta_\sigma \cos 2\alpha_\sigma) \right].$$

La position de la raie est modifiée de quelques Hertz à quelques kiloHertz. En pratique, la position des raies de résonance sur un spectre est repérée par rapport à une raie d'un composé ou d'une solution de référence. On définit alors le déplacement chimique isotrope δ_{iso} , exprimé en ppm, par :

$$\delta_{iso} = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \cdot 10^6 \approx (\sigma_{ref} - \sigma) \cdot 10^6 = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} 10^6.$$

Les références utilisées pour les noyaux étudiés sont regroupées dans le Tableau 1.2.

Noyau	¹ H	¹⁹ F	²³ Na	²⁷ Al	⁶⁷ Zn	⁷¹ Ga	¹¹⁵ In	²⁰⁷ Pb
Référence	TMS	CFCl ₃	Na(NO ₃)	Al(NO ₃) ₃	Zn(NO ₃) ₂	Ga(NO ₃) ₃	In(NO ₃) ₃	Pb(CH ₃) ₄

Tableau 1.2. Composés liquides ou solutions aqueuses (1 M) permettant de référencer les déplacements chimiques des différents noyaux étudiés. Les déplacements chimiques des références sont fixés à 0 ppm.

Les composantes du tenseur de déplacement chimique dans son système d'axes propres sont :

$$\delta_{xx} = \frac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{xx}) \cdot 10^6, \quad \delta_{yy} = \frac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{yy}) \cdot 10^6, \quad \delta_{zz} = \frac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{zz}) \cdot 10^6.$$

On définit également :

- le déplacement chimique isotrope : $\delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})$ avec la convention

$$|\delta_{zz} - \delta_{iso}| \leq |\delta_{xx} - \delta_{iso}| \leq |\delta_{yy} - \delta_{iso}|;$$

- l'anisotropie de déplacement chimique : $\delta_{CS} \text{ (ppm)} = \delta_{zz} - \delta_{iso}$;

- le paramètre d'asymétrie : $\eta_{CS} = \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\delta_{CS}}$.

L'interaction de déplacement chimique est sensible à l'environnement électronique des noyaux et peut fournir des informations structurales précieuses, en particulier sur la coordinence et la nature des premiers voisins.

2.3. Interaction dipolaire.

Le dipôle magnétique d'un noyau interagit avec le champ local créé par les dipôles magnétiques des noyaux voisins. La partie séculaire de l'énergie d'interaction dipolaire

homonucléaire entre deux spins I_1 et I_2 de même nature, de moments magnétiques $\vec{\mu}_1 = \gamma \vec{I}_1$ et $\vec{\mu}_2 = \gamma \vec{I}_2$ et distants de r_{12} s'écrit :

$$H_D = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{4\pi r_{12}^3} \frac{(3 \cos^2 \beta_D - 1)}{2} \left(2I_{1z} I_{2z} - \frac{1}{2}(I_{1+} I_{2-} + I_{1-} I_{2+}) \right),$$

avec γ le rapport gyromagnétique, μ_0 la perméabilité du vide, \hbar la constante de Planck h divisée par 2π et β_D l'angle entre \vec{r}_{12} et \vec{B}_0 .

Dans le cas d'une interaction dipolaire *hétéronucléaire*, les termes de "flip-flop" $I_{1+} I_{2-}$ et $I_{1-} I_{2+}$ ne commutent pas avec I_z et on obtient pour deux spins I_1 et I_2 de nature différente distants de r_{12} :

$$H_D = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar}{4\pi r_{12}^3} \frac{(3 \cos^2 \beta_D - 1)}{2} 2I_{1z} I_{2z}.$$

L'interaction dipolaire, encore appelée couplage dipôle-dipôle à travers l'espace ou couplage spin-spin direct, est proportionnelle au produit des rapports gyromagnétiques et indépendante du champ \vec{B}_0 . La constante de couplage dipolaire ($D_{12} = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar}{4\pi r_{12}^3}$) varie en $\frac{1}{r_{12}^3}$

et fournit ainsi des informations sur les distances internucléaires. En supposant des paires de spins isolées, on obtient dans β -PbF₂: $\frac{D_{19F-19F}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_{19F} \cdot \gamma_{19F}}{r_{19F-19F}^3} \hbar = 4,08 \text{ kHz}$ et

$$\frac{D_{19F-207Pb}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_{19F} \cdot \gamma_{207Pb}}{r_{19F-207Pb}^3} \hbar = 1,38 \text{ kHz}, \text{ avec } r_{19F-19F} = 2,965 \text{ \AA}, r_{19F-207Pb} = 2,568 \text{ \AA} [2],$$

$$\gamma_{19F} = 25,18 \cdot 10^7 \cdot \text{rad} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{T}^{-1} \text{ et } \gamma_{207Pb} = 5,54 \cdot 10^7 \cdot \text{rad} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}.$$

2.4. Interaction quadripolaire.

Les noyaux de spin nucléaire $I > \frac{1}{2}$ possèdent un moment électrique quadripolaire Q dû à une distribution non sphérique des charges autour du noyau. Ce moment quadripolaire interagit avec le gradient de champ électrique créé par la distribution des charges électriques proches du noyau. Cette interaction locale rend compte de la symétrie du site dans lequel se trouve le noyau.

Le Hamiltonien quadripolaire décrivant l'interaction entre le moment quadripolaire électrique et le gradient de champ électrique V , dans le cas où l'axe de quantification est celui de \vec{B}_0 , peut s'écrire dans son système d'axes propres:

$$H_Q = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)\hbar} \left(3I_z^2 - I^2 + \frac{1}{2}\eta_Q(I_x^2 - I_y^2) \right)$$

où e est la charge de l'électron, \hbar la constante de Planck h divisée par 2π , Q le moment quadripolaire du noyau et η_Q le paramètre d'asymétrie défini par $\eta_Q = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}$ ($0 < \eta_Q < 1$).

V_{xx} , V_{yy} et V_{zz} sont les composantes du tenseur d'interaction quadripolaire exprimées dans son système d'axes propres, vérifiant les relations : $|V_{yy}| < |V_{xx}| < |V_{zz}|$ et $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$.

Selon les auteurs, on peut définir la fréquence quadripolaire $\nu_Q = \frac{3eV_{zz}Q}{2I(2I-1)\hbar}$ ou la constante

de couplage quadripolaire $C_Q = \frac{eV_{zz}Q}{h}$. ν_Q (C_Q) peut prendre des valeurs de l'ordre de plusieurs centaines de kHz (plusieurs MHz) et l'interaction quadripolaire est alors responsable d'un fort élargissement des raies de résonance en RMN du solide.

Etant donnée la dégénérescence du niveau d'énergie fondamental en $(2I+1)$ niveaux, il existe plusieurs transitions observables (correspondant à une variation de $m = \pm 1$). Pour un spin demi-entier, on distingue la transition centrale (transition entre les niveaux $+1/2$ et $-1/2$) et les transitions satellites (transitions entre les niveaux m et $m-1$, avec $-I \leq m \leq I$).

Au premier ordre, la position de la raie $\nu_{m,m-1}^{(1)}$ pour une orientation $(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q)$ est donnée par la relation suivante :

$$\nu_{m,m-1}^{(1)} = -\nu_0 - \frac{1}{4}(2m-1)\nu_Q (3\cos^2\beta_Q - 1 + \eta_Q \sin^2\beta_Q \cos 2\alpha_Q).$$

Pour des noyaux de spin demi-entier, les effets du premier ordre sont indépendants du champ magnétique B_0 et sont nuls pour les transitions symétriques $\langle m, -m \rangle$ (entre les niveaux $1/2$ et $-1/2$ et multi-quanta). De plus, les transitions satellites $\langle m, m-1 \rangle$ sont symétriques et s'étalent sur une gamme de fréquences donnée par $\pm(1-2m)\nu_Q$. Enfin, la dépendance angulaire est du même type que pour le couplage dipolaire et l'anisotropie de déplacement chimique.

Lorsque l'anisotropie est importante, on travaille essentiellement avec la transition centrale. Pour cette transition, la position de résonance au second ordre, $\nu_{m,m-1}^{(2)}$, est donnée par :

$$v_{m,m-1}^{(2)} = -\frac{v_Q^2}{6v_0} \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) \left[\begin{aligned} & \left(-\frac{27}{8} + \frac{9}{4} \eta_Q \cos \alpha_Q \right) \cos^4 \beta_Q \\ & + \left(-\frac{30}{8} - \frac{\eta_Q^2}{2} - 2\eta_Q \cos 2\alpha_Q + \frac{3}{4} \eta_Q^2 \cos^2 2\alpha_Q \right) \cos^4 \beta_Q \\ & + \left(-\frac{3}{8} + \frac{\eta_Q^2}{3} - \frac{\eta_Q}{4} \cos 2\alpha_Q - \frac{3}{8} \eta_Q^2 \cos^2 2\alpha_Q \right) \end{aligned} \right].$$

Les effets du second ordre affectent toutes les transitions, sont inversement proportionnels au champ magnétique B_0 , mais ne sont visibles sur les spectres RMN que pour des couplages quadripolaires forts.

2.5. Interaction de couplage J .

Les moments magnétiques de deux noyaux sont couplés à travers les électrons de leur liaison. Cette interaction spin-spin indirecte est appelée couplage J ou couplage scalaire. Dans la suite, seul le couplage J hétéronucléaire sera considéré.

Le couplage scalaire J est une interaction anisotrope, qui, contrairement à l'interaction dipolaire, contient une partie scalaire. En général, la composante anisotrope, très faible, est négligée et seule la composante isotrope est prise en considération. Ainsi, la partie séculaire du Hamiltonien de couplage J entre deux spins nucléaires I et S s'écrit :

$$H_J = 2\pi J_{IS} I_z S_z$$

où J_{IS} est la partie isotrope de l'interaction J (en Hertz) entre les noyaux I et S.

En RMN du solide, l'interaction scalaire a été très longtemps négligée car elle met en jeu des énergies généralement beaucoup plus faibles que les autres interactions. De l'ordre du Hz (liaison C-N) à la centaine de Hz (liaison C-H), les effets du couplage J , le plus souvent masqués par la largeur de raie, sont rarement observés directement sur le spectre RMN. Cependant, comme en RMN du liquide, les couplages J dans les composés solides peuvent être sources d'informations sur les connectivités à travers les liaisons et font actuellement l'objet de développements importants en RMN du solide. Dans les composés que nous avons étudiés, seul le couplage J à une liaison a été observé.

Les caractéristiques principales des interactions en RMN du solide sont regroupées dans le Tableau 1.3.

Interaction	Ordre de grandeur	Dépendance en champ	Information
Quadripolaire ($I > 1/2$)	$0-10^6$	1 ^{er} ordre : indépendant 2 nd ordre : $\propto 1/B_0$	Géométrie
Déplacement chimique Dipolaire	$0-10^3-10^4$	$\propto B_0$	Premiers voisins, coordinence
Scalaire (J)	$0-10^4$	indépendant	Proximité spatiale, distances
	$0-10^3$	indépendant	Liaisons, distances

Tableau 1.3. Interaction, ordre de grandeur (Hz), dépendance par rapport au champ magnétique B_0 et informations structurales apportées par les interactions en RMN du solide.

3. Description quantique de la RMN pulsée.

Ces paragraphes présentent les principaux outils nécessaires et le formalisme de l'opérateur-produit [3] permettant de décrire la dynamique d'un système de spins soumis à des impulsions radiofréquences dans des champs magnétiques statiques élevés.

3.1. L'opérateur densité.

Dans une expérience RMN, l'information spectroscopique est toujours mesurée comme une moyenne d'ensemble sur les spins individuels. Le système peut être décrit en utilisant l'opérateur densité :

$$\rho(t) = \sum_{i,j} \overline{c_i^*(t)c_j(t)} |i\rangle\langle j|,$$

où $|i\rangle$ sont les états propres du Hamiltonien de spin nucléaire. Les éléments de matrice de cet opérateur peuvent s'écrire :

$$\rho_{ij}(t) = \langle i|\rho(t)|j\rangle = \overline{c_i^*(t)c_j(t)}.$$

Les éléments diagonaux $\rho_{ij}(t)$, appelés "populations", donnent la probabilité de trouver le système dans un état propre $|i\rangle$. Les éléments hors diagonale, appelés "cohérences", sont les amplitudes complexes de superposition d'états propres moyennés sur l'ensemble de spins. Ces cohérences peuvent être soit des composantes transverses de l'aimantation (correspondant à un changement du nombre quantique m , pour un spin donné, de ± 1) soit des cohérences multiple-quantum (MQ) dans le cas de transitions multiples. Les éléments diagonaux peuvent être considérés comme des termes de cohérence 0.

3.2. Valeur moyenne d'une observable.

La valeur moyenne d'un opérateur A pour un état pur donné par $|\psi\rangle = \sum_i c_i |i\rangle$ est $\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$. La valeur moyenne sur l'ensemble des spins du système pour un état quelconque sera alors donnée par $\langle A \rangle = \text{Tr}\{A\rho\}$, où Tr représente la trace (*i.e.* la somme des éléments diagonaux) de l'opérateur.

3.3. Evolution temporelle de l'opérateur densité.

L'évolution de la fonction d'onde $|\psi(t)\rangle$ d'un système de spins décrit par un Hamiltonien $H(t)$ est donnée par l'équation de Schrödinger : $i \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle$. L'évolution de l'opérateur densité $\rho(t)$ obéit à l'équation de Liouville-von Neuman : $i \frac{d}{dt} \rho(t) = [H(t), \rho(t)]$. La solution de cette équation, dans le cas où le Hamiltonien est indépendant du temps, s'écrit : $\rho(t) = \exp\{-iHt\} \rho(0) \exp\{iHt\}$.

3.4. Le signal RMN.

Les observables les plus courantes en RMN sont l'aimantation longitudinale M_z , associée à l'opérateur I_z , et les aimantations transversales M_x et M_y , associées aux opérateurs I_x et I_y , respectivement. Expérimentalement, la détection en quadrature permet de détecter l'aimantation dans le plan transversal $M_+ = M_x + iM_y$ associée à l'opérateur I_+ . Le signal de précession libre est proportionnel à $\langle I_+ \rangle(t) = \text{Tr}\{I_+ \rho(t)\}$ et le signal RMN est alors proportionnel à la cohérence -1 de l'opérateur densité.

3.5. L'opérateur densité à l'équilibre thermodynamique.

Sur la base des principes généraux de la physique statistique, un ensemble de particules identiques est décrit par la loi de Boltzmann. L'opérateur densité à l'équilibre thermodynamique d'un système de spins décrit par un Hamiltonien H se met sous la forme :

$$\rho_{\text{eq}} = \frac{\exp\left(-\frac{H}{kT}\right)}{\text{Tr}\left\{\exp\left(-\frac{H}{kT}\right)\right\}},$$

avec k la constante de Boltzmann et T la température absolue. Dans la limite des hautes températures, qui est la situation des expériences RMN, la matrice est développée au premier

$$\text{ordre } \rho_{\text{eq}} \propto 1 - \frac{H}{kT}.$$

3.6. Représentation de l'opérateur densité et de l'opérateur produit.

3.6.1. Système de spins identiques sans interaction.

Pour un système de spins identiques, sans interaction entre eux, placés dans un champ magnétique dirigé suivant Oz , l'opérateur densité à l'équilibre thermodynamique est alors proportionnel à I_z . A l'état initial, on a donc $\rho(0) = \rho_{\text{eq}} \propto I_z$. On dit que le système est dans la cohérence 0. A un instant t quelconque, la situation générée par une impulsion radiofréquence correspond à $\rho(t) \propto a_x(t)I_x + a_y(t)I_y + a_z(t)I_z$. Ainsi, l'opérateur est représenté sur la base des opérateurs de spin.

Effets d'une impulsion radiofréquence et référentiel tournant.

Le moyen le plus efficace d'exciter les cohérences entre niveaux d'un système de spins est de l'irradier avec un champ magnétique oscillant à la fréquence correspondant à l'écart d'énergie entre les niveaux.

Dans le référentiel du laboratoire, le Hamiltonien $H_{\text{RF}}(t)$ décrivant le champ magnétique d'amplitude γB_1 , oscillant à la fréquence ω_{RF} le long de l'axe x , peut s'écrire :

$$H_{\text{RF}}(t) = 2\gamma B_1 I_x \cos(\omega_{\text{RF}} t) = 2\omega_1 I_x \cos(\omega_{\text{RF}} t).$$

Le champ magnétique oscillant peut être décomposé en deux composantes tournantes dans le plan xy dans des directions opposées. Celle tournant dans le sens de précession des spins autour de B_0 est la composante utile du champ oscillant. Pour simplifier les calculs, on se place dans le référentiel dit tournant à la fréquence d'irradiation ω_{RF} . Dans ce référentiel, le Hamiltonien effectif s'écrit :

$$H_{\text{eff}} = \Omega I_z + \omega_1 I_x + H_{\text{int}},$$

où H_{int} représente la partie séculaire des interactions et $\Omega = \omega_0 - \omega_{\text{RF}}$ est l'écart à la résonance ("offset"). Dans le cas d'une impulsion "dure" appliquée pendant le temps τ_p (durée de l'impulsion), on montre que la matrice densité à l'instant τ_p s'écrit :

$$\rho(\tau_p) = I_z \cos(\omega_1 \tau_p) - I_y \sin(\omega_1 \tau_p).$$

Une impulsion de 90° ($\omega_1 \tau_p = \pi/2$) bascule donc l'aimantation de I_z à $-I_y$. L'impulsion radiofréquence est donc équivalente à une rotation dans l'espace des spins. Cette possibilité de manipuler les spins nucléaires est à l'origine des méthodes permettant de manipuler les interactions nucléaires faisant ainsi de la RMN un outil d'analyse particulièrement efficace. On peut symboliser le résultat ci-dessus avec la notation suivante :

$$I_z \xrightarrow{(\omega_1 \tau_p) I_x} \cos(\omega_1 \tau_p) I_z - \sin(\omega_1 \tau_p) I_y .$$

Précession libre.

Après l'impulsion, il y a une période de précession libre au cours de laquelle le Hamiltonien est $H_{lib} = \Omega I_z$. Cette évolution correspond à une rotation autour de I_z . Le premier terme $\cos(\omega_1 \tau_p) I_z$ n'est pas affecté par la précession libre. Par contre, le second terme est modifié :

$$-\sin(\omega_1 \tau_p) I_y \xrightarrow{\Omega t} -\sin(\omega_1 \tau_p) [\cos(\Omega t) I_y - \sin(\Omega t) I_x] .$$

On retrouve ainsi le mouvement de précession autour de Oz.

3.6.2. Système de spins couplés.

Dans le cas d'un système de deux spins I_1 et I_2 couplés, l'opérateur densité peut être exprimé comme une combinaison linéaire des opérateurs listés dans le Tableau 1.4.

Description	Opérateur produit
Aimantation suivant z du spin 1	I_{1z}
Aimantation suivant x et y en phase du spin 1	I_{1x}, I_{1y}
Aimantation suivant z du spin 2	I_{2z}
Aimantation suivant x et y du spin 2	I_{2x}, I_{2y}
Aimantation suivant x et y en anti-phase de spin 1	$2I_{1x}I_{2z}, 2I_{1y}I_{2z}$
Aimantation suivant x et y en anti-phase de spin 1	$2I_{1z}I_{2x}, 2I_{1z}I_{2y}$
Cohérence multiple-quantum	$2I_{1x}I_{2x}, 2I_{1x}I_{2y}, 2I_{1y}I_{2x}, 2I_{1y}I_{2y}$
Populations hors équilibre	$2I_{1z}I_{2z}$

Tableau 1.4. Description et opérateurs produits utilisés pour décrire l'état d'un système de deux spins I_1 et I_2 couplés.

Le Hamiltonien de deux spins couplés peut se mettre sous la forme :

$$H_{12} = \Omega_1 I_{1z} + \Omega_2 I_{2z} + 2\pi J_{12} I_{1z} I_{2z} .$$

L'évolution de l'opérateur densité pendant un temps t sous l'action du Hamiltonien H_{12} peut se calculer de la façon suivante :

$$\rho(0) \xrightarrow{(\Omega_1 t)I_{1z}} \xrightarrow{(\Omega_2 t)I_{2z}} \xrightarrow{(2\pi J_{12} t)I_{1z}I_{2z}} \rho(t).$$

Les deux premiers termes sont des rotations autour de z dont l'effet a été décrit précédemment. L'effet du terme de couplage est évalué en utilisant les relations suivantes :

$$I_{1x} \xrightarrow{(2\pi J_{12} t)I_{1z}I_{2z}} \cos(\pi J_{12} t)I_{1x} + \sin(\pi J_{12} t)I_{1z}I_{2y}.$$

On peut remarquer que, pour $t = 1/2J_{12}$, le terme en phase est transformé en un terme en anti-phase. De même, on peut écrire :

$$2I_{1y}I_{2z} \xrightarrow{(2\pi J_{12} t)I_{1z}I_{2z}} \cos(\pi J_{12} t)2I_{1y}I_{2z} - \sin(\pi J_{12} t)I_{1x}.$$

Dans ce cas, pour un temps $t = 1/2J_{12}$, un opérateur en anti-phase est transformé en un opérateur en phase.

Considérons l'évolution d'un terme en phase, comme I_{1x} , sous l'action du Hamiltonien H_{12} . Le calcul peut se décomposer de la façon suivante :

$$I_{1x} \xrightarrow{(\Omega_1 t)I_{1z}} \cos(\Omega_1 t)I_{1x} + \sin(\Omega_1 t)I_{1y}.$$

Le deuxième terme étant sans effet sur I_1 , il reste :

$$\begin{aligned} & \cos(\Omega_1 t)I_{1x} + \sin(\Omega_1 t)I_{1y} \xrightarrow{(2\pi J_{12} t)I_{1z}I_{2z}} \\ & \cos(\pi J_{12} t) \cos(\Omega_1 t)I_{1x} + \sin(\pi J_{12} t) \cos(\Omega_1 t)2I_{1y}I_{2z} \\ & + \cos(\pi J_{12} t) \sin(\Omega_1 t)I_{1y} - \sin(\pi J_{12} t) \sin(\Omega_1 t)2I_{1x}I_{2y}. \end{aligned}$$

Le signal RMN, $s(t)$, est alors facilement calculable à partir des coefficients de I_{1x} et I_{1y} . On obtient :

$$s(t) = \cos(\pi J_{12} t) \cos(\Omega_1 t) + i \cos(\pi J_{12} t) \sin(\Omega_1 t),$$

qui peut se mettre sous la forme de deux exponentielles complexes :

$$s(t) = \frac{1}{2} \exp(i[\Omega_1 + \pi J_{12}]t) + \frac{1}{2} \exp(i[\Omega_1 - \pi J_{12}]t)$$

La transformée de Fourier d'un tel signal temporel donne une partie réelle qui correspond à un spectre fréquentiel avec deux composantes en absorption de même intensité centrée en $(\Omega_1 + \pi J_{12})$ et $(\Omega_1 - \pi J_{12})$. Donc un terme en phase est un terme dont l'évolution donne un spectre sous forme d'un doublet dont les deux raies sont positives et de même intensité.

Considérons maintenant l'évolution d'un terme en anti-phase, comme $2I_{1x}I_{2z}$. Sous l'action du Hamiltonien H_{12} . Le calcul peut se décomposer de la façon suivante :

$$2I_{1x}I_{2z} \xrightarrow{H_{12}t} \cos(\pi J_{12}t)\cos(\Omega_1t)2I_{1x}I_{2z} + \sin(\pi J_{12}t)\cos(\Omega_1t)I_{1y} + \cos(\pi J_{12}t)\sin(\Omega_1t)2I_{1y}I_{2z} - \sin(\pi J_{12}t)\sin(\Omega_1t)I_{1x}.$$

Dans ce cas, le signal RMN peut s'écrire :

$$s(t) = \frac{1}{2} \exp(i[\Omega_1 + \pi J_{12}]t) - \frac{1}{2} \exp(i[\Omega_1 - \pi J_{12}]t).$$

Le spectre fréquentiel a toujours deux composantes centrées en $(\Omega_1 + \pi J_{12})$ et $(\Omega_1 - \pi J_{12})$ et de même intensité, mais de signes opposés. D'où la dénomination anti-phase de cet opérateur.

Transfert de cohérence.

L'une des clés de la RMN multi-impulsionnelle est ce que l'on appelle le transfert de cohérence. Admettons qu'un terme en anti-phase ait été généré pour le spin 1 le long de I_y , soit $2I_{1y}I_{2z}$. L'application d'une impulsion $\pi/2$ de phase x sur les deux spins donne le résultat suivant :

$$2I_{1y}I_{2z} \xrightarrow{(\pi/2)I_{1x}} 2I_{1z}I_{2z} \xrightarrow{(\pi/2)I_{2x}} 2I_{1z}I_{2y}.$$

Ainsi, le terme initial, qui correspondait à une aimantation transverse suivant y pour le spin 1 donne un terme correspondant à une aimantation transverse suivant y pour le spin 2. Ce processus est ce qu'on appelle un transfert de cohérence. Il faut noter qu'un tel transfert de cohérence n'existe que pour les termes d'anti-phase et que ces termes d'anti-phase n'existent que si un couplage existe entre les spins. Le transfert de cohérence entre deux spins est donc la preuve d'un couplage entre ces deux spins. Cette relation est particulièrement importante en RMN bi-dimensionnelle.

Ordre de cohérence et cohérence multiple-quantum.

On peut définir l'ordre de cohérence p d'un opérateur A tel que :

$$A(0) \xrightarrow{\phi I_z} A(\phi) = \exp\{-i p \phi\} A(0).$$

On peut donc en déduire que les opérateurs I_+ et I_- sont des opérateurs de cohérence +1 et -1, respectivement. Compte tenu de leur définition, I_x et I_y sont donc des mélanges de cohérences +1 et -1. On parle de cohérence à un quantum (1Q) ou simple-quantum (SQ).

Si maintenant on s'intéresse aux opérateurs à deux spins, on peut montrer que certains d'entre eux, comme $2I_{1x}I_{2x}$, sont des mélanges d'ordres de cohérence 0 et 2. En effet, on peut écrire :

$$2I_{1x}I_{2x} = \frac{1}{2}(I_{1+}I_{2+} + I_{1-}I_{2-}) + \frac{1}{2}(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+}).$$

Le premier terme correspond à une cohérence double-quantum (DQ), le second à une cohérence zéro-quantum (0Q). Une cohérence multiple-quantum (MQ) est générée en appliquant une impulsion à un terme en anti-phase. Par exemple, en appliquant sur deux spins une impulsion $\pi/2$ de phase x au terme $2I_{1x}I_{2z}$, on obtient :

$$2I_{1x}I_{2z} \xrightarrow{(\pi/2)I_{1x}+(\pi/2)I_{2x}} -2I_{1x}I_{2y}.$$

Ces mêmes impulsions de phase y engendrent un transfert de cohérence :

$$2I_{1x}I_{2z} \xrightarrow{(\pi/2)I_{1y}+(\pi/2)I_{2y}} -2I_{1z}I_{2x}.$$

Enfin, on peut montrer que les cohérences DQ ne sont pas affectées par le terme de couplage du Hamiltonien H_{12} . Elle précessent à la fréquence somme ($\Omega_1 + \Omega_2$). Les cohérences 0Q précessent, elles, à la fréquence différence ($\Omega_1 - \Omega_2$).

3.7. La relaxation : les équations de Bloch.

Les équations de la dynamique de l'aimantation, en incluant les effets de la relaxation, s'expriment dans le référentiel du laboratoire sous la forme suivante :

$$\frac{d}{dt}\vec{M} = \gamma\vec{M} \wedge \vec{B}_0 - R[\vec{M} - M_0], \text{ avec } R \text{ la matrice de relaxation :}$$

$$R = \begin{bmatrix} \frac{1}{T_2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{T_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{T_1} \end{bmatrix}.$$

Notons que les conditions d'équilibre sont prises en compte par l'introduction de la valeur de l'aimantation à l'équilibre M_0 .

3.7.1. Le temps de relaxation transverse T_2 .

On s'intéresse ici à l'aimantation dans le plan perpendiculaire à B_0 , c'est à dire celle obtenue après une impulsion 90° . La relaxation associée est la relaxation transversale ou la relaxation spin-spin. Les interactions RMN modifient localement le champ magnétique et contribuent à modifier la vitesse de précession. Chaque moment nucléaire a sa propre vitesse

de précession et donc, au bout d'un certain temps, les spins ont perdu leur cohérence de phase (interférences destructives). On note T_2 ce temps de perte de cohérence, appelé temps de relaxation transversal. L'ordre de grandeur du T_2 est donné par la durée pendant laquelle le signal de précession libre est non nul ou par la largeur de raie.

Dans les solides, on introduit le T_2^* qui tient compte de l'élargissement inhomogène dû aux inhomogénéités de champ statique B_0 ou aux distributions de déplacement chimique (dans des matériaux désordonnés).

3.7.2. Le temps de relaxation longitudinal T_1 .

On note T_1 le temps de relaxation longitudinal, encore appelé temps de relaxation spin réseau. Ce temps est celui que mettent les spins de l'échantillon à atteindre leur équilibre thermodynamique lorsqu'on introduit l'échantillon dans l'aimant. Ce temps de relaxation conditionne la répétitivité des expériences RMN.

Dans les fluorures de plomb étudiés, les temps de relaxation du ^{19}F sont de l'ordre de 150 ms. Ainsi, des délais de recyclage de 1 s ont été utilisés.

4. Expériences RMN du solide haute résolution pour les noyaux de spin $1/2$: application à $\beta\text{-PbF}_2$.

La différence entre l'état liquide et l'état solide est le degré de mouvement moléculaire. Dans les liquides isotropes, le mouvement brownien des molécules moyenne à zéro la partie anisotrope des tenseurs de déplacement chimique et de couplage J , ainsi que les interactions dipolaires et quadripolaires. Les spectres obtenus présentent alors des raies fines, bien résolues, caractérisées uniquement par le déplacement chimique isotrope et éventuellement le couplage scalaire. En RMN de l'état solide, les mouvements moléculaires sont restreints et l'anisotropie des interactions reste présente. Dans le cas d'une poudre, composée d'un très grand nombre de cristallites avec leurs orientations propres, l'anisotropie est responsable d'un élargissement important des raies de résonance et d'une diminution de la résolution des spectres RMN.

La RMN du solide haute résolution consiste à supprimer ou réduire l'anisotropie des interactions, en utilisant par exemple la rotation à l'angle magique (magic angle spinning MAS [4]) et/ou des hauts champs magnétiques B_0 , afin d'obtenir la meilleure résolution possible sur les signatures spectrales des différents environnements du noyau étudié. Néanmoins, l'anisotropie des interactions est source d'information structurale et il est parfois

nécessaire de la réintroduire. Par exemple, des méthodes de recouplage dipolaire hétéronucléaire (REDOR [5], TEDOR [6], TRAPDOR [7], REAPDOR [8], CP [9]...) sous haute fréquence de rotation MAS, ont été développées. Pour des systèmes homonucléaires, on peut réintroduire le Hamiltonien dipolaire zéro-quantum dans une expérience d'échange d'aimantation (RFDR [10]...) ou le Hamiltonien dipolaire double-quantum dans une expérience DQ-SQ [11,12], où l'excitation des cohérences double-quantum peut être effectuée par des séquences BABA [13], C7 [14], POST-C7 [15]... Des expériences à deux dimensions font également appel au couplage scalaire dont la partie isotrope ne s'annule pas, même sous haute fréquence MAS (J -HMQC [16], J -HSQC [17], INADEQUATE [18-20], INADEQUATE refocalisée [21]...).

Nous allons présenter dans cette partie la mise en œuvre des techniques 1D et 2D de RMN haute résolution utilisées au cours de ce travail et qui reposent sur les différentes interactions auxquelles sont soumis des spins $I = \frac{1}{2}$ (^{19}F et ^{207}Pb). Les expériences seront décrites et illustrées sur le composé modèle $\beta\text{-PbF}_2$.

$\beta\text{-PbF}_2$ adopte la structure type fluorine [2] (fiche ICSD [22] 53984, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) et comporte donc un site de fluor au centre d'un tétraèdre régulier d'ions Pb^{2+} et un site de plomb au centre d'un cube régulier d'ions F^- (Figure 1.1). $\beta\text{-PbF}_2$ a fait l'objet d'études RMN du ^{19}F (sur monocristal) [23] et du ^{207}Pb [24].

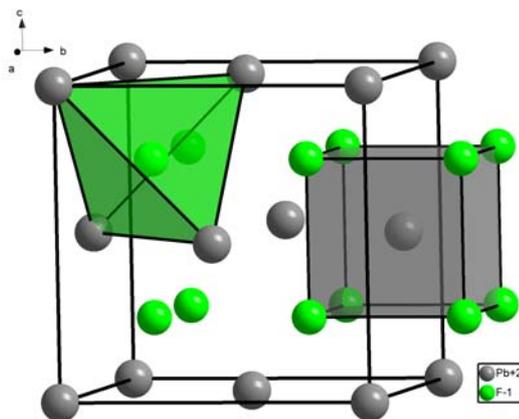


Figure 1.1. Vue en perspective de la structure de $\beta\text{-PbF}_2$. Les polyèdres de coordination FPb_4^{7+} et PbF_8^{6-} sont représentés.

Toutes les expériences RMN ont été réalisées sur des spectromètres Bruker Avance 750 (17,6 T) et Avance 400 (9,4 T) au CEMHTI d'Orléans et sur un spectromètre Bruker Avance 300 (7 T) au LPEC du Mans. En l'absence de précision, les spectres RMN ont été enregistrés sans contrôle de la température. Les reconstructions des spectres 1D ont été réalisées à l'aide du logiciel Dmfit [25], présenté dans l'annexe 2.

4.1. La rotation à l'angle magique.

La rotation à l'angle magique est une technique qui permet de réduire les effets d'anisotropie des interactions inhomogènes (anisotropie de déplacement chimique, interactions dipolaire et quadripolaire du premier ordre). Elle consiste à placer l'échantillon dans un rotor en rotation rapide autour d'un axe fixe faisant un angle θ_M ($54,74^\circ$) avec le champ magnétique statique \vec{B}_0 .

On peut montrer que la fréquence ν des noyaux soumis aux différentes interactions RMN peut se mettre sous la forme :

$$\nu = \nu_0 + \nu_2 P_2(\cos \theta) \text{ avec } P_2(\cos \theta) = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$$

où ν_2 est une quantité dont l'expression dépend de l'interaction considérée. La rotation du rotor sur lui-même incliné d'un angle de $54,74^\circ$ par rapport au champ \vec{B}_0 (Figure 1.2) permet d'annuler le polynôme de Legendre $P_2(\cos \theta)$ et donc de réduire les effets de l'anisotropie.

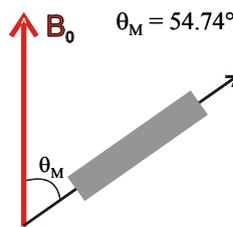


Figure 1.2. Orientation du rotor par rapport au champ B_0 .

Dans le cas d'un noyau de spin $I = 1/2$, la contribution δ_{iso} du tenseur de déplacement chimique peut être mesurée directement sur un spectre MAS. Sa valeur détermine la position de la raie isotrope, invariante avec la fréquence de rotation. Pour que la réduction de la largeur de raie soit maximale, la fréquence de rotation doit être supérieure à la largeur de la raie statique (Figure 1.3). Une mesure précise du déplacement chimique isotrope du ^{19}F nécessite des fréquences de rotation élevées (classiquement 30 kHz pour des fluorures). La partie isotrope du couplage J est également indépendante de la fréquence de rotation (Figure 1.3).

La technique de rotation à l'angle magique rend les Hamiltoniens dépendants du temps. Cette nouvelle périodicité fait apparaître de part et d'autre de la raie isotrope des bandes de rotation, distantes de multiples de la fréquence de rotation. A basse fréquence MAS, l'enveloppe de ces bandes reproduit l'enveloppe du spectre statique et permet ainsi une mesure de l'anisotropie de déplacement chimique.

Sur un spectre RMN MAS, les intensités relatives des raies de résonance, calculées en incluant l'intensité des bandes de rotation, sont proportionnelles aux multiplicités relatives des sites des noyaux observés.

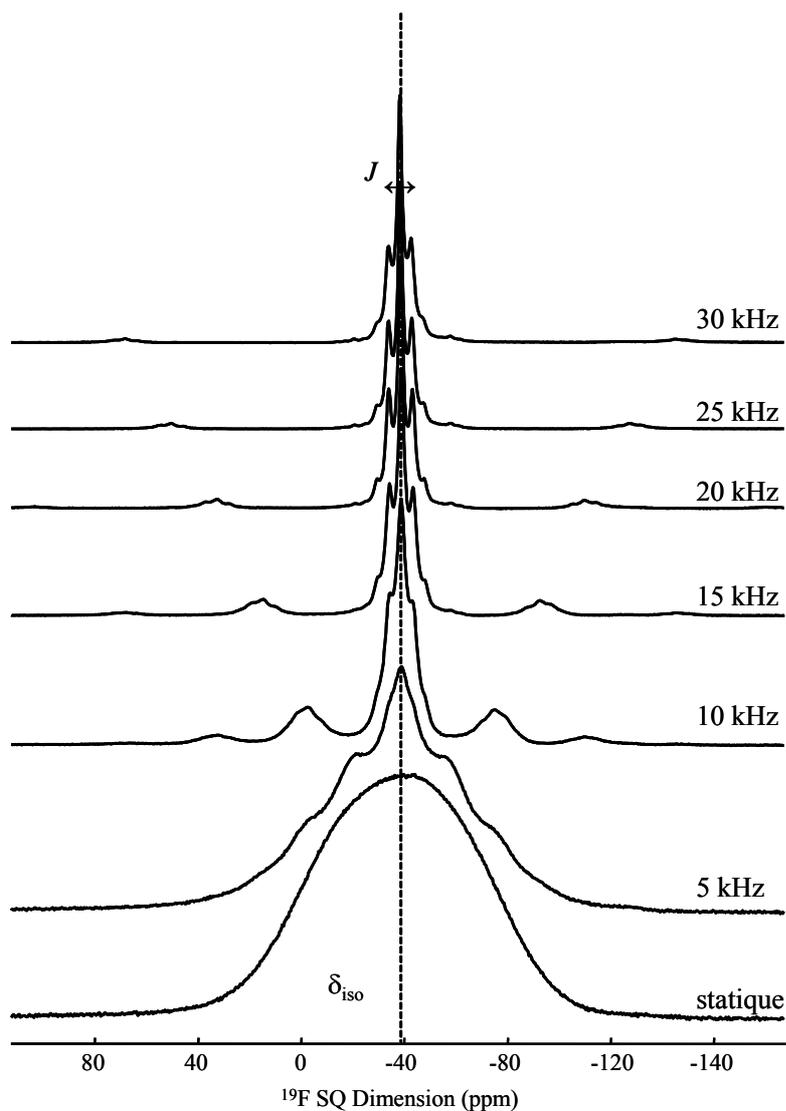


Figure 1.3. Spectres ^{19}F de $\beta\text{-PbF}_2$ statique et enregistrés à différentes fréquences MAS dans un champ de 7 T. Le trait en pointillé indique la position de la raie isotrope du site de fluor, invariante avec la fréquence de rotation. La double flèche représente le couplage scalaire.

4.2. L'écho de Hahn.

Les spectres RMN 1D ^{19}F ont été acquis en utilisant l'expérience d'écho de Hahn [26] car elle permet de s'affranchir des imperfections de la ligne de base causées par les effets de temps mort après chaque impulsion radiofréquence. La séquence d'impulsions correspondante est présentée Figure 1.4. Sur toutes les représentations des séquences de RMN, les impulsions $\pi/2$ (ou 90°) sont symbolisées par ■ et les impulsions π (ou 180°) par ■.

L'impulsion initiale $\pi/2$ bascule l'aimantation dans le plan transverse. En l'absence de couplage scalaire, elle évolue ensuite pendant la première durée τ sous l'effet du déplacement chimique isotrope (on peut également montrer que les couplages J hétéronucléaires ne sont par refocalisés par l'écho de Hahn). L'aimantation transverse est ensuite refocalisée par l'impulsion π au milieu de la période (2τ). Cette séquence peut être décrite en utilisant le formalisme de l'opérateur-produit présenté dans la partie 3 :

$$\begin{aligned}
 I_z &\xrightarrow{(\pi/2)I_x} -I_y \xrightarrow{(\Omega_1\tau)I_z} -I_y \cos(\Omega_1\tau) + I_x \sin(\Omega_1\tau) \xrightarrow{(\pi)I_y} -I_y \cos(\Omega_1\tau) - I_x \sin(\Omega_1\tau) \\
 &\xrightarrow{(\Omega_1\tau)I_z} -I_y \cos^2(\Omega_1\tau) + I_x \cos(\Omega_1\tau)\sin(\Omega_1\tau) - I_x \sin(\Omega_1\tau)\cos(\Omega_1\tau) - I_y \sin^2(\Omega_1\tau) = -I_y.
 \end{aligned}$$

L'enregistrement du signal RMN commence, après le délai de refocalisation (second délai τ , de l'ordre de quelques dizaines de μs pour le ^{19}F), au sommet de l'écho (Figure 1.4). Dans toutes les expériences de RMN du solide en rotation à l'angle magique, les délais d'évolution, ici les délais τ , sont synchronisés avec la période de rotation du rotor, afin que tous les cristallites de l'échantillon pulvérulent répondent de façon uniforme aux interactions auxquelles elles sont soumises pendant ces délais.

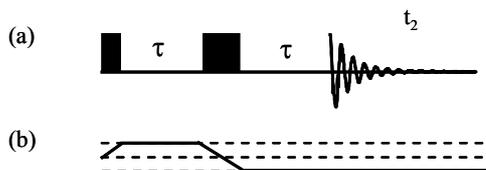


Figure 1.4. Séquence d'impulsions (a) et chemin de cohérence (b) de l'expérience d'écho de Hahn. Les délais τ sont les temps d'évolution et de refocalisation de l'aimantation transverse.

La Figure 1.5 montre la suppression des effets de temps mort sur le spectre ^{19}F MAS de $\beta\text{-PbF}_2$.

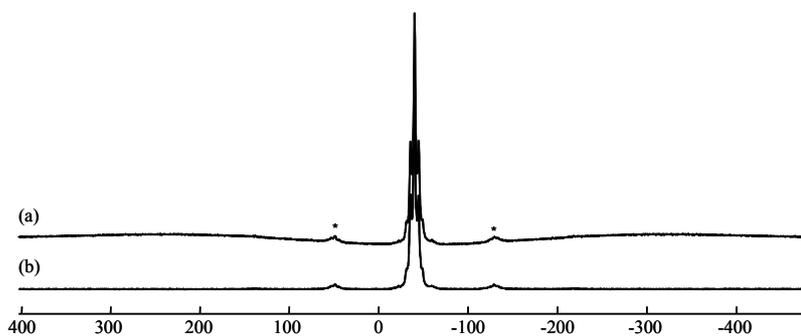


Figure 1.5. Spectres ^{19}F MAS (25 kHz) de $\beta\text{-PbF}_2$ acquis avec une séquence à une impulsion (a) et avec une séquence d'écho de Hahn (b), dans un champ de 7 T. Les étoiles indiquent les bandes de rotation.

La séquence d'écho de Hahn permet également, en incrémentant les délais τ , de mesurer le temps de relaxation réel (qui correspond à la largeur de raie refocalisée ou non

refocalisable) dans le plan transverse T_2 . L'intensité $I(\tau)$ du signal satisfait aux équations de Bloch : $I \propto \exp\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right)$. Pour $\beta\text{-PbF}_2$, $T_2 = 0,45$ ms (Figure 1.6).

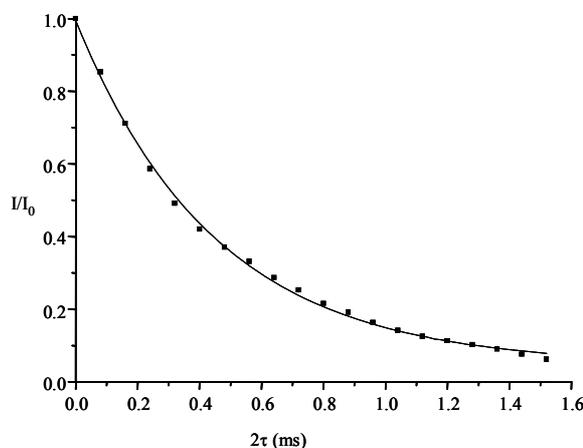


Figure 1.6. Intensité relative de l'aimantation transverse du noyau ^{19}F , en fonction du temps τ , dans une expérience d'écho de Hahn sur $\beta\text{-PbF}_2$, enregistrée dans un champ de 7 T et à une fréquence MAS de 30 kHz. Le trait plein représente l'ajustement (variable T_2) aux points expérimentaux en utilisant l'équation de Bloch.

4.3. Le découplage.

4.3.1. Le découplage hétéronucléaire.

La rotation à l'angle magique, en intervenant sur la partie spatiale des interactions, permet de moduler les effets de leur anisotropie. Cependant, lorsque les interactions sont fortes, elles ne peuvent pas être complètement moyennées par le MAS. On peut alors utiliser un découplage hétéronucléaire qui, lui, va agir sur la partie magnétique des interactions. Les types de découplage les plus utilisés sont le découplage par onde continue (CW [27,28]) et les découplages par train d'impulsions : TPPM [29], SPINAL [30]... Le découplage hétéronucléaire haute puissance permet d'éliminer les effets des couplages dipolaires et scalaires, alors qu'un découplage basse puissance permet seulement la suppression des effets des couplages J . Ainsi, les spectres ^{19}F MAS de $\beta\text{-PbF}_2$ enregistrés sans (Figure 1.7a) et avec découplage basse puissance du ^{207}Pb (Figure 1.7b) mettent en évidence l'existence d'un couplage J ^{19}F - ^{207}Pb dans ce composé.

Le spectre ^{19}F MAS découplé ^{207}Pb de $\beta\text{-PbF}_2$ est constitué d'une seule raie de résonance à -39,2 ppm (Figure 1.7b), en accord avec l'unique site de fluor dans ce composé [2]. La largeur à mi hauteur de la raie est égale à 750 Hz. Le temps de refocalisation T_2 , mesuré par une expérience d'écho de Hahn, vaut 0,45 ms (Figure 1.6), ce qui correspond à une largeur de raie non refocalisable de 700 Hz. Cela signifie que, dans le cas de $\beta\text{-PbF}_2$, les

interactions dipolaires hétéronucléaires ^{19}F - ^{207}Pb et homonucléaires ^{19}F - ^{19}F , sont négligeables à cette fréquence de rotation MAS (30 kHz). La largeur de raie est ainsi majoritairement due à des effets relaxationnels.

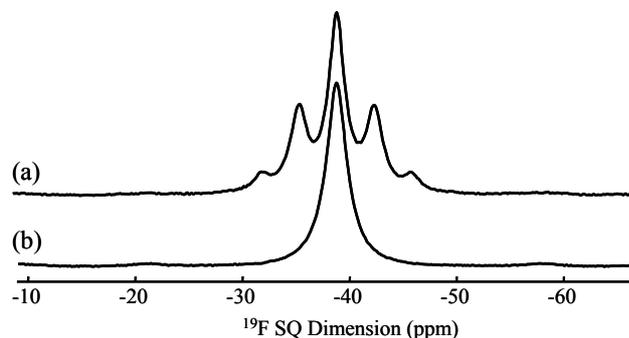


Figure 1.7. Spectres ^{19}F MAS de $\beta\text{-PbF}_2$ enregistrés sans découplage ^{207}Pb (en haut) et avec découplage ^{207}Pb par onde continue (en bas), dans un champ de 7 T.

4.3.2. Le découplage homonucléaire.

Les couplages dipolaires homonucléaires ^{19}F - ^{19}F peuvent être forts. Ils sont une source d'élargissement très importante des raies de résonance et limitent la résolution. Dans le cas de la RMN du ^{19}F , il est donc nécessaire de tourner à des fréquences MAS très élevées. Pour réduire ces couplages, on peut également jouer sur le système de spins lui-même par un découplage homonucléaire de type Lee-Goldbug (LG) [31] ou Frequency Switch LG (FSLG) [32]. L'irradiation "off-resonance" (champ radiofréquence $\nu_0 + \Delta\nu$) LG fait tourner les spins dans le repère tournant associé autour d'une direction inclinée d'un angle $\theta_M = 54,74^\circ$ par rapport au champ magnétique externe B_0 . Le découplage FSLG est similaire, mais la fréquence d'irradiation radiofréquence bascule rapidement entre les deux conditions $\pm\Delta\nu$ (Figure 1.8).

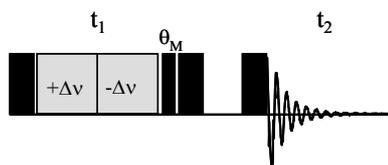


Figure 1.8. Séquence d'impulsions pour un découplage homonucléaire FSLG durant la période t_1 . t_1 et t_2 font référence aux dimensions verticale et horizontale du spectre 2D, respectivement.

4.4. Détermination du couplage J ^{19}F - ^{207}Pb par reconstruction du spectre ^{19}F MAS.

Le spectre ^{19}F MAS non découplé de $\beta\text{-PbF}_2$ présente un multiplet caractéristique de l'existence du couplage J ^{19}F - ^{207}Pb . Des spectres ^{19}F MAS de $\beta\text{-PbF}_2$ ont été enregistrés à

différents champs magnétiques (7 T, 9,4 T et 17,6 T). L'écart entre deux raies successives du multiplet, c'est-à-dire le couplage J ^{19}F - ^{207}Pb , reste identique quelle que soit la valeur du champ magnétique (Figure 1.9).

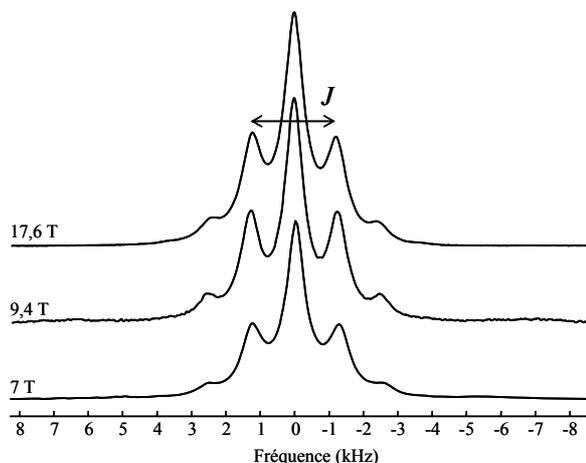


Figure 1.9. Spectres ^{19}F MAS (30 kHz) de $\beta\text{-PbF}_2$ enregistrés à différents champs magnétiques. Ils sont référencés pour que $\delta_{\text{iso}} = 0$ ppm. Les spectres présentent des résolutions différentes car ils n'ont pas été acquis à des températures strictement identiques (voir Figure 1.11).

Pour expliquer la forme du spectre ^{19}F MAS de $\beta\text{-PbF}_2$, il faut prendre en compte les abondances naturelles respectives du ^{19}F et du ^{207}Pb . Le ^{19}F est abondant à 100%. Le plomb a plusieurs isotopes. Le seul qui ait un spin nucléaire I non nul est l'isotope ^{207}Pb , d'abondance isotopique naturelle $A = 22,6\%$. Un tel spin est appelé spin dilué. Ainsi, l'atome de fluor qui est ici en coordinence tétraédrique, peut avoir différents environnements $\text{F}^{207}\text{Pb}_n\text{Pb}_{x-n}$ magnétiquement inéquivalents, avec n le nombre de ^{207}Pb autour de l'atome de fluor ($0 \leq n \leq x$) et x le nombre total d'atomes de plomb autour de l'atome de fluor ($x = 4$ pour $\beta\text{-PbF}_2$). Les probabilités associées à ces différents environnements sont données par la loi de probabilité suivante :

$$P = (1 - A)^{(x-n)} \cdot (A)^n \cdot C_x^n,$$

avec $C_x^n = \frac{n!}{x!(x-n)!}$. Les probabilités obtenues, en fonction du nombre d'atomes de plomb

(x) autour de l'atome de fluor, sont regroupées dans le Tableau 1.5.

x	Singlet	Doublet	Triplet	Quadruplet	Quintuplet
1	77,4	22,6			
2	59,9	34,9	5,2		
3	46,4	40,1	11,9	1,6	
4	35,9	41,9	18,4	3,5	~ 0

Tableau 1.5. Probabilité d'existence (%) des multiplets en fonction du nombre total d'atomes de plomb (x) autour de l'atome de fluor.

Le spectre ^{19}F MAS de $\beta\text{-PbF}_2$ (Figure 1.10) est ainsi la somme des composantes singulet, doublet, triplet et quadruplet (l'intensité du quintuplet est trop faible pour être visible). Les intensités relatives des multiplets extraites de la meilleure reconstruction du spectre ^{19}F MAS sont respectivement 37,3 ; 43,6 ; 15,7 et 3,4 % en bon accord avec les probabilités calculées (Tableau 1.5). Nous pouvons mesurer directement la valeur de la constante de couplage J entre le noyau ^{19}F et le noyau ^{207}Pb : elle est égale à l'écart, en Hz, entre deux raies successives d'un même multiplet. Les multiplets sont particulièrement bien résolus sur le spectre ^{19}F MAS de $\beta\text{-PbF}_2$ et la constante de couplage J $^{19}\text{F}\text{-}^{207}\text{Pb}$ vaut $2,60 (\pm 0,05)$ kHz. Cette valeur est sensiblement plus élevée que celle déterminée par R. E. Sears *et al.* sur un monocristal de $\beta\text{-PbF}_2$ [23] (-2,15 kHz). La force de ce couplage J explique aussi pourquoi, malgré un T_2 du ^{19}F relativement court (0,45 ms), il a quand même le temps de s'exprimer.

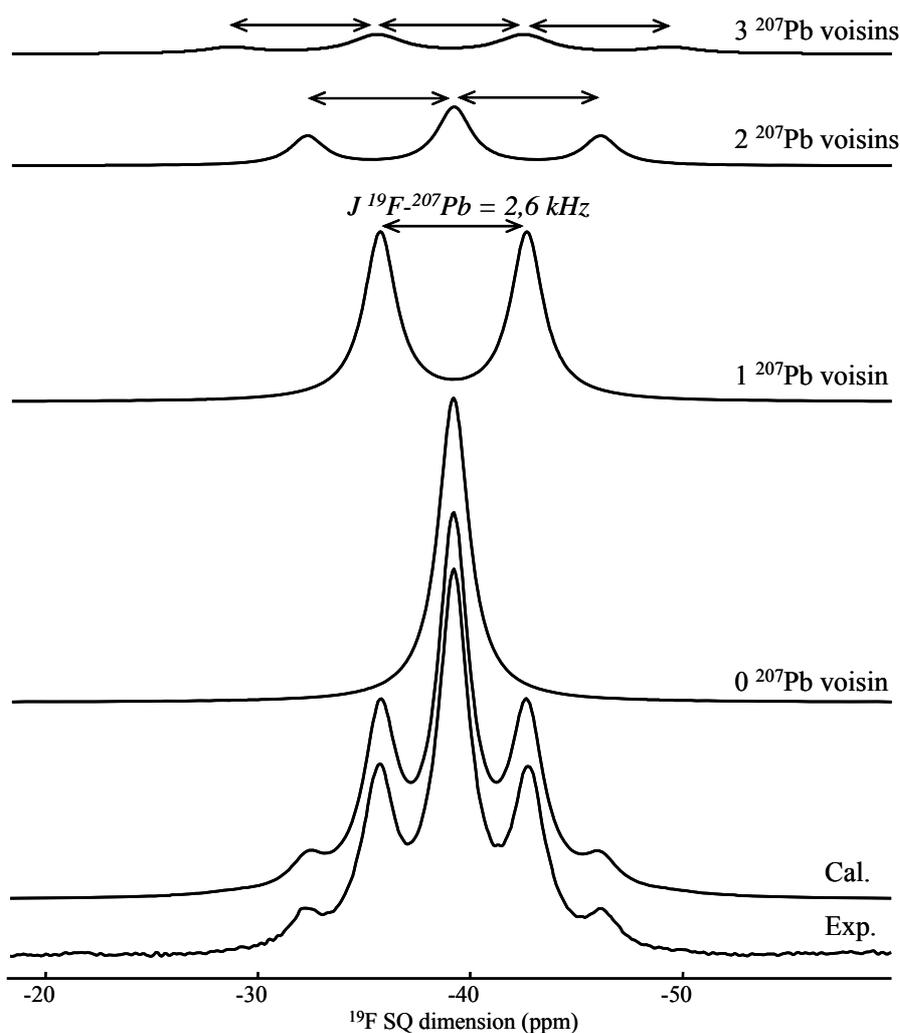


Figure 1.10. Spectre ^{19}F MAS (20 kHz) expérimental de $\beta\text{-PbF}_2$ enregistré dans un champ de 9,4 T. Le spectre calculé est la somme des différents multiplets représentés. Leurs intensités relatives sont données dans le texte.

Evolution du spectre ^{19}F MAS avec la température.

L'évolution du spectre ^{19}F MAS de $\beta\text{-PbF}_2$ dans la gamme de température 10-109°C est présentée sur la Figure 1.11. Le phénomène marquant, réversible, est la diminution du T_2^* avec l'augmentation de la température (de 0,45 ms à 10°C à environ 0,10 ms à 109°C). Ceci se traduit sur les spectres RMN par une augmentation de la largeur à mi-hauteur de la raie de raie de résonance de ^{19}F . Ainsi pour des températures supérieures à 79°C, le T_2^* devient trop court pour permettre au couplage J de continuer à s'exprimer; les multiplets ne sont alors plus résolus. Dans le cas de $\beta\text{-PbF}_2$, les effets relaxationnels sont donc les facteurs limitant la mesure du couplage $J^{19}\text{F}\text{-}^{207}\text{Pb}$.

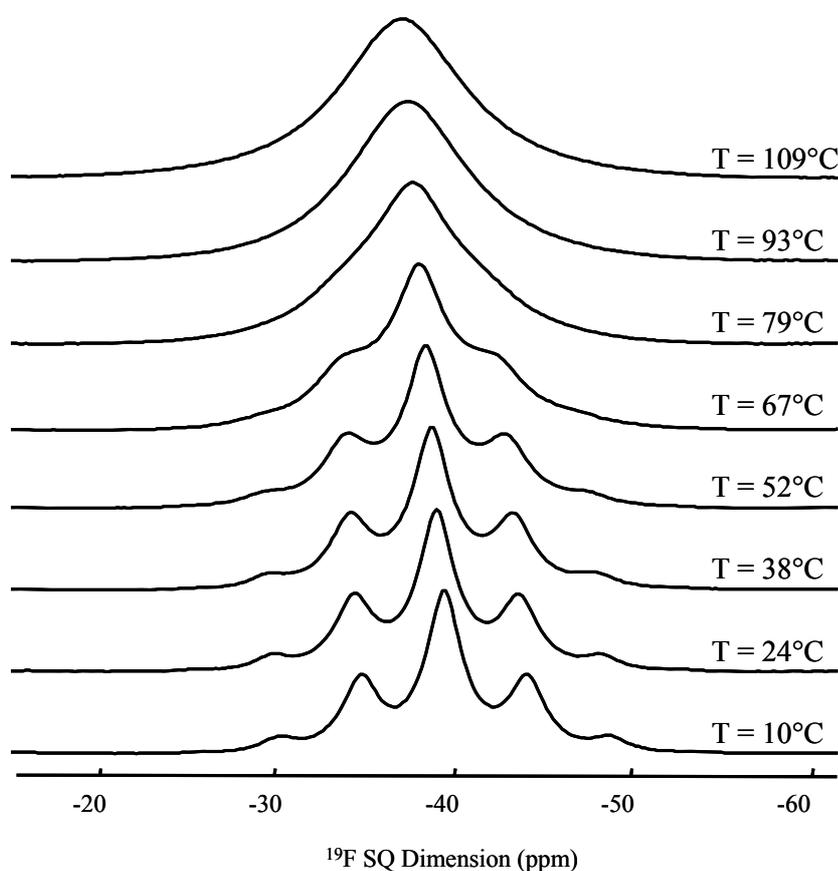


Figure 1.11. Evolution du spectre ^{19}F MAS (25 kHz) de $\beta\text{-PbF}_2$ avec la température. Les spectres ont été enregistrés dans un champ de 9,4 T. La température a été référencée par rapport au déplacement chimique isotrope du ^{207}Pb dans $\text{Pb}(\text{NO}_3)_3$.

4.5. RMN du ^{207}Pb .

Le noyau ^{207}Pb est peu abondant (22,6 %), peu sensible et présente des temps de relaxation spin-réseau T_1 parfois très longs. De plus, à cause de son nuage électronique étendu et de sa polarisabilité importante, le noyau ^{207}Pb peut présenter une forte anisotropie de déplacement chimique ayant pour conséquence d'étaler le spectre statique sur plus de 2000

ppm [33]. En rotation à l'angle magique, il en résulte un spectre avec un jeu de bandes de rotation très étendu.

La sensibilité des noyaux rares, comme le ^{207}Pb , et/ou peu sensibles (notés S dans la suite) peut être augmentée par transfert de polarisation d'un noyau abondant et/ou sensible, comme le ^{19}F (noté I dans la suite). Dans le cas des fluorures de plomb inorganiques, le couplage dipolaire et l'interaction scalaire permettent un tel transfert.

4.5.1. L'expérience INEPT.

La sensibilité du spin dilué S peut être augmentée par transfert d'aimantation *via* le couplage J hétéronucléaire, à travers l'expérience INEPT refocalisée [34,35] (Figure 1.12).

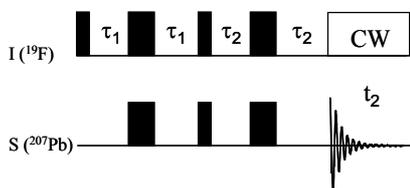


Figure 1.12. Séquence d'impulsions de l'expérience INEPT refocalisée.

Les temps caractéristiques sont les délais τ_1 d'excitation et de reconversion des cohérences hétéronucléaires et les délais τ_2 utilisés pour refocaliser l'aimantation. Dans le cas d'une paire de spins IS, l'intensité du signal est proportionnelle à $\sin(2\pi J_{IS}\tau_1)$, où J_{IS} est la valeur du couplage scalaire entre les spins I et S. L'efficacité de la séquence est donc maximale lorsque $\tau_1 = \frac{1}{4J_{IS}}$.

4.5.2. L'expérience de polarisation croisée.

L'interaction dipolaire hétéronucléaire est source de perte de résolution et on cherche le plus souvent à l'éliminer. Cependant, elle peut être utilisée avantageusement dans une expérience de polarisation croisée [9] qui, combinée à la rotation à l'angle magique [4], est appelée CP-MAS [36]. C'est une technique qui permet de transférer l'aimantation d'un spin à un autre, pourvu qu'ils soient couplés par le couplage dipolaire. En MAS, pour un transfert efficace entre deux noyaux de spin $\frac{1}{2}$, il faut satisfaire la condition de Hartmann-Hahn ($\omega_I = \omega_S$ [9]) modulée par la rotation à l'angle magique : $\omega_I = \omega_S \pm n\omega_R$ soit $\gamma_I B_I = \gamma_S B_S \pm n\omega_R$ [37], avec n entier (en général 1, 2 ou 3) et ω_R la vitesse angulaire de rotation.

La polarisation croisée est principalement utilisée pour augmenter le signal des spins rares S (^{13}C , ^{29}Si , ^{207}Pb ...) en mettant à profit le réservoir de spins abondants I présents dans l'échantillon (^1H , ^{19}F , ^{31}P ...). Le gain maximum en sensibilité est alors égal à γ_I/γ_S . On pourra remarquer que c'est le temps de relaxation spin-réseau T_1 du spin I qui conditionne la répétitivité des expériences (Figure 1.13). L'efficacité du transfert CP dépend principalement de l'"offset", de l'efficacité du verrouillage de spin ("spin-lock") et du temps de relaxation transverse $T_{1\rho}$.

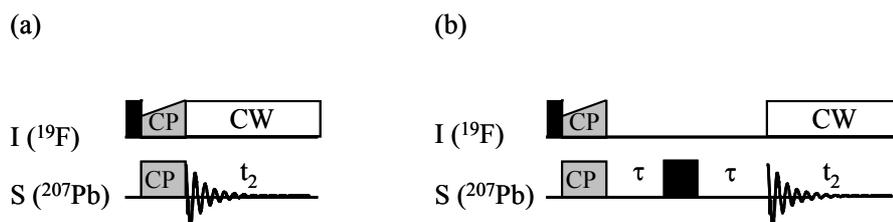


Figure 1.13. Séquence d'impulsions pour l'expérience CP-MAS (a) et CP-MAS suivie d'un écho de spin (b).

Afin d'améliorer le transfert ^{19}F - ^{207}Pb , nous avons utilisé l'expérience CP avec une rampe [38] : l'amplitude de l'impulsion de contact de l'un des noyaux (ici le ^{19}F) est augmentée progressivement pendant la période de contact (Figure 1.13).

Dans le cas de raies de résonance larges (cas typique du ^{207}Pb), on peut être confronté à un problème de déformation de la ligne de base. Il est alors nécessaire de faire suivre le bloc de polarisation croisée d'un écho de spin (Figure 1.13b).

Le spectre ^{19}F - ^{207}Pb CP-MAS découplé ^{19}F de $\beta\text{-PbF}_2$, très sensible à la température, est composé d'une seule raie à -2793 ppm à température ambiante [24]. Le spectre ^{19}F - ^{207}Pb CP-MAS non découplé (Figure 1.14) est caractéristique du couplage J ^{19}F - ^{207}Pb . Il est reconstruit avec un multiplet de neuf raies, comme attendu pour un atome de plomb au centre d'un cube d'atomes de fluor (Figure 1.1). L'écart entre les raies donne une constante de couplage $J = 2,6 (\pm 0,1)$ kHz, identique à celle mesurée précédemment sur le spectre de ^{19}F (Figure 1.10).

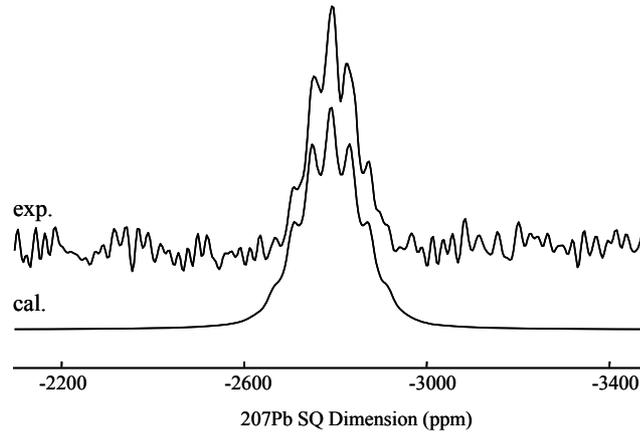


Figure 1.14. Spectres ^{19}F - ^{207}Pb CP-MAS (25 kHz) expérimental et calculé de $\beta\text{-PbF}_2$. Le spectre expérimental a été enregistré dans un champ de 7 T à une température de 28°C.

4.6. L'expérience J-HMQC.

Les expériences basées sur le couplage J , homonucléaire ou hétéronucléaire, sont des expériences initialement développées en RMN du liquide. L'adaptation à la RMN du solide de ces expériences nécessite la synchronisation des délais d'évolution avec la période de rotation du rotor et un cyclage des phases des impulsions. Dans le cas de la paire de spins ^{19}F - ^{207}Pb , l'expérience J-HMQC permet de sélectionner les ^{19}F voisins de ^{207}Pb .

4.6.1. Description de la séquence.

La séquence d'impulsions J-HMQC [16] est représentée sur la Figure 1.15.

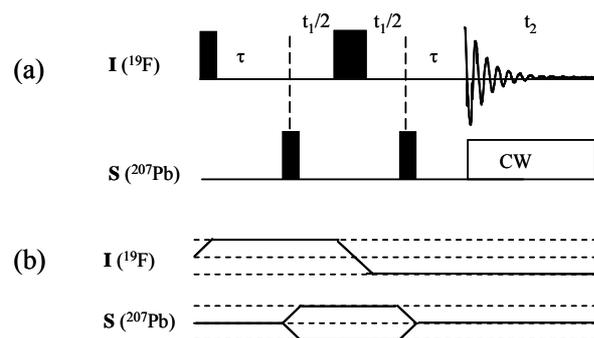


Figure 1.15. Séquence d'impulsions de l'expérience J-HMQC (a). Les chemins de cohérences sont montrés en (b). t_1 et t_2 font référence aux dimensions verticale et horizontale du spectre 2D, respectivement. Un découplage peut être implémenté pendant la période d'acquisition.

Elle commence par une impulsion de $\pi/2$ sur le spin I, suivie d'un délai τ . Pour un système de deux spins I et S couplés entre eux par l'interaction scalaire J , l'aimantation en phase I_y est alors convertie en une aimantation anti-phase $2I_x S_z$ [39] :

$$I_z \xrightarrow{(\pi/2)I_x} -I_y \xrightarrow{(2\pi J)I_x S_z} -I_y \cos(\pi J \tau) + 2I_x S_z \sin(\pi J \tau).$$

L'impulsion 180° sur le spin I refocalise le déplacement chimique du spin I durant toute la séquence d'impulsions. Ainsi, pour le spin I, seule l'évolution sous couplage scalaire J est à prendre en considération pendant les périodes τ . L'application d'une impulsion de 90° sur le noyau S permet de filtrer, par le cyclage de sa phase, la cohérence I_y indésirable et de créer la cohérence hétéronucléaire double-quanta $I_x S_y$:

$$2I_x S_z \sin(\pi J \tau) \xrightarrow{(\pi/2)S_x} -2I_x S_y \sin(\pi J \tau).$$

Cette cohérence va ensuite évoluer pendant la période t_1 sous l'effet du déplacement chimique du spin I, le couplage J hétéronucléaire étant refocalisé. La cohérence $2I_x S_y$ est ensuite convertie en une cohérence 1Q avec une impulsion 90° sur le noyau S, qui peut s'écrire, en négligeant l'évolution pendant t_1 :

$$-2I_x S_y \sin(\pi J \tau) \xrightarrow{(\pi/2)S_x} -2I_x S_z \sin(\pi J \tau).$$

Cette cohérence 1Q va évoluer pendant la seconde période τ en une cohérence observable I_y :

$$-2I_x S_z \sin(2\pi J \tau) \xrightarrow{(2\pi J)I_z S_z} -2I_x S_z \sin(\pi J \tau) \cos(\pi J \tau) - I_y \sin^2(\pi J \tau).$$

Pendant l'acquisition (t_2), le système de spins évolue sous l'effet du déplacement chimique du spin I ($\Omega_1 t_2 I_z$) et sous l'effet du couplage scalaire hétéronucléaire J entre les spins I et S ($\pi J t_2 S_z$). L'expression de la matrice densité devient ainsi :

$$\sin^2(\pi J \tau) [-I_y \cos(\pi J t_2) + I_x S_z \sin(\pi J t_2)] + \cos(\pi J \tau) \sin(\pi J \tau) [-I_x S_z \cos(\pi J t_2) - I_y \sin(\pi J t_2)].$$

Le signal observé dans une expérience de RMN est la trace $\text{Tr}\{I_+, \rho\}$. Or, $\text{Tr}\{I_+, I_x S_z\} = 0$. Le signal détecté est donc proportionnel à :

$$\sin^2(\pi J \tau) \cos(\pi J t_2) - \cos(\pi J \tau) \sin(\pi J \tau) \sin(\pi J t_2).$$

Après Transformée de Fourier en t_2 , on observe un signal qui est un mélange d'une partie avec un couplage J en anti-phase provenant du signal en sinus (Figure 1.16a) et d'une partie en phase provenant du signal en cosinus (Figure 1.16b).

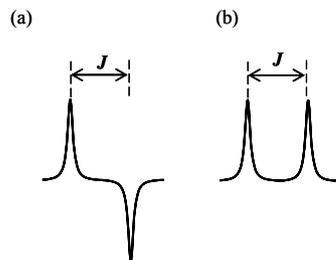


Figure 1.16. Transformée de Fourier en t_2 du signal en $\sin(\pi J t_2)$ qui donne un doublet en anti-phase (a) et du signal en $\cos(\pi J t_2)$ qui donne un doublet en phase (b).

Ce mélange de signaux en phase et en anti-phase a pour effet de creuser le pied des raies, provoquant ainsi une déformation du multiplet de couplage J (Figure 1.17a).

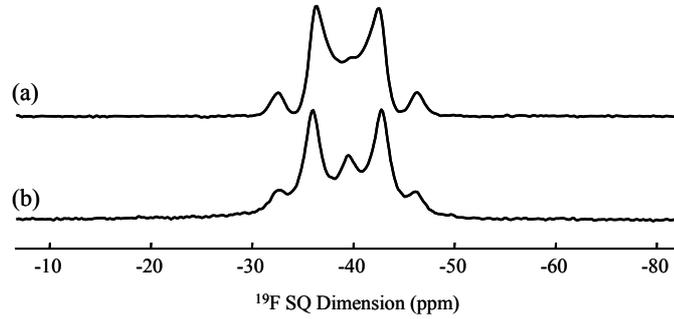


Figure 1.17. Spectres MAS (30 kHz) ^{19}F - ^{207}Pb J -HMQC 1D de $\beta\text{-PbF}_2$, enregistrés dans un champ de 7 T, sans (a) et avec (b) suppression de l'anti-phase.

Le signal en anti-phase n'existe pas si $\tau = \frac{1}{2J}$. Dans le cas de plusieurs constantes de couplage, une valeur de τ unique ne permet pas d'annuler tous les termes en anti-phase. Ce problème peut être résolu en :

- découplant pendant l'acquisition, mais l'information sur le couplage J est perdue;
- introduisant un filtre z (Figure 1.18a);
- introduisant une impulsion de purge juste avant l'acquisition (Figure 1.18b).

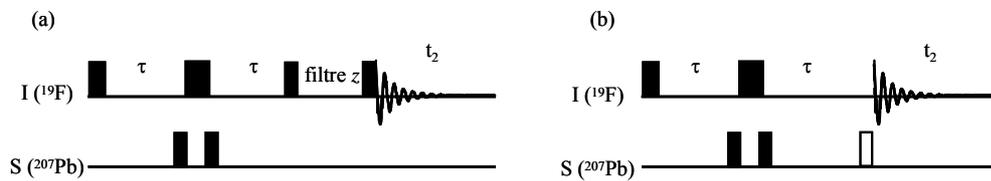


Figure 1.18. Séquence d'impulsions de l'expérience J -HMOC avec filtre z (a) et avec impulsion de purge représentée par le symbole \square (b).

Le filtre z .

Pour un système de spin IS, on peut introduire un filtre z [40] avant l'acquisition (Figure 1.18a) :

$$\begin{aligned}
 & -I_y \sin^2(\pi J\tau) - I_x S_z \cos(\pi J\tau) \sin(\pi J\tau) \xrightarrow{(\pi/2)I_x} -I_z \sin^2(\pi J\tau) - I_x S_z \cos(\pi J\tau) \sin(\pi J\tau). \\
 & \quad -I_z \sin^2(\pi J\tau) - I_x S_z \cos(\pi J\tau) \sin(\pi J\tau) \xrightarrow{\text{filtre } z + (\pi/2)I_x} -I_y \sin^2(\pi J\tau).
 \end{aligned}$$

La cohérence anti-phase 1Q transverse $I_x S_z$ va déphaser pendant la durée du filtre z (au moins égale au T_2 de la cohérence 1Q) et seul le signal en phase est détecté.

L'impulsion de purge.

Il s'agit de transformer la cohérence anti-phase observable $I_x S_z$ gênante en une cohérence non observable $I_x S_y$. Pour cela, on applique une impulsion de 90° supplémentaire sur le canal S après la période de reconversion (Figure 1.18b) :

$$-I_y \sin^2(\pi J \tau) - I_x S_z \cos(\pi J \tau) \sin(\pi J \tau) \xrightarrow{(\pi/2)S_x} -I_y \sin^2(\pi J \tau) + I_x S_y \cos(\pi J \tau) \sin(\pi J \tau).$$

Or, le terme $I_x S_y$ ne commute pas avec $I_z S_z$, n'évolue donc pas sous couplage J et n'est pas observé pendant t_2 . On obtient ainsi un spectre en phase, ou en absorption pure (Figure 1.17b). L'impulsion S n'a pas besoin d'être cyclée.

Tous les spectres RMN avec acquisition sur le noyau ^{19}F et non découplés ^{207}Pb présentés ont été enregistrés avec une impulsion de purge.

Dans $\beta\text{-PbF}_2$, la sélection des spins ^{19}F et ^{207}Pb couplés, au moyen d'une séquence J -HMQC, est mise en évidence sur la Figure 1.19 : le singulet intense dû aux atomes de fluor entourés uniquement d'isotopes du plomb ayant un spin nucléaire nul disparaît sur le spectre 1D J -HMQC. La suppression de ce singulet permet de mieux visualiser le doublet et le triplet caractéristiques du couplage J ^{19}F - ^{207}Pb . L'efficacité du transfert J -HMQC dépend du système de spin (*i.e.* du nombre de spins couplés) et de la valeur de la constante de couplage J . L'intensité du signal, $I(\tau)$, pour un système de deux spins I et S couplés, caractérisé par une constante de couplage J , est proportionnelle à $\sin^2(\pi J_{IS} \tau)$, et est donc maximale pour $\tau = 1/2J_{IS}$.

Pour un système de trois spins IS_2 , caractérisé par deux constantes de couplage J_1 et J_2 , on peut montrer que l'on obtient [39]:

$$I(\tau) \propto 2 \cos^2(J_2 \pi \tau) \sin^2(J_1 \pi \tau) + 2 \cos^2(J_1 \pi \tau) \sin^2(J_2 \pi \tau).$$

Pour un système de quatre spins IS_3 , caractérisé par trois constantes de couplage de couplage J_1 , J_2 et J_3 , on peut montrer que l'on obtient :

$$I(\tau) \propto 2 \cos^2(J_2 \pi \tau) \cos^2(J_3 \pi \tau) \sin^2(J_1 \pi \tau) + 2 \cos^2(J_1 \pi \tau) \cos^2(J_3 \pi \tau) \sin^2(J_2 \pi \tau) \\ + 2 \cos^2(J_1 \pi \tau) \cos^2(J_2 \pi \tau) \sin^2(J_3 \pi \tau) + 2 \sin^2(J_1 \pi \tau) \sin^2(J_2 \pi \tau) \sin^2(J_3 \pi \tau).$$

Dans le cas d'un système de spins dilués (couplage J ^{19}F - ^{207}Pb), l'intensité des différents multiplets dépend, en plus de la durée d'excitation des cohérences, de la probabilité d'existence des environnements de atomes de fluor. Pour $\beta\text{-PbF}_2$, des durées de l'ordre de $160 \mu\text{s}$ pour l'excitation et la reconversion des cohérences 2Q ont été utilisées.

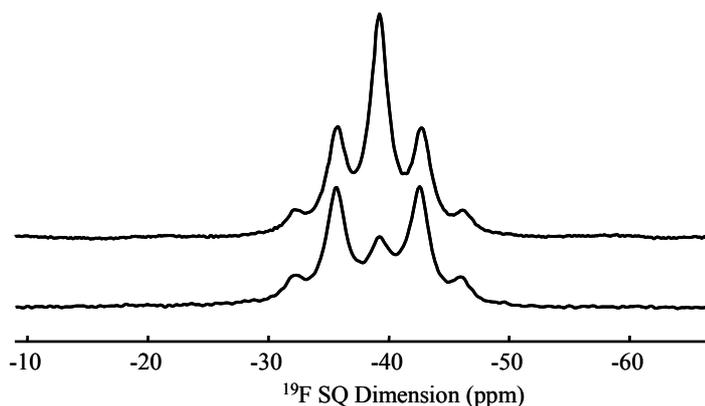


Figure 1.19. Spectres ^{19}F MAS (30 kHz) en haut et 1D J-HMQC (en bas) de $\beta\text{-PbF}_2$, enregistrés dans un champ de 7 T, montrant la disparition du singulet. Les délais d'excitation et de reconversion des cohérences double quanta sont de 160 μs .

4.6.2. Sélection des cohérences hétéronucléaires.

On peut également choisir l'ordre de la cohérence hétéronucléaire, c'est-à-dire sélectionner le nombre de spins couplés que l'on veut observer, en cyclant les phases de la première impulsion 90° sur l'hétéro-noyau et la phase du récepteur associée (Figure 1.20).

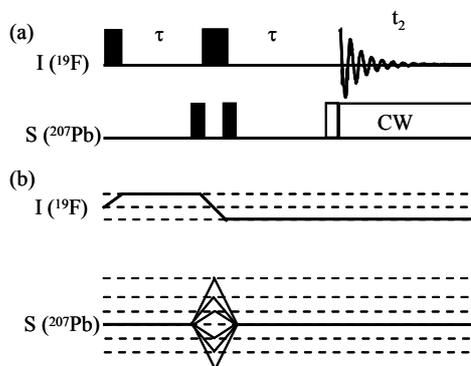


Figure 1.20. Séquence d'impulsions de l'expérience J-HMQC (a). Les chemins de cohérences sont représentés en (b).

Un cyclage complet requiert deux paramètres :

- le pas de phase : $\Delta\phi < \frac{2\pi}{(\Delta p_{\max} - \Delta p_{\min})}$;
- le nombre de phases : $N = \Delta p_{\max} - \Delta p_{\min}$.

Le cyclage des phases de l'impulsion 90° de l'hétéronoyau et du récepteur permettant la sélection des cohérences IS (1Q Pb), IS₂ (2Q Pb), IS₃ (3Q Pb), IS₄ (4Q Pb) et IS₅ (5Q Pb) est regroupé dans le Tableau 1.6.

Ordre de la cohérence hétéronucléaire	$90)_{\text{Pb}}$	Récepteur
1Q	$0^\circ 180^\circ$	$0^\circ 180^\circ$ $180^\circ 0^\circ$
2Q	$0^\circ 90^\circ 180^\circ 270^\circ$	$0^\circ 180^\circ 0^\circ 180^\circ$ $180^\circ 0^\circ 180^\circ 0^\circ$
3Q	$0^\circ 60^\circ 120^\circ 180^\circ 240^\circ 300^\circ$	$0^\circ 180^\circ 0^\circ 180^\circ 0^\circ 180^\circ$ $180^\circ 0^\circ 180^\circ 0^\circ 180^\circ 0^\circ$
4Q	$0^\circ 45^\circ 90^\circ 135^\circ 180^\circ 225^\circ$ $270^\circ 315^\circ$	$0^\circ 180^\circ 0^\circ 180^\circ 0^\circ 180^\circ 0^\circ 180^\circ$ $180^\circ 0^\circ 180^\circ 0^\circ 180^\circ 0^\circ 180^\circ 0^\circ$
5Q	$0^\circ 36^\circ 72^\circ 108^\circ 144^\circ 180^\circ$ $216^\circ 252^\circ 288^\circ 324^\circ$	$0^\circ 180^\circ 0^\circ 180^\circ 0^\circ 180^\circ 0^\circ 180^\circ 0^\circ 180^\circ$ $180^\circ 0^\circ 180^\circ 0^\circ 180^\circ 0^\circ 180^\circ 0^\circ 180^\circ 0^\circ$

Tableau 1.6. Cyclage des phases des impulsions 90° du plomb et du récepteur permettant de sélectionner les cohérences hétéronucléaires 1, 2, 3, 4 et 5 quantum.

L'expérience a été appliquée à $\beta\text{-PbF}_2$ (Figure 1.21). Le filtre 1Q Pb est la version classique de l'expérience $^{19}\text{F}\text{-}^{207}\text{Pb}$ J -HMQC qui sélectionne les atomes de fluor voisins d'au moins un ^{207}Pb (Figure 1.21b). Il permet, dans le système de spins dilués, de supprimer la composante singulet. Le filtre 2Q Pb sélectionne les atomes de fluor voisins d'au moins deux ^{207}Pb (Figure 1.21c). La diminution du rapport signal sur bruit avec l'augmentation de l'ordre de cohérence du filtre est principalement due à la faible abondance naturelle du ^{207}Pb : la probabilité d'avoir un atome de fluor entouré de deux ^{207}Pb n'est en effet que de 18% dans $\beta\text{-PbF}_2$ (Tableau 1.5).

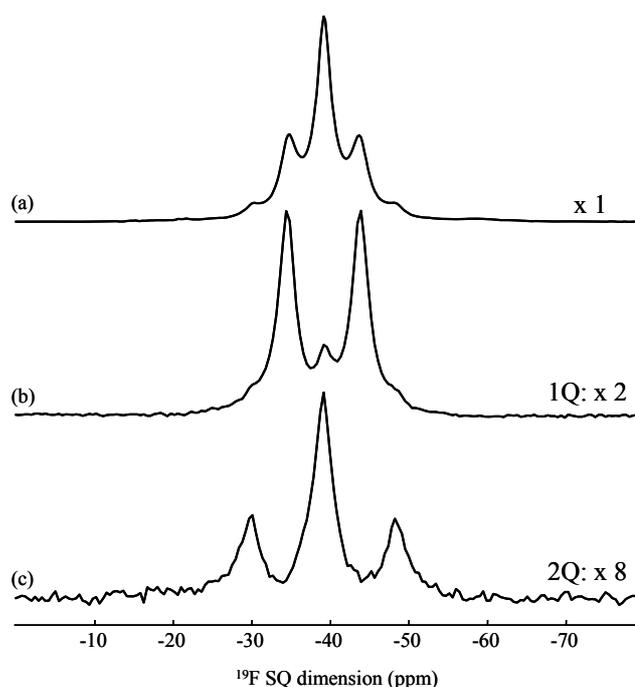


Figure 1.21. Spectres ^{19}F MAS (30 kHz) de $\beta\text{-PbF}_2$ enregistrés, dans un champ de 7 T, sans filtre (a), avec filtre 1Q Pb (b) et avec filtre 2Q Pb (c). Pour chaque spectre, le nombre relatif d'acquisitions est précisé.

En principe, l'utilisation du filtre de la plus haute cohérence doit permettre de compter le nombre d'atomes de plomb voisins de l'atome de fluor considéré. En pratique, étant donnée la faible probabilité pour un atome de fluor d'avoir plus de deux ^{207}Pb autour de lui (Tableau 1.5), le comptage de spins couplés, même s'il est possible, peut demander des temps d'expériences assez longs (~ 15 heures pour une expérience J -HMQC avec filtre 3Q Pb).

4.6.3. Courbes de montée d'aimantation.

Le couplage J hétéronucléaire peut également être déterminé à partir de la reconstruction de courbes de montée d'aimantation (courbes de "build-up") correspondant à la cohérence double-quanta générée pendant la séquence J -HMQC. Les délais τ peuvent être incrémentés séparément ou simultanément.

Pour un incrément séparé et une cohérence 1Q, l'intensité du signal J -HMQC d'une paire de spins avec une constante de couplage J varie en fonction de $\sin(\pi J\tau)\sin(\pi J\tau')$, avec τ et τ' les délais d'excitation et de reconversion de la cohérence hétéronucléaire, respectivement. Le passage à zéro intervient donc pour une valeur de τ ou τ' égale à $1/J$. Cependant, un incrément individuel provoque un déphasage progressif du spectre. Pour un incrément simultané et une cohérence 1Q, l'intensité du signal varie en fonction de $\sin^2(\pi J\tau)$. Le signal n'est jamais négatif et le moment où il s'annule, qui intervient aussi pour $\tau = 1/J$, peut être difficile à déterminer si le T_2 du signal est trop court. Ce n'est pas le cas des courbes de "build-up" des cohérences hétéronucléaires 1Q et 2Q de $\beta\text{-PbF}_2$ présentées sur la Figure 1.22. L'augmentation de l'ordre de la cohérence hétéronucléaire se traduit sur ces courbes par un allongement de la durée d'excitation nécessaire pour atteindre le maximum d'intensité (cf partie 4.6.1). Les courbes sont difficiles à modéliser car elles sont chacune composées de plusieurs signaux avec des intensités relatives correspondant aux probabilités d'existence des divers environnements $\text{F}^{207}\text{Pb}_n\text{Pb}_{x-n}$ de l'atome de fluor. Néanmoins, on peut déterminer le passage à zéro ayant lieu pour les deux courbes pour $\tau \sim 0,4$ ms, conduisant, comme attendu, à une valeur de couplage J ^{19}F - ^{207}Pb proche de 2,6 kHz.

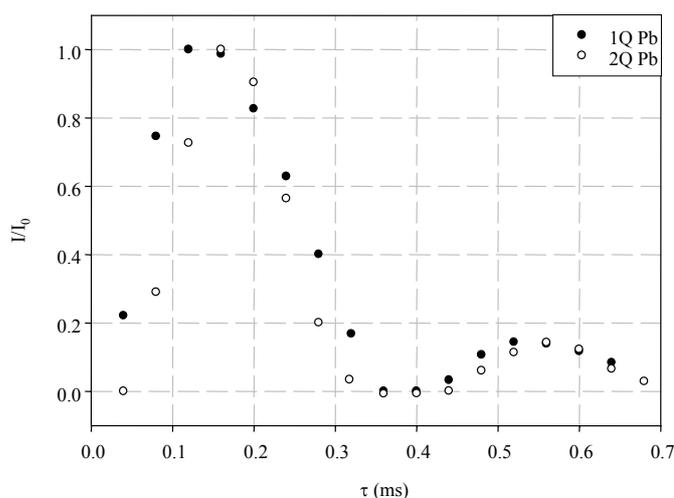


Figure 1.22. Courbes de montée d'aimantation dans une expérience *J*-HMQC filtrée 1Q et 2Q Pb (correspondant respectivement aux composantes doublet et triplet) de β -PbF₂ enregistrées dans un champ de 7 T à une fréquence MAS de 25 kHz.

4.7. La RMN à 2 dimensions.

L'introduction d'une seconde dimension permet d'observer l'évolution du système de spins sous l'effet d'interactions auxquelles il est soumis. Comme le montre la Figure 1.23, la deuxième dimension est créée en ajoutant une période d'évolution, de durée t_1 variable, dans la séquence d'impulsions.

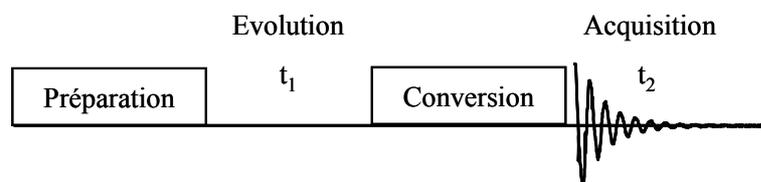


Figure 1.23. Représentation schématique du principe d'une séquence d'impulsions RMN 2D.

Les axes de temps t_1 (évolution) et t_2 (acquisition) représentent les deux dimensions du signal temporel enregistré. Après une transformée de Fourier bidimensionnelle, on obtient un spectre 2D. La dimension F2 (horizontale) correspond à celle d'un spectre MAS 1D. La dimension F1 (verticale) permet d'atteindre de nouvelles fréquences caractéristiques des interactions étudiées. Dans les expériences mises en œuvre, la méthode States [41] a été utilisée pour obtenir une dimension indirecte en phase.

Les expériences de RMN 2D mises en œuvre sur les fluorures étudiés peuvent être classées en deux types : les expériences *J*-resolved [42] et 3Q-MAS [43,44] qui permettent de séparer des interactions (le déplacement chimique et couplage *J* pour la première et le déplacement chimique et l'interaction quadripolaire pour la seconde) et les expériences qui

permettent de mettre en évidence des corrélations entre noyaux de même nature (DQ-SQ [11,12]) ou de nature différente (J -HMQC [16], J -HSQC [17] et CP-HETCOR [45]).

4.7.1. L'expérience J -resolved.

L'expérience J -resolved, proposée par Kubo *et al.* [42], est représentée sur la Figure 1.24.

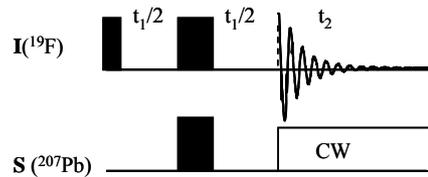


Figure 1.24. Séquence d'impulsions pour l'expérience J -resolved. t_1 et t_2 font référence aux dimensions verticale et horizontale du spectre 2D, respectivement.

Les impulsions 180° appliquées simultanément sur les deux noyaux ont pour effet de refocaliser le déplacement chimique isotrope du ^{19}F tout en maintenant l'évolution sous couplage scalaire hétéronucléaire ^{19}F - ^{207}Pb . L'élargissement hétérogène des raies de résonance dû aux inhomogénéités de champ magnétique ou aux distributions de déplacements chimiques (désordres structuraux, composés mal cristallisés...) est réduit par la refocalisation. La largeur de raie refocalisée (qui correspond à T_2) devient ainsi le facteur limitant la résolution de cette expérience. Le déplacement chimique étant refocalisé, seule l'évolution sous couplage J hétéronucléaire est prise en compte, et on peut donc écrire :

$$I_z \xrightarrow{(\pi/2+\pi)I_x} -I_y \xrightarrow{(2\pi J_{IS})t_1} -I_y \cos(\pi J_{IS} t_1) + 2I_x S_z \sin(\pi J_{IS} t_1).$$

La cohérence $I_x S_z$ n'étant pas directement observable, l'intensité pour un spin S couplé à n spins I est :

$$I_{I_n S} = \cos^n(\pi J_{IS} t_1) \exp\left(\frac{-t_1}{T_2}\right) I_{I_n S}^0$$

où $I_{I_n S}^0$ est l'intensité du signal après polarisation croisée et T_2 , la relaxation transversale réelle pendant le temps t_1 .

L'expérience a été mise en œuvre sur β - PbF_2 (Figure 1.25). On rappelle que le spectre ^{19}F MAS de β - PbF_2 est la somme d'un singulet (non soumis au couplage J ^{19}F - ^{207}Pb), d'un doublet ainsi que de multiplets d'ordre supérieurs peu intenses (Figure 1.10). Le déplacement chimique isotrope étant refocalisé, les raies dans la dimension F1 verticale du spectre 2D sont toutes centrées sur la fréquence 0. Le spectre de β - PbF_2 montre que la composante singulet n'est pas modulée par le couplage J ^{19}F - ^{207}Pb au cours de l'écho de spin. L'intensité du signal

décroit à cause du T_2 (Figure 1.25a et b). Une transformée de Fourier en t_1 de ce signal donne un singulet (Figure 1.25c et d). Au contraire, pendant l'évolution libre, l'aimantation correspondant à la composante doublet est modulée par le couplage J , et donne, après transformée de Fourier en t_1 , un doublet.

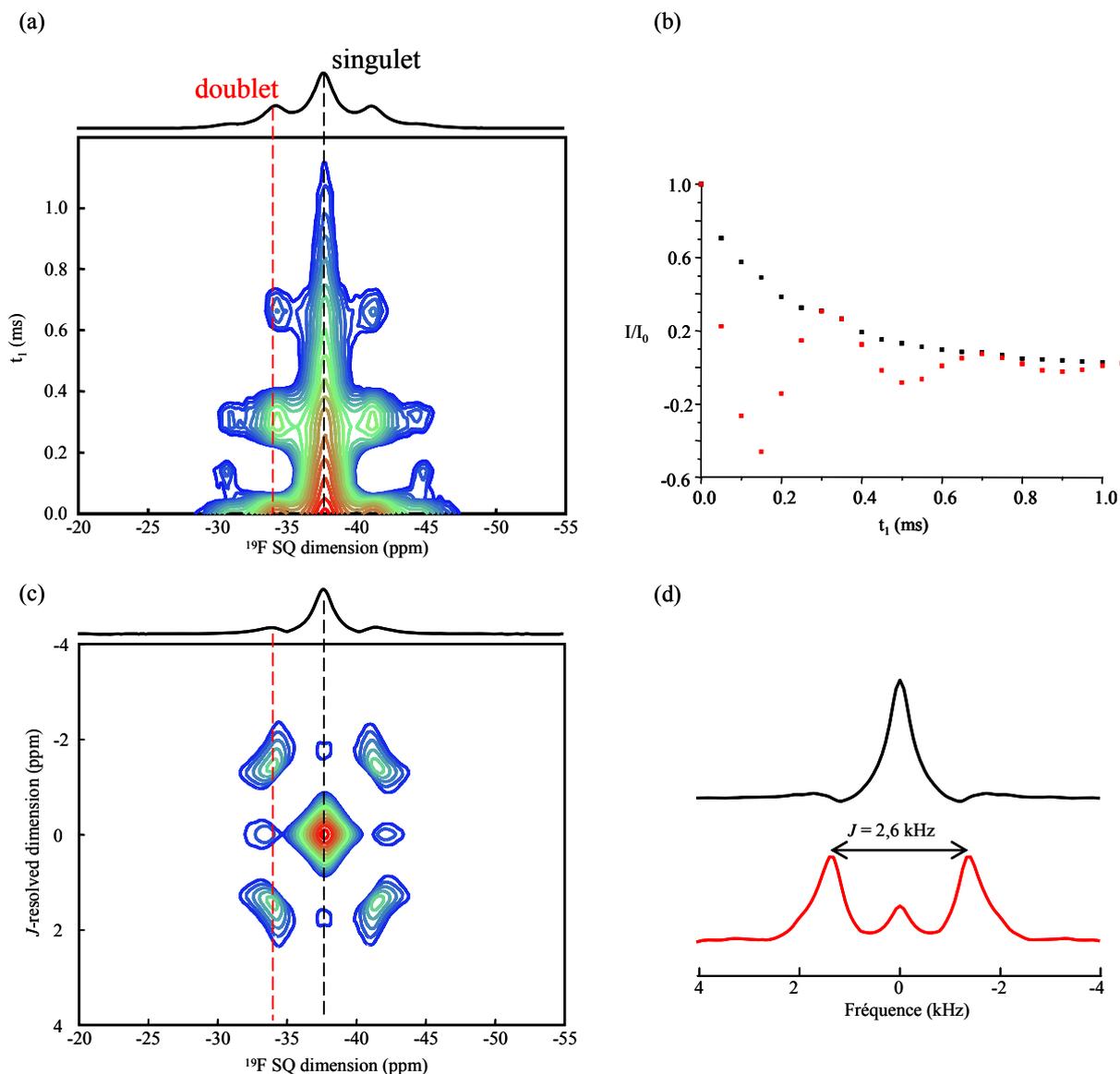


Figure 1.25. Spectre MAS (25 kHz) J -resolved de $\beta\text{-PbF}_2$ enregistré dans un champ de 9,4 T. Spectre après transformée de Fourier en t_2 (a). Les traits pointillés montrent les positions du singulet et d'un pic du doublet. Evolution de l'intensité relative du signal du singulet (en noir) et d'un pic du doublet (en rouge) en fonction du temps d'écho t_1 (b). Spectre MAS J -resolved après double transformée de Fourier en t_1 et en t_2 (c). Tranches verticales correspondant aux composantes singulet (en noir) et doublet (en rouge) du spectre J -resolved 2D (d). La valeur du couplage $J^{19}\text{F}-^{207}\text{Pb}$ est précisée.

4.7.2. L'édition spectrale.

Les corrélations entre noyaux de même nature peuvent être mises en évidence grâce à l'interaction scalaire (expérience de type INADEQUATE [18-20] ou INADEQUATE

refocalisée [21]) ou grâce à l'interaction dipolaire (expériences DQ-SQ [11,12]). Pour les fluorures étudiés, seule la deuxième expérience a été mise en œuvre.

Les expériences CP-HETCOR [45] ("*through-space*", à travers l'espace) et *J*-HMQC [16] ou *J*-HSQC [17] ("*through-bond*", à travers les liaisons) permettent de déterminer des corrélations entre des noyaux de nature différente. Les deux types d'expériences ont été réalisés sur les fluorures étudiés.

4.7.2.1. Proximités spatiales : recouplage dipolaire.

4.7.2.1.a. Les expériences DQ-SQ.

Les expériences DQ-SQ [11,12] permettent de corrélérer des noyaux de spin $\frac{1}{2}$ de même nature, couplés entre eux par l'interaction dipolaire. En effet, lorsque deux spins sont proches, des cohérences DQ, non observables directement, peuvent être utilisées et détectées dans une expérience à deux dimensions. Sous haute fréquence de rotation MAS, l'interaction dipolaire homonucléaire est en partie moyennée et doit donc être réintroduite. De nombreuses séquences de recouplage ont été développées, comme les séquences POSTC7 [15], SPC5 [46], $C14^5_4$ [47] et autres séquences CN^V_n et RN^V_n [48]. Néanmoins, ces séquences large bande, qui emploient des conditions de résonance rotationnelle différentes, requièrent l'utilisation de période d'irradiation avec des champs radiofréquences relativement forts (égaux à 7, 5 et 3,5 fois la fréquence de rotation à l'angle magique pour les séquences POSTC7, SP5 et $C14^5_4$, respectivement), ce qui rend leur implémentation expérimentale difficile aux hautes fréquences MAS (> 30 kHz) nécessaires pour l'étude de fluorures. Nous avons donc choisi de mettre en œuvre la séquence de recouplage homonucléaire BABA [13] (Figure 1.26), qui a montré son efficacité pour des oxyfluorures [49], et qui, en outre possède le meilleur facteur d'échelle.

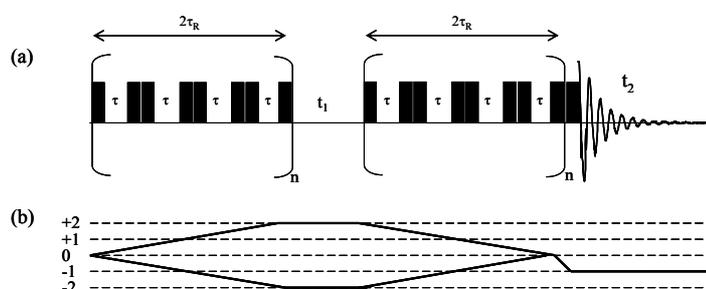


Figure 1.26. Séquence d'impulsions pour l'expérience DQ-SQ avec recouplage dipolaire par la séquence BABA (a) et chemins de cohérence (b). t_1 et t_2 font référence aux dimensions verticale et horizontale du spectre 2D, respectivement. n est un entier positif.

La cohérence DQ, créée pendant le temps d'excitation, évolue sous les effets des couplages dipolaires pendant la période t_1 . N'étant pas directement observable, elle est reconvertie en une cohérence SQ pendant la période de reconversion. Les délais d'excitation et de reconversion sont synchronisés avec deux périodes de rotation $2\tau_R = \frac{2}{\nu_R}$ et correspondent, pour $n = 1$, au temps de recouplage minimal de la séquence BABA utilisée [13]. Dans nos expériences, nous avons utilisé une fréquence de rotation MAS de 30 kHz. La durée de recouplage ($2\tau_R$) est ainsi de 66,67 μs , conduisant à la présence de tâches de corrélation pour des atomes de fluor distants de moins de 3,6 Å (correspondant à des interactions dipolaires ^{19}F - ^{19}F supérieures à 2,4 kHz).

4.7.2.1.b. L'échange d'aimantation.

Les processus d'échange chimique intervenant entre des sites de déplacements chimiques différents résultent en des formes de raies RMN caractéristiques dès que le processus est dans le régime de mouvement intermédiaire (*i.e.* la fréquence du mouvement est inférieure à la largeur de raie) [50]. Donc, en principe, si les sites de fluor sont résolus sur le spectre ^{19}F MAS, des méthodes à une dimension peuvent être utilisées pour obtenir des temps de corrélation entre les différents sites de fluor si le mouvement est du même ordre de grandeur que l'écart en fréquence des différentes raies de résonance des sites impliqués dans l'échange chimique. Une autre technique RMN utilisée pour étudier des systèmes en échange chimique est la RMN 2D d'échange d'aimantation. Ces expériences de RMN sont largement utilisées en RMN du liquide pour déterminer les temps de corrélation dans le régime de mouvement lent pour lequel la RMN 1D n'est pas sensible. La séquence EXSY [51], utilisée dans la suite, est schématisée sur la Figure 1.27. La première impulsion $\pi/2$ excite les spins ^{19}F qui évoluent pendant la période t_1 . La seconde impulsion $\pi/2$ ramène l'aimantation selon l'axe z . L'échange a lieu pendant le temps de mélange, t_{mel} , avant que la troisième impulsion ne rebascule l'aimantation dans le plan transverse pour détection. Des séquences de découplage hétéronucléaires (^{207}Pb) ont été implémentées pendant les périodes t_1 et t_2 pour supprimer les effets des couplages J ^{19}F - ^{207}Pb .

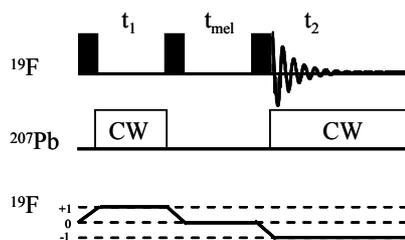


Figure 1.27. Séquence d'impulsions de l'expérience 2D EXSY. Le chemin de cohérence du ^{19}F est précisé en dessous. t_1 et t_2 font référence aux dimensions verticale et horizontale du spectre 2D, respectivement.

Deux temps caractéristiques limitent les expériences : le temps d'évolution (t_1) doit être inférieur au temps de relaxation transverse T_2 et le temps de mélange t_{mel} doit rester inférieur au temps de relaxation longitudinal T_1 . Typiquement, les temps de corrélation pour une telle expérience peuvent varier de quelques dizaines de microsecondes à quelques secondes.

4.7.2.1.c. L'expérience CP-HETCOR.

L'expérience CP-HETCOR s'appuie sur le couplage dipolaire pour mettre en évidence des corrélations entre noyaux de natures différentes (Figure 1.28). Dans le cas des fluorures de plomb étudiés, les raies de résonance de ^{207}Pb sont larges (plusieurs kHz) et une partie du signal est perdue à cause du temps mort après le champ radiofréquence appliqué pour le verrouillage des spins. Un bloc d'écho de Hahn a donc été ajouté afin de s'affranchir des problèmes de ligne de base (Figure 1.28). Pendant la période d'évolution t_1 , au cours de laquelle la cohérence indirecte de l'hétéronoyau est détectée, le couplage J n'est pas refocalisé. Pour simplifier les spectres des fluorures étudiés, les spectres ^{19}F - ^{207}Pb CP-HETCOR ont donc été acquis avec un découplage hétéronucléaire CW dans les deux dimensions F1 (spectre ^{19}F MAS indirect) et F2 (spectre ^{207}Pb MAS direct). Le temps de contact peut être ajusté pour sonder des atomes à des distances variables.

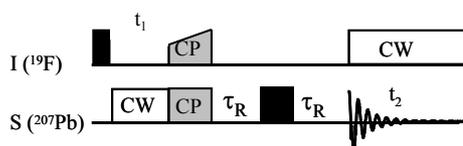


Figure 1.28. Séquence d'impulsions pour l'expérience CP-HETCOR. t_1 et t_2 font référence aux dimensions verticale et horizontale du spectre 2D, respectivement. Un découplage peut être implémenté durant les deux périodes t_1 et t_2 .

Le spectre $\{^{19}\text{F}\}\text{-}^{207}\text{Pb}$ CP-HETCOR de $\beta\text{-PbF}_2$ montre la proximité entre le site de fluor et le site de plomb de ce composé (Figure 1.29). On observe une déformation de la raie du ^{207}Pb , due à la grande sensibilité du spectre de ^{207}Pb à la température [24].

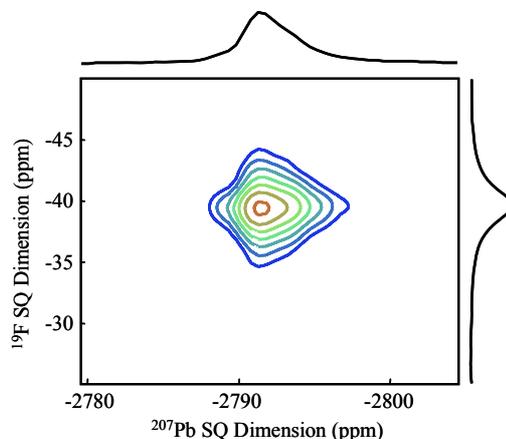


Figure 1.29. Spectre MAS (25 kHz) $\{^{19}\text{F}\}\text{-}^{207}\text{Pb}$ CP-HETCOR de $\beta\text{-PbF}_2$, enregistré dans un champ de 7 T à une température de 28°C et avec un temps de contact de 3 ms.

4.7.2.2. Liaisons chimiques.

4.7.2.2.a. Les expériences J -HMQC et J -HSQC.

Le couplage J peut également être utilisé pour éditer des corrélations hétéronucléaires dans des expériences de RMN 2D. Les séquences d'impulsions des expériences J -HMQC [16] et J -HSQC [17] sont schématisées sur la Figure 1.30.

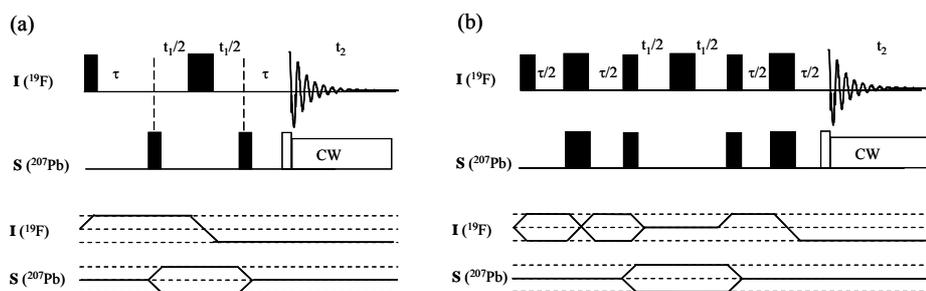


Figure 1.30. Séquences d'impulsions et chemins de cohérence pour les expériences J -HMQC (a) et J -HSQC (b). t_1 et t_2 font référence aux dimensions verticale et horizontale du spectre à deux dimensions respectivement.

Dans l'expérience J -HMQC, pour un système de deux spins IS, l'efficacité de l'excitation et de la reconversion des cohérences multiple-quantum (MQ) est proportionnelle à $\sin^2(\pi J_{\text{IS}}\tau)$, où τ correspond aux délais d'excitation et de reconversion des cohérences double-quantum et simple-quantum. En deux dimensions, ces expériences permettent de mettre en évidence les corrélations entre les noyaux I (^{19}F) et S (^{207}Pb) couplés par

l'interaction scalaire. En projection dans la dimension horizontale, on obtient un spectre MAS du noyau I, et dans la dimension verticale, un spectre indirect de l'hétéronoyau S (Figure 1.31).

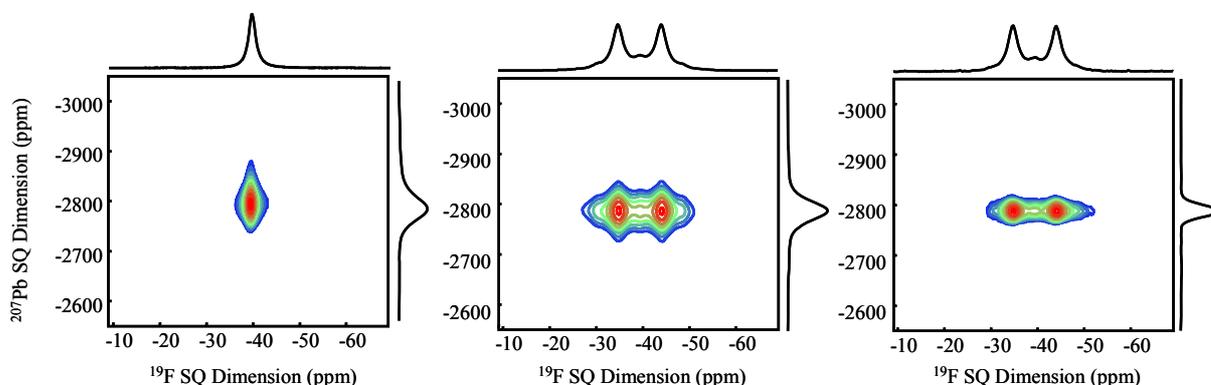


Figure 1.31. Spectres MAS (30 kHz) J -HMOC découplé ^{207}Pb (à gauche), non découplé (au milieu) et J -HSQC (à droite) de $\beta\text{-PbF}_2$ enregistrés dans un champ de 9,4 T.

En utilisant le formalisme de l'opérateur-produit et en négligeant les effets de relaxation et la cohérence en anti-phase éliminée par le cyclage de phase, l'évolution du système de spins pendant t_1 est donnée par :

- $2I_x S_y \cos(\Omega_s t_1)$ pour l'expérience J -HMOC,
- $2I_z S_y \cos(\Omega_s t_1)$ pour l'expérience J -HSQC.

En d'autres termes, pour l'expérience J -HMOC, la largeur de la raie de résonance du ^{207}Pb (créée pendant la durée t_1) est affectée par la relaxation T_2 du ^{19}F (l'aimantation du ^{19}F se trouvant suivant O_x). A contrario, elle est affectée par la relaxation T_1 (plus longue) dans l'expérience J -HSQC. Cela signifie que l'on a potentiellement une meilleure résolution dans la dimension indirecte pour l'expérience J -HSQC [39], en particulier en cas de mobilité des ions fluorures engendrant une forte diminution du T_2 (Figure 1.32).

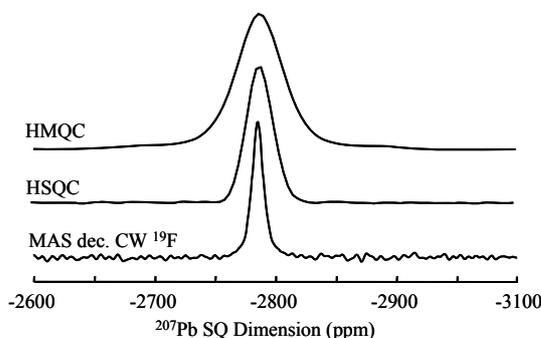


Figure 1.32. Comparaison de la largeur de la raie de résonance du ^{207}Pb sur un spectre MAS (25 kHz) découplé en onde continue ^{19}F , et sur les projections des spectres ^{207}Pb indirects des expériences J -HSQC et J -HMOC de $\beta\text{-PbF}_2$. Les spectres ont été enregistrés à 9,4 T.

Des filtres d'ordre de cohérence supérieur peuvent également être implémentés dans des expériences à deux dimensions corrélant les atomes de fluor liés à au moins un (Figure 1.33a) ou deux (Figure 1.33b) ^{207}Pb .

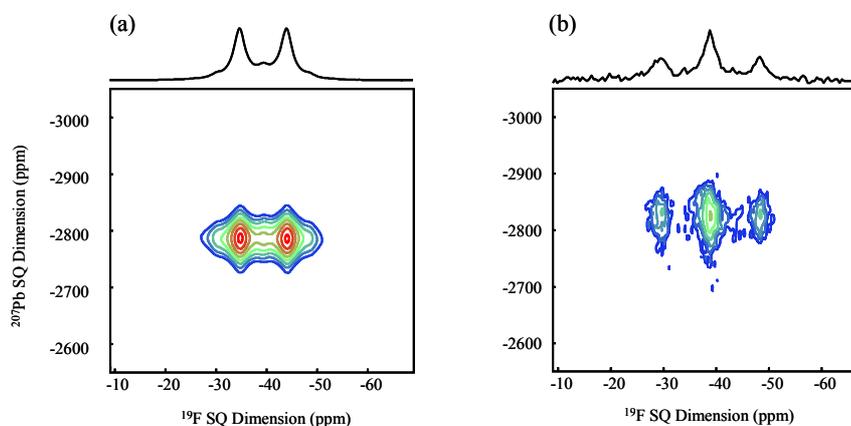


Figure 1.33. Spectres 2D MAS (25 kHz) *J*-HMQC de $\beta\text{-PbF}_2$ avec filtres 1Q (a) et 2Q (b), enregistrés dans un champ de 7 T.

4.7.2.2.b. Bandes de rotation dans l'expérience *J*-HMQC.

Etant donnée la large gamme de déplacement chimique du ^{19}F et du ^{207}Pb dans la plupart des fluorures de plomb étudiés, les dimensions directe ^{19}F et indirecte ^{207}Pb dans une expérience de corrélation *J*-HMQC ne peuvent pas être synchronisées avec la fréquence de rotation du rotor. Il en résulte un jeu de bandes de rotation apparaissant souvent dans la gamme de déplacement chimique des raies isotropes.

Des spectres 2D ^{19}F - ^{207}Pb *J*-HMQC de $\beta\text{-PbF}_2$ enregistrés à deux fréquences de rotation MAS différentes sont présentés Figure 1.34. On peut remarquer que le spectre enregistré à 18 kHz (Figure 1.34a) comporte de nombreuses bandes de rotation, qui sont, apparemment, situées à des multiples de $\nu_R/2$. A contrario, le spectre enregistré à 25 kHz, dans le même champ magnétique est dépourvu de bandes de rotation (Figure 1.34b).

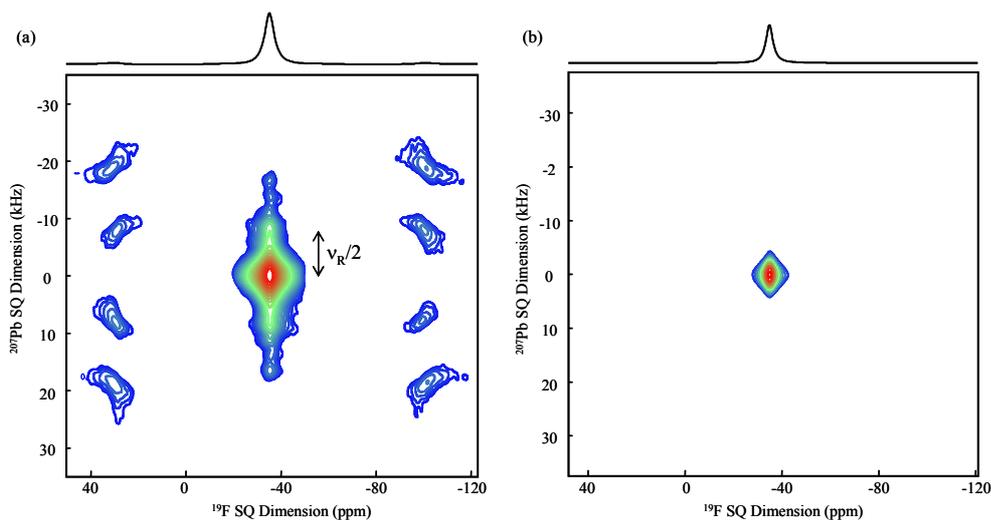


Figure 1.34. Spectres 2D ^{19}F - ^{207}Pb J-HMQC de $\beta\text{-PbF}_2$ enregistrés avec découplage ^{207}Pb pendant l'acquisition, dans un champ de 7 T, à des fréquences MAS de 18 kHz (a) et 25 kHz (b). Pour permettre une meilleure visualisation de la position des bandes de rotation, le singulet est centré sur la fréquence 0 en F1.

L'origine de ces bandes de rotation à $\nu_R/2$ provient de l'anisotropie de déplacement chimique du ^{19}F et/ou du ^{207}Pb , comme le montrent les simulations effectuées avec le logiciel SIMPSON [52]. Les fichiers d'entrée utilisés pour effectuer les simulations sont regroupés dans l'annexe 4.

En l'absence d'anisotropie de déplacement chimique sur les deux noyaux, le spectre J-HMQC non découplé d'un paire de noyaux ^{19}F - ^{207}Pb donne lieu à un doublet dans la dimension horizontale et à un singulet dans la dimension verticale (on rappelle que le couplage J hétéronucléaire est refocalisé pendant la durée d'évolution t_1) comme le montre la Figure 1.34a. Lorsque l'anisotropie de déplacement chimique du ^{19}F est nulle (ou négligeable) et celle du ^{207}Pb non nulle, seules les bandes de rotation de la raie du ^{207}Pb apparaissent dans la dimension indirecte. Elles sont naturellement situées de part et d'autre de la raie isotrope à des multiples entiers de la fréquence de rotation ν_R (Figure 1.35b). Lorsque l'anisotropie de déplacement chimique du ^{19}F est non nulle et que celle du ^{207}Pb est nulle, des bandes de rotation apparaissent quand même dans la dimension indirecte et sont situées de part et d'autre de la raie isotrope du ^{207}Pb à des multiples de $\nu_R/2$ (Figure 1.35c). On remarquera que ces bandes de rotation, qui sont transférées pendant une durée inférieure à une période de rotation du rotor, ne sont pas en phase avec la raie isotrope, ce qui leur donne une forme caractéristique. Lorsque les deux noyaux ont une anisotropie de déplacement chimique non nulle, deux jeux de bandes de rotation peuvent être différenciés dans la dimension indirecte : des bandes de rotation du ^{207}Pb situées à des multiples de ν_R de la transition isotrope et des bandes de rotation du ^{19}F transférées pendant l'expérience J-HMQC, situées à des multiples de $\nu_R/2$ (Figure 1.35d).

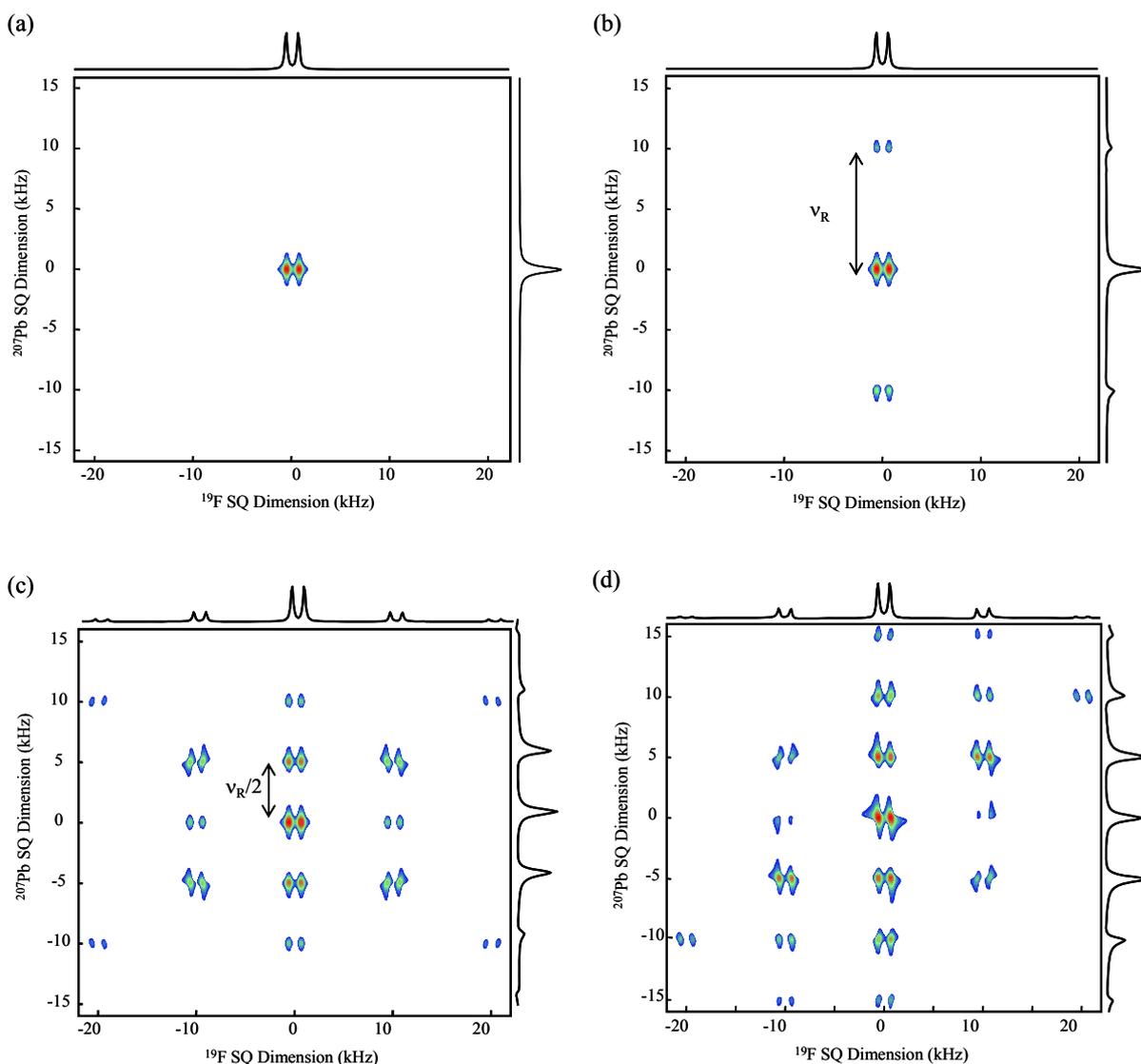


Figure 1.35. Simulations réalisées à l'aide du logiciel SIMPSON de spectres J -HMQC, pour une paire de spins ^{19}F - ^{207}Pb , avec un couplage J ^{19}F - ^{207}Pb de 1250 Hz, dans un champ de 9,4 T, à une fréquence MAS de 10 kHz. Les valeurs d'anisotropie de déplacement chimique δ_{CS} et de paramètres d'asymétrie η_{CS} sont : (a) $\delta_{\text{CS}} = 0$ et $\eta_{\text{CS}} = 0$ pour ^{19}F et ^{207}Pb , (b) $\delta_{\text{CS}} = 15$ kHz et $\eta_{\text{CS}} = 1$ pour ^{19}F et $\delta_{\text{CS}} = 0$ Hz et $\eta_{\text{CS}} = 0$ pour ^{207}Pb , (c) $\delta_{\text{CS}} = 0$ Hz et $\eta_{\text{CS}} = 0$ pour ^{19}F et $\delta_{\text{CS}} = 15$ kHz et $\eta_{\text{CS}} = 1$ pour ^{207}P et (d) $\delta_{\text{CS}} = 15$ kHz et $\eta_{\text{CS}} = 1$ pour ^{19}F et ^{207}Pb .

Il faut donc être prudent si l'on veut déterminer l'anisotropie de déplacement chimique des noyaux étudiés à partir des projections indirectes d'un spectre J -HMQC.

Dans le cas de spectres complexes présentant plusieurs raies isotropes proches, ces bandes de rotation peuvent être gênantes. Pour les supprimer, il est alors nécessaire d'augmenter la fréquence de rotation MAS (Figure 1.34b) ou d'effectuer l'enregistrement des spectres à plus bas champ magnétique. Dans les composés étudiés dans le chapitre 2, pour éviter la superposition des bandes de rotation avec les raies isotropes du ^{207}Pb , les spectres présentés sont ceux enregistrés à 7 T et une fréquence MAS de 25 kHz, pour lesquels les anisotropies de déplacement chimique du ^{19}F et du ^{207}Pb sont négligeables.

Remarque.

Toutes les expériences 2D décrites ci-dessus seront d'autant plus efficaces avec les sondes capables d'atteindre des fréquences de rotation MAS de 70 kHz. A ces fréquences MAS, les couplages dipolaires homonucléaires ^{19}F - ^{19}F résiduels seront négligeables. Il sera également possible de synchroniser la plupart des expériences avec la période de rotation du rotor, moyennant une gamme de déplacement chimique raisonnable, supprimant ainsi une partie des inconvénients provoqués par l'apparition des bandes de rotation.

5. Expériences RMN haute résolution spécifiques aux noyaux de spin $I > 1/2$.

Nous présentons ici les expériences RMN mises en œuvre sur les divers noyaux quadripolaires étudiés (^{27}Al , ^{23}Na , ^{67}Zn , ^{71}Ga , ^{115}In).

Pour les noyaux ^{27}Al , ^{23}Na et ^{115}In , des expériences SATRAS [53,54] et 3Q-MAS [43,44] ont été réalisées. Nous présentons également les conditions permettant un transfert CP-MAS entre le ^{19}F et un noyau quadripolaire (ici, le noyau ^{27}Al).

Malgré des moments quadripolaires proches (Tableau 1.1), les spectres RMN ^{71}Ga sont plus larges que ceux des noyaux ^{27}Al car l'élargissement du second ordre de la transition centrale, pour une valeur de GCE donnée, dépend de la valeur du spin (*cf* partie 2.4.). Le noyau ^{67}Zn possède une fréquence de résonance de Larmor faible (Tableau 1.1). Des spectres ont donc été acquis à haut champ (17,6 T) pour réduire l'élargissement dû au second ordre de l'interaction quadripolaire du ^{71}Ga (Tableau 1.3) et pour atteindre la fréquence de résonance de Larmor du noyau ^{67}Zn . De plus, nous avons utilisé des séquences d'écho de Hahn [26], afin de nous affranchir des problèmes de ligne de base pour ^{71}Ga et ^{67}Zn , et Q-CPMG [55-57] pour augmenter la sensibilité dans le cas du noyau ^{67}Zn .

5.1. Les noyaux ^{27}Al , ^{23}Na et ^{115}In .

5.1.1. L'expérience SATRAS.

Les expériences SATRAS [53,54] sont des expériences à une impulsion non sélective sur des noyaux quadripolaires. L'irradiation doit être non sélective, avec un temps d'irradiation court, pour irradier l'ensemble des transitions satellites. Lorsque tous les cristallites de l'échantillon pulvérulent répondent de la même façon, on se trouve dans le régime linéaire. La condition à satisfaire est : $\alpha < \frac{\pi}{2(2I+1)}$, ce qui donne $\alpha < \frac{\pi}{8}$ pour un

noyau de spin $I = 3/2$ et $\alpha < \frac{\pi}{12}$ pour un noyau de spin $I = 5/2$. Les spectres sont alors quantitatifs.

La rotation à l'angle magique permet de réduire l'élargissement dû au couplage dipolaire et à l'interaction quadripolaire au premier ordre. Un découplage hétéronucléaire peut également être implémenté. La rotation MAS donne naissance aux bandes de rotation des transitions satellites. Les intensités de ces bandes de rotation, et donc l'enveloppe des bandes, dépendent de l'interaction quadripolaire du second ordre. Leur analyse permet d'affiner les valeurs des paramètres quadripolaires déterminées à partir de la transition centrale (Figure 1.36). Cette méthode est particulièrement efficace pour de faibles fréquences quadripolaires et pour des composés présentant plusieurs sites du noyau étudié.

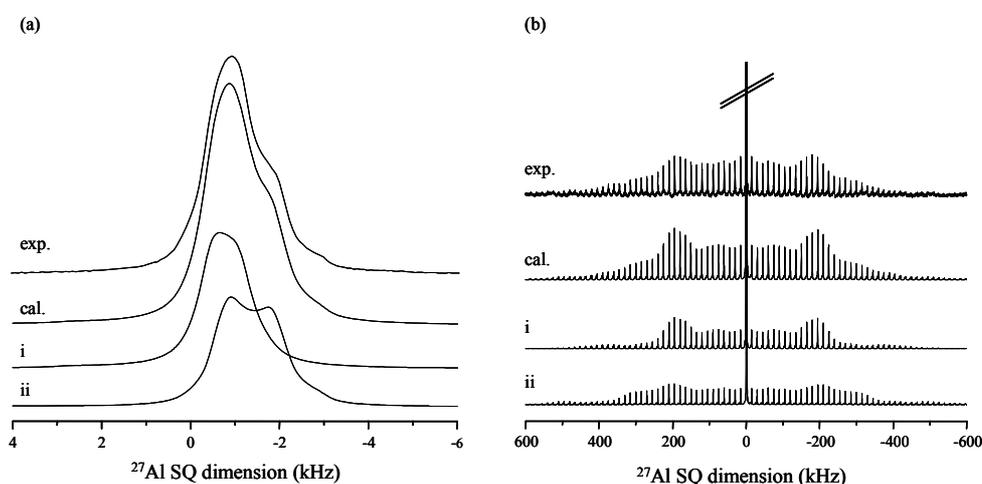


Figure 1.36. Transition centrale (a) et spectre ^{27}Al SATRAS complet (b) de $\alpha\text{-NaCaAlF}_6$, enregistré à une fréquence MAS de 9 kHz dans un champ de 7 T. Les spectres expérimentaux et calculés et les deux contributions, notées i et ii, des deux sites d'aluminium du composé sont montrés.

5.1.2. L'expérience MQ-MAS.

L'interaction quadripolaire peut être écrite en fonction des polynômes de Legendre P_2 et P_4 . La rotation à l'angle magique permet d'annuler le polynôme de Legendre d'ordre 2,

$$P_2(\cos\theta) = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}. \quad \text{Le polynôme de Legendre d'ordre 4,}$$

$$P_4(\cos\theta) = \frac{35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3}{8}, \text{ est moyenné, non pas par la rotation à l'angle magique}$$

$\theta_m = 54,74^\circ$, mais pour des angles égaux à $30,56^\circ$ et $70,12^\circ$. Il n'existe pas d'angle pour lequel les polynômes de Legendre d'ordre 2 et 4 s'annulent simultanément. Des techniques de type DAS [58] et DOR [59] ont été développées, mais restent néanmoins lourdes à mettre en œuvre.

En 1995, Frydman *et al.* ont introduit l'expérience MQ-MAS [43,44]. L'échantillon est en rotation à l'angle magique θ_m (ce qui annule P_2). L'anisotropie quadripolaire du second ordre est supprimée en faisant évoluer des cohérences qui ne sont pas soumises à cet élargissement. Dans ces expériences on observe la transition centrale, dont l'anisotropie dépend de P_4 . Pour l'étude des noyaux ^{27}Al et ^{23}Na , nous avons choisi la séquence 3Q-MAS avec un filtre z [60] qui présente l'avantage d'avoir deux chemins de cohérence symétriques (Figure 1.37).

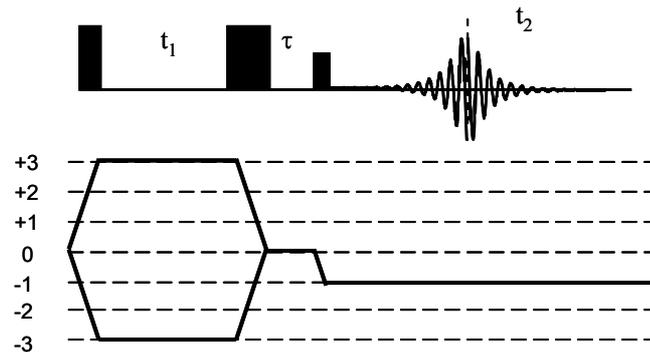


Figure 1.37. Séquence d'impulsions pour l'expérience MQ-MAS avec filtre z (en haut) et chemins de cohérence 3 quanta (en bas).

Après la première impulsion qui excite les cohérences multi-quanta (Figure 1.37), les spins évoluent, pendant la période t_1 , dans les cohérences ± 3 qui sont insensibles au premier ordre du Hamiltonien quadripolaire (interaction paire) et acquiert une phase proportionnelle à $P_4 t_1$. La deuxième impulsion est une impulsion de mélange qui permet de ramener les cohérences ± 3 sur la cohérence 0. La troisième impulsion est une impulsion $\pi/2$ sélective sur la transition centrale qui ramène l'aimantation sur la cohérence -1. Pendant la période d'observation t_2 , l'évolution introduit sur la cohérence -1 une phase proportionnelle à $-P_4 t_2$. Ce changement de signe permet de récupérer un écho au sommet duquel les effets de P_4 sont annulés.

La synchronisation de la dimension F1 avec la période de rotation du rotor permet de sommer les bandes de rotation et ainsi d'obtenir un spectre "de fréquence de rotation infinie" dans la dimension indirecte avec un gain en sensibilité [61].

Un spectre 2D 3Q-MAS (Figure 1.38) se compose d'une dimension horizontale F2 MAS (sans effet de P_2) et d'une dimension verticale F1 isotrope haute résolution (sans effet de P_4). La reconstruction des tranches horizontales permet d'estimer les paramètres quadripolaires pour chacun des sites résolus. Ces valeurs peuvent ensuite être affinées par reconstruction de l'ensemble du spectre SATRAS.

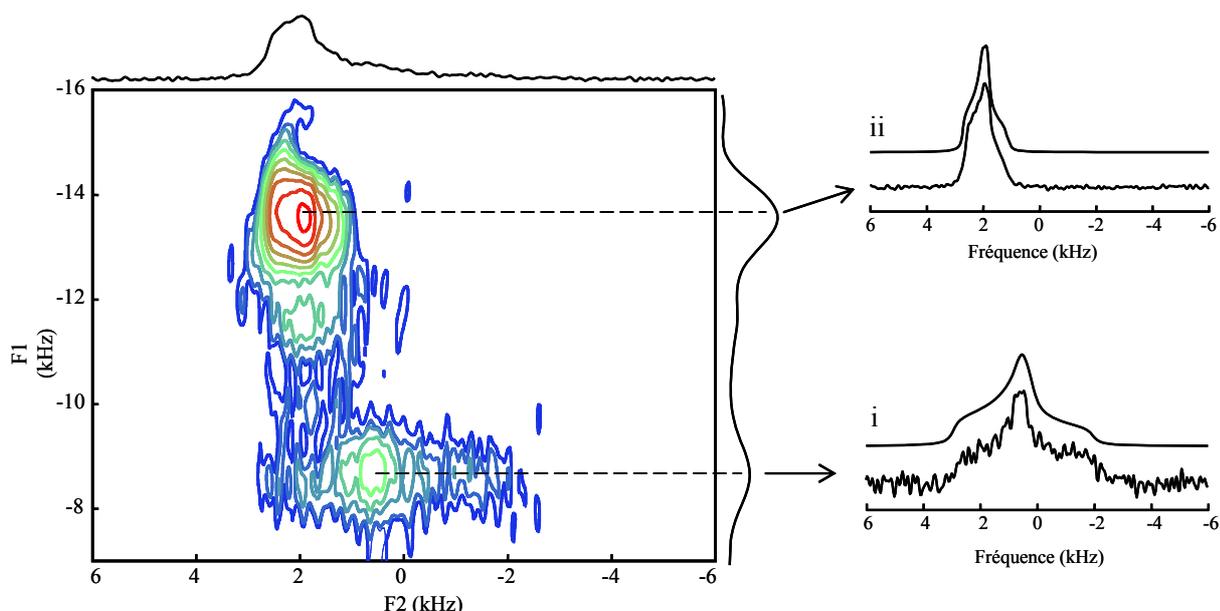


Figure 1.38. Spectre ^{23}Na 3Q-MAS avec filtre z de $\alpha\text{-NaCaAlF}_6$. Les tranches horizontales *i* et *ii* correspondant aux deux sites de sodium du composé et leurs reconstructions sont représentées à droite.

5.1.3. CP-MAS ^{19}F - ^{27}Al .

L'expérience de polarisation croisée est généralement utilisée entre deux noyaux de spin $\frac{1}{2}$. Le transfert de polarisation entre un noyau de spin $\frac{1}{2}$ et un noyau quadripolaire est difficile à cause de la dynamique des spins pendant la période de polarisation croisée [62-64]. Cependant, Sun *et al* ont montré que le transfert pouvait être efficace moyennant les conditions suivantes [62] :

- haute fréquence de rotation MAS ;
- faible puissance sur le noyau quadripolaire ($v_{\text{RF}} \ll v_{\text{Q}}$).

En deux dimensions, l'expérience CP-HETCOR [45] permet de corrélérer les noyaux de spin $\frac{1}{2}$ et les noyaux quadripolaires couplés entre eux par l'interaction dipolaire.

5.2. Les noyaux ^{71}Ga et ^{67}Zn .

Des séquences d'écho de Hahn sur la transition centrale ont été utilisées pour les noyaux ^{71}Ga et ^{67}Zn . Les spectres ^{71}Ga ont été enregistrés dans une sonde CP-MAS 4 mm à 9,4 T et à haut champ (17,6 T) afin d'obtenir une plus grande précision sur les valeurs de paramètres quadripolaires. Les spectres ^{67}Zn ont été acquis à haut champ (17,6 T) dans une sonde 7 mm "low-gamma" permettant d'atteindre la faible fréquence de résonance de Larmor du noyau ^{67}Zn (Tableau 1.1).

5.2.1. L'expérience d'écho de Hahn.

La séquence d'impulsions est présentée sur la Figure 1.39.

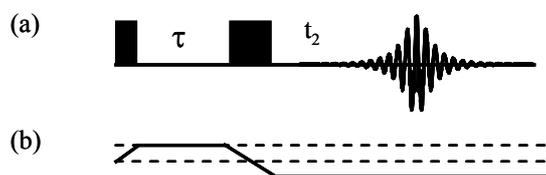


Figure 1.39. Séquence d'impulsions de l'expérience d'écho de Hahn.

Des impulsions courtes (de l'ordre de $1 \mu\text{s}$ pour l'impulsion 90°) ont été utilisées afin de permettre une irradiation uniforme de l'ensemble du spectre RMN.

En choisissant un délai d'écho $\tau \gg T_2$, on obtient un écho complet, dont la transformée de Fourier fournit un spectre avec un rapport signal sur bruit augmenté d'un facteur $\sqrt{2}$ (par rapport à un écho enregistré à partir de son maximum). Cette expérience peut être réalisée en rotation à l'angle magique. Il est alors nécessaire de synchroniser le délai τ avec la période de rotation du rotor.

5.2.2. L'expérience Q-CPMG.

L'expérience Q-CPMG (Figure 1.40), version de l'expérience CPMG [65,66] adaptée aux noyaux quadripolaires, permet d'augmenter la sensibilité des spectres d'écho quadripolaire [67-69] en statique [70,71] ou en rotation à l'angle magique [57], tout en conservant les informations sur les intensités et les orientations relatives des tenseurs de déplacement chimique et de couplage quadripolaire [55]. Cette expérience est particulièrement bien adaptée aux noyaux de faible moment gyromagnétique comme le noyau ^{67}Zn (Tableau 1.1).

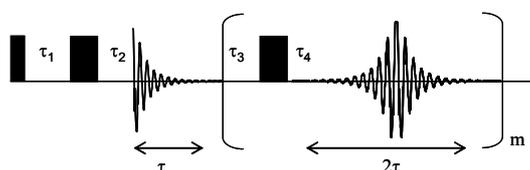


Figure 1.40. Séquence d'impulsions de l'expérience Q-CPMG.

L'expérience a été testée sur ZnO, dont les paramètres quadripolaires de ^{67}Zn ont été déterminés par G. Wu [72]. La largeur des pics Q-CPMG est d'environ 60 Hz. Le délai entre les échos de spin a été fixé à $400 \mu\text{s}$, conduisant à un écart entre les pics sur le spectre de

2500 Hz. Le temps d'enregistrement des spectres ^{67}Zn Q-CPMG de ZnO présentés sur la Figure 1.41 est quatre fois plus court que celui des spectres d'écho de Hahn.

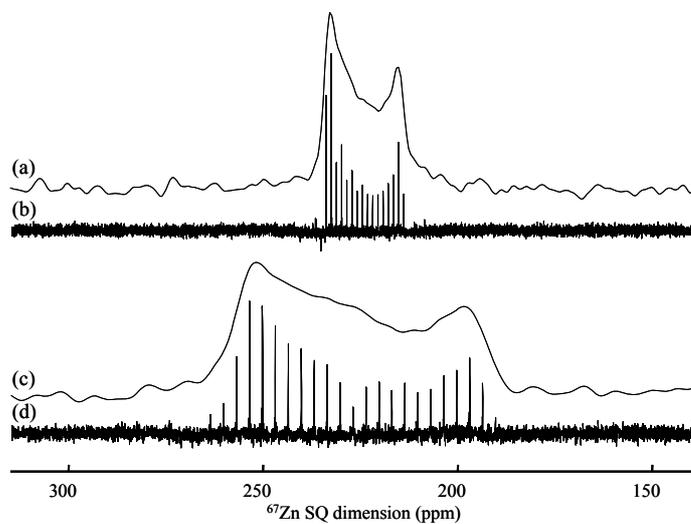


Figure 1.41. Spectres ^{67}Zn de ZnO enregistrés dans un champ de 17,6 T : en rotation MAS (7kHz) avec une séquence d'écho de Hahn (a) et une séquence Q-CPMG (b) et en statique avec une séquence d'écho de Hahn (c) et une séquence Q-CPMG (d).

Références.

- [1] P. Pyykkö, *Mol. Phys.* 99 (2001) 1617-1629.
- [2] Y. Ito, K. Koto, *Solid State Ionics* 9 (1983) 527-530.
- [3] O. W. Sorensen, G. W. Eich, M. H. LEvitt, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *Prog. Nucl. Magn. Spectrosc.* 16 (1983) 163-192.
- [4] E. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature* 182 (1958) 1659.
- [5] T. Gullion, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* 81 (1989) 196-200.
- [6] A. W. Hing, S. Vega, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* 96 (1992) 205-209.
- [7] E. R. H. Van Eck, R. Janssen, W. E. J. Maas, W. S. Veeman, *Chem. Phys. Lett.* 174 (1990) 428-432.
- [8] T. Gullion, *Chem. Phys. Lett.* 246 (1995) 325-330.
- [9] S. R. Hartmann, E. L. Hahn, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2042-2053.
- [10] A. E. Bennett, R. G. Griffin, J. H. Ok, S. Vega, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 8624-8627.
- [11] H. Geen, J. J. Titman, J. Gottwald, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 79-86.
- [12] S. P. Brown, H. W. Spiess, *Chem. Rev.* 101 (2001) 4125-4156. M. Hohwy, H. J. Jakobsen, M. Eden, M. H. Levitt, N. C. Nielsen, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 2686-2694.
- [13] M. Feike, D. E. Demco, R. Graf, J. Gottwald, S. Hafner, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson. Ser. A* 122 (1996) 214-221.
- [14] Y. K. Lee, N. D. Kurur, M. Helme, O. G. Johannesssen, N. C. Nielsen, M. H. Levitt, *Chem. Phys. Lett.* 242 (1995) 304-309.
- [15] M. Hohwy, H. J. Jakobsen, M. Eden, M. H. Levitt, N. C. Nielsen, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 2686-2694.
- [16] A. Lesage, D. Sakellariou, S. Steuernagel, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 13194-13201.
- [17] A. Lesage, L. Emsley, *J. Magn. Reson.* 148 (2001) 449-454.
- [18] A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkiel, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2102-2104.
- [19] A. Lesage, C. Auger, S. Caldarelli, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 7867-7868.
- [20] C. A. Fyfe, Y. Feng, H. Gies, H. Grondy, G. T. Kokotailo, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3264-3270.
- [21] A. Lesage, M. Bardet, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 10987-10993.
- [22] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) version 1.4.2 (2007).
- [23] R. E. Sears, Q. Zh. Guo, H. J. Mackey, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 5448-5452.
- [24] B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 15 (1999) 79-89.

- [25] 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.
- [26] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* 80 (1950) 580-594.
- [27] H. J. Reich, M. Jautelat, M. T. Messe, F. J. Weigert, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7445-7454.
- [28] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon, Oxford (1987).
- [29] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V. Lakshmi, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 6951-6959.
- [30] B. M. Fung, A. K. Khitrin, K. Ermolaev, *J. Magn. Reson.* 142 (2000) 97-101.
- [31] M. Lee, W. I. Goldberg, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1261-1271.
- [32] A. Bielecki, A. C. Kolbert, M. H. Levitt, *Chem. Phys. Lett.* 155 (1989) 341-346.
- [33] K. S. Krim, P. J. Bray, *J. Magn. Reson.* 16 (1974) 334-338.
- [34] G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 760-762.
- [35] D. P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 39 (1980) 163-168.
- [36] J. Schaefer, E. O. Stejskal, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1031-1032.
- [37] E. O. Stejskal, J. Schaefer, J. S. Waugh, *J. Magn. Reson.* 28 (1977) 105-112.
- [38] O. B. Peersen, X. Wu, I. Kustanovich, S. O. Smith, *J. Magn. Reson. A* 104 (1993) 334-339.
- [39] P. K. Mandal, A. Majumdar, *Concepts Magn. Reson. Part A* 20 (2004) 1-23.
- [40] G. Wider, S. Macura, A. Kumar, R. R. Ernst, K. Wüthrich, *J. Magn. Reson.* 56 (1984) 207-234.
- [41] D. States, R. Haberkorn, D. Ruben, *J. Magn. Reson.* 48 (1982) 286-292.
- [42] A. Kubo, C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 7456-7170.
- [43] L. Frydman, J. S. Hardwood, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 5367-5368.
- [44] A. Medek, J. S. Hardwood, L. Frydman, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 12779-12787.
- [45] P. Caravatti, L. Braunschweiler, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 100 (1983) 305-310.
- [46] M. Hohwy, C. M. Rienstra, C. P. Jaroniec, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7983-7992.
- [47] A. Brinkmann, M. Eden, M. H. Levitt, N. C. Nielsen, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 8539-8554.
- [48] M. H. Levitt, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, D. M. Grant, R. K. Harris Eds., Wiley Chichester 9 (2002) 165-196.

- [49] T. M. Alam, J. S. Clawson, F. Bonhomme, S. G. Thomas, M. A. Rodriguez, S. Zheng, J. Autschbach, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2205-2217.
- [50] A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, Oxford University Press, Oxford (1961).
- [51] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4546-4553.
- [52] M. Bak, J. Rasmussen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* 147 (2000) 296-330.
- [53] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. J. Bildsøe, H. J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.* 95 (1991) 88-117.
- [54] C. Jäger, B. Blümich, *Eds. Solid State NMR II*, Springer-Verlag, Berlin, (1994) 133.
- [55] T. Vosegaard, F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis, N. C. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 9055-9056.
- [56] F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis, N. C. Nielsen, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 8597-8606.
- [57] F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* 131 (1998) 144-147.
- [58] A. Llor, J. Virlet, *Chem. Phys. Lett.* 152 (1988) 248-253.
- [59] A. Samoson, E. Lipmaa, A. Pines, *Mol. Phys.* 65 (1988) 1013-1018.
- [60] J. P. Amoureux, C. Fernandez, S. Steuernagel, *J. Magn. Reson. A*, 132 (1996), 116-118.
- [61] D. Massiot, *J. Magn. Reson. A*, 122 (1996) 240-244.
- [62] W. Sun, J. T. Stephen, L. D. Potter, Y. Wu, *J. Magn. Reson.* 123 (1996) 181-187.
- [63] A. J. Vega, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 1 (1992) 17-32.
- [64] A. J. Vega, *J. Magn. Reson.* 96 (1992) 50-68.
- [65] H. Y. Carr, E. M. Purcell, *Phys. Rev.* 94 (1954) 630-638.
- [66] S. Meiboom, D. Gill, *Rev. Sci. Instrum.* 29 (1958) 688-691.
- [67] I. Solomon, *Phys. Rev.* 110 (1951) 61-65.
- [68] I. D. Weisman, L. H. Bennett, *Phys. Rev.* 181 (1969) 1341-1350.
- [69] J. H. Davis, K. R. Jeffrey, M. Bloom, M. I. Valic, T. P. Higgs, *Chem. Phys. Lett.* 42 (1976) 390-394.
- [70] M. Bloom, E. Sternin, *Biochemistry* 26 (1987) 2101-2105.
- [71] J. T. Cheng, P. D. Ellis, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 2549-2555.
- [72] G. Wu, *Chem. Phys. Lett.* 298 (1998) 375-380.

Chapitre 2

Caractérisation structurale de fluorures de plomb :

diffraction, RMN et calculs *ab initio*

Introduction.

La RMN du solide haute résolution est une méthode complémentaire des techniques de diffraction pour la détermination de structures cristallines. En effet, pour chaque noyau, la RMN 1D ou 2D peut fournir le nombre de sites cristallographiques inéquivalents et leurs multiplicités relatives, permettant ainsi parfois de sélectionner un groupe d'espace [1-5].

Les structures de composés comportant à la fois des éléments lourds et des éléments légers, résolues à partir de données de diffraction des rayons X (DRX) sur poudre sont souvent peu précises. Lorsque le composé comporte au moins un noyau quadripolaire, le code *ab initio* WIEN2k [6] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, permet de calculer, à partir des données structurales, les composantes du tenseur de gradient de champ électrique (GCE), directement reliées aux paramètres quadripolaires. Les résultats des calculs étant extrêmement sensibles à la précision des données initiales, les structures des composés doivent être optimisées. L'optimisation est effectuée par minimisation des forces agissant sur les atomes. Un bon accord entre les GCE calculés et les valeurs expérimentales des paramètres quadripolaires permet de valider la structure optimisée [7-15].

De plus amples informations peuvent également être obtenues par l'intermédiaire d'expériences de RMN MAS basées sur des transferts d'aimantation entre noyaux de même nature ou de nature différente, couplés entre eux par l'interaction dipolaire ("*through-space*") [16] ou par l'interaction de couplage J ("*through-bond*") [17]. Des spectres CP-HETCOR [18] ou DQ-SQ [19,20] peuvent être édités, permettant de mettre en évidence les proximités entre les atomes. Des spectres J -HMQC [21] ou INADEQUATE [22-24] mettent quant à eux en évidence les connectivités entre atomes à travers la liaison chimique. Si ces expériences ont été largement mises en oeuvre pour étudier les connectivités et les proximités entre atomes dans des matériaux inorganiques [1,3,25-46], elles n'ont été que très peu utilisées pour l'attribution des spectres 1D [30].

A la fin des années 1990, Bureau *et al.* ont étudié $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ (erronément appelé $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{F}_{12}$), PbGaF_5 , $\text{Pb}_9\text{Ga}_2\text{F}_{24}$ et Pb_2ZnF_6 par RMN 1D des noyaux ^{19}F [47], ^{207}Pb [48] et $^{69,71}\text{Ga}$ [49]. Ces composés sont des produits de recristallisation [50] de la famille des verres de fluorures de métaux de transition PZG (PbF_2 - ZnF_2 - GaF_3) [51].

Le zinc et le gallium adoptant une coordination six en milieu fluorure, ces composés sont constitués d'octaèdres GaF_6^{3-} et ZnF_6^{4-} . Ces octaèdres sont soit isolés, soit reliés entre eux par sommets. On définit alors trois types d'atomes de fluor, suivant leur environnement (Figure 2.1) :

- les atomes de fluor pontants, reliant deux octaèdres;

- les atomes de fluor non pontants, situés aux sommets d'un seul octaèdre;
- les atomes de fluor dits libres n'appartenant à aucun octaèdre.

Les plages de déplacements chimiques isotropes des trois types d'atomes de fluor ont été déterminées [47]: les atomes de fluor pontants ont les déplacement chimiques isotropes les plus faibles (distances F-Pb moyennes les plus longues) et les atomes de fluor libres les plus élevés (distances F-Pb moyennes plus courtes). Aux déplacements chimiques intermédiaires se trouvent les atomes de fluor non pontants (Figure 2.1).

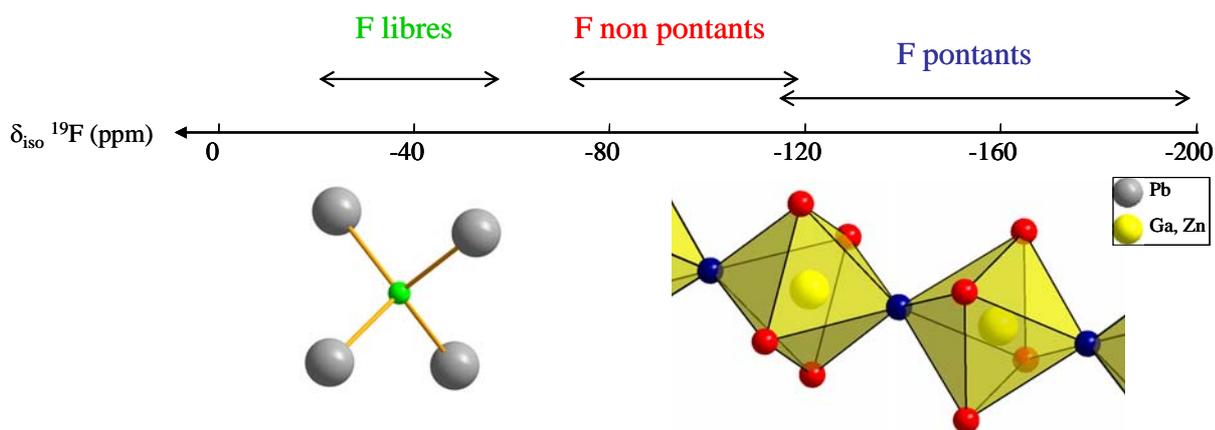


Figure 2.1. Plages de déplacements chimiques isotropes des atomes de fluor libres, non pontants et pontants dans les composés cristallisés des binaires PbF_2-GaF_3 et PbF_2-ZnF_2 [47].

Alors que les couplages $J^{19F-207Pb}$ sont très forts et résolus sur les spectres 19F MAS de α [52] et β - PbF_2 [53], ils n'avaient pas été mis en évidence sur les spectres 19F MAS des fluorures de plomb des binaires PbF_2-GaF_3 et PbF_2-ZnF_2 [47].

Les structures de ces composés n'étaient pas connues. Suite à l'acceptation de notre "proposal", nous avons effectué des expériences de diffraction des neutrons sur deux de ces composés ($Pb_5Ga_3F_{19}$ et $PbGaF_5$). Elles se sont déroulées en mars 2007 à l'Institut Laue-Langevin (ILL) à Grenoble sur le diffractomètre haute résolution/haut flux D2B (Figure 2.2). Nous avons, en outre, mis en évidence une transition de phase pour Pb_2ZnF_6 (température de transition aux alentours de $60^\circ C$) et avons enregistré des diagrammes de diffraction des rayons X des deux variétés α et β .



Figure 2.2. Porte-échantillon "blanc" en vanadium, ne diffusant pas le rayonnement neutronique (à gauche) et détecteur du diffractomètre D2B de l'ILL (à droite).

Les progrès technologiques et méthodologiques survenus depuis l'étude RMN initiale de B. Bureau *et al.* [47-49] étant extrêmement importants (plus hauts champs magnétiques, plus hautes fréquences MAS, nouvelles expériences...), nous avons choisi de reprendre les expériences RMN 1D ^{19}F , ^{207}Pb (et ^{71}Ga pour $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$) de ces composés. Au cours de toutes les expériences RMN, la température de l'échantillon a systématiquement été contrôlée. Ceci est primordial étant donné la grande sensibilité à la température des spectres RMN de ^{207}Pb [48,54,55] et des spectres de ^{19}F (*cf* chapitre 3) pour $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$. Il a été également important de contrôler la température afin de caractériser les deux variétés α et β de Pb_2ZnF_6 . Dans la suite de ce chapitre, nous mettons en évidence le couplage J ^{19}F - ^{207}Pb et nous l'utilisons pour éditer des spectres J -HMQC dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et β - Pb_2ZnF_6 . Ces spectres de corrélation permettent de confirmer les structures déterminées par diffraction. La mesure précise du couplage J ^{19}F - ^{207}Pb fait l'objet du chapitre 4. Enfin, nous montrons l'indexation de tous les spectres 1D et 2D de RMN des différents noyaux étudiés (^{19}F , ^{207}Pb , et ^{71}Ga ou ^{67}Zn), en particulier grâce à des expériences 1D (J -HMQC filtrée) et 2D (^{19}F DQ-SQ, ^{19}F - ^{207}Pb CP-HETCOR et J -HMQC). Les études concernant $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et β - Pb_2ZnF_6 sont présentées dans la suite sous forme de deux articles, le premier *Inorg. Chem.* 47 (2008) 10895-10905, le second *Dalton Trans.* 44 (2008) 6150-6158).

L'étude RMN est ensuite élargie à d'autres composés dont nous ne connaissons toujours pas la structure (PbGaF_5 et α - Pb_2ZnF_6), ainsi qu'à un verre PZG.

Neutron Powder Diffraction, Multinuclear, and Multidimensional NMR Structural Investigation of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$

Charlotte Martineau,^{*,†,‡} Franck Fayon,[§] Christophe Legein,[†] Jean-Yves Buzaré,[‡] François Goutenoire,[†] and Emmanuelle Suard^{||}

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, Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, CNRS UMR 6087, Institut de Recherche en Ingénierie Moléculaire et Matériaux Fonctionnels, CNRS FR 2575, Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France, Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation, CNRS UPR 3079, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France, Université d'Orléans, Faculté des Sciences, Avenue du Parc Floral, 45067 Orléans Cedex 2, France, and Institut Lauë-Langevin, 6 rue J. Horowitz, BP 156, 38042 Grenoble Cedex 9, France

Received June 9, 2008

The room temperature structure of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ is investigated by combining neutron diffraction and multinuclear ^{19}F , ^{71}Ga , and ^{207}Pb one-dimensional and two-dimensional solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) experiments. Two models built in space group $I4cm$ are reported for the description of the crystalline structure of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$. The structure is built from a network of both opposite corner-sharing $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$ octahedra forming infinite chains along the c -axis and isolated $\text{Ga}_1\text{F}_6^{3-}$ octahedra. The two models present two slightly different views of the strong static disorder of the fluorine ions belonging to the $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$ octahedra. ^{71}Ga NMR results show that the local environment of all Ga_2 ions is identical, which indicates a tilt of the $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$ octahedra within the chains. ^{207}Pb NMR experiments confirm that the environment of only one of the two lead sites, Pb_1 , is strongly affected by the disorder, which gives rise to three broad distinct ^{207}Pb NMR lines for this site. All ^{19}F NMR lines are assigned using the ^{19}F DQ-SQ MAS experiment. ^{19}F – ^{207}Pb through-bond and through-space heteronuclear correlation experiments are carried out for the first time, supporting assignment of both the ^{19}F and ^{207}Pb NMR spectra. These correlation experiments also show that both models correctly describe the medium-range order of the structure of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$.

Introduction

High-resolution solid-state magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR) has emerged as a complementary method to diffraction techniques for the investigation of crystal structures. The former is more sensitive to local order, as NMR interactions are short-range in character, whereas the latter provides information about the medium-range order. Therefore, the combination of both methods offers substantial advantages for the understanding of the structure of solids.

During the past decade, very important technological advancements (higher magnetic field and very fast MAS spinning frequency) and methodological advancements (pulse sequence design) have greatly improved the resolution of the MAS NMR spectra and also have widened the range of NMR experiments that can be applied to solid materials. Cross-polarization^{1,2} (CP) is routinely used in NMR of spin $I = 1/2$ as a mean of enhancing sensitivity by magnetization transfer between dipolar-coupled abundant and diluted nuclei. Therefore, the CP-MAS technique is a valuable spectral editing tool that can be used to determine heteronuclear spatial proximities through CP heteronuclear correlation (CP-HETCOR) experiments.³ More recently in solids, J -coupling

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: charlotte.martineau.etu@univ-lemans.fr. Fax: +33243833506.

[†] Laboratoire des Oxydes et Fluorures, Université du Maine.

[‡] Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, Université du Maine.

[§] CEMHTI and Université d'Orléans.

^{||} Institut Lauë-Langevin.

(1) Hartmann, S. R.; Hahn, E. L. *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 2042–2053.

(2) Pines, A.; Gibby, M. G.; Waugh, J. S. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1776–1777.

also was proven to be an important structural probe because the establishment of through bond connectivities, using experiments like the heteronuclear multiple-quantum correlation (J -HMQC)⁴ or the heteronuclear simple-quantum correlation (J -HSQC⁵) ones, and the corresponding J -coupling constant values provide detailed insights into the structure of crystalline or amorphous phases.⁶ Homonuclear correlations are also a worthwhile source of structural information, being transmitted through homonuclear J -coupling, in experiments like the incredible natural abundance double-quantum transfer experiment (INAD-EQUATE)^{7–9} or the refocused INADEQUATE,¹⁰ or through dipolar coupling in the double-quantum single-quantum (DQ-SQ) correlation experiments.¹¹

In inorganic fluorides, two-dimensional (2D) heteronuclear correlation experiments have already been applied to a few spin pairs, ¹⁹F/²⁷Al,^{12–25} ¹⁹F/²³Na,^{20,26–28} and ¹⁹F/³¹P,¹³ to probe heteronuclear spatial proximities; however, obtaining high-resolution ¹⁹F MAS NMR spectra usually requires the use of very fast spinning frequencies, which result in a decrease of the magnetization transfer efficiency in the HETCOR experiment and a long experiment time. Recently, we showed the occurrence of particularly strong ¹⁹F–²⁰⁷Pb

J -couplings in Pb₅Ga₃F₁₉ (ranging from 0.9 to 4.6 kHz),²⁹ which open the use of heteronuclear correlation methods based on isotropic J -coupling.^{4,5} In oxyfluorides, ¹⁹F–¹⁹F DQ-SQ MAS correlation experiments were conducted, determining homonuclear fluorine–fluorine proximities.³⁰ In this context, this ensemble of techniques appears very attractive for characterizing the structure of crystalline or amorphous inorganic fluorides.

Pb₅Ga₃F₁₉ is a recrystallization product³¹ of the transition metal fluoride glass family PbF₂–ZnF₂–GaF₃ (PZG).³² Heavy metal fluoride glasses are of particular interest for their optical properties.³³ Among them, PZG glass planar waveguides can be prepared by physical vapor deposition.³⁴ Pb₅Ga₃F₁₉ was identified in 1970 as Pb₃Ga₂F₁₂ by Grannec et al.³⁵ who studied the PbF₂–GaF₃ binary system. At the same time, de Kozak reported a related compound identified as Pb₃Cr₂F₁₂³⁶ (PDF³⁷ file number 00-023-0346). Later, Ravez et al. showed that this compound was actually Pb₅Cr₃F₁₉ (PDF³⁷ file number 00-047-0286) and published its structure³⁸ (tetragonal space group (SG) $I4cm$), which was resolved from single-crystal X-ray diffraction data (PDF³⁷ file number 04-007-2802, ICSD³⁹ file number 66050). Pb₅Ga₃F₁₉ and the related compounds Pb₅M^{III}₃F₁₉ [M = Al (phase V), Ti, V, and Fe] were then reported to be isostructural with Pb₅Cr₃F₁₉.⁴⁰ Cell parameters were determined for Pb₅Ga₃F₁₉ (PDF³⁷ file number 00-047-0287, $a = 14.361$ Å and $c = 7.441$ Å), but no accurate structural solution was given. However, a structure of Pb₅Ga₃F₁₉ calculated in SG $I4/m$ is reported in the PDF³⁷ database with file number 04-006-2919. In the M^{II}₅M^{III}₃F₁₉ (M^{II} = Ba, Pb, and Sr and M^{III} = Al, Cr, V, and Fe) family (except phases I, III, and IV of Pb₅Al₃F₁₉),⁴¹ two kinds of structures are encountered, which crystallize in either the $I4/m$ or $I4cm$ SG. The structures are based on isolated and either edge-sharing octahedra forming dimers (Sr₅Fe₃F₁₉,⁴² Sr₅Cr₃F₁₉,⁴³ Sr₅V₃F₁₉,⁴³ and Ba₅Fe₃F₁₉⁴³) or corner-sharing M^{III}F₆^{3–}

- (3) Caravatti, P.; Braunschweiler, L.; Ernst, R. R. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *100*, 305–310.
- (4) Lesage, A.; Sakellariou, D.; Steuernegel, S.; Emsley, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13194–13201.
- (5) Lesage, A.; Emsley, L. *J. Magn. Reson.* **2001**, *148*, 449–454.
- (6) Varaa, J.; Jokisaari, J.; Wasylishen, R. E.; Bryce, D. L. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2002**, *41*, 233–304.
- (7) Bax, A.; Freeman, R.; Frenkiel, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2102–2104.
- (8) Fyfe, C. A.; Feng, Y.; Gies, H.; Grondy, H.; Kokotailo, G. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3264–3270.
- (9) Lesage, A.; Auger, C.; Caldarelli, S.; Emsley, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7867–7868.
- (10) Lesage, A.; Bardet, M.; Emsley, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10987–10993.
- (11) Jeremy, H. G.; Titman, J. J.; Gottwald, J.; Spiess, H. W. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 79–86.
- (12) Pruski, M.; Lang, D. P.; Fernandez, C.; Amoureux, J. P. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1997**, *7*, 327–331.
- (13) Taulelle, F.; Pruski, M.; Amoureux, J. P.; Lang, D. P.; Bailly, A.; Huguenard, C.; Haouas, M.; Gerardin, C.; Loiseau, T.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12148–12153.
- (14) Fischer, L.; Harlé, V.; Kasztelan, S.; d'Espinose de la Caillerie, J.-B. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2000**, *16*, 85–91.
- (15) Chan, J. C. C.; Eckert, H. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *284*, 16–21.
- (16) Sanchez, N. A.; Saniger, J. M.; d'Espinose de la Caillerie, J.-B.; Blumerfeld, A. L.; Fripiat, J. J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *50*, 41–52.
- (17) Taulelle, F. *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 795–800.
- (18) Fechtelkord, M.; Behrens, H.; Holtz, F.; Bretherton, J. L.; Fyfe, C. A.; Groat, L. A.; Raudsepp, M. *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 1046–1054.
- (19) Chupas, P. J.; Corbin, D. R.; Rao, V. N. M.; Hanson, J. C.; Grey, C. P. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8327–8336.
- (20) Dutour, J.; Guillou, N.; Huguenard, C.; Taulelle, F.; Mellot-Draznieks, C.; Férey, G. *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 1059–1067.
- (21) Chupas, P. J.; Grey, C. P. *J. Catal.* **2004**, *224*, 69–79.
- (22) Kao, H. M.; Chang, P.-C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19104–19107.
- (23) Kao, H. M.; Liao, Y. C. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4495–4498.
- (24) Zhang, L.; de Araujo, C. C.; Eckert, H. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 10402–10412.
- (25) Amoureux, J. P.; Trébosch, J.; Tricot, G. *Magn. Reson. Chem.* **2007**, *45*, 187–191.
- (26) Lim, K. H.; Grey, C. P. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *312*, 45–56.
- (27) Lim, K. H.; Grey, C. P. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7490–7504.
- (28) Du, L.-S.; Samoson, A.; Tuherm, T.; Grey, C. P. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3611–3616.

- (29) Martineau, C.; Fayon, F.; Legein, C.; Buzaré, J.-Y.; Sily, G.; Massiot, D. *Chem. Commun.* **2007**, 2720–2722.
- (30) Alam, T. M.; Clawson, J. S.; Bonhomme, F.; Thomas, S. G.; Rodriguez, M. A.; Zheng, S.; Autschbach, J. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2205–2217.
- (31) Legein, C.; Buzaré, J.-Y.; Jacoboni, C. *J. Solid State Chem.* **1996**, *121*, 149–157.
- (32) Miranday, J.-P.; Jacoboni, C.; de Pape, R. *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, *43*, 393–401.
- (33) Nakajima, T.; Tressaud, A.; Zemva, B. *Advanced Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Applications*; Elsevier: Switzerland, 2000.
- (34) Jacoboni, C.; Perrot, O.; Boulard, B. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *184*, 184–189.
- (35) Grannec, J.; Ravez, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, *5*, 1753–1754.
- (36) De Kozak, A. C. R. *Acad. Sci. Ser. C* **1970**, *270*, 949–951.
- (37) PDF-4+2007; The International Centre for Diffraction Data (ICDD): Newtown Square, PA, 2007.
- (38) Abrahams, S. C.; Albertsson, J.; Svensson, C.; Ravez, J. *Acta Crystallogr.* **1990**, *B46*, 497–502.
- (39) Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), version 1.4.2; FIZ Karlsruhe and NIST: Germany and Maryland, 2007.
- (40) Ravez, J.; Riamampianina, V.; Simon, A.; Grannec, J. *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 1331–1336.
- (41) Abrahams, S. C.; Ravez, J.; Ritter, H.; Ihringer, J. *Acta Crystallogr.* **2003**, *B59*, 557–574.
- (42) Graulich, J.; Babel, D. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *597*, 51–59.
- (43) Dahlke, P.; Graulich, J.; Welsh, M.; Pebler, J.; Babel, D. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1255–1263.
- (44) Sarraute, S.; Ravez, J. *Acta Crystallogr.* **1995**, *C51*, 1731–1732.

octahedra forming infinite chains along the c -axis ($Pb_5Cr_3F_{19}$,³⁸ phases II⁴⁴ and V⁴⁵ of $Pb_5Al_3F_{19}$, $Ba_5Mn_3F_{19}$,⁴³ and $Ba_5Ga_3F_{19}$ ⁴³). Most of the cited compounds present a strong disorder of the fluorine, belonging to the non-isolated $M^{III}F_6^{3-}$ octahedra, which is shown either by large atomic anisotropic displacement parameters (ADPs) of those fluorine ions in $Pb_5Cr_3F_{19}$ or by a statistic distribution of those fluorine ions on particular crystallographic sites ($Sr_5Fe_3F_{19}$, $Sr_5Cr_3F_{19}$, $Sr_5V_3F_{19}$, $Ba_5Mn_3F_{19}$, $Ba_5Fe_3F_{19}$, and $Ba_5Ga_3F_{19}$). In $Ba_5M^{III}_3F_{19}$ compounds, the Ba sites are also distributed.

Because of the difficulties of determining the structure of compounds presenting both light elements (such as fluorine) and heavy elements (such as lead) from X-ray powder diffraction data, we carried out neutron powder diffraction (NPD) experiments. Neutron diffraction is particularly well-adapted for the study of $Pb_5Ga_3F_{19}$ as the coherent scattering lengths of Pb, Ga, and F are on the same order of magnitude (0.9405×10^{-12} , 0.7288×10^{-12} , and 0.5654×10^{-12} cm, respectively).

In this work, we report an investigation of the room temperature structure of $Pb_5Ga_3F_{19}$ by combining neutron diffraction and multinuclear one-dimensional (1D) and 2D NMR experiments. In the late 1990s, Bureau et al. studied $Pb_5Ga_3F_{19}$ (erroneously named $Pb_3Ga_2F_{12}$ in the articles) by ^{19}F , ^{207}Pb , and $^{69,71}Ga$ solid-state 1D NMR.^{46–48} However, considering the NMR experimental improvements since then, we report a reinvestigation of the 1D experiments. In addition, the 2D ^{19}F DQ-SQ MAS correlation experiment is performed to determine through-space ^{19}F – ^{19}F proximities, and the first solid-state through-bond J -HMQC spectrum between ^{19}F and another nucleus (^{207}Pb) is shown.

Materials and Methods

1. Synthesis. Usually, 1 g of $Pb_5Ga_3F_{19}$ is synthesized from a solid-state reaction of a stoichiometric mixture of PbF_2 and GaF_3 in sealed platinum tubes (3 mm diameter, 40 mm height). Because these starting materials are moisture sensitive, all operations of weighing, mixing, and grinding were done in a dry glovebox under a nitrogen atmosphere. The mixture was heated at 520 °C for 6 days and naturally cooled. The purity of the obtained phase was checked by the X-ray powder diffraction method against PDF³⁷ file number 00-047-0287.

2. Neutron Diffraction. The room temperature NPD pattern of $Pb_5Ga_3F_{19}$ was collected on the D2B high-resolution/high-flux powder diffractometer at the Institut Laue-Langevin in Grenoble, France. It was recorded at $\lambda = 1.5960$ Å for 2 h. Data were acquired at 2θ intervals of 0.05° throughout the angular range $10^\circ < 2\theta < 160^\circ$. The sample was packed in a vanadium can. The Rietveld⁴⁹ method using the Fullprof⁵⁰ program was used for the structural refinement.

3. NMR Experiments. All ^{19}F and ^{207}Pb 1D and 2D NMR spectra were recorded on an Avance 300 Bruker spectrometer (magnetic field of 7 T) operating at Larmor frequencies of 282.2 and 62.4 MHz for ^{19}F and ^{207}Pb , respectively, using a ^{19}F -optimized CP-MAS probe with a 2.5 mm rotor (spinning frequency up to 35 kHz). A ^{19}F Hahn echo spectrum was acquired at a spinning frequency of 30 kHz using a $2.5 \mu s$ 90° pulse (nutating frequency of 100 kHz) and an interpulse delay synchronized with the rotor period. The recycle delays were taken to 1 s. ^{207}Pb continuous wave decoupling (nutating frequency of 70 kHz) was applied during acquisition. The ^{19}F – ^{207}Pb CP-MAS (20 and 25 kHz) spectra were recorded using a 3 ms contact time, a 1 s recycle delay (relaxation monitored by the ^{19}F T_1 relaxation time), and a ^{19}F continuous wave decoupling (nutating frequency of 40 kHz) during acquisition. ^{207}Pb resonances are particularly broad. Thus, to avoid baseline distortion, the spin-lock was followed by a rotor-synchronized Hahn echo sequence. The processing of the ^{207}Pb CP-MAS spectra was then carried out so that the Fourier transforms started at $t = 0$.⁵¹ The ^{19}F – ^{207}Pb MAS (20 and 25 kHz) refocused insensitive nuclei enhanced by polarization transfer (J -INEPT)⁵² spectra were recorded using heteronuclear coherence excitation–reconversion delays of 50–100 μs . The 2D DQ-SQ ^{19}F MAS NMR correlation experiment used an offset compensated back-to-back (BABA) multiple-pulse train sequence for excitation and reconversion of the multiple-quantum coherence.⁵³ This 2D DQ-SQ MAS NMR correlation experiment used 80 rotor-synchronized t_1 increments, a spinning rate of 30 kHz, and a $2.5 \mu s$ 90° pulse length. The DQ excitation and reconversion blocks were set to 66.66 μs , corresponding to two rotor periods. Phase sensitive detection in the F_1 dimension was obtained using the States method.⁵⁴ The ^{19}F – ^{207}Pb MAS J -HMQC spectrum was recorded at a 25 kHz spinning rate. The delays, τ , were synchronized with the rotor period and set to 150 μs . 180 t_1 increments with 80 transients each were accumulated, with a recycle delay of 1 s (corresponding to a total experiment time of 4 h) and continuous wave ^{207}Pb decoupling during acquisition (nutating frequency of 70 kHz). The 2D MAS (25 kHz) ^{19}F – ^{207}Pb CP-HETCOR spectrum was recorded using the CP conditions mentioned previously. 84 t_1 increments with 3072 transients each were accumulated in the CP-HETCOR (corresponding to a total experiment time of 3 days). A continuous wave ^{207}Pb decoupling (nutating frequency of 70 kHz) was applied during the t_1 period (indirect ^{19}F dimension), as heteronuclear J -couplings are not refocused in the CP-HETCOR experiment. We noticed that the ^{19}F and ^{207}Pb spectra of $Pb_5Ga_3F_{19}$ are significantly temperature dependent. Thus, for all MAS experiments, the sample temperature was monitored to 0 °C using an X-trem Bruker cooling unit. The ^{207}Pb isotropic chemical shift of $Pb(NO_3)_2$ was used as an internal NMR thermometer.^{55,56} High-field ^{71}Ga static and MAS (14 kHz) Hahn echo NMR spectra were recorded on an Avance 750 Bruker spectrometer (17.6 T) operating at a ^{71}Ga Larmor frequency of 228.77 MHz, using a CP-MAS probe with a 4 mm rotor. Owing to the large quadrupolar broadening of one of the gallium sites, the ^{71}Ga ($I = 3/2$, natural abundance 39.60%) static spectrum extends over a wide frequency range (>9000 kHz). Therefore, short pulse

(45) Sarraute, S.; Ravez, J.; Von Der Mühl, R.; Bravic, G.; Feigelson, R. S.; Abrahams, S. C. *Acta Crystallogr.* **1996**, *B52*, 72–77.

(46) Bureau, B.; Silly, G.; Buzaré, J.-Y.; Emery, J.; Legein, C.; Jacoboni, C. *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, *9*, 6719–6736.

(47) Bureau, B.; Silly, G.; Buzaré, J.-Y. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1999**, *15*, 79–89.

(48) Bureau, B.; Silly, G.; Buzaré, J.-Y.; Legein, C.; Massiot, D. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1999**, *14*, 181–190.

(49) Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.

(50) Rodriguez-Carvajal, J. *FULLPROF Program, Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns*; ILL: Grenoble, France, 1990.

(51) Fayon, F.; Farnan, I.; Bessada, C.; Coutures, J.; Massiot, D.; Coutures, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6837–6843.

(52) Burum, D. P.; Ernst, R. R. *J. Magn. Reson.* **1980**, *39*, 163–168.

(53) Feike, M.; Demco, D. E.; Graf, R.; Gottwald, J.; Hafner, S.; Spiess, H. W. *J. Magn. Reson.* **1996**, *122*, 214–221.

(54) States, D.; Haberkorn, R.; Ruben, D. *J. Magn. Reson.* **1982**, *48*, 286–292.

(55) Van Gorkom, L. C. M.; Hook, J. M.; Logan, M. B.; Hanna, J. V.; Wasylishen, R. E. *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, 791–795.

(56) Bielecki, A.; Burum, D. P. *J. Magn. Reson., Ser. A* **1995**, *116*, 215–220.

Table 1. Atom Label, Wyckoff Multiplicity, Occupancy, Site Symmetry, and Atomic Positions (x, y, z)^a for Model 1 and Model 2 (in italics) of Pb₅Ga₃F₁₉^b

atom label	Wyckoff multiplicity	occupancy	site symmetry	x	y	z
Ga1	8 <i>c</i>	1	m	0.1630(2)	0.3370(2)	0.977(1)
				<i>0.1628(2)</i>	<i>0.3372(2)</i>	<i>0.977(1)</i>
Ga2	4 <i>a</i>	1	4	0	0	0.171(1)
				<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0.170(1)</i>
Pb1	16 <i>d</i>	1	1	0.4284(2)	0.2719(2)	0
				<i>0.4286(2)</i>	<i>0.2719(2)</i>	<i>0</i>
Pb2	4 <i>b</i>	1	2 mm	0	1/2	0.144(1)
				<i>0</i>	<i>1/2</i>	<i>0.143(1)</i>
F1	16 <i>d</i>	1	1	0.1069(2)	0.2472(4)	0.821(1)
				<i>0.1071(3)</i>	<i>0.2478(4)</i>	<i>0.823(1)</i>
F2	16 <i>d</i>	1	1	0.1988(3)	0.4300(3)	0.151(1)
				<i>0.1989(3)</i>	<i>0.4302(3)</i>	<i>0.152(1)</i>
F3	4 <i>a</i>	1	4	0	0	0.408(3)
	16 <i>d</i>	0.25	1	<i>0.0038(3)</i>	<i>0.0399(8)</i>	<i>0.408(3)</i>
F4	8 <i>c</i>	1	m	0.2506(3)	0.2494(3)	0.045(1)
				<i>0.2506(3)</i>	<i>0.2494(3)</i>	<i>0.046(1)</i>
F5	8 <i>c</i>	1	m	0.3867(3)	0.1133(3)	0.008(2)
				<i>0.3871(3)</i>	<i>0.1129(3)</i>	<i>0.009(2)</i>
F6	8 <i>c</i>	1	m	0.0756(5)	0.4244(5)	0.895(1)
				<i>0.0758(5)</i>	<i>0.4242(5)</i>	<i>0.894(1)</i>
F7	16 <i>d</i>	1	1	0.1158(3)	0.0555(4)	0.663(1)
	16 <i>d</i>	0.5		<i>0.1171(9)</i>	<i>0.0566(9)</i>	<i>0.622(2)</i>
F8	16 <i>d</i>	0.5	1	<i>0.1160(9)</i>	<i>0.0544(9)</i>	<i>0.703(2)</i>

^a Uncertainties of atomic positions are in parentheses. ^b Cell parameters are $a = 14.3372(3)$ Å and $c = 7.4346(2)$ Å for model 1 and $a = 14.3369(3)$ Å and $c = 7.4344(2)$ Å for model 2. Reliability factors are $R_p = 0.080$, $R_{wp} = 0.085$, $R_{Bragg} = 0.0226$, and $\chi^2 = 3.96$ for model 1 and $R_p = 0.080$, $R_{wp} = 0.086$, $R_{Bragg} = 0.0221$, and $\chi^2 = 3.97$ for model 2. Respectively, 78 and 76 parameters were refined for model 1 and model 2.

durations (1 μ s) were used to ensure a complete irradiation. The recycle delays were set to 500 ms. A static ⁷¹Ga Hahn echo spectrum also was recorded on an Avance 400 Bruker spectrometer (9.4 T), operating at a Larmor frequency of 122.04 MHz and using identical experimental conditions. ¹⁹F, ²⁰⁷Pb, and ⁷¹Ga chemical shifts were referenced to CFCl₃, Pb(CH₃)₄, and a 1 M Ga(NO₃)₃ solution, respectively. All 1D NMR spectra were reconstructed using the DMFit⁵⁷ software.

Results and Discussion

1. Neutron Diffraction Data. Both the $I4/m$ and $I4cm$ SGs were tested, allowing indexation of all the peaks of the NPD diagram of Pb₅Ga₃F₁₉. Nonetheless, extra lines are generated by the $I4/m$ SG, which are not present. Thus, the solution isostructural with Pb₅Cr₃F₁₉ ($I4cm$ SG) was retained. The atomic coordinates of Pb₅Cr₃F₁₉³⁸ were used as the starting data in the Rietveld refinement of the NPD diagram, replacing chromium atoms by gallium atoms. A first model (model 1), refining ADPs,⁵⁸ was tested leading to satisfactory reliability factors (Table 1 and Figure 1). As observed in Pb₅Cr₃F₁₉,⁴⁰ ADPs are particularly large (Supporting Information) for the fluorine ions F3 and F7, belonging to the corner-sharing octahedra. ADPs may represent either atomic motion or possible static displacive disorder. Fourier difference maps were calculated from the structure of Pb₅Ga₃F₁₉ (model 1) with zero nuclear-scattering density on the shared F3 atom (Figures 2a, b) and on the unshared F7 atom (Figures 2c, d). For F3, the maps show a square-based parallelepiped shape with the small length along the c -axis.

For F7, the maps show an ellipsoidal shape with the main axis of the ellipsoid along the c -axis. Then, the second model (model 2) was built replacing the large ADPs by static distributions with shared fluorine ions on the general position 16*d* with 0.25 occupancy and the unshared fluorine, F7, split into two sites on the general position 16*d* with 0.5 occupancy, as for Ba₅Mn₃F₁₉.⁴³ The Rietveld refinement of this model, refining ADPs for all atoms except those whose occupancy is less than one (the best result was obtained using isotropic thermal factors equal to 2.4 Å² for these fluorine atoms), leads to reliability factors very similar to that obtained using model 1 (Table 1). The cell parameters of the two models are very similar (Table 1) and close to those observed by Ravez et al.⁴⁰ The two models are different descriptions of the static disorder of the fluorine ions of the GaF₆³⁻ octahedron chains.

2. Structural Description. Whatever the model, the backbone of the structure of Pb₅Ga₃F₁₉ is identical (Figure 3) and involves two 6-fold coordinated gallium ions and one 10-fold (Pb2) coordinated lead ion and one 11-fold (Pb1) coordinated lead ion. In model 1, the structure is described with seven F non equivalent crystallographic sites, while in model 2, it is described with eight F sites (Table 1). The structure is built from a network of both opposite corner-sharing Ga2F₆³⁻ octahedra forming infinite chains along the c -axis and isolated Ga1F₆³⁻ octahedra. Three types of fluorine ions are encountered: shared fluorine, F3, that links two Ga2F₆³⁻ octahedra; unshared fluorines, F1, F2, F4, F6, and F7 (model 1) or F7 and F8 (model 2), that belong to one GaF₆³⁻ octahedron; and “free” fluorine, F5, that does not belong to any GaF₆³⁻ octahedron. The Ga–F and F–Pb distances for both models are summarized in Tables 2 and 3, respectively. On one hand, model 1 leads to a particularly

(57) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J. O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70–76.

(58) Willis, B. T. M.; Pryor, A. W. *Thermal Vibrations in Crystallography*; Cambridge University Press: London, 1975.

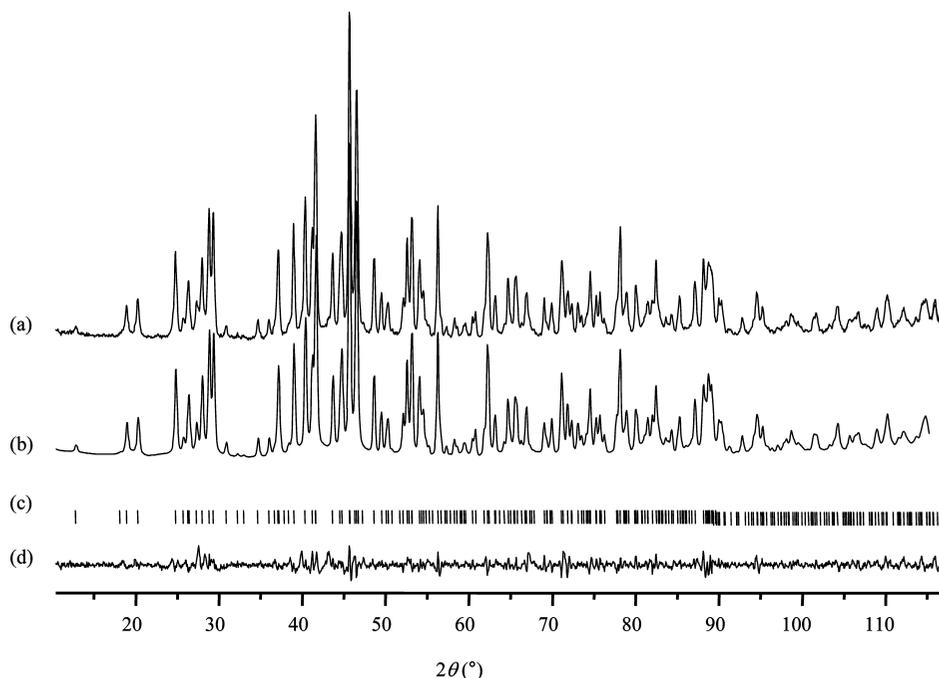


Figure 1. (a) Experimental and (b) calculated NPD diagrams of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ recorded at room temperature using model 1. (c) Vertical bars representing the Bragg positions. (d) Difference between experimental and calculated data.

short Ga2–F3 distance (1.762 Å) compared to the Ga–F distance in GaF_3 ⁵⁹ (1.885 Å) or to the sum of the ionic radii⁶⁰ (1.905 Å). On the other hand, model 2 gives a quite long Ga2–F3 distance (2.031 Å).

While Pb2 does not bond to F3 and F7 (or F7 and F8) as shown in Figure 4, Pb1 is affected strongly by the static disorder of the fluorine ions of the GaF_6^{3-} octahedron chains (Table 3). Depending on the position of the fluorine atoms of the $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$ octahedra in model 2, the Pb1–F distances can vary drastically. For example, while the Pb1–F3 distance is unique and equal to 3.495 Å in model 1, different Pb1–F3 distances are possible in model 2, which range from 2.947 to 4.049 Å (Table 3). Similarly, the Pb1–F7 distances in model 1 vary from 2.718 to 2.986 Å, while in model 2 the Pb1–F7 or Pb1–F8 distances now vary over a much larger range (2.593–3.237 Å). Model 2 offers the advantage of allowing a quantification of the disorder of the Pb1 environment.

3. NMR Experiments. (i) ¹⁹F NMR. The ¹⁹F Hahn echo MAS spectrum of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ recorded with ²⁰⁷Pb decoupling is shown in Figure 5. The spectrum exhibits particularly broad resonances (~2 kHz) which arise from the structural disorder of this compound leading to distributions of the ¹⁹F isotropic chemical shifts. This was supported by ¹⁹F frequency-switched Lee–Goldburg (FSLG) homonuclear decoupling experiments which did not improve the resolution in the ¹⁹F 1D MAS spectrum.²⁹ Eight lines are used to reconstruct the ¹⁹F MAS NMR spectrum (Table 4): two with relative intensity of 2.3% (lines 1 and 2), three with relative intensity ranging from 8.1 to 10.1% (lines 3, 7, and 8), and three with relative intensity ranging from 21.5 to 24.1% (lines 4–6).

One can notice that the ¹⁹F NMR spectrum of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ shows an improved resolution compared to the spectrum recorded by Bureau et al.⁴⁶ at lower MAS frequency (in particular lines 1 and 2 were not resolved). As previously shown, free and shared fluorine ions have the highest and lowest isotropic chemical shifts, respectively,⁴⁶ while unshared fluorine ions stand between them. On the basis of these chemical shifts, line 8 (10.1%) is unambiguously assigned to the free fluorine ion, F5, which is still consistent with the expected relative line intensity (10.5%), and lines 1 and 2 are assigned to shared fluorine ions (expected relative line intensity of 5.3%). Model 1 for the structure of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ contains only one shared fluorine site, which exhibits a large ADP. The existence of the two shared fluorine resonances supports the static disorder of this position. Finally, the five remaining lines account for the unshared fluorine ions. The two ¹⁹F resonances with relative intensities of 8.1 and 9.1% are assigned to F4 and F6 (expected intensity of 10.5%), and the three lines with the highest relative intensities (expected intensity of 21%) to F1, F2, and F7 (or F7 and F8, depending on the model). So far, a more accurate assignment of these lines is not possible.

(ii) ⁷¹Ga NMR. The 17.6 T static and MAS ⁷¹Ga NMR spectra, as well as the 9.4 T static ⁷¹Ga spectrum of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$, exhibit two lines with respective intensities of 32 and 68% (Figure 6). Regarding their relative intensities, line 1 is assigned to Ga2 and line 2 to Ga1. The ⁷¹Ga isotropic chemical shifts of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ (Table 5) are typical of gallium in GaF_6^{3-} octahedra.^{48,61} The quadrupolar parameters, determined from line shape simulation of the high-field static MAS and from the 9.4 T static ⁷¹Ga NMR spectra (Figure 6), are gathered in Table 5. A unique set of parameters allows a good simulation of all the

(59) Roos, M.; Meyer, G. Z. *Kristallogr.—New Cryst. Struct.* **2001**, *216*, 18.

(60) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751–767.

(61) Krahl, T.; Ahrens, M.; Scholz, G.; Heidemann, D.; Kemnitz, E. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 663–670.

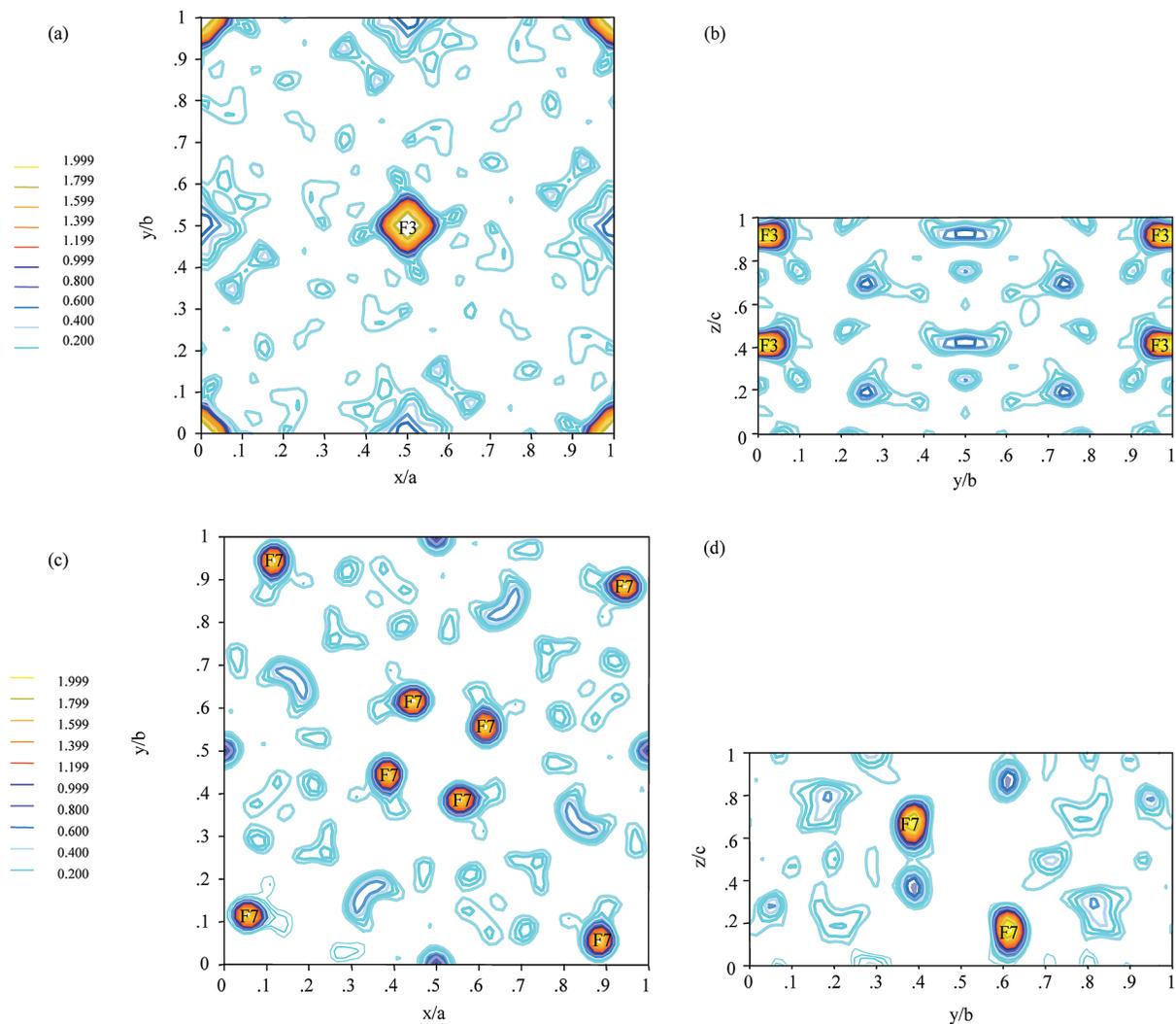


Figure 2. Fourier difference maps of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ calculated from model 1 without the F3 ion in the (a) x - y plane at $z = 0.4063$ and (b) y - z plane at $x = 0$ and without the F7 ion in the (c) x - y plane at $z = 0.1875$ and (d) y - z plane at $x = 0.4375$. The nuclear-scattering density scale is on the left. Missing atoms are labeled.

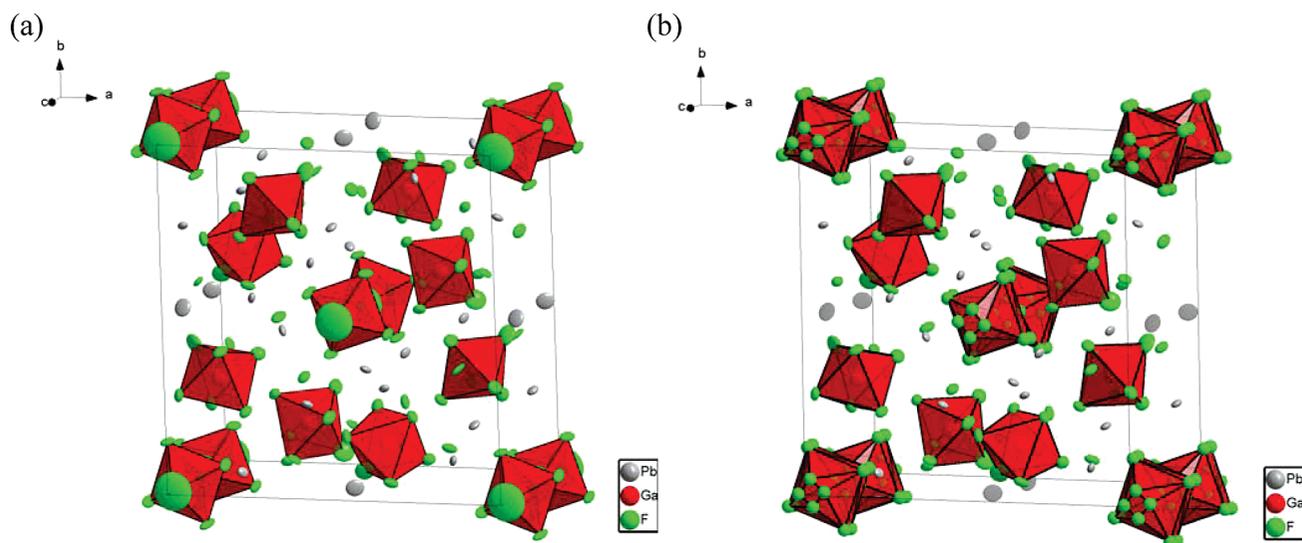


Figure 3. Perspective view of (a) model 1 and (b) model 2 of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$. The GaF_6^{3-} octahedra with all the possible positions for F3, F7, and F8 in model 2 are shown. Thermal ellipsoids (50% probability) are represented.

spectra, which attests to its accuracy. It should be mentioned that the values of the ^{71}Ga parameters given in Table 5 are in

agreement with the values reported for the Ga2 resonance by Bureau et al.⁴⁸ However, in that work carried out at a lower

Table 2. Ga–F Distances of Model 1 and Model 2 (in italic) of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$

	distance (Å)		distance (Å)	
Ga1–F4	1.845		Ga2–F3	1.762
	<i>1.852</i>			<i>1.860</i>
Ga1–F6	1.876		Ga2–F3	1.955
	<i>1.869</i>			<i>2.031</i>
Ga1–F1	1.912 (x2)		Ga2–F7	1.842 (x4)
	<i>1.896 (x2)</i>			<i>1.899 (x2)</i>
Ga1–F2	1.926 (x2)		Ga2–F8	1.853 (x2)
	<i>1.931 (x2)</i>			

Table 3. F–Pb Distances of < 3.5 Å for Model 1 and Model 2 (in italic) of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$

atom		F–Pb distance (Å)	atom		F–Pb distance (Å)
F1	Pb1	2.456	F1	Pb1	2.471
	Pb1	2.897		Pb1	2.891
	Pb1	3.336		Pb1	3.337
F2	Pb1	2.547	F2	Pb1	2.543
	Pb1	2.796		Pb1	2.792
	Pb2	3.022		Pb2	3.023
F3	Pb1	3.495	F3	Pb1	2.947
	Pb1	3.495		Pb1	3.424
	Pb1	3.495		F4	Pb1
F4	Pb1	2.591	F5	Pb1	2.357
	Pb1	2.591		Pb1	2.357
	Pb2	2.511		Pb2	2.497
F5	Pb1	2.352	F6	Pb2	2.406
	Pb1	2.352		Pb2	2.417
	Pb2	2.511		Pb1	2.593
F6	Pb2	2.405	F7	Pb1	2.701
	Pb2	2.413		Pb1	3.237
	Pb1	2.718		Pb1	2.739
F7	Pb1	2.828	F8	Pb1	2.850
	Pb1	2.986		Pb1	2.983

magnetic field (7 T), the Ga1 resonance was simulated with two slightly different contributions, possibly because of a significantly lower resolution of the ^{71}Ga static spectrum. The Ga2 resonance exhibits a very large quadrupolar coupling constant (Table 5). As observed for the AlF_6^{3-} octahedra in fluoroaluminates,^{62,63} the gallium ions of the $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$ octahedra, which contain both unshared and shared fluorine ions, have a ν_Q value higher than that of the gallium ions of the isolated $\text{Ga}_1\text{F}_6^{3-}$ octahedra. Ga2 has an asymmetry parameter, $\eta_Q = 0$, that is in agreement with the location of Ga2 on a four-symmetry axis. This unique set of quadrupolar parameter values accounts for identical rigid $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$ octahedra, retaining locally the 4-fold axial symmetry. Thus, the disorder of the fluorine sites belonging to these octahedra indicates a disorder of the orientation of the rigid $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$ octahedra within the chains. In a given chain, $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$ octahedron tilts lead to occupancy of only two of the four possible shared fluorine sites (F3) of model 2. This should imply several unshared fluorine positions above, below, and in the equatorial plane parallel to the a – b plane as defined in model 1 (Figure 7). This assumption is not fully described in model 2. One may outline that whatever method used to split the disordered fluorine sites it seems unlikely that any crystallographic model could give adjacent F–Ga2–F angles equal to 90° , which are imposed by the 4-fold

axial symmetry of the $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$ octahedra and clearly shown by NMR. The example of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ illustrates the difficulty of fully describing the structure of crystalline but disordered compounds when building crystallographic models from diffraction data only.

(iii) ^{207}Pb NMR. The ^{19}F decoupled ^{19}F – ^{207}Pb CP-MAS and J -INEPT spectra of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ are displayed in Figure 8. Similar to the ^{19}F spectrum, the ^{207}Pb resonances are broad, partly due to the structural disorder of the compound that induces chemical shift distributions. Comparison of the spectra recorded at various MAS frequencies allows distinction of four isotropic resonances (Figure 8 and Table 6). One can notice that lines 1, 3, and 4 are much broader (7–10 kHz) than line 2 (~ 3 kHz). Relative intensities of lines 1, 3, and 4 vary with the spinning speed and the nature of the transfer (dipolar or scalar), which complicates the line assignment. However, for all spectra, line 2 has a relative intensity of $\sim 20\%$ of the total signal. In addition, this line is significantly narrower than the other lines. For these reasons, it is assigned to Pb2, whose environment is not affected by the static disorder of the fluorine ions of the $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$ octahedra. The three remaining resonances finally correspond to the signal of the Pb1 crystallographic site (80% of the total lead atoms). It should be mentioned that the signal of the Pb1 site was not clearly detected by Bureau et al.,⁴⁷ mostly because of their large broadening and strong temperature dependence. Considering the well-known high sensitivity of the ^{207}Pb chemical shift to its environment,⁵¹ the large range of the ^{207}Pb isotropic chemical shift associated with the signal of the Pb1 site (~ 500 ppm) is due to the disorder of the fluorine ions of the $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$ octahedra. Because of large ADP values for the F3 and F7 sites, model 1 should give a unique but particularly broad resonance. The three broad but discrete ^{207}Pb lines experimentally observed are related to different Pb1–F distances, which may be expected from model 2 (Table 3).

So far, the 1D ^{19}F , ^{71}Ga , and ^{207}Pb NMR results are in agreement with a static disorder of the fluorine ions of the $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$ octahedron chains. This disorder cannot be described simply by a crystallographic model issued from diffraction data. To check if both models can correctly describe the medium-range order of the structure of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$, homonuclear (^{19}F – ^{19}F) and heteronuclear (^{19}F – ^{207}Pb) 2D NMR correlation experiments were carried out and are presented in the following sections.

(iv) ^{19}F – ^{19}F Homonuclear Correlations. Two-dimensional ^{19}F homonuclear DQ-SQ MAS NMR experiments, based on through-space ^{19}F – ^{19}F dipolar coupling (directly related to the F–F distances), can be used to help assignment of the ^{19}F resonances.³⁰ In 2D ^{19}F DQ-SQ MAS NMR correlation spectra, the fluorine atomic proximities are revealed by paired cross-correlation peaks, which appear at the individual chemical shifts of the two dipolar-coupled nuclei in the SQ dimension and at the sum of these chemical shifts in the DQ dimension. Autocorrelation peaks are produced only if ^{19}F environments with identical chemical shifts are dipolar coupled. In homonuclear spin systems of

(62) Body, M.; Legein, C.; Buzaré, J.-Y.; Silly, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1980–1988.

(63) Body, M.; Legein, C.; Buzaré, J.-Y.; Silly, G.; Blaha, P.; Martineau, C.; Calvayrac, F. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11873–11884.

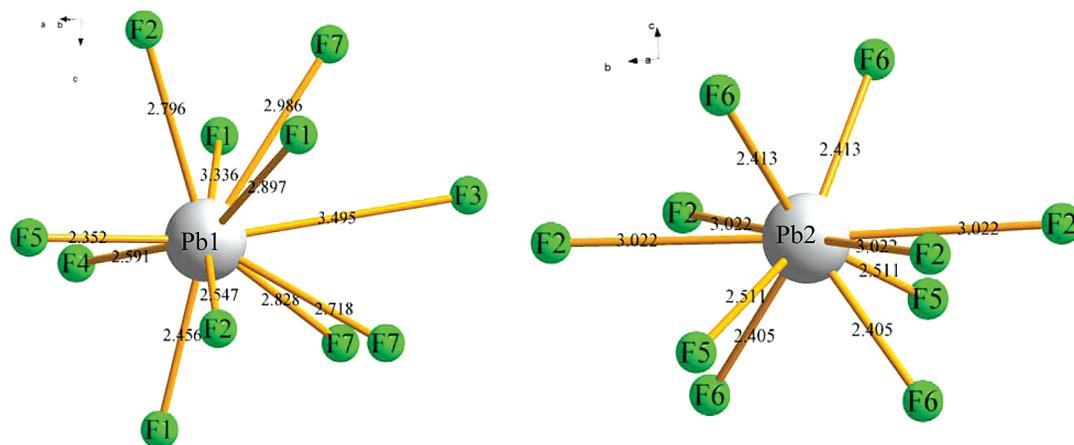


Figure 4. Representation of the Pb1F11 polyhedron (left) and the Pb2F10 polyhedron (right) of model 1 of Pb₅Ga₃F₁₉. Pb–F distances are given in angstroms.

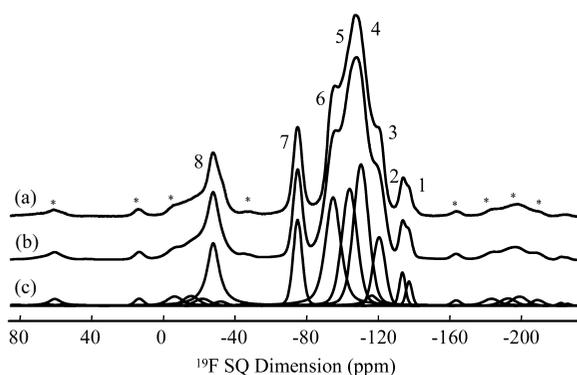


Figure 5. (a) Experimental and (b) calculated ¹⁹F MAS (25 kHz) Hahn echo spectra of Pb₅Ga₃F₁₉. Stars indicate spinning sidebands. Eight individual contributions are shown in (c).

Table 4. ¹⁹F Line Label, Isotropic Chemical Shift δ_{iso} , Relative Intensity, Initial Assignment,^a Final Assignment, and ¹⁹F–²⁰⁷Pb *J*-Coupling Constant Value in Pb₅Ga₃F₁₉

line	δ_{iso} (± 1) (ppm)	intensity (± 0.5) (%)	initial	final	<i>J</i> ²⁹ (kHz)
1	–137	2.3	F3	F3	0.9
2	–133	2.3	F3	F3	0.9
3	–119	9.1	F4 or F6	F4	1.9
4	–110	21.5	F1 or F2 or F7 and F8	F1	1.5
5	–105	22.1	F1 or F2 or F7 and F8	F7 and F8	1.9
6	–96	24.1	F1 or F2 or F7 and F8	F2	1.5
7	–75	8.1	F4 or F6	F6	4.6 and 2.1
8	–28	10.1	F5	F5	2.0

^a Deduced from intensity and δ_{iso} values.

abundant nuclei (like to ¹⁹F), the DQ–SQ correlation spectra are dominated by the strongest couplings because of dipolar truncation,^{64–66} where the polarization transfer across a weak dipolar coupling is quenched by the simultaneous presence of a larger dipolar coupling. In our case, we experimentally observe that only ¹⁹F dipolar couplings larger than 2.1 kHz (corresponding to ¹⁹F–¹⁹F distances less than 3.7 Å) give rise to correlation peaks with significant intensities in the 2D DQ–SQ MAS correlation spectrum.

As previously described, the structure of Pb₅Ga₃F₁₉ is built from GaF₆^{3–} octahedra. Therefore, strong dipolar couplings between two adjacent fluorine ions, and significantly weaker dipolar interactions between two opposite fluorine ions are expected (Figure 9a). Fluorine ions belonging to different octahedra can also be detected provided that sufficiently short F–F distances exist. The ¹⁹F DQ–SQ MAS spectrum of Pb₅Ga₃F₁₉ recorded with ²⁰⁷Pb decoupling in both dimensions is shown in Figure 9b. The ¹⁹F chemical shift range of Pb₅Ga₃F₁₉ is too large to allow rotor synchronization in the DQ dimension. Thus, a part of the spectrum is folded, which does not prevent correlation determination. It should be noted that the recoupling efficiency of the BABA sequence employed here is known to be sensitive to the offset. In particular, weak recoupling efficiency is expected for the resonances of the free fluorine ion, which is far from the carrier frequency and for which correlation peaks of very weak intensities were experimentally observed (below the contour levels plotted in Figure 9b). Finally, the ¹⁹F DQ–SQ spectrum of Pb₅Ga₃F₁₉ shows that lines 1 and 2, which correspond to the shared fluorine ion F3, are strongly coupled to line 5 (intensity of 22.1% in the ¹⁹F MAS spectrum). Therefore, line 5 is assigned to the unshared fluorine ions of the Ga2F₆^{3–} infinite chains, F7 (or F7 and F8), which are the closest fluorine neighbors of F3 (Table 7). F3 is also weakly coupled to line 4, which is then assigned to F1. Opposite F4 (line 3) and F6 (line 7) of Ga1F₆^{3–} are not coupled to each other but are both coupled to F1 (line 4) and F2 (line 6) as shown in Figure 9b and reported in Table 7. Two adjacent F1 and two adjacent F2 form an equatorial plane of the isolated Ga1F₆^{3–} octahedron (Figure 3), which is observed on the ¹⁹F DQ–SQ MAS spectrum by diagonal correlation peaks. Correlations between fluorine ions belonging to different octahedra are observed, for example, between F7 (or F7 and F8) from the Ga2F₆^{3–} octahedron (line 5) and F4 from the Ga1F₆^{3–} octahedron (line 3). This DQ–SQ correlation spectrum allows complete assignment of the ¹⁹F MAS resonances of Pb₅Ga₃F₁₉ (Tables 4 and 7), which is in full agreement with the reported structural models.

(v) ¹⁹F–²⁰⁷Pb Heteronuclear Correlations. The 2D ¹⁹F–²⁰⁷Pb *J*-HMQC spectrum of Pb₅Ga₃F₁₉ shows that the

(64) Hohwy, M.; Rienstra, C. M.; Jaroniec, C. P.; Griffin, R. G. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7983–7992.

(65) Hohwy, M.; Rienstra, C. M.; Griffin, R. G. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4973–4987.

(66) Grommek, A.; Meier, B. H.; Ernst, M. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 404–409.

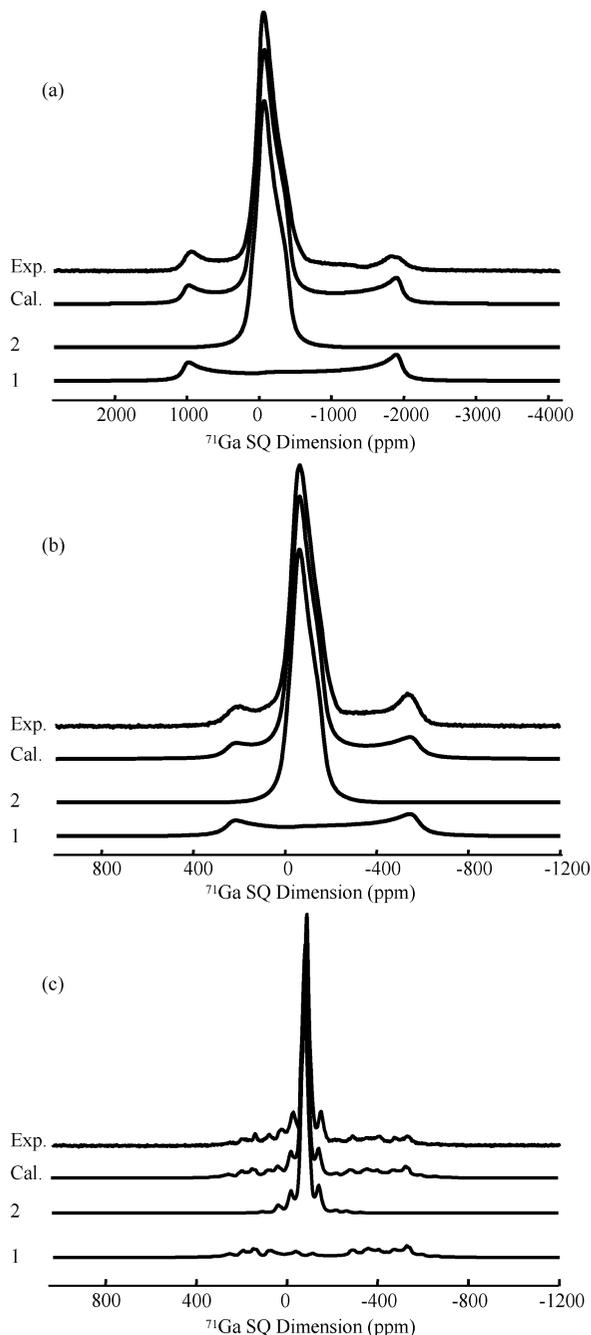


Figure 6. Experimental and calculated ^{71}Ga Hahn echo spectra of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$: (a) static recorded at 9.4 T, (b) static recorded at 17.6 T, and (c) MAS (14 kHz) recorded at 17.6 T. Individual components, as labeled in Table 5, are shown.

Table 5. ^{71}Ga Line Label, Isotropic Chemical Shift δ_{iso} , Relative Intensity, Quadrupolar Coupling Constant C_Q , Quadrupolar Frequency ν_Q , Asymmetry Parameter η_Q , and Assignment^a of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$

line	δ_{iso} (± 1) (ppm)	intensity (± 2) (%)	C_Q (± 0.05) (MHz)	ν_Q^b (± 10) (kHz)	η_Q (± 0.1)	assignment
1	-53	32	18.20	9100	0	Ga2
2	-56	68	5.68	2840	0.85	Ga1

^a Deduced from the reconstruction of the ^{71}Ga NMR spectra. ^b The relation between ν_Q and C_Q is $\nu_Q = 3C_Q/[2I(2I - 1)]$.

Pb1–F correlation pattern is repeated for each Pb1 resonance, which supports the assignment of these resonances to the same Pb1 lead site (Figure 10a). Lines 3 and 7 (relative intensity of 10.5% in the ^{19}F MAS spectrum) are correlated

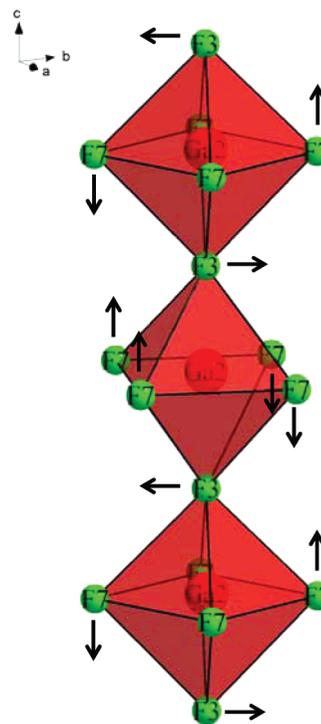


Figure 7. Representation of $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$ octahedra in $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ (model 1). Atoms are labeled. Arrows indicate possible directions of the octahedra tilt.

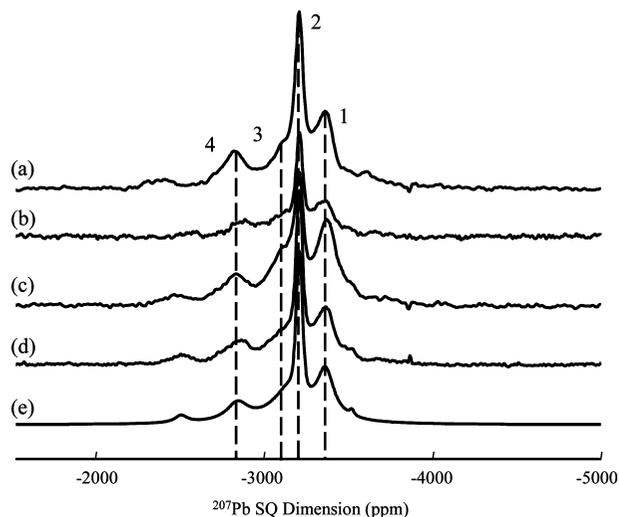


Figure 8. (a, c) Experimental MAS ^{19}F – ^{207}Pb J -INEPT spectra and (b, d) CP spectra of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ recorded at a spinning speed of 25 kHz (a, b) and 20 kHz (c, d). The reconstruction of the CP-MAS (20 kHz) is shown in (e). Dashed lines indicate the isotropic positions. Non labeled peaks are spinning sidebands.

Table 6. ^{207}Pb Line Label, Isotropic Chemical Shift δ_{iso} , and Assignment^a of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$

line	δ_{iso} (± 5) (ppm)	assignment
1	-3370	Pb1
2	-3210	Pb2
3	-3110	Pb1
4	-2840	Pb1

^a Deduced from the reconstruction of the ^{207}Pb NMR spectra.

to Pb1 and Pb2, respectively (Figure 10). This unambiguously confirms their assignment to F4 and F6, respectively, which was previously deduced from the ^{19}F DQ-SQ spectrum, because F4 has only Pb1 atom neighbors, whereas F6

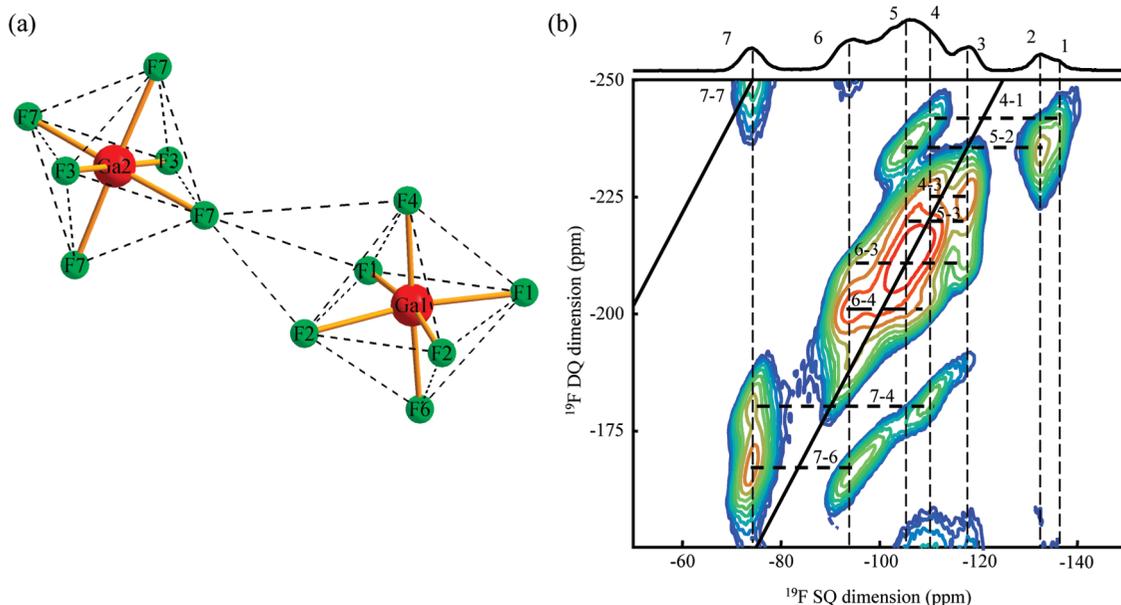


Figure 9. (a) Representation of GaF_6^{3-} octahedra (model 1) in $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$. Dashed lines indicate fluorine–fluorine proximities giving rise to observable peaks on the DQ–SQ spectrum. (b) ^{19}F DQ–SQ MAS (30 kHz) spectrum of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ recorded using a BABA recoupling sequence. The single quantum projection is shown on top, where ^{19}F lines are labeled. Vertical dashed lines indicate ^{19}F line positions. Thick solid lines indicate the diagonal of the spectrum on which autocorrelation peaks appear. Horizontal dashed lines indicate selected fluorine–fluorine correlations. An exhaustive list of ^{19}F – ^{19}F correlations is given in Table 7.

Table 7. ^{19}F Line Label, Line Assignment, ^{19}F – ^{19}F Line Correlations, and F Atom Neighbors to F Atoms^a in Models 1 and 2 (in italic) of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ ^b

line	assignment	^{19}F – ^{19}F line correlations	F neighbors
1	F3	4,5	F7 <i>F8, F7, F1</i>
2	F3	4,5	F7 <i>F8, F7, F1</i>
3	F4	4,5,6	F1, F5, F2 <i>F1, F5, F2, F7, F8</i>
4	F1	1,2,3,4,5,6,7	F2, F6, F4, F1, F7, F5 <i>F2, F6, F4, F8, F1, F7, F5, F3</i>
5	F7 F7 and F8	1,2,3,4,5,6	F3, F7, F2, F1 <i>F3, F7, F2, F8, F1, F4, F3, F8, F7, F2, F1, F4</i>
6	F2	3,4,5,6,7	F6, F2, F1, F7, F4, F5 <i>F6, F1, F2, F7, F8, F4, F5</i>
7	F6	4,6,7	F2, F1, F5, F6 <i>F2, F1, F5, F6</i>
8	F5	/	F4, F6, F2, F1 <i>F4, F6, F2, F1</i>

^a F–F distances less than 3.6 Å. ^b F atoms are listed in order of increasing F–F distances.

has only Pb2 as first neighbors (Table 3). F5, the free fluorine ion, is correlated to both Pb1 and Pb2 as expected from the crystallographic models. The correlation peak between F3 and Pb1 is too small to be detected. From the ^{19}F DQ–SQ MAS spectrum, line 5 was assigned to F7 (or F7 and F8). As expected, they are correlated only to Pb1 in the J -HMQC spectrum. Finally, lines 4 and 6 are unambiguously assigned to F1 and F2, respectively (Table 4), as F1 only shows a correlation peak with the Pb1 resonance, whereas F2 is linked to both Pb1 and Pb2 (Table 3). This also confirms the assignment deduced from the ^{19}F DQ–SQ MAS spectrum. In addition, fluorine–lead correlations are also observed on a ^{19}F – ^{207}Pb CP–HETCOR spectrum (Figure 10), in spite of the lower resolution in the indirect ^{19}F dimension. Cross-correlations do not have the same intensities as in the

J -HMQC spectrum. This is expected because correlation peak intensities in the J -HMQC experiment depend on both the ^{19}F – ^{207}Pb scalar coupling value and the ^{19}F transverse dephasing time, while correlation peak intensities in the HETCOR experiment are mainly affected by the ^{19}F – ^{207}Pb dipolar couplings and spin-lock efficiency (RF field strength, offset, chemical shift anisotropy, and longitudinal relaxation rate in the rotating frame). Similar to the J -HMQC spectrum, the Pb1–F correlation pattern is spread over the three Pb1 resonances. Despite a long experimental time for the CP–HETCOR sequence (3 days), the low resolution of the CP–HETCOR spectrum prevents the complete ^{19}F NMR line assignment. This highlights the efficiency of the J -HMQC experiment, which allows the unambiguous assignment of the ^{19}F MAS resonances to all the inequivalent fluorine crystallographic sites within an experimental time of only 4 h.

The ^{19}F and ^{207}Pb NMR spectrum assignments allow a possible relationship between the ^{19}F – ^{207}Pb J -coupling constant values,²⁹ the fluorine sites, and the environments to be investigated in $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ (Table 4). Nevertheless, in this disordered compound, despite the structure determination a straightforward empirical relationship between ^{19}F – ^{207}Pb J -coupling constant values and Pb–F distances could not be established.

Conclusions

The room temperature structure of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ is investigated by combining neutron diffraction and multinuclear 1D and 2D NMR experiments on powder samples. Two models built in SG $I4cm$ are reported for the description of the crystalline structure of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$. The two models offer two slightly different views of the strong static disorder of the fluorine ions belonging to the $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$ octahedra forming

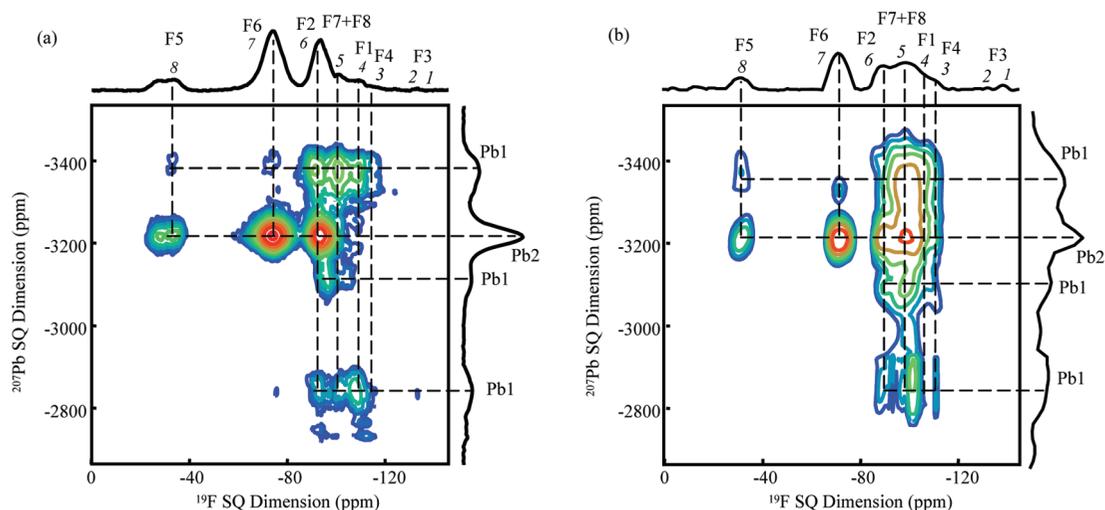


Figure 10. (a) ^{19}F – ^{207}Pb MAS (25 kHz) J -HMQC spectra and (b) ^{19}F – ^{207}Pb CP-HETCOR spectra of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$. Dashed lines indicate ^{19}F – ^{207}Pb correlations. Single quantum projections of ^{19}F (with line labels in italic and line assignments) and ^{207}Pb (with line assignments) are shown on the top and to the right, respectively.

infinite chains along the c -axis. ^{71}Ga NMR results show that the local environment of all Ga2 ions is identical, which reflects a tilt of the $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$ octahedra within the chains. ^{207}Pb NMR experiments confirm that the environment of only one of the two lead sites, Pb1, is strongly affected by the disorder, which gives rise to three distinct ^{207}Pb NMR lines for this site. All ^{19}F NMR lines are assigned using the ^{19}F DQ-SQ MAS experiment. ^{19}F – ^{207}Pb through-bond and through-space heteronuclear correlation experiments are carried out for the first time, supporting assignment of both the ^{19}F and ^{207}Pb NMR spectra. These correlation experiments also show that both models correctly describe the medium-range order of the structure of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$. This study clearly illustrates the complementarities of both diffraction

and NMR techniques and highlights the potential of 2D MAS NMR experiments for the characterization of inorganic fluorides.

Acknowledgment. C.M., C.L., and J.-Y.B. thank Gilles Silly from Institut Charles Gerhardt, UMR CNRS 5253, Université de Montpellier II, France, for having initiated this work when he was in Le Mans.

Supporting Information Available: CIF files of the two structural models of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC801044J

Structure determination of β - Pb_2ZnF_6 by coupling multinuclear solid state NMR, powder XRD and *ab initio* calculations†

Charlotte Martineau,^{*a,b} Franck Fayon,^c Christophe Legein,^a Jean-Yves Buzaré,^b Monique Body,^b Dominique Massiot^c and François Goutenoire^a

Received 26th June 2008, Accepted 23rd July 2008

First published as an Advance Article on the web 17th September 2008

DOI: 10.1039/b810863c

The results from one-dimensional multinuclear (^{19}F , ^{207}Pb and ^{67}Zn) magic-angle spinning nuclear magnetic resonance experiments combined with the use of the ISODISPLACE program allow for the space group determination of β - Pb_2ZnF_6 (no. 138 $P4_2/nm$). The structure was refined from X-ray powder diffraction data ($a = 5.633$ (1) Å and $c = 16.247$ (1) Å, $Z = 4$). β - Pb_2ZnF_6 has one six-fold coordinated Zn, one eleven-fold coordinated Pb and five F non-equivalent crystallographic sites and is built from alternated layers parallel to the (a, b) plane; tilted ZnF_4^{2-} layers of corner sharing ZnF_6^{4-} octahedra and FPb^+ layers of edge sharing FPb_4^{7+} tetrahedra. The structure of β - Pb_2ZnF_6 was then optimized using the *ab initio* code WIEN2k and the calculated ^{67}Zn EFG is in agreement with the NMR results. ^{19}F - ^{19}F proximities and ^{19}F - ^{207}Pb connectivities were evidenced using through-space and through-bond NMR correlation experiments, respectively, and support the proposed structure. ^{19}F - ^{207}Pb J -coupling was also used to select fluorine resonances depending on the number of neighbouring lead ions, leading to an unambiguous assignment of the different ^{19}F resonances.

Introduction

Nowadays, high-resolution solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) data are essential to support the structure determination through diffraction techniques. Indeed, for each nucleus, one and two-dimensional (1D and 2D) NMR spectra can reveal the number of non-equivalent crystallographic sites and their relative multiplicity, sometimes allowing for space group (SG) selection.¹ The structures of compounds containing both light and heavy elements, resolved from X-ray powder diffraction (XRPD) data are usually not very accurate. In the case of quadrupolar nuclei, WIEN2k,² a density functional theory (DFT)-based *ab initio* code, allows for the calculation of electric field gradients (EGFs) from the structural data. Due to the high sensitivity of these results to the initial structural data set, a structure optimization, by minimizing forces acting between the nuclei, is usually performed prior to calculation. Coupling XRPD, the

precise determination of quadrupolar NMR parameters and *ab initio* calculations of these NMR parameters was proven to be a reliable way to improve the atomic coordinates.³ Moreover, DFT calculations provide the sign of the EFG tensor values and the orientation of the EFG tensor eigenaxes in the crystal frame,^{3c,h,4} which cannot be extracted from powder NMR spectra. Further valuable local insights in the structure can be obtained using numerous solid-state magic-angle spinning (MAS) NMR correlation experiments. In one hand, through-space MAS correlation experiments that use dipolar couplings,⁵ like cross-polarization heteronuclear correlation⁶ (CP-HETCOR) or the double-quantum single-quantum (DQ-SQ) dipolar correlation⁷ experiments, provide information about interatomic spatial proximities. On the other hand, interatomic connectivities can be established using various solid-state through-bond correlation MAS NMR techniques, which use the scalar J -coupling,⁸ like the heteronuclear multiple quantum correlation⁹ or heteronuclear single quantum correlation¹⁰ experiments (J -HMQC and J -HSQC, respectively), or homonuclear INADEQUATE¹¹ and refocused INADEQUATE.¹²

Pb_2ZnF_6 is a recrystallization product¹³ of the ternary transition metal fluoride glass family PbF_2 - ZnF_2 - GaF_3 .¹⁴ It shows fluorine mobility and anionic conductivity whose study is in progress. The room temperature structure of Pb_2ZnF_6 has never been determined, but, according to Samouël and Champetier,¹⁵ the XRPD pattern (PDF¹⁶ file number 00-023-0354) is close to that of Ba_2ZnF_6 ¹⁷ (PDF¹⁶ file number 01-073-0176, ICSD¹⁸ file number 21054), Ba_2NiF_6 ¹⁷ (PDF¹⁶ file number 01-073-0178, ICSD¹⁸ file number 21056) and Ba_2CoF_6 ¹⁷ (PDF¹⁶ file number 01-073-0179, ICSD¹⁸ file number 21057) whose SG is $I4/mmm$. However, some small extra lines appear on the room temperature XRPD diagram of Pb_2ZnF_6 , suggesting a slightly lower symmetry.¹⁵ Samouël and Champetier¹⁵ proposed the SG ($P4_2/nbc$) and the cell parameters

^aLaboratoire 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. E-mail: charlotte.martineau.etu@univ-lemans.fr, fayon@cnrs-orleans.fr, christophe.legein@univ-lemans.fr, jean-yves.buzare@univ-lemans.fr, monique.body@univ-lemans.fr, massiot@cnrs-orleans.fr, francois.goutenoire@univ-lemans.fr; Fax: +33 243 833 506

^bLaboratoire de Physique de l'Etat Condensé, CNRS UMR 6087, Institut de Recherche en Ingénierie Moléculaire et Matériaux Fonctionnels, CNRS FR 2575, Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen, 72085, Le Mans Cedex 9, France

^cConditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation, CNRS UPR 3079, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France and Université d'Orléans, Faculté des Sciences, Avenue du Parc Floral, 45067, Orléans Cedex 2, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Conditions of X-ray data collection and refinement parameters of β - Pb_2ZnF_6 . CCDC reference numbers 692945 and 692946. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b810863c

($a = 7.92 \text{ \AA}$ and $c = 16.33 \text{ \AA}$, $Z = 8$) for Pb_2ZnF_6 , but did not resolve the structure. During a variable temperature study of this compound, we point out a reversible phase transition never reported. We call the room temperature phase $\alpha\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ and the high temperature form, which we will focus on in this paper, $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. It should be mentioned that Pb_2ZnF_6 was studied in the late nineties by 1D ^{19}F and ^{207}Pb NMR at room temperature.¹⁹

In the present work, the SG of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ was determined by combining the information obtained from ^{19}F , ^{207}Pb and ^{67}Zn 1D NMR spectra and the XRPD data with the use of the ISODISPLACE²⁰ program, which allows for exploring structural phase transitions. Given the parent-phase information, atomic displacements induced by the irreducible representations of the parent SG symmetry are generated. ISODISPLACE appears to be ideal in helping to determine the SG and atomic positions of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$, starting from the structure of the related compound Ba_2ZnF_6 . The structure of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ is then refined from XRPD data and optimized using the WIEN2k code, combined with the ^{67}Zn NMR quadrupolar parameters. The recently proposed HMQC-filtered J -resolved experiment²¹ is run, allowing determination of the heteronuclear J -coupling constants in the dilute ^{19}F – ^{207}Pb spin system. In addition, various 2D correlation NMR experiments are carried out to investigate homonuclear proximities (^{19}F DQ-SQ) and heteronuclear connectivities (^{19}F – ^{207}Pb J -HMQC).

Experimental

Synthesis

$\alpha\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ was synthesized from the solid-state reaction of a stoichiometric mixture of PbF_2 and ZnF_2 in sealed platinum tubes. These starting materials are moisture sensitive and all the operations of weighing, mixing and grinding were done in a dry glove box, under a nitrogen atmosphere. The stoichiometric mixture was heated at $550 \text{ }^\circ\text{C}$ for 5 d and allowed to cool naturally.

Thermal analysis

Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) curves of Pb_2ZnF_6 were recorded on a TA Instruments SDT-Q600 apparatus under argon, with a temperature up to $175 \text{ }^\circ\text{C}$, with a $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ heating rate.

Powder X-ray diffraction

The room temperature XRPD diagram of $\alpha\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ was recorded under air with a PANalytical X'pert PRO diffractometer equipped with a X'Celerator detector using monochromated $\text{CuK}\alpha$ radiation. The XRPD pattern of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ was recorded at $90 \text{ }^\circ\text{C}$ under argon, on the same diffractometer using an Anton Paar HTK 1200 high temperature heating chamber. Measurements were collected in the 2θ range $5\text{--}140^\circ$ using $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) with an interpolated step of 0.017° and a total collecting time of ten hours (286 reflections). The Rietveld²² method using the Fullprof²³ program was used for the structural refinement of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ (see ESI†). The background level was made manually.

NMR experiments

Variable-temperature (temperature range $28\text{--}96 \text{ }^\circ\text{C}$) ^{19}F and ^{207}Pb NMR spectra of Pb_2ZnF_6 were performed using an Avance 400 Bruker spectrometer operating at Larmor frequencies of 376.54 and 83.72 MHz for ^{19}F and ^{207}Pb , respectively, using a ^{19}F optimized 2.5 mm CP-MAS probe head (spinning frequency up to 35 kHz). The ^{19}F MAS Hahn-echo spectra of Pb_2ZnF_6 were recorded using a $2.5 \mu\text{s}$ 90° pulse (nutaton frequency of 100 kHz) and an interpulse delay synchronized with the rotor period. The recycle delays were set to 1 s. The $\{^{19}\text{F}\}$ – ^{207}Pb refocused J -INEPT (insensitive nuclei enhanced by polarization)³² spectra were recorded using $2.8 \mu\text{s}$ 90° pulses, a ^{19}F continuous wave decoupling (corresponding to a nutation frequency of 90 kHz) and heteronuclear correlation excitation–reconversion delays τ synchronized with the rotor period and set to $30 \mu\text{s}$. The 2D ^{19}F – ^{207}Pb MAS J -HMQC and HMQC-filtered J -resolved²¹ NMR spectra were recorded at a spinning frequency of 25 kHz. The τ delays were synchronized with the rotor period and set to $150 \mu\text{s}$. A ^{207}Pb continuous wave decoupling (corresponding to a nutation frequency of 70 kHz) was applied during the acquisition. The ^{19}F MAS (30 kHz) Hahn-echo, DQ-SQ and triple-quantum (3Q) filtered J -HMQC spectra were recorded on an Avance 300 Bruker spectrometer operating at Larmor frequencies of 282.2 and 62.4 MHz for ^{19}F and ^{207}Pb , respectively. A ^{207}Pb continuous wave decoupling (corresponding to a nutation frequency of 70 kHz) was applied during acquisition. The 2D double-quantum single-quantum (DQ-SQ) ^{19}F MAS (30 kHz) experiments were recorded using the back-to-back (BABA)²⁴ pulse sequence for the excitation and reconversion of the multiple quantum coherence. 80 rotor-synchronized t_1 increments, $2.5 \mu\text{s}$ 90° pulses and excitation–reconversion delays of $66.67 \mu\text{s}$ (corresponding to two rotor periods) were used. Phase-sensitive detection in the indirect dimension was obtained using the States method.²⁵ The τ delays of the 3Q-filtered J -HMQC pulse sequence were synchronized with the rotor period and set to $370 \mu\text{s}$. 3Q-filtering²⁶ was achieved by cycling the phases of the ^{207}Pb 90° pulse of the HMQC pulse sequence⁹ by steps of 60° . 67 680 transients were accumulated. ^{67}Zn high-field static Hahn-echo and quadrupolar Carr–Purcell–Meiboom–Gill (Q-CPMG)²⁷ NMR spectra were acquired on an Avance 750 Bruker spectrometer (^{67}Zn Larmor frequency of 46.92 MHz) using a 7 mm probe. $3 \mu\text{s}$ 90° pulse duration and 500 ms recycle delays were used. The number of Meiboom–Gill loops were set so as to acquire full t_2 decay. The delay between the individual spin-echoes was set to $400 \mu\text{s}$, leading to a spikelet separation of 2500 Hz in the frequency spectrum. 57 344 and 32 768 transients were accumulated for the ^{67}Zn Hahn-echo and Q-CPMG spectra, respectively. ^{19}F , ^{207}Pb and ^{67}Zn chemical shifts were referenced to CFCl_3 , $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ and a 1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ solution, respectively. For ^{19}F and ^{207}Pb NMR experiments, the temperature was monitored using a Bruker cooling unit. The ^{207}Pb isotropic chemical shift of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ was used as the NMR thermometer.²⁸ The ^{19}F MAS and ^{67}Zn static spectra of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ were reconstructed using the DMFit²⁹ software.

^{67}Zn quadrupolar parameter *ab initio* calculations

Ab initio calculations of ^{67}Zn EFG were performed using the WIEN2k code,² which is a full-potential (linearized) augmented

plane wave code for periodic systems. Atomic sphere sizes of 1.6, 1.8 and 1.65 a.u. were used for F, Pb, and Zn, respectively. The basis-set was determined by a large cut-off corresponding to $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 8$ (about 7300 plane waves). The full Brillouin zone was sampled with 100 k -points and we used the generalized gradient approximation of Perdew *et al.*³⁰ for the description of the exchange and correlation effects within the density functional theory. Firstly, the structure was optimized by adjusting the atomic positions, keeping the experimental cell parameters unchanged, until the forces acting on all the atoms were reduced to below 1.8 mRy per a.u.

Results and discussion

Polymorphic transition

The DTA curve of Pb_2ZnF_6 shows a reversible weak exothermic peak around 60.6 °C (Fig. 1), while there is no weight change on the TGA curve (not shown). This indicates a polymorphic transition from a low temperature (α) to a high temperature (β) form of Pb_2ZnF_6 . The XRPD diagram of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ exhibits less diffraction peaks than the XRPD diagram of $\alpha\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ (Fig. 2). Our XRPD diagram of $\alpha\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ shows more peaks than that recorded by Samouël and Champetier,¹⁵ probably due to an improved resolution. Finally, variable temperature ^{19}F MAS (Fig. 3a) and ^{19}F - ^{207}Pb J -INEPT (Fig. 3b) NMR spectra of Pb_2ZnF_6 show a decrease in the number of both ^{19}F and ^{207}Pb NMR lines for temperatures above 60 °C. The reduction in the number of diffraction peaks, non-equivalent fluorine atoms and lead sites upon increasing the temperature are in agreement with the more symmetrical β -phase.

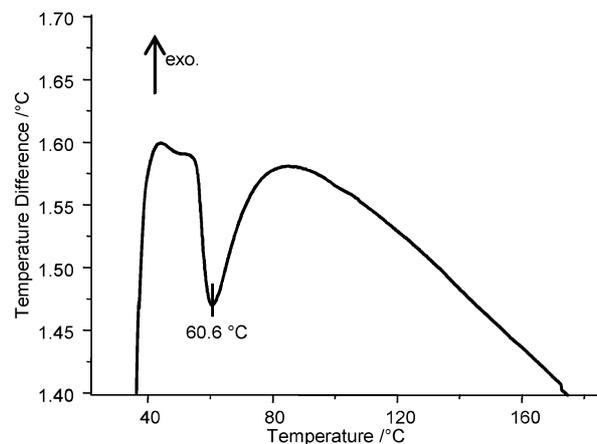


Fig. 1 DTA curve of Pb_2ZnF_6 in the temperature range 25–175 °C.

Structure determination

The XRPD pattern of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ shows some small extra lines when compared to the XRPD diagram of Ba_2ZnF_6 ,¹⁷ suggesting a slightly lower symmetry of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. A full profile pattern matching of the XRPD diagram of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ in the SG $I4/mmm$ allows for the simulation of the main diffraction peaks, which shows that the unit cell is tetragonal. The parent structure, Ba_2ZnF_6 , contains one twelve-fold coordinated Ba site ($d_{\text{Ba-F}} < 3.2$ Å), one Zn site (on a $4/mmm$ symmetry site) and three F sites of the same multiplicity (one free, one unshared and one shared).¹⁷ Its ^{19}F MAS spectrum exhibits three resonances of the same intensity corresponding to the shared, unshared and free fluorine ions.³¹ The ^{19}F MAS spectrum of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$, recorded with ^{207}Pb decoupling (Fig. 4), exhibits four resonances of relative

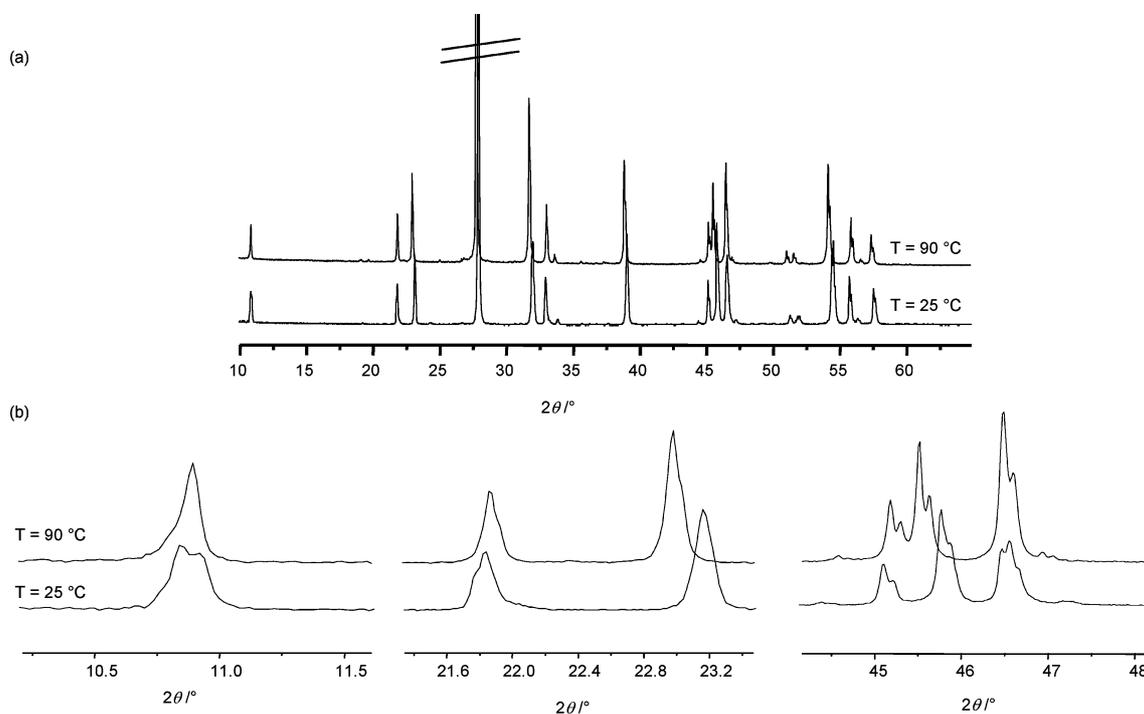


Fig. 2 XRPD diagrams of α and $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ recorded at 25 and 90 °C, respectively (a). Expansions of some parts of the diagrams are shown in (b).

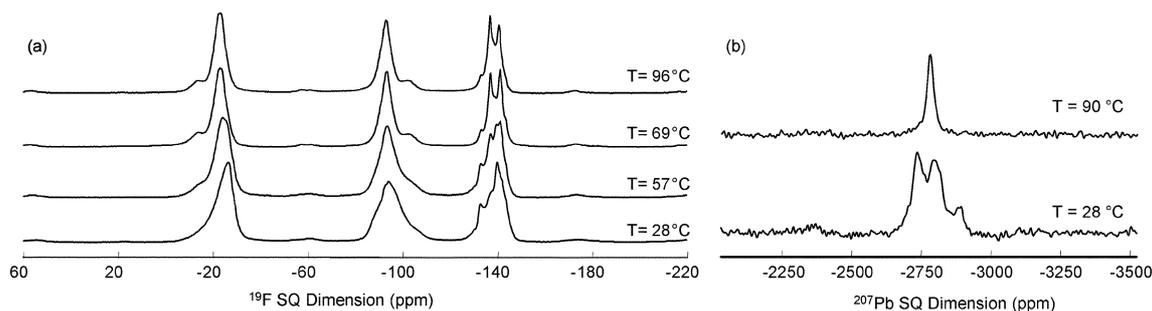


Fig. 3 (a) Variable-temperature MAS (30 kHz) ^{19}F spectra of $\alpha\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ recorded at $T = 28^\circ\text{C}$ and $T = 57^\circ\text{C}$ and $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ at $T = 69^\circ\text{C}$ and $T = 96^\circ\text{C}$. (b) ^{19}F decoupled $\{^{19}\text{F}\}\text{-}^{207}\text{Pb}$ $J\text{-INEPT}$ spectra of $\alpha\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ recorded at $T = 28^\circ\text{C}$ and $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ at $T = 90^\circ\text{C}$. All spectra were recorded at 9.4 T.

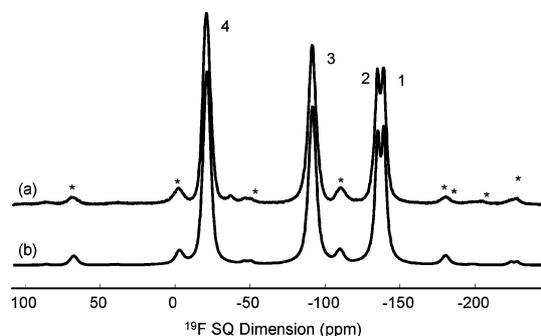


Fig. 4 Experimental (a) and reconstructed (b) ^{19}F MAS Hahn-echo spectra of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. The spectrum was recorded at 7 T, with ^{207}Pb decoupling during acquisition, a spinning speed of 30 kHz and a temperature of 70°C . Stars indicate spinning sidebands. ^{19}F resonances are labelled.

intensities 2 : 2 : 1 : 1 (Table 1), which are assigned, based on the isotropic chemical shift values, to the three kinds of fluorine ions encountered.^{19a} line 4 is assigned to free fluorine ions and line 3 to unshared fluorine ions. Lines 1 and 2, half the intensity of lines 3 and 4, are assigned to shared fluorine ions (Table 1). Then, the additional line on the ^{19}F MAS NMR spectrum of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ evidences a splitting of the shared fluorine site 4c of Ba_2ZnF_6 into two sites of half multiplicity in $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$.

The ^{207}Pb NMR spectrum of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ (Fig. 2b) was recorded using the refocused $J\text{-INEPT}$ pulse sequence³² to enhance sensitivity (^{207}Pb natural abundance = 22.6%) with ^{19}F decoupling. A single ^{207}Pb resonance, with an isotropic chemical shift of -2783 ppm, is evidenced. In the solid state, few examples deal with ^{67}Zn ($I = 5/2$) NMR,³³ especially in purely inorganic compounds,³⁴ because of unfavourable NMR properties, low natural abundance (4.11%) and low magnetogyric ratio (1.677×10^7 rad $\text{T}^{-1} \text{s}^{-1}$). Static ^{67}Zn spectra of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ were recorded at high field (17.6 T) with the Hahn-echo and Q-CPMG²⁷ pulse sequences (Fig. 5). A single contribution is evidenced and a unique set of parameters allows for the simulation of the NMR line shape of both spectra, which attests the accuracy of these parameters. The NMR parameters of the Zn site are gathered in Table 2. The isotropic chemical shift value is characteristic of Zn^{2+} in a six-fold fluorine coordination.^{34f} The η_Q value is different from 0, indicating that the zinc ion in $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ is no longer on a $4/mmm$ symmetry site as in Ba_2ZnF_6 . So far, data show that the structure of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ is close to that of Ba_2ZnF_6 . However, small XRPD extra lines, additional ^{19}F NMR resonances and zinc site of lower symmetry show that the structure of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ is slightly less symmetrical than that of Ba_2ZnF_6 .

Table 1 ^{19}F line label, isotropic chemical shift δ_{iso} , relative line intensity, initial, second (after structure determination) and final line assignment and $^{19}\text{F}\text{-}^{207}\text{Pb}$ J -coupling values in $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$

Line	$\delta_{\text{iso}}/\text{ppm}$	Intensity (%)	Initial Assignment	Second Assignment	Final Assignment	J/kHz
1	-140.6 ± 0.5	16.6 ± 0.5	Shared F	F2 or F3	F2	1.7 ± 0.2
2	-136.3 ± 0.5	16.6 ± 0.5	Shared F	F2 or F3	F3	3.0 ± 0.2
3	-92.8 ± 0.5	33.4 ± 0.5	Unshared F	F1	F1	2.0 ± 0.2
4	-22.6 ± 0.5	33.4 ± 0.5	Free F	F4 and F5	F4 and F5	1.8 ± 0.2

Table 2 Experimental ^{67}Zn isotropic chemical shift δ_{iso} , quadrupolar frequency ν_Q , quadrupolar coupling constant C_Q and asymmetry parameter η_Q and EFG tensor values V_{zz} , V_{yy} and V_{xx} and corresponding quadrupolar frequency ν_Q , quadrupolar coupling constant C_Q and asymmetry parameter η_Q calculated using WIEN2k before and after (in square brackets) structure optimization of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$

$\delta_{\text{iso}}/\text{ppm}$	Exp. ν_Q/kHz	Exp. C_Q/MHz	Exp. η_Q
-50 ± 5	1250 ± 10	8.3 ± 0.1	0.10 ± 0.05
$V_{zz}/\text{V m}^2$	$V_{yy}/\text{V m}^2$	$V_{xx}/\text{V m}^2$	Calcd ν_Q/kHz
-2.178×10^{21} [2.487×10^{21}]	0.390×10^{21} [-1.323×10^{21}]	1.787×10^{21} [-1.165×10^{21}]	-1160 [1350]
			Calcd C_Q/MHz
			-7.7 [9.0]
			Calcd η_Q
			0.64 [0.06]

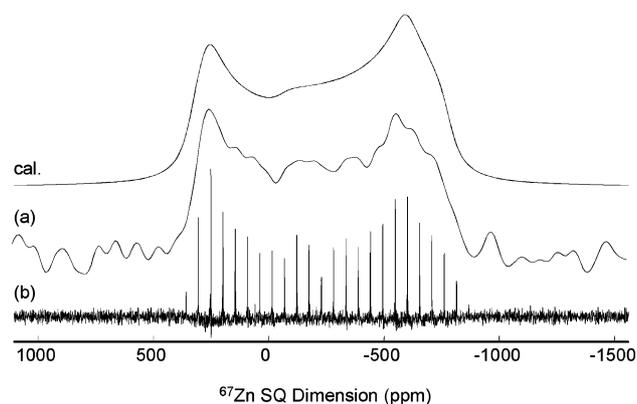


Fig. 5 Experimental static ^{67}Zn Hahn-echo (a) and Q-CPMG (b) spectra of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ recorded at 19.6 T and at 100 °C. The reconstruction of the envelope of the static Q-CPMG spectrum is shown.

Consequently, this lowering of the symmetry is investigated in the following using the ISODISPLACE²⁰ program.

Starting from the parent SG of Ba_2ZnF_6 ($I4/mmm$), the ISODISPLACE²⁰ program proposes thirty-nine tetragonal subgroups. Only six of them allow for indexing the full XRPD pattern: $P4_2/ncm$, $P4_2/nmm$, $P4_2/mmm$, $P4_2/mcm$, $P4_2/nmc$ and $P4_2/nmc$. In the SGs $P4_2/nmc$ and $P4_2/nmc$, the XRPD pattern of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ is indexed with the cell parameters: $a = 7.965 \text{ \AA}$ (twice that of Ba_2ZnF_6) and $c = 16.247 \text{ \AA}$ (cell volume = 1030.7 \AA^3 , $Z = 8$), while using the SG $P4_2/ncm$, $P4_2/nmm$, $P4_2/mmm$, and $P4_2/mcm$, the XRPD pattern is indexed in a smaller unit cell: $a = 5.633 (1) \text{ \AA}$ and $c = 16.247 (1) \text{ \AA}$ (cell volume = 515.4 (3) \AA^3 , $Z = 4$, chemical formula weight = 593.78 g mol^{-1}). This unit cell was therefore retained. Among the latter four SGs, the splitting of the shared fluorine site, detected in the ^{19}F MAS NMR spectrum, can only be expressed in the $P4_2/ncm$ (no. 138). The ISODISPLACE²⁰ program generates the atomic positions, which are taken as the starting data in the Rietveld refinement. The isotropic displacement parameters of the lead and zinc atoms were refined, while those of the fluorine ions, which could not be refined, were all set to 2.5 \AA^2 . This led to satisfactory reliability factors: $R_{\text{wp}} = 0.133$, $R_{\text{exp}} = 0.0549$ and $R_{\text{Bragg}} = 0.095$ (Fig. 6). The structural features are gathered in Table 3 and Table 4.

Table 4 F–Zn–F bond angles, Zn–F distances and F–Pb distances ($< 3.5 \text{ \AA}$) as deduced from XRPD structure refinement and WIEN2k optimization (square brackets) and F–F neighbours ($d_{\text{F–F}} < 3.6 \text{ \AA}$), sorted in increasing F–F distance, as deduced after WIEN2k optimization of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. Uncertainties are given in parenthesis

Angle/°		Distance/Å		Distance/Å	F neighbours	
F1–Zn–F1	180 [180]	Zn–F1 (×2)	1.947(8) [2.016]	F1–Pb (×2)	2.646(4) [2.535]	F1 F5, F3, F2, F4, F1
F2–Zn–F2	180 [180]	Zn–F2 (×2)	1.9914(3) [1.991]	F1–Pb (×2)	3.122(3) [3.240]	F2 F1, F3
F3–Zn–F3	180 [180]	Zn–F3 (×2)	2.12(1) [2.085]	F2–Pb (×4)	3.206(7) [3.221]	F3 F1, F2, F5
F1–Zn–F2 (×4)	90 [90]			F3–Pb (×2)	2.70(2) [2.803]	F4 F5, F1
F2–Zn–F3 (×4)	90 [90]			F4–Pb (×4)	2.524 (5) [2.512]	F5 F1, F4, F3
F1–Zn–F3 (×2)	101.0(1) [94.30]			F5–Pb (×2)	2.47 (3) [2.476]	
F1–Zn–F3 (×2)	79.0(1) [85.70]			F5–Pb (×2)	2.57 (3) [2.556]	

Table 3 Atom label, Wyckoff multiplicity, site symmetry, PXRD refined atomic coordinates, isotropic displacement parameter B_{iso} and WIEN2k optimized atomic coordinates $[x, y, z]$ of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. Uncertainties are given in parenthesis

Atom	Site	Symmetry	x	y	z	$B_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
Pb	8i	m	0.9954(4) [0.9927]	0.9954(4) [0.9927]	0.1546(5) [0.1558]	1.441(2) —
Zn	4c	2/m	0 [0]	0 [0]	$\frac{1}{2}$ [$\frac{1}{2}$]	1.016(7) —
F1	8i	m	0.0387(2) [0.0568]	0.0387(2) [0.0568]	0.3817(5) [0.3791]	2.5 —
F2	4a	222	$\frac{3}{4}$ [$\frac{3}{4}$]	$\frac{1}{4}$ [$\frac{1}{4}$]	0 [0]	2.5 —
F3	4e	2mm	$\frac{1}{4}$ [$\frac{1}{4}$]	$\frac{1}{4}$ [$\frac{1}{4}$]	0.045 (2) [0.0381]	2.5 —
F4	4b	–4	$\frac{3}{4}$ [$\frac{3}{4}$]	$\frac{1}{4}$ [$\frac{1}{4}$]	$\frac{3}{4}$ [$\frac{3}{4}$]	2.5 —
F5	4e	2mm	$\frac{1}{4}$ [$\frac{1}{4}$]	$\frac{1}{4}$ [$\frac{1}{4}$]	0.252 (3) [0.2413]	2.5 —

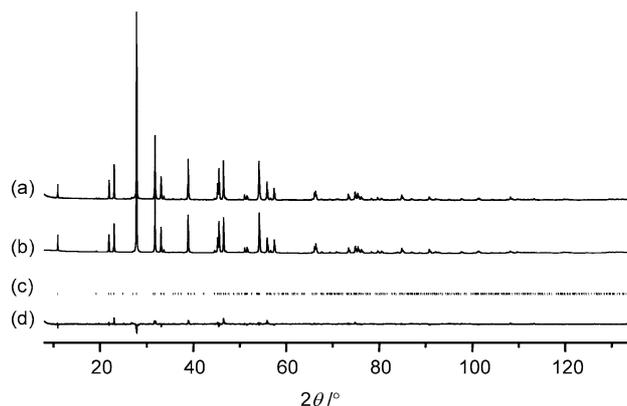


Fig. 6 Experimental (a) and calculated (b) XRPD patterns of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ recorded at 90 °C. The Bragg positions (c) and the difference between the experimental and calculated data (d) are shown.

Structure description

The structure of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ (Fig. 7) involves one six-fold coordinated Zn, one eleven-fold coordinated Pb ($d_{\text{F–Pb}} < 3.5 \text{ \AA}$) and five F (F1–F5) non-equivalent crystallographic sites (Table 3).

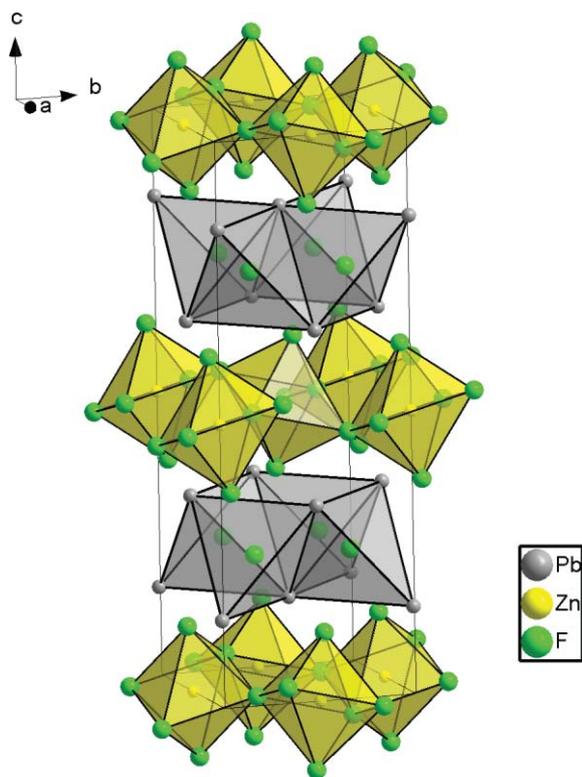


Fig. 7 A perspective view of the structure of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. The ZnF_6^{4-} octahedra and FPb_4^{7+} tetrahedra are represented.

$\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ is built from alternated layers parallel to the (a,b) plane: tilted layers of corner sharing ZnF_6^{4-} octahedra and layers of edge sharing FPb_4^{7+} tetrahedra. The symmetry of the Zn site is $2/m$, which is in agreement with the η_Q value different from zero. Line 3 of the ^{19}F MAS spectrum is assigned to the unshared F1 ion. The two free fluorine ions, F4 and F5, resonances are not resolved on the ^{19}F MAS spectrum (line 4), because of very similar F4Pb_4 and F5Pb_4 environments (Table 4). Lines 1 and 2 are assigned to the shared F2 or F3 ions (Table 1). So far, we cannot assign these resonances more precisely. The opposite F–Zn–F bond angles are imposed by the symmetry of the Zn site ($2/m$) and are equal to 180° . All adjacent F–Zn–F bond angles are equal to 90° except the F1–Zn–F3 bond angles, which are equal to 79.0 and 101.1° (Table 4). The Zn–F bond distances (Table 4) vary from 1.947 – 2.121 Å, the former being quite short compared to the sum of ionic radii ($r_{\text{Zn}^{2+[\text{VI}]}} = 0.740$ Å and $r_{\text{F}^{-[\text{VI}]}} = 1.31$ Å) and the Zn–F distance of ZnF_2 (2.012 Å).³⁵ Overall, the structural refinement leads to a strongly distorted ZnF_6^{4-} octahedra, which may be due to the lack of accuracy in the XRPD data.

Structure optimization and *ab initio* calculation of ^{67}Zn quadrupolar NMR parameters

The EFG tensor values were calculated with the *ab initio* code WIEN2k.² As the structure of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ was determined from XRPD data, the optimization of the structure is an essential step prior the calculation of the EFG components.^{3d–i} The optimized atomic positions are given in Table 1. The XRPD pattern calculated from the optimized structure is similar to the initial one ($R_{\text{wp}} = 0.146$, $R_{\text{exp}} = 0.0521$ and $R_{\text{Bragg}} = 0.105$) and is not

shown. As already observed for fluoroaluminates,^{3d,f–h} the main effect of the optimization of the structure of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ is the significant reduction of both the radial and angular distortions of the MF_6 octahedra (Table 4). The Zn–F1 distance, which was short before optimization, is now more realistic (Table 4). The adjacent F1–Zn–F3 bond angles are now equal to 94.3 and 85.7° . Moreover, the Zn–F3–Zn angle (139.7°), is closer to 180° after optimization (145.5°), characteristic of the tilt of the ZnF_4^{2-} layers.

The EFG tensor mirrors the distribution of the electronic charge surrounding a nucleus. For a nucleus with a spin $I > \frac{1}{2}$, the quadrupolar frequency ν_Q (quadrupolar coupling constant C_Q) and the asymmetry parameter η_Q are related to the components of the EFG tensor, through the following equations:

$$\nu_Q = \frac{3eV_{zz}Q}{2I(2I-1)h}, \left(C_Q = \frac{eV_{zz}Q}{h} \right) \text{ and } \eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}.$$

The V_{ii} are the eigenvalues of the EFG tensor with the convention $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$, e is the electron charge, I the nuclear spin quantum number and h is Planck's constant. The corresponding quadrupolar frequency is calculated using the nuclear quadrupole moment $Q(^{67}\text{Zn}) = 0.15 \times 10^{-28}$ m² reported by Pyykkö.³⁶ The EFG tensor values and quadrupolar parameters calculated before and after the structure optimization of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ are gathered in Table 2. Before optimization, the asymmetry parameter, which is very sensitive to the local environment of the zinc atom, is far from the experimental value, which is explained by the lack of accuracy of the structure of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ determined from the XRPD data. It is worth noticing the strong effects of the structure optimization, which results in the change of the V_{ii} and ν_Q signs. After optimization, the value of ν_Q is reproduced within 8%, and η_Q is now close to the experimental value. The agreement between the experimental and the calculated quadrupolar NMR parameters is acceptable and is similar to that obtained for the ^{67}Zn EFG calculations performed on zinc halides using the same code.^{34c} It attests the accuracy of the optimized structure of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. In the following, all the discussed structural data (interatomic distances and bond angles) were calculated from the optimized structure of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$.

2D MAS NMR correlations experiments

As a first step, we have performed ^{19}F DQ–SQ MAS NMR correlation experiments, based on through-space ^{19}F – ^{19}F dipolar coupling (directly related to the F–F distances), to probe the spatial proximities between the different fluorine sites of the structure.³⁷ As mentioned previously, we used the BABA sequence for the excitation and reconversion of the DQ coherences. On the basis of our experimental conditions, only dipolar couplings strengths > 3.5 kHz (corresponding to ^{19}F – ^{19}F distances shorter than 3.6 Å) are expected to give rise to correlation peaks of significant intensity in the 2D spectrum. It should be mentioned that the variant of the BABA sequence is sensitive to the ^{19}F offset. In particular, free F4 and F5 (line 4) and shared F2 and F3 ions of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ (lines 1 or 2), whose isotropic chemical shifts are far from each other, cannot be recoupled in a single experiment. In this context, an offset compensated supercycle of the BABA sequence could be employed. However, this supercycle BABA sequence requires the use of longer DQ excitation and reconversion periods and leads to poor efficiency due to the rapid dephasing of the ^{19}F DQ coherences during these periods. Therefore, we have employed

another strategy, which consists in recording two correlation spectra at different offsets, evidencing correlations between F4,5 and F1 (Fig. 8a) and between F2,3 and F1 (Fig. 8b). As expected, F4,5–F1 and F1–F2,3 are dipolar-coupled. It is worth noticing the existence of a F2–F3 correlation peak and the absence of F2–F2 and F3–F3 auto-correlation peaks on the ^{19}F DQ-SQ spectrum (Fig. 8b), which implies that F2 and F3 are adjacent and that in one ZnF_6^{4-} octahedron, F2 (F3) is opposite to F2 (F3). Consequently, F1 is opposite to F1, which cannot explain the F1–F1 auto-correlation (diagonal) peak (Fig. 8b). The distance between opposite F1 from the same octahedron and the distance between two F1 belonging to different layers are both too long (4.031 and 5.093 Å, respectively) to give rise to the F1–F1 auto-correlation (diagonal) peak observed on the ^{19}F DQ-SQ spectrum (Fig. 8b). However, the tilt of the ZnF_6^{4-} octahedron layers leads to

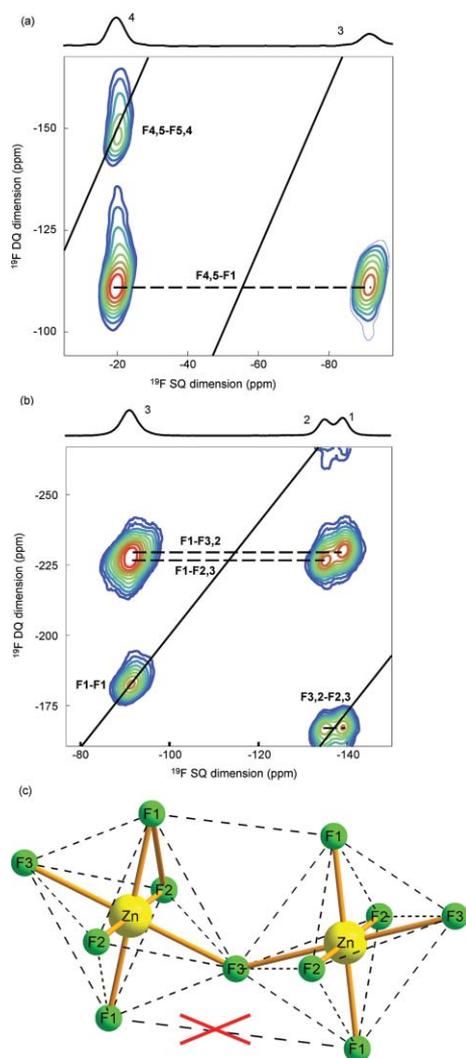


Fig. 8 ^{19}F MAS DQ-SQ spectra of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ (a and b) recorded at 70 °C and at 7 T, using two different offsets. Top spectra, on which ^{19}F lines are labelled, are projections on the ^{19}F SQ dimension. Dashed lines indicate fluorine–fluorine correlations. (c) Representation of two ZnF_6^{4-} octahedra in $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. Dashed lines show the different fluorine–fluorine proximities, which gives rise to the correlation peaks on the DQ-SQ spectra. The crossed dashed line indicates that the F1–F1 distance is too long to produce an observable correlation peak.

three different F1–F1 distances (3.078, 4.084 and 4.888 Å) between two F1 sites belonging to adjacent ZnF_6^{4-} octahedra (Fig. 8c). The corresponding shorter fluorine–fluorine distance gives rise to the F1–F1 diagonal peak, which is then the fingerprint of the tilt of the ZnF_6^{4-} octahedron layers. The ^{19}F DQ-SQ spectrum is therefore in full agreement with the structural model of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$.

As already observed for inorganic lead fluorides,^{21,37b} the presence of ^{19}F – ^{207}Pb (both spin- $\frac{1}{2}$ nuclei) J -coupling, although not clearly resolved on the ^{19}F MAS spectrum of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$, is confirmed by narrowing the ^{19}F resonance under low power ^{207}Pb decoupling (Fig. 3a and Fig. 4). For each ^{19}F site, the observed line shape of the ^{19}F NMR spectrum is characteristic of a complex overlap of different J -multiplet patterns. Given the 22.6% ^{207}Pb natural abundance, each fluorine site has several $\text{F}(\text{}^{207}\text{Pb})_x(\text{Pb})_{n-x}$ magnetically non-equivalent environments, where Pb represents the lead nuclei with no nuclear spin, and n is the number of Pb^{2+} ions in the first fluorine coordination sphere with $0 \leq x \leq n$. In $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$, $n = 4$ for F1, F2, F4 and F5 and $n = 2$ for F3 (Table 4). Therefore, each ^{19}F resonance is the sum of individual multiplets (a singlet, a doublet, a triplet, a quadruplet and a quintet for F1, F2, F4 and F5 and a singlet, a doublet and a triplet for F3) with relative intensities given by the probabilities of occurrence of each of these environments (Table 5). The singlet resonance has the highest intensity (corresponding to the most probable F environment) and trends to obscure the resolution of the J -couplings in the ^{19}F MAS NMR spectrum of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. It was recently shown that the singlet resonance can be filtered out of the spectrum and the resolution of the J -multiplet pattern enhanced by using the ^{207}Pb single-quantum HMQC-filtered J -resolved experiment.²¹ The singlet contribution being filtered out, the vertical sections of the HMQC filtered J -resolved spectrum of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ (Fig. 9) show doublets for each fluorine resonance (the higher order multiplets have intensity too low to be clearly observed), from which the J -coupling value is measured (Table 1). F1 and F5 are surrounded by four lead ions, each of them with two different F–Pb internuclear distances for which different J -coupling constants are expected. F4 is surrounded by four lead ions at the same distance. The individual doublets for F1 and F4,5 are not resolved and lead to a broadening of the resonances in the J -resolved dimension (~ 1.5 kHz). Then, only an average J -coupling value is measured for lines 3 and 4 (Table 1). On the contrary, the line width of the J -multiplets associated to resonances 1 and 2 is much narrower, since F2 and F3 are surrounded by four lead ions at the same distance and two lead ions at the same distances, respectively (Table 4). J -coupling values in $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ range from 1.7–3.0 kHz (Fig. 9 and Table 1), and are of the same order as those in $\alpha\text{-PbF}_2$,^{38a,b} $\beta\text{-PbF}_2$,^{38c} and $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$.²¹ However, as observed for these compounds, the relationship between ^{19}F – ^{207}Pb J -coupling and F–Pb distances is not straightforward. In particular, despite a F3–Pb distance (2.803 Å) longer than the F4,5–Pb

Table 5 Probability of occurrence of the J -multiplets depending on the total number x of Pb atoms around the F atom and the number of ^{207}Pb nucleus n

x	Singlet $n = 0$ (%)	Doublet $n = 1$ (%)	Triplet $n = 2$ (%)	Quadruplet $n = 3$ (%)	Quintuplet $n = 4$ (%)
2	59.9	34.9	5.2	—	—
4	35.9	41.9	18.4	3.5	~ 0

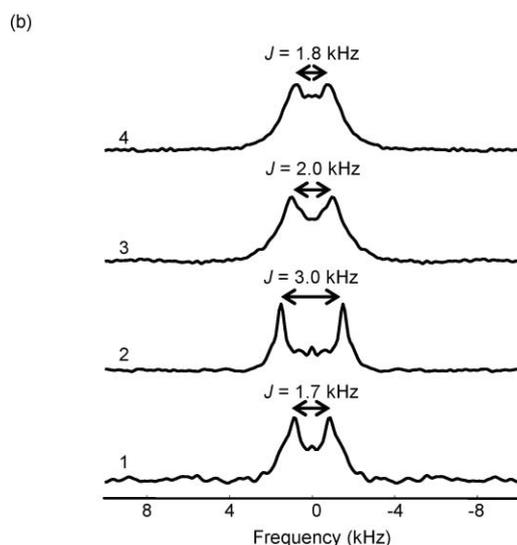
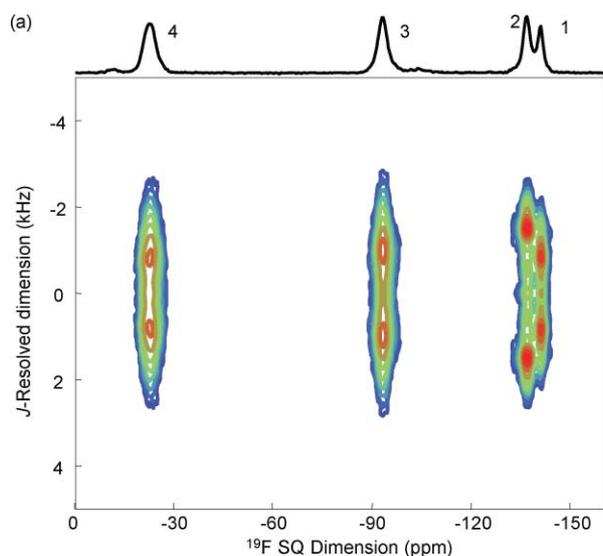


Fig. 9 ^{19}F - ^{207}Pb MAS (30 kHz) HMQC-filtered J -resolved spectrum of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ (a) recorded at 70°C and at 9.4 T . Top spectrum, on which the ^{19}F resonances are labelled, is the full projection on the ^{19}F SQ dimension. Vertical cross sections of lines 1 to 4 with the corresponding ^{19}F - ^{207}Pb J -value are shown in (b).

distances (2.476–2.556 Å), the measured J -coupling constant is larger for F3 than for F4,5 (Table 1).

The scalar ^{19}F - ^{207}Pb coupling can also be used to provide the fluorine–lead connectivity scheme through the 2D J -HMQC experiment.^{37b} In $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$, the obtained J -HMQC spectrum (Fig. 10) confirms that all the fluorine ions are coupled to the unique Pb site of the structure, as indicated by the Pb–F distances (Table 4). To go further, it was recently shown that the selection of a higher order coherence pathway in the J -HMQC experiment allows for direct counting of the number of chemically bonded neighbours, the efficiency of the spin counting experiment being affected by the coherence lifetimes.²⁶ In the case of ^{19}F - ^{207}Pb J -coupling, the efficiency of higher order coherence selection in a J -HMQC experiment is also strongly limited by the low natural abundance of ^{207}Pb . In $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$, F2 and F3 are connected to different numbers of lead ions (four and two, respectively) and

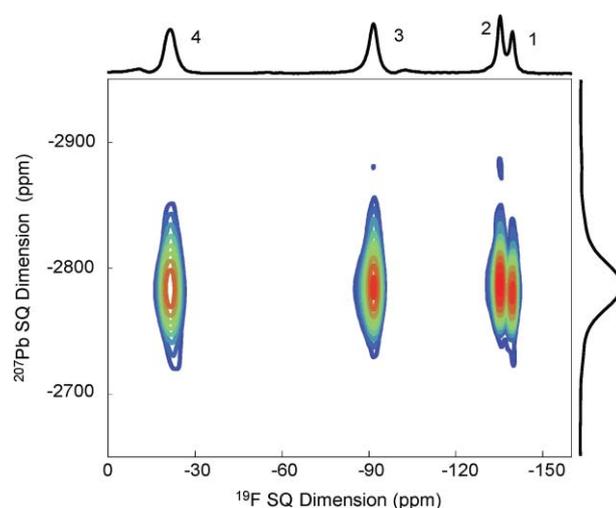


Fig. 10 2D MAS (30 kHz) ^{19}F - ^{207}Pb J -HMQC spectrum of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ recorded at 9.4 T and at 70°C . At the top and right are projections of the ^{19}F and the indirect ^{207}Pb dimensions. ^{19}F lines are labelled on the top projection.

should be differentiated by increasing the ^{207}Pb coherence order to 3Q, as only the fluorine ion coupled to at least three lead ions will be observed in the spectrum.²¹ To get a good signal-to-noise ratio on the 1D 3Q-filtered J -HMQC spectrum of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ (Fig. 11), long experimental times are needed (almost nineteen hours) because of the low probability occurrence of the quadruplet (Table 5). The spectrum clearly shows that line 2 is missing, which is consequently assigned to F3.

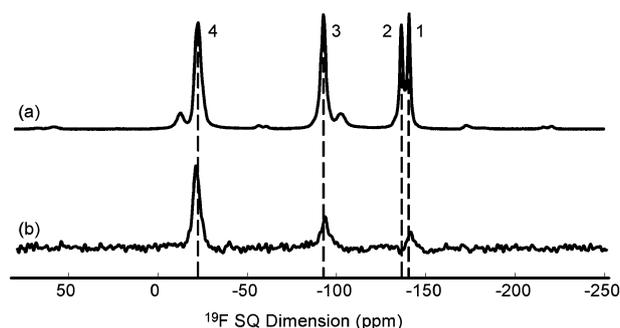


Fig. 11 ^{19}F MAS (30 kHz) (a) Hahn-echo and (b) $\{^{19}\text{F}\}$ - ^{207}Pb 3Q-filtered J -HMQC spectra of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ recorded at 7 T , 70°C and with ^{207}Pb decoupling. ^{19}F lines are labelled. The non-labelled peaks are spinning side-bands.

Conclusions

The results from the 1D multinuclear (^{19}F , ^{207}Pb and ^{67}Zn) MAS NMR experiments, combined with the use of the ISODISPLACE program, allowed the SG determination of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ (no. 138 $P4_2/nm$). The structure, refined from XRPD data, is optimized using the *ab initio* code WIEN2k. Calculated ^{67}Zn EFG is in agreement with the NMR results. The structure of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ involves one six-fold coordinated Zn, one eleven-fold coordinated Pb and five F non-equivalent crystallographic sites and is built from alternated layers parallel to the (a,b) plane, with tilted ZnF_4^{2-} layers of corner sharing ZnF_6^{4-} octahedra and FPb^+ layers of edge

sharing FPb_4^{7+} tetrahedra. The ^{19}F – ^{19}F proximities and the ^{19}F – ^{207}Pb connectivities are evidenced by the dipolar based and J -coupling based NMR correlation spectra, and support the structure. ^{19}F – ^{207}Pb J -coupling constants were measured and further used to select the fluorine resonances depending on their number of neighbouring lead ions, leading to an unambiguous assignment of the ^{19}F NMR spectrum. This work illustrates the great potential in combining XRPD, multidimensional and multinuclear NMR and *ab initio* calculations to determine structures and to refine the atomic positions of crystalline compounds.

Acknowledgements

CM, CL and JYB thank Gilles Silly from Institut Charles Gerhardt, UMR CNRS 5253, Université de Montpellier II, France, for having initiated this work when he was in Le Mans.

References

- (a) I. J. King, F. Fayon, D. Massiot, R. K. Harris and J. S. O. Evans, *Chem. Commun.*, 2001, 1766; (b) F. Fayon, I. J. King, R. K. Harris, R. K. B. Gover, J. S. O. Evans and D. Massiot, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 2234; (c) J. Dutour, N. Guillou, C. Huguenard, F. Taulelle, C. Mellot-Draznieks and G. Férey, *Solid State Sci.*, 2004, **6**, 1059; (d) R. K. Harris, *Solid State Sci.*, 2004, **6**, 1025; (e) F. Taulelle, *Solid State Sci.*, 2004, **6**, 1053.
- P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Masden, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. Universität, Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- (a) R. Siegel, J. Hirschinger, D. Carlier, M. Ménétrier and C. Delmas, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 2003, **23**, 243; (b) B. Zhou, T. Giavani, H. Bildsoe, J. Skibsted and H. J. Jakobsen, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **402**, 133; (c) M. R. Hansen, G. K. H. Madsen, H. J. Jakobsen and J. Skibsted, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 1989; (d) M. Body, G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Calvayrac and P. Blaha, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 3655; (e) M. R. Hansen, G. K. H. Madsen, H. J. Jakobsen and J. Skibsted, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 5975; (f) M. Body, G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Calvayrac and P. Blaha, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **424**, 321; (g) C. Martineau, M. Body, C. Legein, G. Silly, J.-Y. Buzaré and F. Fayon, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10215; (h) M. Body, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, P. Blaha, C. Martineau and F. Calvayrac, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 11873; (i) X. Rocquefelte, F. Clabau, M. Paris, P. Deniard, T. Le Mercier, S. Jobic and M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 5456.
- M. Iglesias, K. Schwarz, P. Blaha and D. Baldomir, *Phys. Chem. Miner.*, 2001, **28**, 67.
- I. Schnell, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2004, **45**, 145.
- P. Caravatti, L. Braunschweiler and R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **100**, 305.
- H. G. Jeremy, J. J. Titman, J. Gottwald and H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **227**, 79.
- D. Sakellariou, L. Emsley, in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, ed. D. M. Grant and R. K. Harris, Wiley, Chichester, 2002, vol. 9, p 196.
- (a) A. Lesage, D. Sakellariou, S. Steuernagel and L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 13194; (b) D. Massiot, F. Fayon, B. Alonso, J. Trébosc and J. P. Amoureux, *J. Magn. Reson.*, 2003, **164**, 160.
- A. Lesage and L. Emsley, *J. Magn. Reson.*, 2001, **148**, 449.
- (a) A. Bax, R. Freeman and T. A. Frenkiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 2102; (b) C. A. Fyfe, Y. Feng, H. Gies, H. Grondey and G. T. Kokotailo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 3264; (c) F. Fayon, G. Le Saout, L. Emsley and D. Massiot, *Chem. Commun.*, 2002, 1702.
- A. Lesage, M. Bardet and L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 10987.
- C. Legein, J.-Y. Buzaré and C. Jacoboni, *J. Solid State Chem.*, 1996, **121**, 149.
- J. P. Miranday, C. Jacoboni and R. de Pape, *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, **43**, 393.
- M. Samouël and G. Champetier, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1969, **268**, 409.
- The International Centre for Diffraction Data (ICDD), PDF-4+, 2007.
- H. G. Von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1967, **353**, 13.
- Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), version 1.4.2, 2007.
- (a) B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, J. Emery, C. Legein and C. Jacoboni, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1997, **9**, 6719; (b) B. Bureau, G. Silly and J.-Y. Buzaré, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 1999, **15**, 79.
- B. J. Campbell, H. T. Stokes, D. E. Tanner and D. M. Hatch, *J. Appl. Crystallogr.*, 2006, **39**, 607.
- C. Martineau, F. Fayon, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly and D. Massiot, *Chem. Commun.*, 2007, 2720.
- H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, **2**, 65.
- J. R. Carjaval, *FULLPROF Program, Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns*, ILL, Grenoble, 1990.
- M. Feike, D. E. Demco, R. Graf, J. Gottwald, S. Hafner and H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.*, 1996, **122**, 214.
- D. States, R. Haberkorn and D. Ruben, *J. Magn. Reson.*, 1982, **48**, 286.
- M. Deschamps, F. Fayon, J. Hiet, G. Ferru, M. Derippe, N. Pellerin and D. Massiot, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 1298.
- (a) T. Vosegaard, F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis and N. C. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 9055; (b) F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis and N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.*, 1998, **131**, 144; (c) F. H. Larsen, J. Skibsted, H. J. Jakobsen and N. C. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 7080.
- (a) L. C. M. Van Gorkom, J. M. Hook, M. B. Logan, J. V. Hanna and R. E. Wasylshen, *Magn. Reson. Chem.*, 1995, **33**, 791; (b) A. Bielecki and D. P. Burum, *J. Magn. Reson., Ser. A*, 1995, **116**, 215.
- D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan and G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70.
- J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
- B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré and J. Emery, *Chem. Phys.*, 1999, **249**, 89.
- (a) G. A. Morris and R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 760; (b) D. P. Burum and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.*, 1980, **39**, 163.
- (a) M. E. Smith, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 2001, **43**, 121; (b) K. J. D. Macenzie, M. E. Smith, in *Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials*, Pergamon Press, Oxford, 2002, vol. 6, ch. 8, p 461.
- (a) M. Haller, W. E. Hertler, O. Lutz and A. Nolle, *Solid State Commun.*, 1980, **33**, 1051; (b) T. J. Bastow and S. N. Stuart, *Phys. Status Solidi B*, 1988, **145**, 719; (c) S. F. Dec, M. F. Davis, G. E. Maciel and C. E. Bronnimann, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 955; (d) G. Wu, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **298**, 375; (e) S. Sham and G. Wu, *Can. J. Chem.*, 1999, **77**, 1782; (f) T. J. Bastow, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **380**, 516; (g) H.-Y. Tang, C.-C. Lin, L.-S. Wang, W.-C. Yang, K.-H. Liao, F.-Y. Li and M.-Y. Liao, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **77**, 165420.
- (a) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction Gen. Cryst.*, 1976, **32**, 751; (b) N. O'Toole and V. Streltsov, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2001, **B57**, 128.
- P. Pykkö, *Mol. Phys.*, 2001, **99**, 1617.
- (a) T. M. Alam, J. S. Clawson, F. Bonhomme, S. G. Thomas, M. A. Rodriguez and S. Zheng, *J. Autschbach, Chem. Mater.*, 2008, **20**, 2205–2217; (b) C. Martineau, F. Fayon, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Goutenoire, E. Suard, *Inorg. Chem.*, in press.
- (a) F. Wang and C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6637; (b) F. Wang and C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 970; (c) R. E. J. Sears, Q. Zh. Guo and H. J. Mackey, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 5448.

Structure determination of β -Pb₂ZnF₆ by coupling multinuclear solid state NMR, powder XRD and ab initio calculations

Charlotte Martineau, Franck Fayon, Christophe Legein, Jean-Yves Buzaré, Monique Body, Dominique Massiot, François Goutenoire

Electronic Supplementary Information

Table 1 Conditions of X-ray data collection and refinement parameters of β -Pb₂ZnF₆

Diffractionmeter	PANalytical X'pert PRO equipped with an Anton Paar HTK 1200 high-temperature heating chamber
Radiation	CuK α , 40kV, 35mA
Divergence, antiscattering slits/°	0.50
Receiving slit/°	1.00
Angular range/°2 θ	5-140
Step scan increment/°2 θ	0.017
Count time/sec.step ⁻¹	500
Temperature/°C	90 (under argon atmosphere)
Space group	P4 ₂ /ncm (No.138)
Cell parameters/Å	a = 5.632 (1), c = 16.247 (1)
Volume/Å ³ ; Z	515.35 (1); Z = 4
Number of reflections	286
Number of refined parameters	17
Half-width parameters	U = 0.042 (2), V = -0.014 (2), W = 0.0071 (3)
Peak shape	Pseudo-Voigt 0.63 (2)
Zero point/°2 θ	0.0456 (3)
Reliability factors	R _p = 0.159, R _{wp} = 0.133, R _{exp} = 0.0549, χ^2 = 5.83, R _{Bragg} = 0.095

3. Etude RMN d'autres fluorures de plomb.

Les expériences RMN mises en œuvre dans les deux études précédentes ont été appliquées à des composés plus complexes (α - Pb_2ZnF_6 et PbGaF_5), dont les structures ne sont toujours pas connues avec précision, ainsi qu'à un verre PZG.

3.1. α - Pb_2ZnF_6 .

La phase basse température de Pb_2ZnF_6 a été caractérisée par RMN 1D du ^{19}F , ^{207}Pb et ^{67}Zn et 2D ^{19}F - ^{207}Pb . Les spectres RMN MAS de ^{19}F (Figure 2.1a) et ^{19}F - ^{207}Pb J-HMQC (Figure 2.1b) mettent en évidence une augmentation du nombre de sites d'atomes de fluor (au moins neuf sites) et du nombre de sites d'atomes de plomb (au moins cinq sites) par rapport à β - Pb_2ZnF_6 . Le spectre statique haut champ (17,6 T) ^{67}Zn Q-CPMG (Figure 2.2) est similaire à celui de β - Pb_2ZnF_6 . Ceci montre qu'il n'y a toujours qu'un seul site de zinc dont l'environnement est peu affecté par la transition de phase. Etant donné le grand nombre de sites d'atomes de fluor et de plomb, la détermination de la structure de α - Pb_2ZnF_6 nécessiterait des données de diffraction plus précises que celles que l'on peut obtenir par DRX et donc l'enregistrement d'un diagramme de diffraction des neutrons.

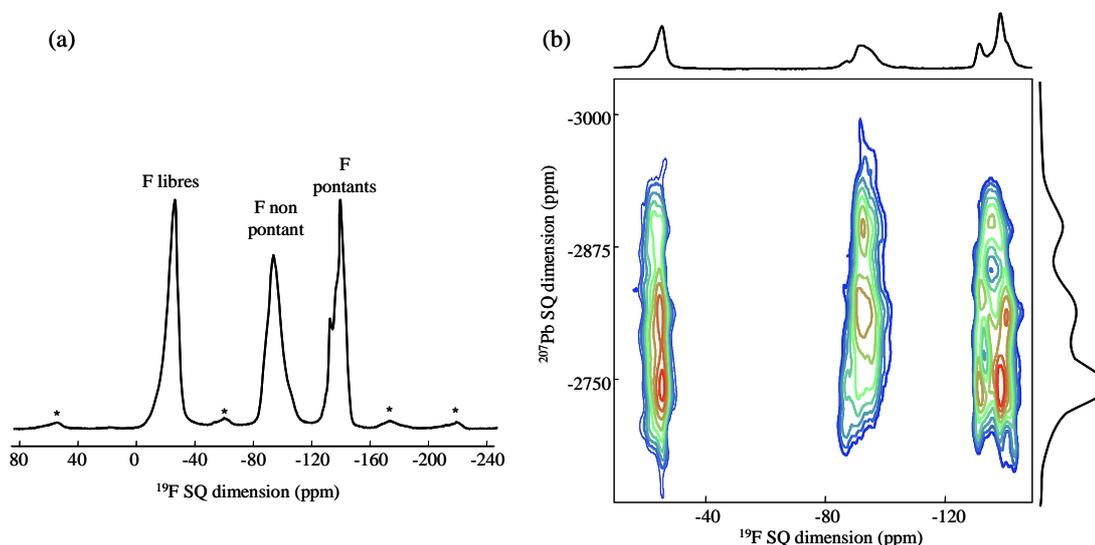


Figure 2.1. (a) spectre ^{19}F MAS (30 kHz) découplé ^{207}Pb de α - Pb_2ZnF_6 . Les étoiles indiquent la position des bandes de rotation. Les raies de résonance correspondant aux différents types d'atomes de fluor sont précisées. (b) spectre ^{19}F - ^{207}Pb J-HMQC (temps d'excitation/reconversion des cohérences de 160 μs). Les spectres en haut et à droite sont les projections sur les dimensions ^{19}F et ^{207}Pb , respectivement. Les deux spectres ont été acquis à 28 °C dans un champ de 9,4 T.

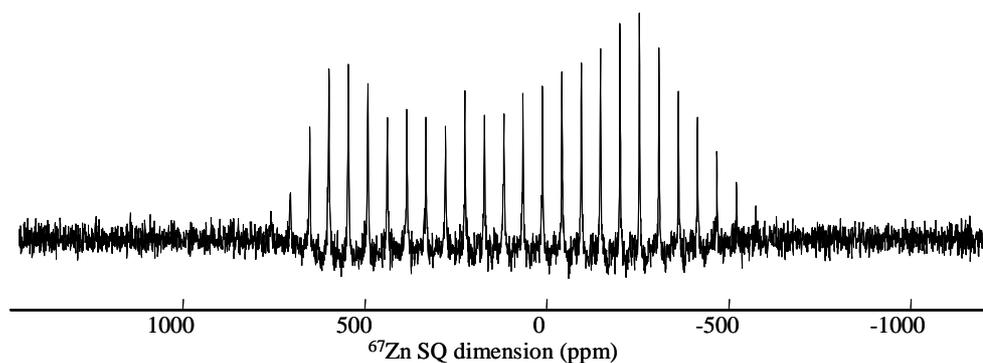


Figure 2.2. Spectre ^{67}Zn statique Q-CPMG de $\alpha\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ enregistré à température ambiante dans un champ de 17,6 T.

3.2. PbGaF_5 .

La structure de PbGaF_5 [56] est proche de celle de BaTiF_5 (groupe d'espace quadratique $I4/m$, fiche ICDD 77-1525 et fiche ICSD 49528) [57]. Un affinement par la méthode Rietveld d'un diagramme de DRX de PbGaF_5 a mis en évidence une distorsion de la maille quadratique mais les affinements dans une maille orthorhombique n'ont jamais abouti [56]. La structure de BaTiF_5 se compose de chaînes ramifiées $(\text{TiF}_5)_n^{2n-}$ d'octaèdres TiF_6^{3-} connectés par sommets et de bioctaèdres $\text{Ti}_2\text{F}_{10}^{4-}$ connectés par arêtes [57]. Elle comporte neuf sites de fluor (six atomes de fluor non pontants et trois atomes de fluor pontants) et deux sites de baryum. Elle présente un désordre sur certaines positions d'atomes de fluor : les atomes de fluor pontants F6 et F9 et les atomes de fluor non pontants F3 et F8 occupent leurs sites respectifs à 50%. Les intensités relatives de l'ensemble des atomes de fluor non pontants et de l'ensemble des atomes de fluor pontants sont de 80% et 20%, respectivement. La gamme des déplacements chimiques isotropes de ^{19}F de PbGaF_5 (Figure 2.3a) s'étend de -93 à -159 ppm. Elle est caractéristique d'atomes de fluor non pontants et pontants, confirmant la parenté structurale avec BaTiF_5 . Les raies du spectre ^{19}F MAS découplé ^{207}Pb sont très larges, en accord avec le caractère désordonné de PbGaF_5 . En se basant sur les intensités relatives et les déplacements chimiques isotropes (Figure 2.1) des massifs, on peut décomposer le spectre en deux parties : les raies dont le déplacement chimique est inférieur à -115 ppm correspondent aux atomes de fluor pontants. L'une des raies, d'intensité relative égale à 5%, possède un déplacement chimique particulièrement bas (-159,0 ppm), proche de celui de l'atome de fluor dans GaF_3 (-172,2 ppm) [47]. Cet atome de fluor pontant est donc beaucoup plus éloigné des atomes de plomb que ne le sont les autres atomes de fluor pontants. Cette observation confirme à nouveau la parenté structurale entre PbGaF_5 et BaTiF_5 . En effet, parmi les trois atomes de fluor pontants dans BaTiF_5 , l'un, F5, de multiplicité relative égale à 5%, a ses premiers atomes de baryum voisins à 4,381 Å, alors que les autres, F6 et F9, ont leurs

premiers atomes de baryum voisins à 2,756 et 2,663 Å, respectivement. Le spectre ^{19}F MAS montre au moins six raies correspondant à des atomes de fluor pontants. Le spectre ^{19}F - ^{207}Pb J -HMQC (Figure 2.3b) met en évidence au moins six raies de plomb distinctes, correspondant soit à une augmentation du nombre de site d'atomes de plomb, soit à une distribution statistique des atomes de fluor autour des atomes de plomb (comme dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$). Le site de fluor pontant avec le déplacement chimique isotrope le plus faible n'apparaît pas sur le spectre J -HMQC, traduisant une valeur de couplage J ^{19}F - ^{207}Pb très faible. Ceci confirme son attribution à un site de fluor dont l'environnement est proche de celui de l'atome F5 (premiers atomes de plomb voisins très éloignés) de BaTiF_5 . Les résultats issus des spectres RMN mettent en évidence pour PbGaF_5 une structure proche de celle de BaTiF_5 , mais moins symétrique, en accord avec une distorsion de la maille quadratique. Un diagramme de diffraction des neutrons a été enregistré à l'ILL à Grenoble mais n'a pas encore été exploité.

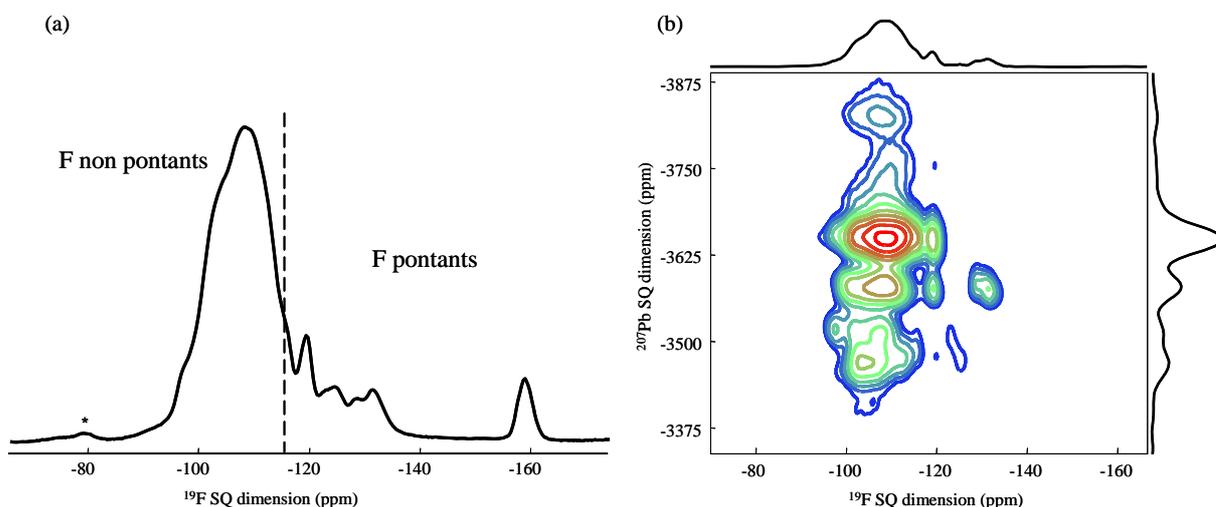


Figure 2.3. (a) spectre ^{19}F MAS découplé ^{207}Pb . Le trait en pointillés indique la limite entre les déplacements chimiques isotropes des atomes de fluor pontants et non pontants. L'étoile indique la position d'une bande de rotation. (b) spectre ^{19}F - ^{207}Pb MAS J -HMQC (temps d'excitation/reconversion des cohérences de 160 μs) de PbGaF_5 (b). Les spectres en haut et à droite sont les projections sur les dimensions ^{19}F et ^{207}Pb , respectivement. Les deux spectres ont été acquis à une fréquence MAS de 30 kHz, à une température de 28°C et dans un champ de 9,4 T.

3.3. Verre PZG 40-20-40.

Enfin, la RMN multi-noyaux et multidimensionnelle peut être appliquée à la caractérisation des verres du système $\text{Pb}_2\text{-ZnF}_2\text{-GaF}_3$. Ces derniers ont déjà été étudiés par B. Bureau *et al.* par RMN du ^{19}F [47] mais méritaient une ré-investigation car les spectres avaient été enregistrés à une fréquence de rotation maximale de 15 kHz. La résolution de notre spectre ^{19}F MAS découplé ^{207}Pb du verre 40 PbF_2 - 20 ZnF_2 - 40 GaF_3 (Figure 2.4a) enregistré à une fréquence MAS de 30 kHz permet de déterminer plus précisément le taux

d'atomes de fluor libres (4% contre 6% [47]) et donc la connectivité du réseau d'octaèdres (42% d'atomes de fluor non pontants contre 37% [47]). De plus, la plus haute fréquence de rotation met en évidence un épaulement situé à -180 ppm correspondant aux atomes de fluor pontant deux octaèdres ZnF_6^{4-} , permettant ainsi de les distinguer des autres atomes de fluor pontants (deux octaèdres GaF_6^{3-} ou un octaèdre GaF_6^{3-} et un octaèdre ZnF_6^{4-}).

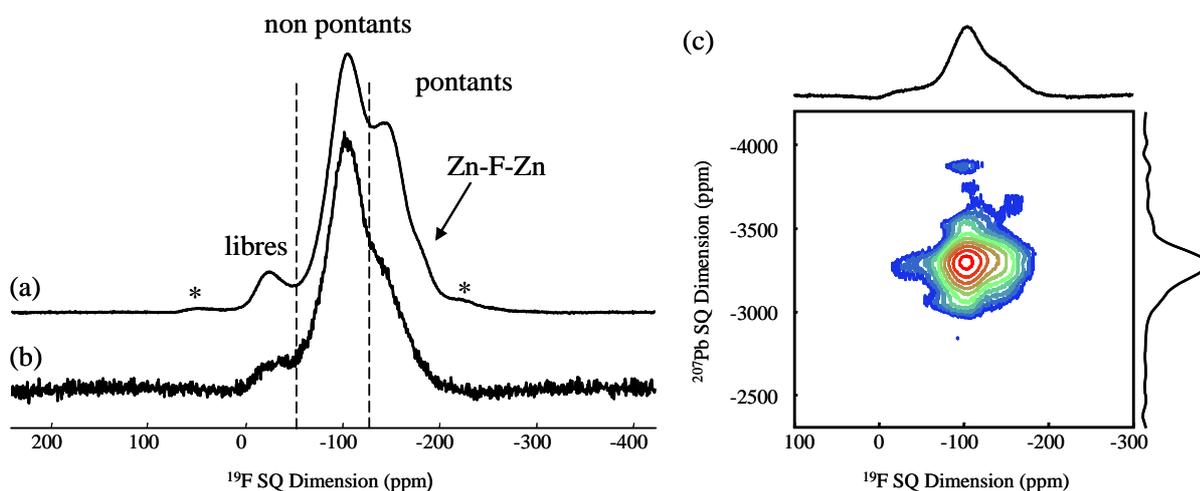


Figure 2.4. Spectre ^{19}F MAS (a) et $\{^{19}\text{F}\}$ - ^{207}Pb MAS J -HMQC 1D (b) et 2D (c) découplés ^{207}Pb du verre PZG 40-20-40. Les spectres ont été enregistrés dans un champ de 9,4 T, à une fréquence de rotation MAS de 20 kHz, à une température $T = 28^\circ\text{C}$ et avec un temps d'excitation $\tau = 160 \mu\text{s}$. Les traits en pointillés indiquent les plages de δ_{iso} des différents types d'atomes de fluor. Les étoiles indiquent les positions des bandes de rotation.

Le spectre J -HMQC 1D (Figure 2.4b) montre que la contribution des atomes de fluor pontants est sensiblement diminuée, mettant en évidence des couplages J plus faibles pour les atomes de fluor pontants, ce qui semble en accord avec des distances $F_{\text{pontants}}\text{-Pb}$ inférieures aux distances $F_{\text{non pontants ou libres}}\text{-Pb}$. En deux dimensions, le spectre J -HMQC montre que tous les atomes de fluor sont corrélés à tous les atomes de plomb (Figure 2.4c).

Conclusions.

Nous avons montré la complémentarité entre la diffraction des rayons X ou des neutrons, la RMN du solide haute résolution multidimensionnelle et multi-noyaux et les calculs *ab initio* pour caractériser les structures cristallines de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. Les structures de ces deux composés ont été résolues à partir de données de diffraction, sur poudre, des neutrons et des rayons X, respectivement, et de données RMN multi-noyaux (^{19}F , ^{207}Pb et ^{71}Ga ou ^{67}Zn). Les expériences de RMN 2D basées sur le couplage dipolaire ^{19}F - ^{19}F ont permis d'attribuer complètement les raies de résonance de ^{19}F pour les deux composés. D'autre part, des expériences RMN MAS de corrélations hétéronucléaires ^{19}F - ^{207}Pb (J -HMQC

et CP-HETCOR) ont été menées pour la première fois, permettant de confirmer les modèles structuraux déterminés par diffraction. L'acquisition du spectre de corrélation RMN MAS 2D ^{19}F - ^{207}Pb *J*-HMQC se faisant sur le noyau abondant ^{19}F , nous mettons en évidence le gain en temps (facteur 5) pour la paire de spins ^{19}F - ^{207}Pb de cette séquence par rapport à la séquence CP-HETCOR, pour laquelle l'acquisition est réalisée sur le noyau dilué ^{207}Pb . La structure de β - Pb_2ZnF_6 a de plus été optimisée en utilisant le code WIEN2k et validée par l'accord entre paramètres quadripolaires du ^{67}Zn expérimentaux et calculés.

Ces expériences RMN appliquées à α - Pb_2ZnF_6 et PbGaF_5 , dont les structures ne sont pas encore connues avec précision, et à un verre PZG ont fourni des informations structurales inédites qui mériteraient d'être confrontées à des modèles structuraux.

Références

- [1] I. J. King, F. Fayon, D. Massiot, R. K Harris, J. S. O. Evans, *Chem. Commun.* (2001) 1766-1767.
- [2] F. Fayon, I. J. King, R. K Harris, R. K. B. Gover, J. S. O. Evans, D. Massiot, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2234-2239.
- [3] J. Dutour, N. Guillou, C. Huguenard, F. Taulelle, C. Mellot-Drazniels, G. Férey, *Solid State Sci.* 6 (2004) 1059-1067.
- [4] R. K. Harris, *Solid State Sci.* 6 (2004) 1025-1037.
- [5] F. Taulelle, *Solid State Sci.* 6 (2004) 1053-1057.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Masden, D. Kvasnickz, J. Muitz, *WIEN2k*, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn. Universität Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [7] R. Siegel, J. Hirschinger, D. Carlier, M. Ménétrier, C. Delmas, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 23 (2003) 243-262.
- [8] B. Zhou, T. Giavani, H. Bildsoe, J. Skibsted, H. J. Jakobsen, *Chem. Phys. Lett.* 402 (2005) 133-137.
- [9] M. R. Hansen, G. K. H. Madsen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 1989-1997.
- [10] M. Body, G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Calvayrac, P. Blaha, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3655-3661.
- [11] R. Hansen, G. K. H. Madsen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5975-5983.
- [12] M. Body, G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Calvayrac, P. Blaha, *Chem. Phys. Lett.* 424 (2006) 321-326.
- [13] C. Martineau, M. Body, C. Legein, G. Silly, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 10215-10223.
- [14] M. Body, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, P. Blaha, C. Martineau, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 11873-11884.
- [15] X. Rocquefelte, F. Clabau, M. Paris, P. Deniard, T. Le Mercier, S. Jobic, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 5456-5458.
- [16] I. Schnell, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 45 (2004) 145-207.
- [17] D. Sakellariou, L. Emsley, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, D. M. Grant, R. K. Harris Eds., Wiley: Chichester, Vol. 9, p 196.
- [18] P. Caravatti, L. Braunschweiler, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 100 (1983) 305-310.

- [19] H. G. Jeremy, J. J. Titman, J. Gottwald, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 227, 79-86.
- [20] S. P. Brown, H. W. Spiess, *Chem. Rev.* 101 (2001) 4125-4156.
- [21] A. Lesage, D. Sakellariou, S. Steuernagel, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 13194-13201.
- [22] A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkiel, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2102-2104.
- [23] C. A. Fyfe, Y. Feng, H. Gies, H. Grondy, G. T. Kokotailo, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3264-3270.
- [24] A. Lesage, C. Auger, S. Caldarelli, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 7867-7868.
- [25] F. Fayon, G. Le Saout, L. Emsley, D. Massiot, *Chem. Commun.* (2002) 1702-1703.
- [26] D. Massiot, F. Fayon, B. Alonso, J. Trébosc, J. P. Amoureux, *J. Magn. Reson.* 164 (2003) 160-164.
- [27] D. Iuga, C. Morais, Z. Gan, D. R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 11540-11541.
- [28] C. Coelho, T. Azais, L. Bonhomme-Coury, J. Maquet, D. Massiot, C. Bonhomme, *J. Magn. Reson.* 179 (2006) 114-119.
- [29] V. Montouillout, C. M. Morais, A. Douy, F. Fayon, D. Massiot, *Magn. Reson. Chem.* 44 (2006) 770-775.
- [30] T. M. Alam, J. S. Clawson, F. Bonhomme, S. G. Thomas, M. A. Rodriguez, S. Zheng, J. Autschbach, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2205-2217.
- [31] M. Pruski, D. P. Lang, C. Fernandez, J. P. Amoureux, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 7 (1997) 327-331.
- [32] F. Taulelle, M. Pruski, J. P. Amoureux, D. P. Lang, A. Bailly, C. Huguenard, M. Haouas, C. Gerardin, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 12148-12153.
- [33] L. Fischer, V. Harlé, S. Kasztelan, J.-B. d'Espinose de la Caillerie, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 16 (2000) 85-91.
- [34] J. C. C. Chan, H. Eckert, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 16-21.
- [35] N. A. Sanchez, J. M. Saniger, J.-B. d'Espinose de la Caillerie, A. L. Blumerfeld, J. J. Fripiat, *Microporous Mesoporous Mater.* 50 (2001) 41-52.
- [36] F. Taulelle, *Solid State Sci.* 3 (2001) 795-800.
- [37] M. Fechtelkord, H. Behrens, F. Holtz, J. L. Bretherton, C. A. Fyfe, L. A. Groat, M. Raudsepp, *Am. Mineral.* 88 (2003) 1046-1051.
- [38] P. J. Chupas, D. R. Corbin, V. N. M. Rao, J. C. Hanson, C. P. Grey, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 8327-8336.

- [39] J. Dutour, N. Guillou, C. Huguenard, F. Taulelle, C. Mellot-Draznieks, G. Férey *Solid State Sci.* 6 (2004) 1059-1067.
- [40] P. J. Chupas, C. P. Grey, *J. Catal.* 224 (2004) 69-79.
- [41] H.-M. Kao, P.-C Chang, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 19104-19107.
- [42] H.-M. Kao, Y. C. Liao, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 4495-4498.
- [43] L. Zhang, C. C. de Araujo, H. Eckert, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 10402-10412.
- [44] J. P. Amoureux, J. Trébosc, G. Tricot, *Magn. Reson. Chem.* 45 (2007) 187-191.
- [45] K. H. Lim, C. P. Grey, *Chem. Phys. Lett.* 312 (1999) 45-56.
- [46] K. H. Lim, C. P. Grey, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 7490-7504.
- [47] B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, J. Emery, C. Legein, C. Jacoboni, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 6719-6736.
- [48] B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 15 (1999) 79-89.
- [49] B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, C. Legein, D. Massiot, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 14 (1999) 181-190.
- [50] C. Legein, J.-Y. Buzaré, C. Jacoboni, *J. Solid State Chem.* 121 (1996) 149-157.
- [51] J. P. Miranday, C. Jacoboni, R. de Pape, *J. Non-Cryst. Solids* 43 (1980) 393-401.
- [52] F. Wang, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6637-6638.
- [53] R. E. J. Sears, Q. Zh. Guo, H. J. Mackey, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 5448-5452.
- [54] L. C. M. van Gorkom, J. M. Hook, M. B. Logan, J. V. Hanna, R. E. Wasylshen, *Magn. Reson. Chem.* 33 (1995) 791-975.
- [55] A. Bielecki, D. P. Burum, *J. Magn. Reson. Ser. A* 116 (1995) 215- 220.
- [56] B. Boulard, Thèse de doctorat, 89 LEMA 1001.
- [57] S. M. Eicher, J. R. Greedan, *J. Solid State Chem.* 52 (1980) 12-21.

Chapitre 3

Phénomènes dynamiques : mobilité et conduction anionique dans des fluorures de plomb

Introduction.

Au cours de nos expériences, nous nous sommes aperçus de la sensibilité à la température des spectres RMN ^{19}F MAS (élargissement et déplacement de certaines raies de résonance) de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. Des phénomènes similaires ont déjà été observés sur les spectres ^{19}F MAS de $\alpha\text{-PbF}_2$ [1,2], LaF_3 [3] et BaSnF_4 [4], traduisant la mobilité des ions fluorures dans ces composés. Une littérature trop abondante pour être reportée dans ce manuscrit concerne l'étude, par RMN et/ou par des mesures de conductivité, des propriétés de conduction anionique de très nombreux fluorures (composés définis, solutions solides et verres). Le plus souvent, des expériences de RMN statique ont permis des mesures de temps de relaxation T_1 , $T_{1\rho}$, T_2 du ^{19}F , sur des gammes de température importantes, conduisant à la détermination de l'énergie d'activation des mouvements. Le nombre élevé de sites cristallographiques inéquivalents de fluor dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ rend inenvisageables les expériences de RMN statique. Par contre, la RMN ^{19}F MAS 1D et 2D (expériences d'échange chimique [5]) doit permettre de fournir des informations sur les phénomènes dynamiques observés [1-4].

La première partie de ce chapitre porte sur l'étude RMN ^{19}F MAS 1D en température et 2D d'échange chimique dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. La seconde partie présente les mesures de conduction par spectroscopie d'impédance menées sur ces deux composés.

1. Etude RMN de la mobilité des ions fluorures dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$.

La RMN permet de sonder des phénomènes dynamiques sur une large échelle de temps, allant de quelques picosecondes à quelques secondes [6].

- L'échelle de la fréquence de Larmor, ω_0 , correspond au temps nécessaire pour un spin de précesser de 1 radian dans un champ magnétique donné. L'échelle de temps est donnée par $|\omega_0\tau_c| \approx 1$, avec τ_c le temps de corrélation du mouvement. Elle permet donc de caractériser un mouvement de l'ordre de la ns.

- L'échelle spectrale correspond à l'inverse de la largeur $\Delta\nu$ du spectre RMN (en Hz) $\tau=1/\Delta\nu$. Elle entraîne des modifications de la forme des raies et des caractéristiques des spectres (déplacements chimiques isotropes, couplages scalaires). Elle permet de sonder des

mouvements de l'ordre de la μs à la ms. Des mouvements plus lents que $\Delta\nu$ n'ont pas d'effet sur le spectre.

- L'échelle de la relaxation T_1 varie normalement de la ms à la s. Ce sont les fréquences minimales des mouvements que l'on peut étudier par RMN.

Les échelles de temps de la RMN, liées aux différents mécanismes de mouvement, sont représentées sur la Figure 3.1, tirée du livre "Spin Dynamics" de M. H. Levitt [6].

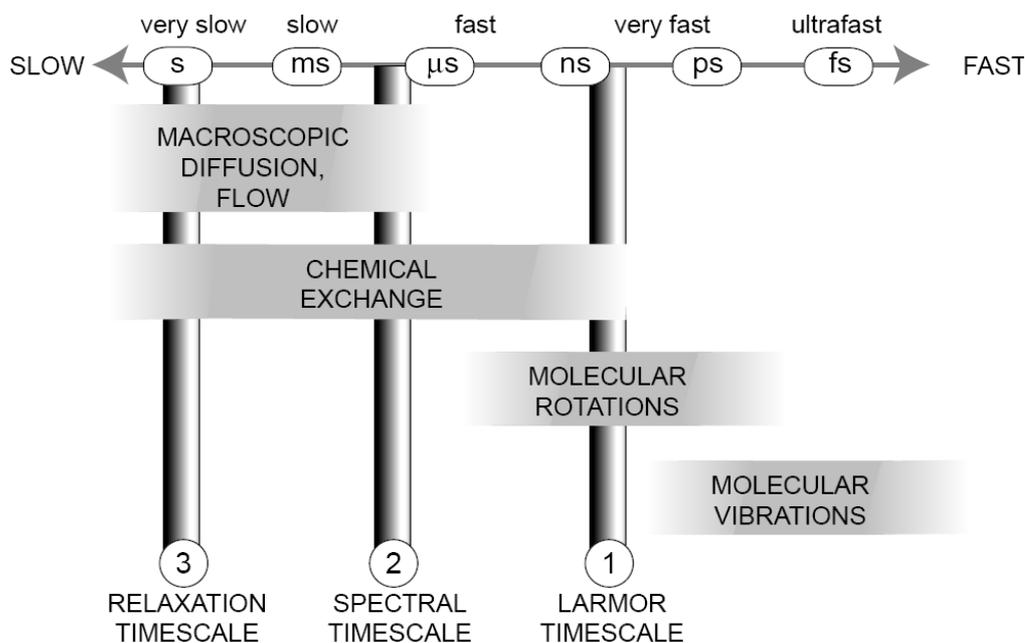


Figure 3.1. Echelles de temps typiques de différents phénomènes physiques [6].

1.1. Rotation à l'angle magique et température.

Dans une sonde de RMN du solide, un jeu de deux flux d'air (le "bearing" qui soulève le rotor et le "drive" qui met le rotor en rotation) permet la rotation à l'angle magique. Cette rotation induit des frottements entraînant une élévation de la température de l'échantillon. Celle-ci augmente de façon non linéaire avec la fréquence MAS (Figure 3.2a). A une fréquence de 30 kHz, couramment utilisée pour l'étude des fluorures, la température de l'échantillon atteint 60°C (Figure 3.2a). Sur les spectromètres utilisés, la température de l'échantillon a été contrôlée grâce à une BCU Xtrem Bruker. De l'air froid (environ -70°C), envoyé soit par l'intermédiaire du "bearing", soit par une entrée annexe (suivant le spectromètre utilisé), permet d'éviter l'échauffement dû à la rotation.

On peut également, sous rotation MAS, chauffer l'échantillon grâce à une unité de chauffage et atteindre des températures d'environ 190°C.

La température de l'échantillon est calibrée grâce au déplacement chimique isotrope du ^{207}Pb dans $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Figure 3.2b) car celui-ci est très sensible à la température [7,8].

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sert donc de thermomètre pour déterminer la température de l'échantillon. Une estimation des gradients de température à l'intérieur du rotor peut également être extraite de la largeur de la raie de ^{207}Pb ($\sim 5^\circ\text{C}$ dans notre sonde).

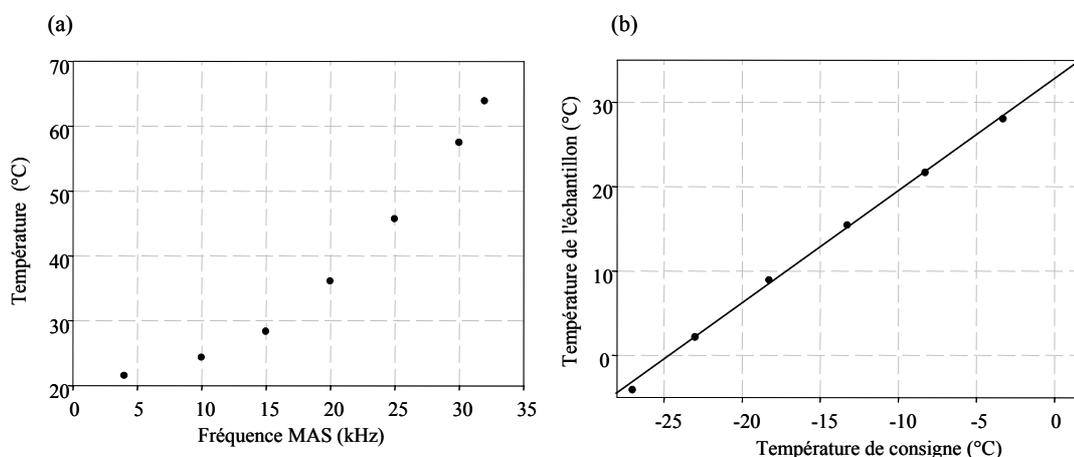


Figure 3.2. Evolution de la température de l'échantillon en fonction de la fréquence de rotation MAS pour un échantillon de nitrate de plomb (a). Exemple de courbe de calibration pour une sonde 2,5 mm VTN (entrée "bearing" = entrée air froid) à 30 kHz (b).

1.2. $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$.

La Figure 3.3 représente l'évolution du spectre ^{19}F MAS découplé ^{207}Pb de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ dans la gamme de température 28-186°C.

1.2.1 $T = 28^\circ\text{C}$.

A 28°C, le spectre ^{19}F MAS découplé ^{207}Pb est constitué de huit raies de résonance dont l'attribution est présentée dans le chapitre 2.

1.2.2. $28 < T < 82^\circ\text{C}$.

Lorsque la température augmente ($28 < T < 82^\circ\text{C}$), les raies de ^{19}F correspondant aux atomes de fluor F1, F2, F4 et F6 des octaèdres isolés $\text{Ga}1\text{F}_6^{3-}$ (Figure 3.4) s'élargissent progressivement, traduisant un mouvement de ces atomes. Ce mouvement est appelé échange chimique car le processus met en jeu un noyau (^{19}F) qui échange entre plusieurs environnements pour lesquels les déplacements chimiques isotropes sont différents. Les effets de l'échange chimique sur les spectres RMN dépendent du rapport de la différence de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (en Hz) des sites qui échangent et de la fréquence de l'échange k [6,9]. Lorsque $k \sim \frac{\pi\Delta\delta}{\sqrt{2}}$, le système est dans le régime intermédiaire. C'est le régime pour lequel les raies RMN sont particulièrement sensibles à l'échange chimique. Nous pouvons

ensuite distinguer deux sous-régimes : le régime intermédiaire lent lorsque $k < \frac{\pi\Delta\delta}{\sqrt{2}}$ (mais toujours du même ordre de grandeur) et le régime intermédiaire rapide lorsque $k > \frac{\pi\Delta\delta}{\sqrt{2}}$. Le

moment où $k = \frac{\pi\Delta\delta}{\sqrt{2}}$ s'appelle le point de coalescence.

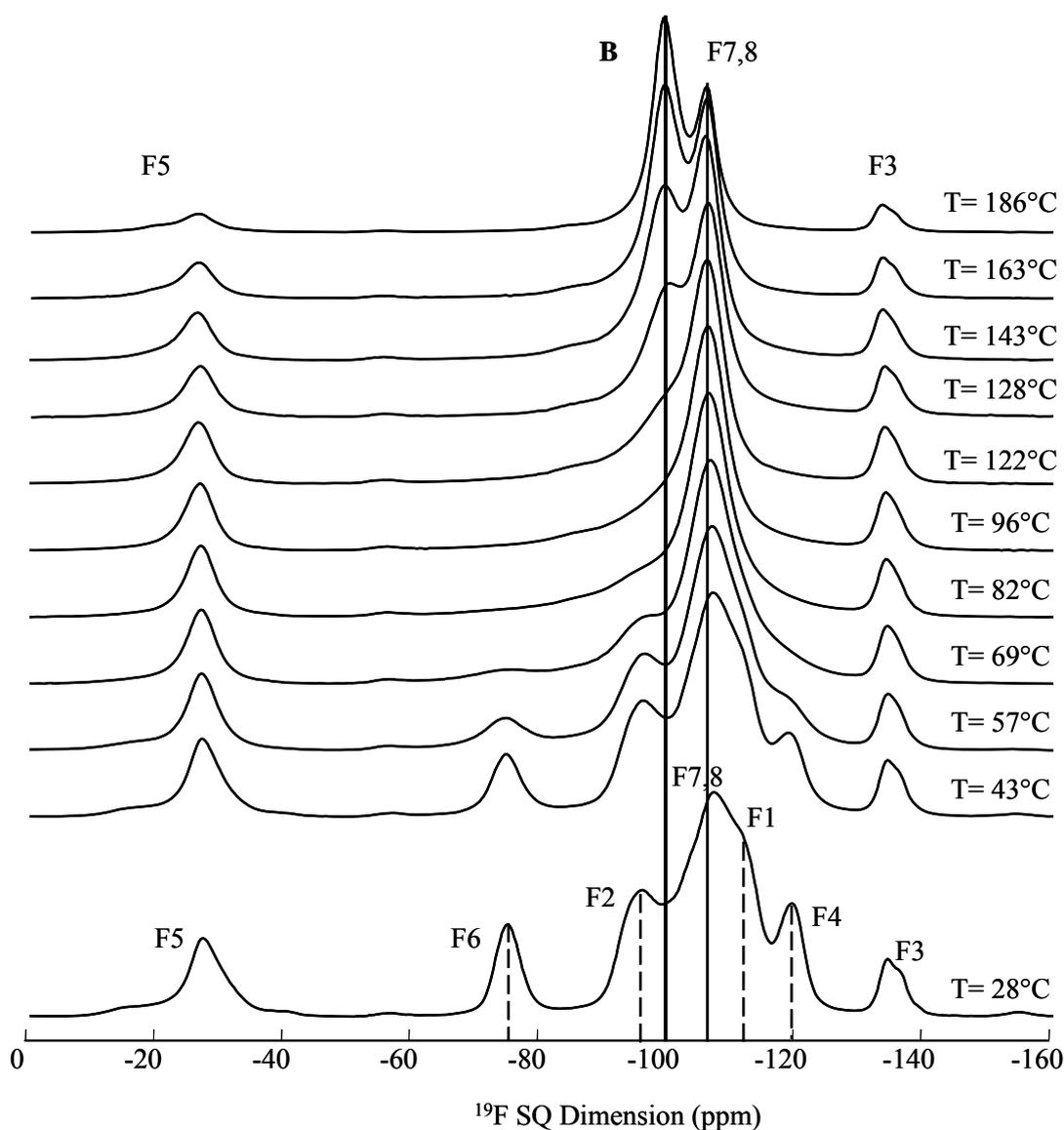


Figure 3.3. Evolution avec la température des spectres ^{19}F MAS (30 kHz) découplés ^{207}Pb de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$. Les spectres ont été enregistrés à 9,4 T. Les raies de ^{19}F sont attribuées. Les traits pointillés indiquent la position des raies correspondant aux atomes de fluor non pontants F2, F4, F6 et F1 à 28 °C. Le trait plein fin indique la position de la raie de résonance des atomes de fluor non pontants F7 (ou F7 et F8) et le trait plein épais la position de la raie B.

Dans le cas de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$, il s'agit d'un échange impliquant les six atomes de fluor non pontants (Figure 3.4) de l'octaèdre isolé Ga1F_6^{3-} .

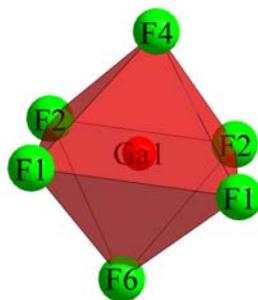


Figure 3.4. Octaèdre $Ga1F_6^{3-}$ de $Pb_5Ga_3F_{19}$.

Dans la gamme de température 43-82°C, le mouvement est dans le régime intermédiaire lent. Les sauts des atomes de fluor contribuent à l'augmentation de la vitesse de perte de cohérence de l'aimantation transverse et donc à une diminution du T_2^* , se traduisant sur les spectres RMN par une augmentation de la largeur des raies de ^{19}F ("motional broadening").

1.2.3. $T = 96^\circ C$.

Pour une température de 96°C, les quatre raies coalescent (Figure 3.3) : le mouvement est dans le régime intermédiaire. La coalescence ne peut avoir lieu que si la fréquence de sauts, entre des résonances séparées d'une fréquence $\Delta\delta$, est supérieure ou égale à $\frac{\pi\Delta\delta}{\sqrt{2}}$. Il existe différentes fréquences de saut entre les atomes de fluor F1, F2, F4 et F6 de $Pb_5Ga_3F_{19}$. L'écart maximal en fréquence (raies correspondant aux atomes de fluor F6 et F4) est de 16,5 kHz et l'écart minimal (raies correspondant aux atomes de fluor F2 et F4) est 3,0 kHz. Ainsi, on peut estimer que les temps de corrélation du mouvement τ_c (égaux à l'inverse de la fréquence de saut) sont compris entre 30 et 150 μs .

1.2.4. $T > 96^\circ C$.

Pour des températures supérieures à 96°C, le mouvement est dans le régime intermédiaire rapide. Le déplacement chimique de la raie B est de -100 ppm et correspond au barycentre des déplacements chimiques des quatre raies qui ont coalescé (Tableau 3.1). Ceci indique que tous les atomes de fluor de l'octaèdre $Ga1F_6^{3-}$ s'échangent entre eux. La raie B s'affine lorsque la température augmente, à cause de l'accélération du mouvement ("motional narrowing").

Site	F4	F1	F2	F6
δ_{iso}	-119	-110	-96	-75
Multiplicité relative	1	2	2	1

Tableau 3.1. Site de fluor, déplacement chimique isotrope δ_{iso} (ppm) du ^{19}F et multiplicité relative des raies pour les atomes de fluor de l'octaèdre $\text{Ga}1\text{F}_6^{3-}\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$.

On constate que la raie attribuée à l'atome de fluor libre F5 commence à s'élargir à partir de 163°C, mettant en évidence la participation de cet atome de fluor à l'échange chimique. Entre 163 et 186°C, alors que les atomes de fluor F1, F2, F4 et F6 sont dans le régime rapide, le mouvement du fluor F5 est dans le régime intermédiaire lent (sa raie commence seulement à s'élargir). Comme à la température maximale où nous avons enregistré le spectre ^{19}F MAS de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ la raie de l'atome de fluor F5 ne s'est pas encore déplacée, nous ne savons pas quels atomes de fluor s'échangent avec lui.

Les raies attribuées aux sites de fluor F3 et F7 (ou F7 et F8, suivant le modèle cristallographique) des octaèdres $\text{Ga}2\text{F}_6^{3-}$ n'évoluent pas avec la température, indiquant que ces atomes de fluor ne sont pas impliqués dans ce processus dynamique, au moins à $T \leq 186^\circ\text{C}$.

1.2.5. L'expérience RMN 2D d'échange d'aimantation.

Afin de décrire plus précisément l'échange chimique, nous avons mis en œuvre des expériences 2D d'échange d'aimantation (EXSY) [5]: ces expériences permettent de corrélérer des noyaux de même nature sur des échelles de temps qui correspondent aux temps de mélange (*cf* chapitre 1).

La gamme de déplacement chimique du ^{19}F étant plus large que la fréquence de rotation MAS utilisée (30 kHz), la dimension verticale n'est pas synchronisée avec la fréquence de rotation et des bandes de rotation sont présentes dans les deux dimensions.

Une expérience avec un temps de mélange très court (30 μs) permet de valider l'expérience (Figure 3.5) : dans ces conditions, le spectre 2D ^{19}F EXSY de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ ne montre pas de pics de corrélation.

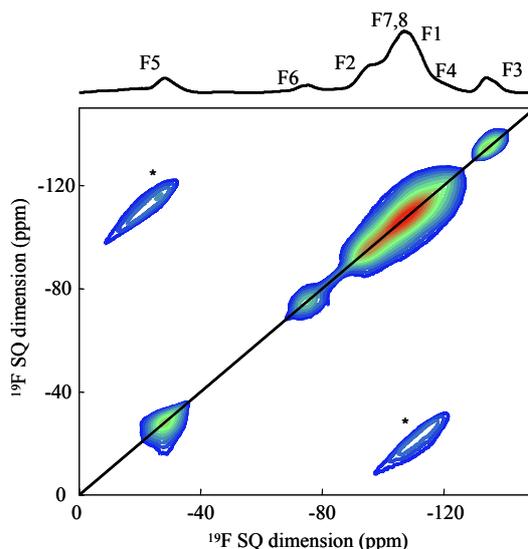


Figure 3.5. Spectre ^{19}F MAS (30 kHz) EXSY 2D de $\text{Pb}_3\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ enregistré avec un temps de mélange de $30\ \mu\text{s}$. Les étoiles représentent la position des bandes de rotation. Le spectre en haut (sur lequel les raies de résonance de ^{19}F sont attribuées) est la projection sur la dimension horizontale. Le trait plein représente une droite de pente 1. Le spectre a été enregistré à 7 T à une température de 60°C et avec un découplage CW du ^{207}Pb dans les deux dimensions.

Des expériences ont été effectuées en faisant varier le temps de mélange de $150\ \mu\text{s}$ à 3 ms. La présence de taches hors de la diagonale dans ces expériences met en évidence l'échange chimique. (Figure 3.6).

Sur tous les spectres, on remarquera qu'aucune tâche hors diagonale n'apparaît pour les raies correspondant aux atomes de fluor pontant F3 et non pontants F7 (ou F7 et F8) des chaînes d'octaèdres $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$, confirmant qu'ils ne participent pas à l'échange chimique.

Aux temps de mélanges courts (Figure 3.6a), l'atome de fluor F6 s'échange avec F2. L'atome F2 s'échange avec F6, F1 et F4. Aux temps un peu plus longs, F6 s'échange aussi avec F1 et F4 (Figure 3.6b). Finalement, aux temps longs, les atomes de fluor F1, F2, F4 et F6 s'échangent entre eux (Figure 3.6c et Figure 3.6d).

On remarque que l'atome de fluor libre F5 s'échange, pour des temps longs (Figure 3.6d), avec les atomes de fluor F1, F2, F4 et F6. L'échange a lieu pour des temps de corrélation longs, en accord avec le régime intermédiaire lent mis en évidence précédemment pour cet atome. De plus, une proportion non négligeable de l'intensité du signal de F5 reste sur la diagonale, indiquant que tous les atomes de fluor libres ne participent pas à l'échange à cette température.

Les spectres ^{19}F MAS et 2D EXSY confirment que tous les atomes de fluor de l'octaèdre isolé $\text{Ga}_1\text{F}_6^{3-}$ s'échangent alors que les atomes de fluor des chaînes d'octaèdres $\text{Ga}_2\text{F}_6^{3-}$ ne sont pas impliqués dans l'échange chimique. En outre, ils montrent que les atomes de fluor mobiles s'échangent avec une partie des atomes de fluor libres, aux temps de

corrélation plus longs. Ainsi, étant donnée les multiplicités des sites de fluor (*cf* chapitre 2), entre 63 et 73% des atomes de fluor sont mobiles dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$.

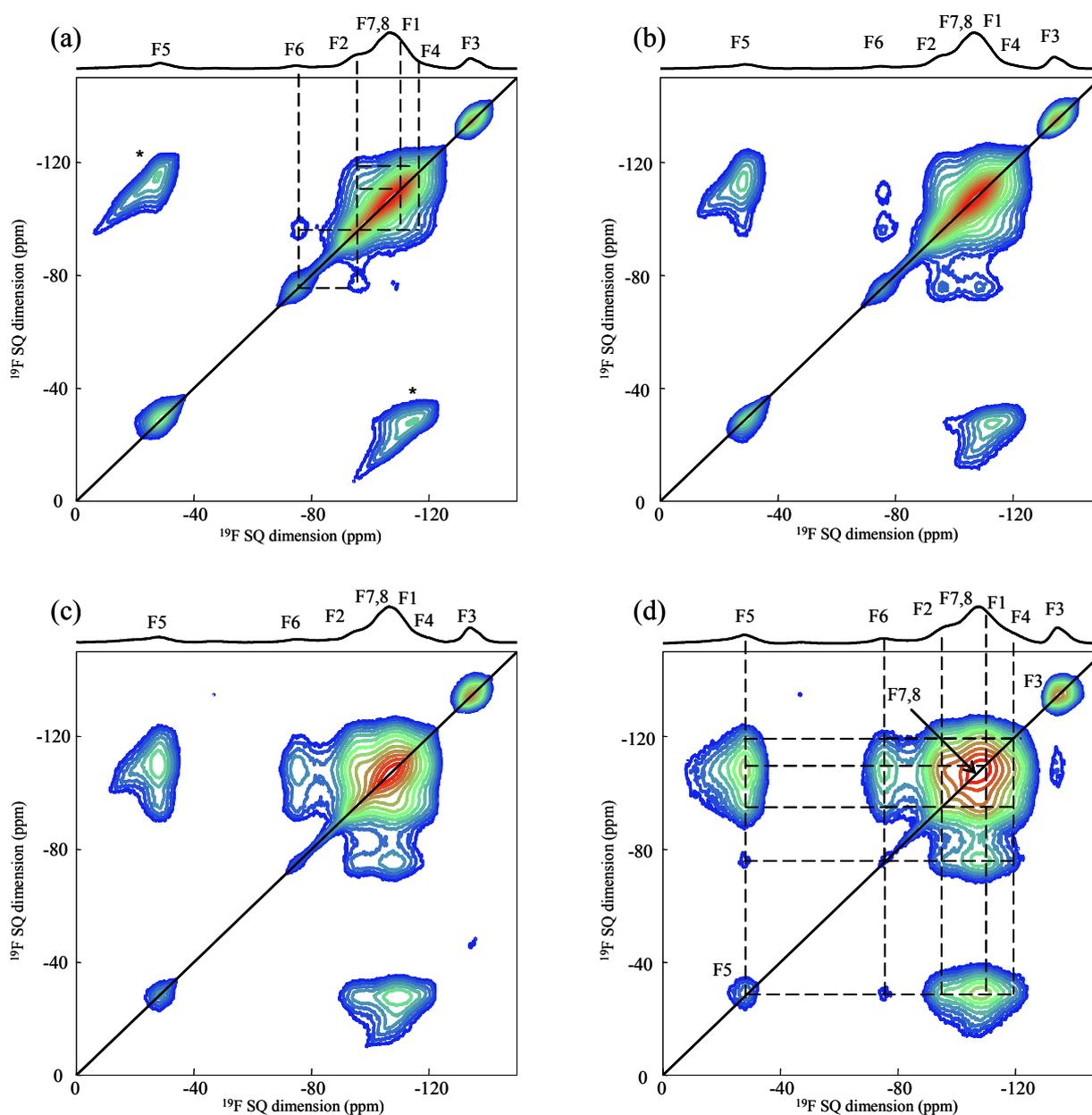


Figure 3.6. Spectres ^{19}F MAS (30 kHz) EXSY de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ avec des temps de mélange de 150 μs (a), 300 μs (b), 1 ms (c) et 3 ms (d). Les spectres ont été enregistrés à une température de 60°C dans un champ de 7 T et avec un découplage CW du ^{207}Pb dans les deux dimensions. Au dessus de chaque spectre 2D sont montrées les projections sur les dimensions horizontales sur lesquelles les raies de ^{19}F sont attribuées. Les traits pleins représentent la diagonale des spectres. Les traits pointillés indiquent la position des raies des atomes de fluor qui s'échangent. Les carrés matérialisent les corrélations entre atomes de fluor. Les étoiles indiquent des bandes de rotation.

1.3. β - Pb_2ZnF_6 .

Pb_2ZnF_6 présente une transition de phase réversible, $\alpha \leftrightarrow \beta$, aux alentours de 60°C (cf chapitre 2). La mobilité n'a été étudiée que pour la phase haute température (β).

L'étude RMN MAS du ^{19}F en température a été réalisée sur deux échantillons nommés β - Pb_2ZnF_6 _a (étudié au chapitre 2) et β - Pb_2ZnF_6 _b dans la suite. Les deux échantillons ont été synthétisés dans les mêmes conditions de température et de durée (5 jours à 550°C puis refroidissement naturel du four), mais avec deux lots de α - PbF_2 différents (lot CERAC 135757-B-1B pour β - Pb_2ZnF_6 _a et lot ALFA 213-99-8 pour β - Pb_2ZnF_6 _b). Les diagrammes de DRX sur poudre des deux échantillons de β - Pb_2ZnF_6 sont identiques ainsi que ceux des deux lots de α - PbF_2 . Les spectres ^{19}F MAS des deux lots de α - PbF_2 sont également identiques ; ils présentent deux raies de résonance d'égale intensité correspondant aux deux sites de fluor de la structure [10].

L'évolution des spectres ^{19}F MAS de β - Pb_2ZnF_6 _a, présentée Figure 3.7, montre que cet échantillon, hormis une légère diminution du T_2^* , est peu sensible à une augmentation de la température.

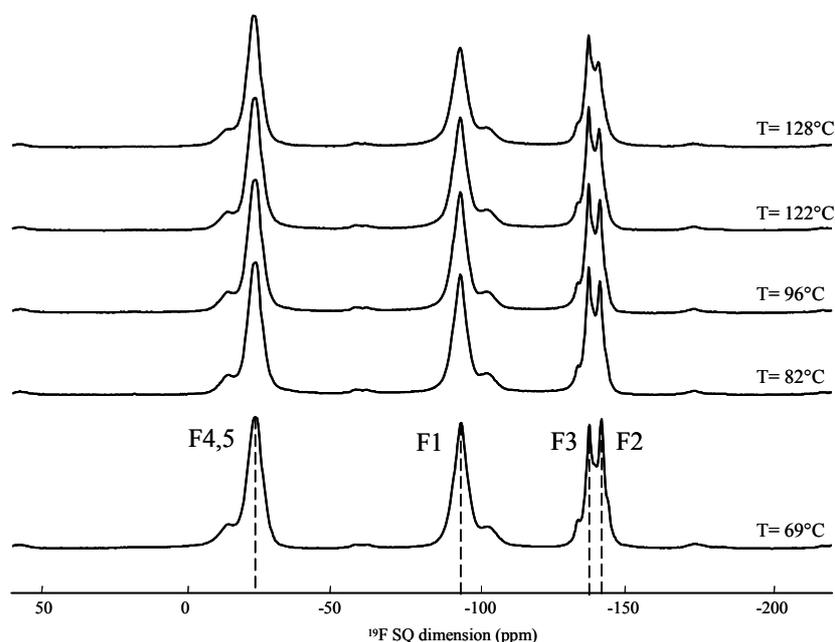


Figure 3.7. Evolution des spectres ^{19}F MAS (30 kHz) de β - Pb_2ZnF_6 _a avec la température. Les spectres ont été enregistrés à 9,4 T. Les raies de ^{19}F sont attribuées. Les raies non indexées sont des bandes de rotation.

Au contraire, le spectre ^{19}F MAS de l'échantillon β - Pb_2ZnF_6 _b y est beaucoup plus sensible (Figure 3.8). Alors que le spectre ^{19}F MAS découplé ^{207}Pb de β - Pb_2ZnF_6 est composé de quatre raies, dont l'attribution aux sites cristallographiques a été présentée dans le chapitre

2 (Figure 3.7), le spectre de l'échantillon $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6\text{_b}$ présente une raie supplémentaire (Figure 3.8). Ce phénomène a déjà été observé par F. Wang *et al.* dans $\alpha\text{-PbF}_2$, pour lequel le spectre ^{19}F MAS diffère selon le composé commercial étudié. Cette raie additionnelle a été attribuée à des ions fluorures sautant entre les deux sites de fluor [1,2]. Dans $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6\text{_b}$, cette raie est située à un déplacement chimique, -109,8 ppm, intermédiaire entre celui de l'atome de fluor non pontant F1 et ceux des atomes de fluor pontants F2 et F3. Ainsi, elle correspond à des atomes de fluor qui sautent entre ces sites à une fréquence supérieure à l'écart entre les résonances ($\sim 12,5$ kHz). L'intensité relative de cette raie est d'environ 5%, ce qui correspond à 7,5% de l'intensité des raies des atomes de fluor pontants et non pontants.

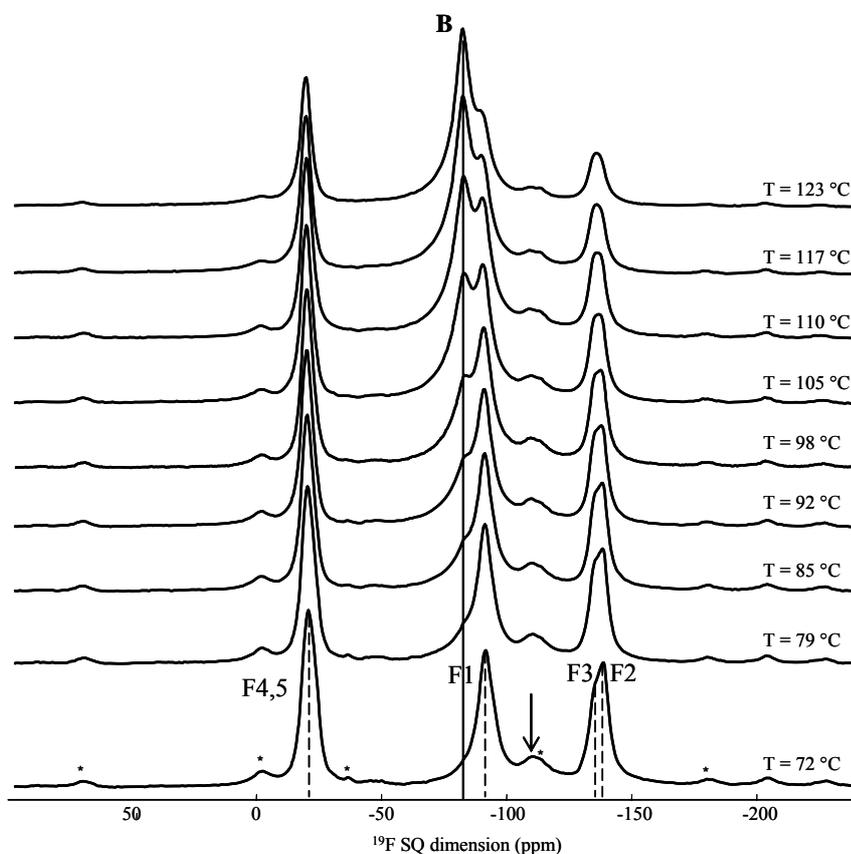


Figure 3.8. Evolution du spectre ^{19}F MAS (25 kHz) découplé ^{207}Pb de $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6\text{_b}$ avec la température. Les spectres ont été enregistrés à 7 T. Les raies de fluor sont attribuées. Les étoiles indiquent la position des bandes de rotation. La flèche indique la raie de ^{19}F supplémentaire. Les traits pointillés indiquent la position des raies. Le trait plein indique la position de la raie B (barycentre des quatre autres raies).

Lorsque la température augmente, un épaulement supplémentaire apparaît à gauche de la raie attribuée à l'atome de fluor F1. L'intensité de cette raie notée B augmente avec la température. Elle peut être attribuée, comme dans le cas de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$, à un échange chimique. Son déplacement chimique correspond au barycentre des raies 1 à 4 (Tableau 3.2), soit -84,6 ppm, indiquant que tous les atomes de fluor de $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ s'échangent.

Site	F2	F3	F1	F4 et F5
δ_{iso}	-140,6	-136,3	-92,8	-22,6
Multiplicité Relative	1	1	2	2

Tableau 3.2. Site de fluor, déplacement chimique isotrope δ_{iso} (ppm) du ^{19}F et multiplicité relative des raies des atomes de fluor de $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$.

Dans la gamme de température où ont été enregistrés les spectres RMN ^{19}F MAS, tous les sites de fluor prennent part à l'échange chimique mais pas en totalité. Le phénomène est donc différent de celui rencontré pour $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ (où seule une partie des sites est impliquée, mais tous les atomes de fluor de ces sites sont mobiles, sauf l'atome de fluor libre) mais est similaire à celui observé par F. Wang *et al.* dans $\alpha\text{-PbF}_2$ [2]. La proportion des atomes de fluor mobiles (raie B) peut être estimée par reconstruction de l'ensemble du spectre. L'évolution de l'intensité I de la raie B en fonction de la température T , présentée Figure 3.9, est linéaire ($I = 1,127.T - 78,65$ avec $r^2 = 0,996$). A 123°C , l'intensité de cette raie est proche de 60% du nombre d'atomes de fluor. En extrapolant, on peut prévoir que la totalité des atomes de fluor seront mobiles vers 160°C .

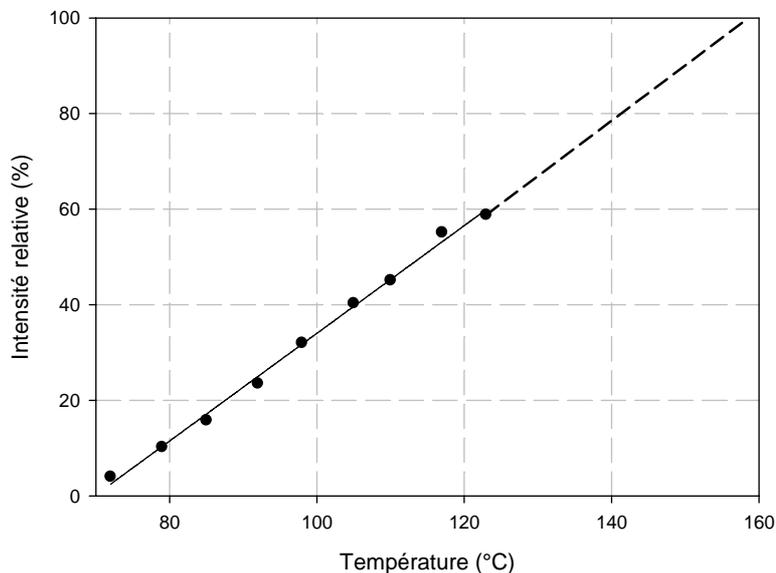


Figure 3.9. Evolution en fonction de la température de l'intensité relative de la raie B du spectre RMN ^{19}F MAS de $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. Le trait plein représente la régression linéaire.

Le spectre 2D ^{19}F EXSY de $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ est présenté sur la Figure 3.10. On remarquera l'absence de pics de corrélation entre la raie B et les autres raies car la raie B correspond à des mouvements entre sites de fluor trop rapides pour être détectés par l'expérience EXSY. La raie supplémentaire, qui correspond à des ions fluorures sautant entre

les sites F1, F2 et F3, corrèle avec les sites de fluor libre F4 et F5. Enfin, tous les sites de fluor présentent des pics de corrélation entre eux, confirmant que tous participent à l'échange.

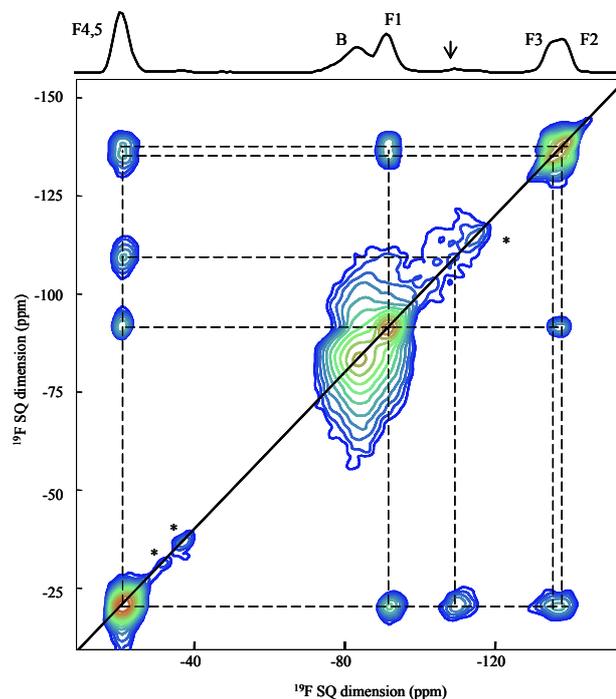


Figure 3.10. Spectre ^{19}F MAS (25 kHz) EXSY de $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6\text{-b}$ enregistré dans un champ de 7 T, à une température de 85°C, avec un découplage CW du ^{207}Pb dans les deux dimensions et un temps de mélange de 1 ms. Le spectre au dessus du spectre 2D, sur lequel les raies de ^{19}F sont attribuées, est la projection sur la dimension horizontale. Le trait plein représente la diagonale du spectre. Les carrés représentent les corrélations entre atomes de fluor. La flèche indique la raie de ^{19}F supplémentaire.

1.4. Conclusions des études RMN du ^{19}F .

L'étude RMN du ^{19}F en température de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ a permis de mettre en évidence un échange entre tous les atomes de fluor des octaèdres isolés Ga1F_6^{3-} et une partie des atomes de fluor libres. Nous avons également montré que les atomes de fluor des chaînes d'octaèdres Ga2F_6^{3-} , qui présentent un désordre statique, ne sont pas sensibles à l'augmentation de la température dans la gamme 28-186°C.

L'étude RMN du ^{19}F en température de deux échantillons de $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ a permis de montrer deux comportements thermiques différents selon le lot de $\alpha\text{-PbF}_2$ utilisé pour la synthèse. Si le spectre ^{19}F MAS du composé $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6\text{-a}$ est peu sensible à l'augmentation de la température, un phénomène d'échange chimique concernant tous les sites de fluor a été mis en évidence pour l'échantillon $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6\text{-b}$. Néanmoins, contrairement à $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ où tous les atomes de fluor des octaèdres isolés participent à l'échange chimique dès 40°C, seule une fraction de tous les sites de fluor s'échange dans $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6\text{-b}$ de 70 à 120°C. Cette

fraction augmente avec la température pour atteindre 60% vers 120°C. Tous les atomes de fluor devraient être mobiles aux alentours de 160°C.

Des expériences de mesure de la conductivité ionique ont été réalisées pour savoir si la mobilité des ions fluorures observée par RMN du ^{19}F dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et dans l'échantillon $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ se traduisait par des propriétés de conduction anionique intéressantes. Le principe et les conditions de ces mesures sont rassemblés dans l'annexe 4.

2. Etude de la conductivité anionique de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$.

La conductivité totale des échantillons a été mesurée par spectroscopie d'impédance complexe. Afin d'évaluer la part de conduction électronique, des mesures de conductivité électronique ont également été réalisées par la méthode de l'électrode bloquante. La conductivité anionique est finalement obtenue en retranchant la conductivité électronique à la conductivité totale mesurée par spectroscopie d'impédance.

Les mesures de conductivité et leur analyse ont été réalisées en collaboration avec G. Corbel (Chargé de Recherches CNRS au LdOF).

2.1. Préparation et stabilité thermique des échantillons.

La compacité des échantillons exerce une forte influence sur les propriétés de conduction, avec parfois des variations de résistance d'un facteur 10^5 . Il est donc préconisé d'élaborer des pastilles de haute compacité ($\sim 90\%$) pour observer des propriétés de conduction optimales [11]. Afin d'améliorer la compacité des échantillons, il est nécessaire de diminuer au maximum la taille initiale des grains, par exemple en effectuant un broyage mécanique (broyeur planétaire) ou en utilisant une voie de synthèse permettant d'obtenir des poudres avec des cristallites de petite taille (sol gel par exemple). La pastille peut ensuite être densifiée par traitement thermique (frittage). Pour $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$, nous nous sommes contentés d'essayer de fritter les pastilles. Pendant les essais de frittage, nous nous sommes aperçus que nos échantillons présentaient une instabilité en température que nous avons caractérisée par analyse thermique et DRX.

2.1.1. Instabilité des échantillons en température.

2.1.1.a. Analyse thermique.

Les courbes d'analyses thermiques de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ montrent la présence d'un pic réversible vers 383°C, sans perte significative de masse associée, correspondant à une

transition de phase (Figure 3.11). Le produit, initialement gris, devient blanc après ATD et la présence d'une phase minoritaire type β - PbF_2 est détectée par DRX de l'échantillon. Cette décomposition partielle de l'échantillon n'est néanmoins pas observée sur les courbes d'analyse thermique.

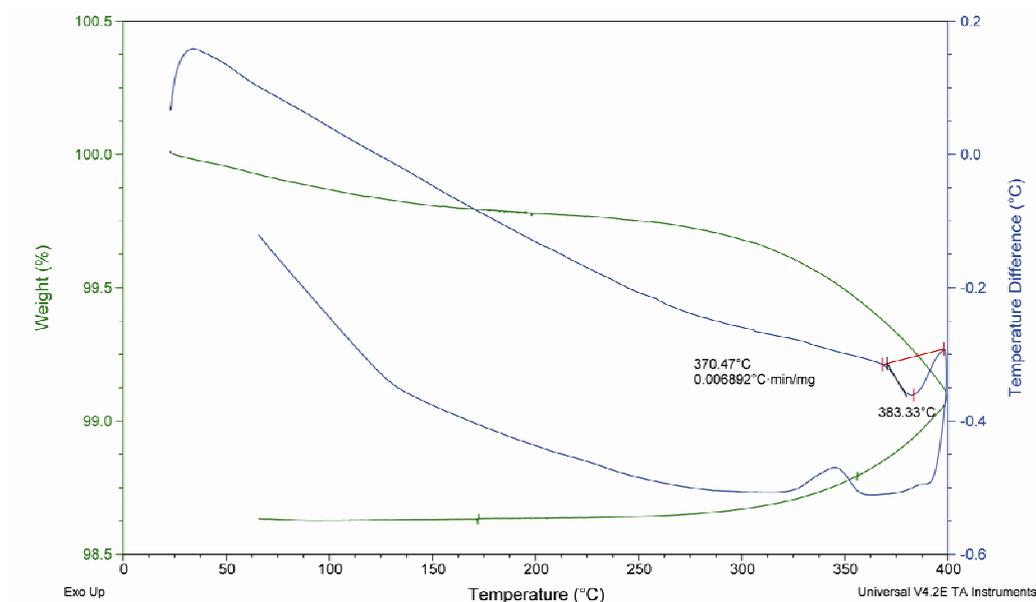


Figure 3.11. Courbes d'ATD (en bleu) et d'ATG (en vert) de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$. Pour $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et β - Pb_2ZnF_6 , les courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) et d'analyse thermogravimétrique (ATG) ont été enregistrées sur un appareil TA Instruments SDT-Q600 sous argon jusqu'à 400°C avec une vitesse de montée de 5°C.min⁻¹.

Les courbes d'analyse thermique de Pb_2ZnF_6 mettent en évidence la présence d'une transition de phase réversible α - β vers 60°C (cf chapitre 2). Comme dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$, une décomposition de l'échantillon en une phase de structure type fluorine est observée après chauffage à 400°C.

2.1.1.b. Thermodiffraction.

$\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$.

L'évolution des diagrammes de DRX de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ en fonction de la température est présentée Figure 3.12. Les diagrammes ont été enregistrés dans les mêmes conditions (mêmes températures et mêmes paliers) que les diagrammes d'impédance complexe.

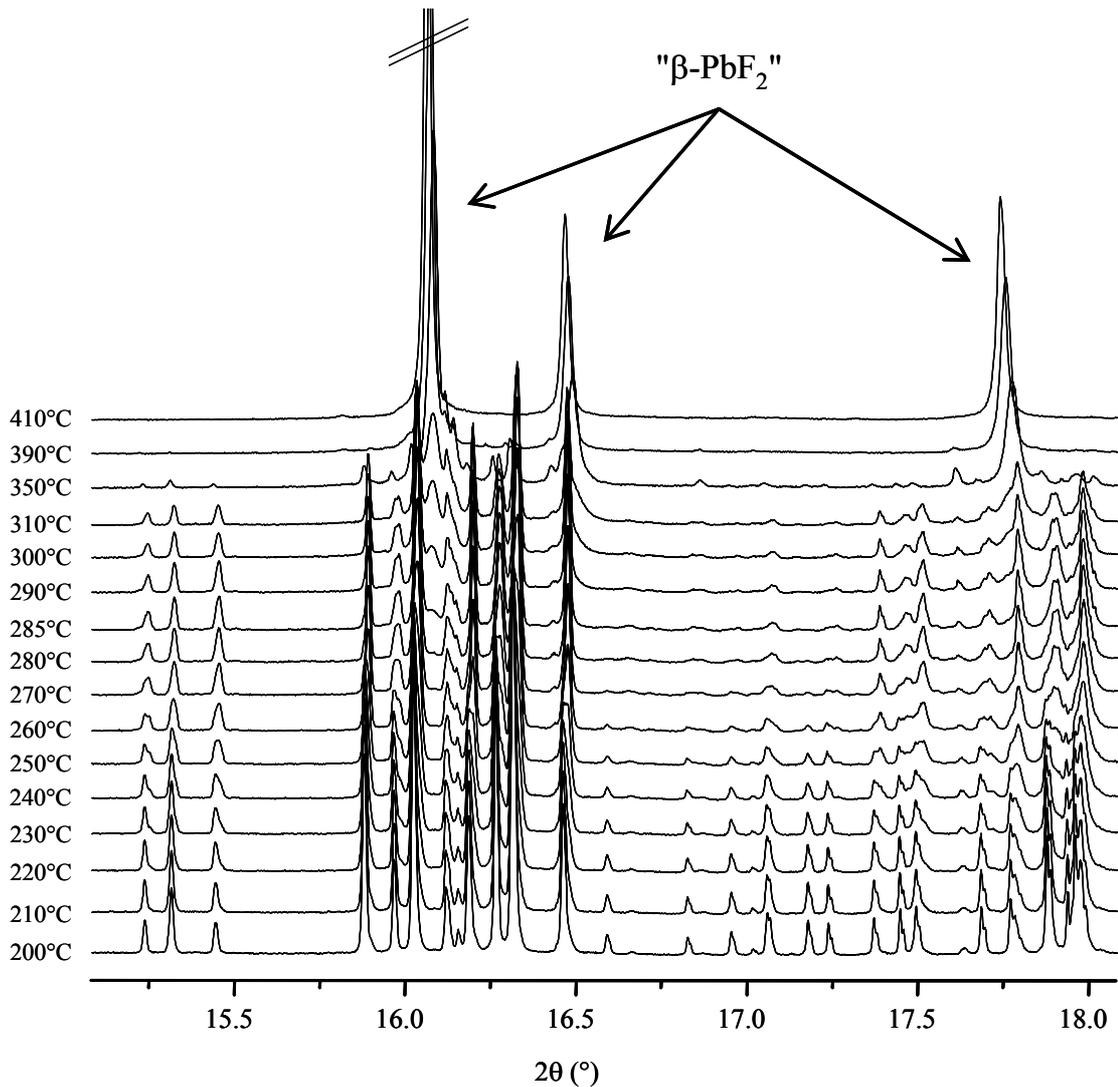


Figure 3.12. Thermodiffractogrammes de $Pb_5Ga_3F_{19}$, enregistrés sous flux d'azote, dans la gamme de température 200-410°C. Les flèches indiquent les réflexions de la phase de type $\beta-PbF_2$. Les thermodiffractogrammes de $Pb_5Ga_3F_{19}$ et $\beta-Pb_2ZnF_6$ ont été enregistrés sous flux d'argon avec un diffractomètre PANalytical X'pert PRO équipé d'un détecteur X'Celerator, en utilisant la radiation monochromatique $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) et une chambre de chauffage haute température Anton Paar HTK 1200. La température de cette chambre a été calibrée en utilisant les transitions structurales de $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$ de $Bi_4V_2O_{11}$ [12].

On peut distinguer trois zones de température :

- $T < 290^\circ\text{C}$, seule la phase $Pb_5Ga_3F_{19}$ est présente ;
- $290 \leq T < 350^\circ\text{C}$, il y a présence à la fois de la phase $Pb_5Ga_3F_{19}$ et d'une autre phase possédant une structure fluorine $\beta-PbF_2$.
- $T \geq 350^\circ\text{C}$, les pics de diffraction de la phase $Pb_5Ga_3F_{19}$ ont disparu, les seuls pics visibles sont ceux de la phase possédant une structure type fluorine $\beta-PbF_2$. On ne détecte pas GaF_3 , ni d'autres phases connues dans le binaire PbF_2-GaF_3 : $PbGaF_5$ et $Pb_9Ga_2F_{24}$ [13,14]. A ce point de l'étude, ceci n'est pas expliqué, même si on peut invoquer l'existence de solutions

solides $\text{PbF}_2\text{-GaF}_3$ (fiches PDF 04-001-9022 [13] pour $\text{Pb}_{0,84}\text{Ga}_{0,1}\text{F}_2$ et 04-002-2485 [14] pour $\text{Pb}_{0,86}\text{Ga}_{0,1}\text{F}_2$ de structure fluorine et de paramètre de maille proche de celui de $\beta\text{-PbF}_2$).

La décomposition de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ n'est pas réversible.

$\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$.

L'évolution des diagrammes de DRX de $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ en fonction de la température est présentée Figure 3.13. Les thermodiffractogrammes ont aussi été enregistrés à des températures et paliers de température similaires aux conditions d'enregistrement des diagrammes d'impédance complexe.

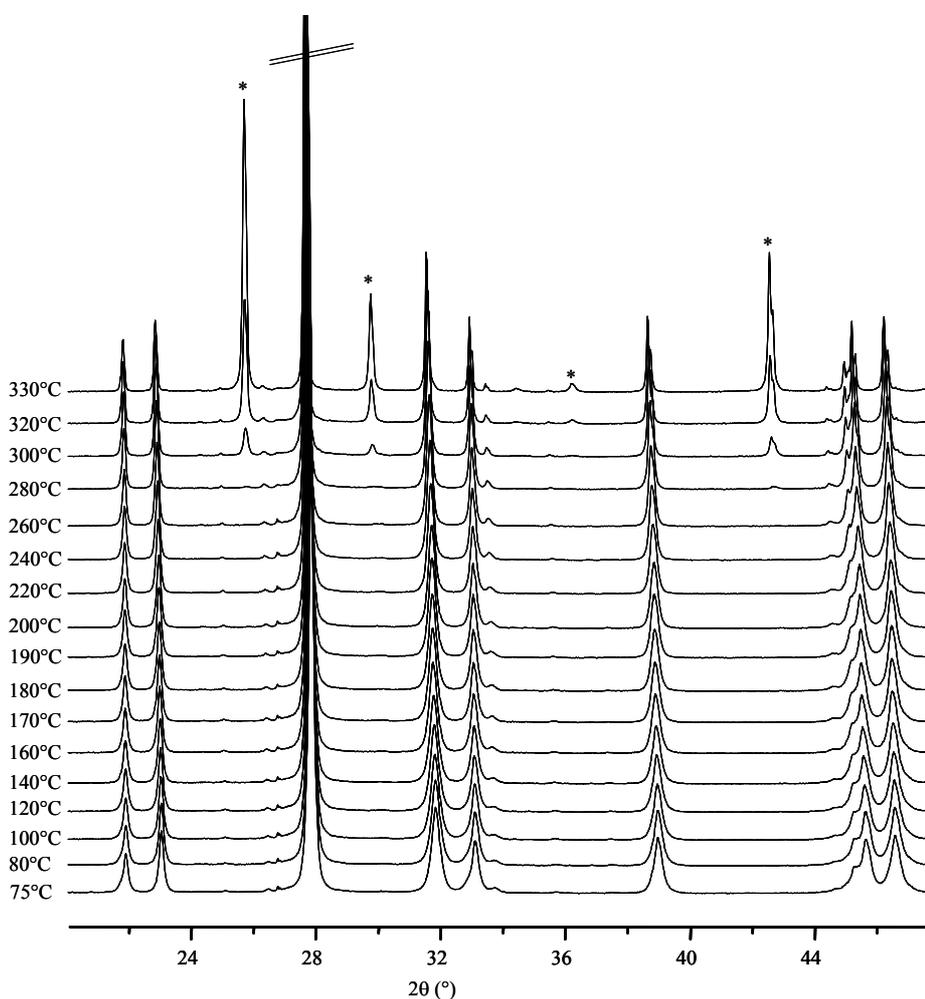


Figure 3.13. Thermodiffractogrammes de $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$, enregistrés sous flux d'azote, dans la gamme de température 75-330 °C. Les étoiles indiquent les réflexions de la phase type $\beta\text{-PbF}_2$.

Pour des températures inférieures à 300°C, seule la phase $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ est présente. Pour des températures comprises entre 300 et 330°C, on observe, comme pour $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$, une décomposition, irréversible, du composé en une phase de structure type $\beta\text{-PbF}_2$. On ne détecte

pas de ZnF_2 . Ici aussi, on peut invoquer l'existence de solutions solides $\text{PbF}_2\text{-ZnF}_2$ pour expliquer les thermodiffractogrammes pour des températures supérieures à 300°C .

2.1.2. Mise en forme des pastilles.

La poudre est mise sous forme de pastilles dans un moule de 5 mm de diamètre et à l'aide d'une presse uniaxiale (pression appliquée ~ 500 MPa). Après ce pressage, les pastilles présentent la couleur grise des composés ($\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et Pb_2ZnF_6) de départ (Figure 3.14a). Des tests de recuit des pastilles des deux composés ont été effectués à différentes températures proches des températures de synthèse (annexe 1) et sous différentes atmosphères (sous vide primaire, tube scellé et sous N_2 et Ar). Dans tous les cas, une décoloration de la surface de des pastilles est observée, comme illustré Figure 3.14 pour $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$. En cassant la pastille, on peut se rendre compte qu'elle est, en fait, bi-phasée. Nous avons vérifié par DRX que la surface (partie blanche) de la pastille correspond à la phase de structure type fluorine $\beta\text{-PbF}_2$ observée sur les thermodiffractogrammes des composés pulvérulents. Le cœur de la pastille correspond au composé initial $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$. Un comportement thermique similaire est observé pour les pastilles de Pb_2ZnF_6 . Pour les deux composés, la décomposition n'a donc lieu qu'en surface, expliquant la prédominance de la phase type $\beta\text{-PbF}_2$ sur les thermodiffractogrammes enregistrés à des températures supérieures à celles des décompositions (Figure 3.12 et Figure 3.13).

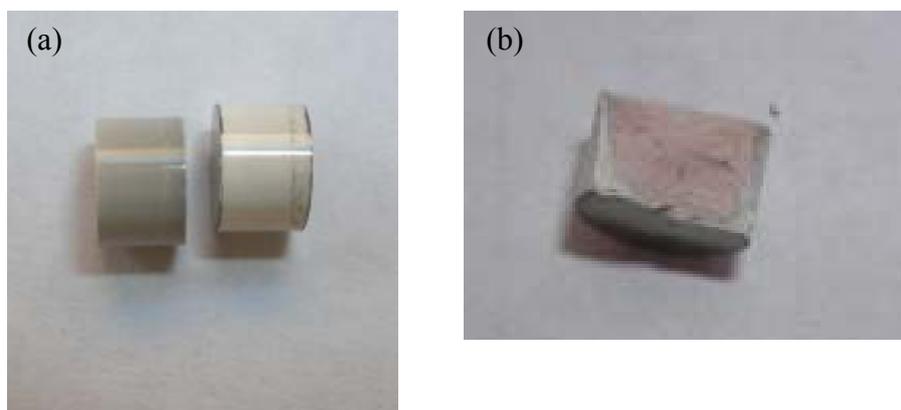


Figure 3.14. (a) photo des pastilles de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ avant (à gauche) et après (à droite) expérience de conduction (chauffage jusqu'à 400°C). (b) photo de la pastille cassée après conduction, montrant la différence entre le cœur et la surface.

Pour les raisons qui viennent d'être évoquées, les pastilles n'ont donc subi aucun traitement thermique avant les mesures de conduction. Néanmoins, la compacité obtenue par simple pressage est satisfaisante pour réaliser les mesures de spectroscopie d'impédance. Les masses, les dimensions et les compacités des pastilles de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et Pb_2ZnF_6 sont rassemblées dans le Tableau 3.3.

Composé	$\rho_{\text{théo}}$	m	e	S	ρ_{exp}	τ
$\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$	6,98	0,3920	3,21	19,7	6,19	0,89
Pb_2ZnF_6	7,65	0,4002	3,12	19,6	6,53	0,85

Tableau 3.3. Masse volumique théorique $\rho_{\text{théo}}$ (g.cm^{-3}), masse m (g), épaisseur e (mm), section S (mm^2), masse volumique expérimentale ρ_{exp} (g.cm^{-3}) et compacité τ des pastilles de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et Pb_2ZnF_6 .

2.2. Résultats.

2.2.1. $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$.

En dessous de 270°C (température de décomposition de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$), aucune conductivité anionique n'est mesurable. Cela semble indiquer que la mobilité des ions fluorures des octaèdres isolés GaF_6^{3-} observée par RMN n'engendre pas de sauts d'ions fluorures entre octaèdres.

Pour des températures plus élevées, l'apparition d'une polarisation aux électrodes à basse fréquence indique la présence d'une mobilité ionique (Figure 3.15a), due à la phase type $\beta\text{-PbF}_2$ (plus conductrice) à la surface de la pastille. L'inhomogénéité de la pastille peut expliquer les fluctuations observées sur les courbes de conductivités ionique et électronique (Figure 3.15b).

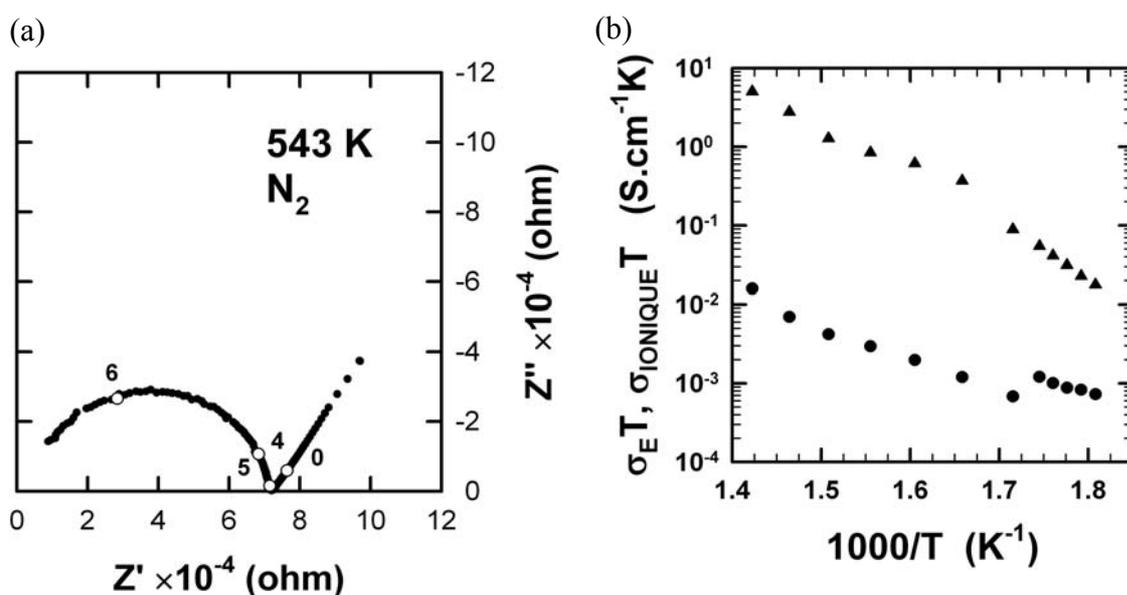


Figure 3.15. (a) diagramme d'impédance complexe dans le plan de Nyquist de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ enregistré sous N_2 à 270°C . Les chiffres au dessus des points représentés par un cercle blanc donnent la puissance de 10 de la fréquence en Hz de mesure de ces points. (b) conductivités ionique σ_{ionique} (triangles) et électronique σ_E (points) de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ en fonction de $1000/T$.

2.2.2. $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$.

Pour cet échantillon, le courant électronique est trop faible pour être mesuré compte tenu de la sensibilité de l'appareil. La conductivité totale mesurée est donc essentiellement anionique. Une droite à basse fréquence, caractéristique d'une mobilité ionique, est présente à partir de 160°C (Figure 3.16). Cette température correspond à celle à partir de laquelle la totalité des atomes de fluor de $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ est mobile, selon l'étude RMN MAS de ^{19}F (Figure 3.9).

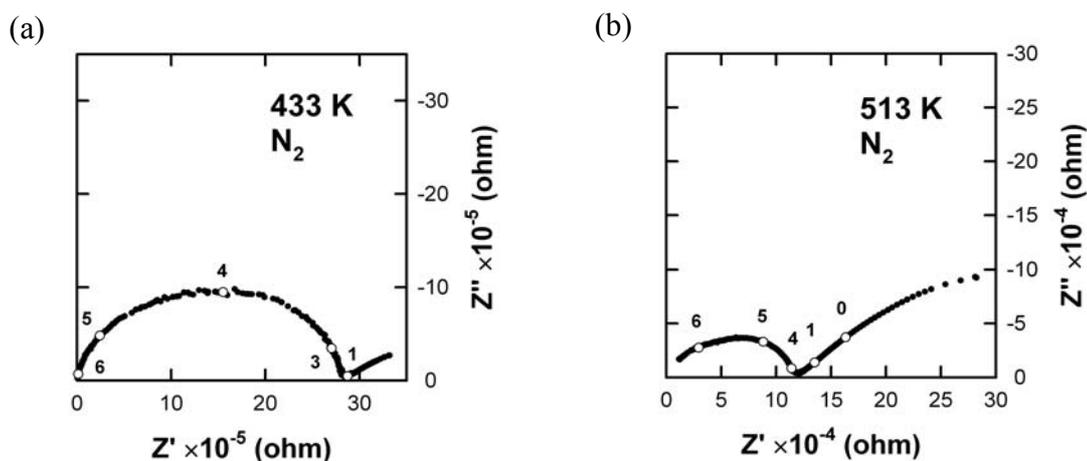


Figure 3.16. Diagrammes d'impédance complexe dans le plan de Nyquist de $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ enregistrés sous N_2 à 160°C (a) et 240°C (b). Les chiffres au dessus des points représentés par un cercle blanc donnent la puissance de 10 de la fréquence en Hz de mesure de ces points. Les contributions des grains et des joints de grain à la conductivité se traduisent par une déformation de l'arc de cercle dans le plan de Nyquist.

La Figure 3.17 montre la dépendance en température de la conductivité anionique dans les pastilles de $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$.

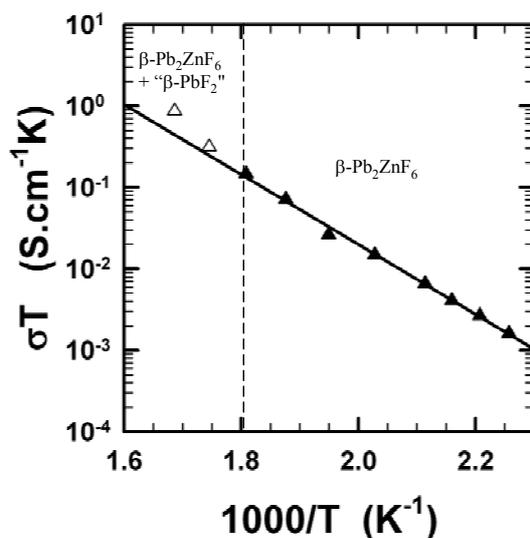


Figure 3.17. Conductivité totale de $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ en fonction de $1000/T$. Le trait pointillé vertical indique la température de décomposition (280°C).

Sur cette courbe de conduction, les huit triangles noirs représentent le signal de β - Pb_2ZnF_6 , dont la conductivité ionique suit une loi d'Arrhénius :

$$\sigma(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right),$$

où A est une constante, R la constante des gaz parfaits et E_a l'énergie d'activation relative aux ions fluorures mobiles. La régression linéaire effectuée sur ces points donne l'énergie d'activation $E_a = 0,85$ eV, supérieure à celle déterminée pour β - PbF_2 (0,29 eV) [15]. A 553 K, la conduction totale vaut $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, ce qui place β - Pb_2ZnF_6 parmi les bons conducteurs ioniques par les ions fluorures.

On observe un écart à la linéarité pour une température supérieure à 280 °C, température qui correspond au début de la décomposition du composé en une phase type β - PbF_2 , observée par thermodiffraction (Figure 3.13). Les points représentés par les triangles blancs représentent ainsi la conductivité du mélange (β - $\text{PbF}_2 + \beta$ - Pb_2ZnF_6).

Conclusions.

Les expériences RMN MAS du ^{19}F 1D en température et 2D d'échange d'aimantation ont permis de caractériser la mobilité de ions fluorures dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et β - Pb_2ZnF_6 . Dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$, un échange entre tous les atomes de fluor des octaèdres isolés $\text{Ga}1\text{F}_6^{3-}$ et une partie des atomes de fluor libres a été mis en évidence. Par contre, les atomes de fluor des chaînes d'octaèdres $\text{Ga}2\text{F}_6^{3-}$ ne sont pas mobiles, au moins à des températures inférieures à 186°C. Les mesures d'impédance complexe ont montré que ce composé ne présente pas de conductivité ionique avant sa décomposition ($T = 280^\circ\text{C}$) en dépit d'une mobilité importante de la majeure partie des ions fluorures. Cette observation indique une mobilité interne des ions fluorures au sein d'un octaèdre $\text{Ga}1\text{F}_6^{3-}$.

Pour β - Pb_2ZnF_6 , l'étude RMN du ^{19}F en température de deux échantillons a montré que l'évolution de la mobilité des ions fluorures est fortement dépendante du lot de α - PbF_2 utilisé pour la synthèse. Un phénomène d'échange chimique concernant tous les sites de fluor a été mis en évidence pour l'un des deux échantillons. Pour celui-ci, seule une fraction de tous les sites de fluor s'échange. Cette fraction augmente avec la température et nos résultats indiquent que tous les atomes de fluor devraient être mobiles aux alentours de 160°C, température à laquelle la conductivité ionique devient significative. Elle atteint $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 553 K faisant de ce matériau un bon conducteur ionique par les ions fluorures. On peut espérer encore améliorer ses propriétés de conduction et sa stabilité thermique en jouant sur les produits de départ et sur les conditions de synthèse.

Références.

- [1] F. Wang, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6637-6638.
- [2] F. Wang, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 970-980.
- [3] F. Wang, C. P. Grey, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1068-1070.
- [4] S. Chaudhuri, F. Wang, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 11746-11757.
- [5] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4546-4553.
- [6] M. H. Levitt, *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*, Wiley (2005).
- [7] L. C. M. van Gorkom, J. M. Hook, M. B. Logan, J. V. Hanna, R. E. Wasylshen, *Magn. Reson. Chem.* 33 (1995) 791-795.
- [8] A. Bielecki, D. P. Burum, *J. Magn. Reson. Ser. A* 116 (1995) 215- 220.
- [9] A. Abragam, *The Principle of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1961.
- [10] P. Boldrini, B. O. Loopstra, *Acta. Crystallogr.* 22 (1967) 744-746.
- [11] S. Georges, Thèse de Doctorat, Université du Maine, 2003.
- [12] G. Corbel, S. Mestiri, P. Lacorre, *Solid State Sci.* 7 (2005) 1216-1224.
- [13] J. Chassaing, A. Erb, *C. R. Acad. Sc. Ser. C* 270 (1970) 949-951.
- [14] J. Granec, J. Ravez, *Bull. Soc. Chim.* 5 (1970) 1753-1754.
- [15] A. V. Joshi, C. C. Liang, *J. Phys. Chem. Solids* 36 (1975) 927-930.

Chapitre 4

**De la mise en évidence à la mesure du couplage J
dans des fluorures inorganiques**

Introduction.

En RMN, le couplage scalaire J est une sonde structurale qui permet la mise en évidence de connectivités à travers les liaisons chimiques. Il est très exploité dans les systèmes organiques solides ou liquides. Par exemple, le couplage J est très sensible aux longueurs [1], aux angles de torsion [2] ou à l'ordre des liaisons ^{13}C - ^{13}C [3].

Dans les fluorures inorganiques, divers couplages 1J hétéronucléaires sont suffisamment forts pour être résolus sur les spectres RMN 1D solide : ^{31}P - ^{19}F dans $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ [4], NaPF_6 et KPF_6 [5], $^{69,71}\text{Ga}$ - ^{19}F dans $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ [6], ^{75}As - ^{19}F dans KAsF_6 [7], $[\text{Mg}(\text{XeF}_2)_4][\text{AsF}_6]_2$, $[\text{Ca}(\text{XeF}_2)_{2,5}][\text{AsF}_6]_2$, $[\text{Ba}(\text{XeF}_2)_3][\text{AsF}_6]_2$ et $[\text{Ba}(\text{XeF}_2)_5][\text{AsF}_6]_2$ [8], ^{93}Nb - ^{19}F dans K_2NbF_7 [9] et CsNbF_6 [10], ^{119}Sn - ^{19}F dans $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11], ^{121}Sb - ^{19}F et dans KSbF_6 [7], ^{129}Xe - ^{19}F dans XeF_2 [12], $[\text{Mg}(\text{XeF}_2)_4][\text{AsF}_6]_2$, $[\text{Ca}(\text{XeF}_2)_{2,5}][\text{AsF}_6]_2$, $[\text{Ba}(\text{XeF}_2)_3][\text{AsF}_6]_2$ et $[\text{Ba}(\text{XeF}_2)_5][\text{AsF}_6]_2$ [8] et ^{207}Pb - ^{19}F dans α [13] et β - PbF_2 [14 et chapitre 1]. Sauf pour α et β - PbF_2 , les couplages J ^{19}F -X ne sont observés que pour des composés constitués d'ions XF_n isolés. De plus, les résultats reportés dans la littérature pour des solides [4-14] ou pour des molécules ou des ions (RMN du liquide) [15-45] montrent que les constantes de couplage J réduites ^{19}F -X, permettant d'éliminer la dépendance du couplage aux rapports gyromagnétiques des noyaux [46], augmentent avec le numéro atomique dans une famille et dans une période [15]. Ainsi, ce couplage augmente avec la taille du nuage électronique du cation X et son électropositivité et donc avec le caractère covalent de la liaison F-X.

Contrairement à ce que pourraient laisser penser les exemples ci-dessus, dans les solides, les couplages J sont souvent plus faibles que la largeur de raie, même lorsque l'échantillon est en rotation rapide à l'angle magique, empêchant une mesure précise de ces couplages. C'est pourquoi la mise au point de méthodes RMN permettant la mesure du couplage scalaire est essentielle. Il a été montré récemment que le couplage J homonucléaire pouvait être déterminé en utilisant l'expérience J -resolved bidimensionnelle dans des solides cristallins ou désordonnés pour lesquels la largeur de la raie de résonance MAS est de quelques ordres de grandeur supérieure au couplage J [47-52]. Ces expériences reposent sur la refocalisation de l'élargissement inhomogène (Figure 4.1) de la raie de RMN (élargissement dû aux inhomogénéités du champ magnétique statique ou à des distributions de déplacements chimiques). En général, le temps de relaxation transverse réel T_2 (qui correspond à une largeur de raie non refocalisable) est significativement plus long que le temps de vie T_2^* (qui correspond à la largeur de raie observée). L'effet immédiat est la capacité d'observer de faibles couplages J "masqués" par la largeur de raie inhomogène, mais qui peuvent être

déTECTÉS si le temps de relaxation réel T_2 est supérieur au temps de vie de la cohérence portant l'information sur le couplage J que l'on souhaite voir s'exprimer.

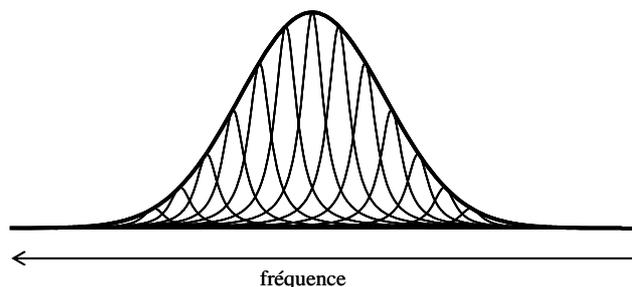


Figure 4.1. Schéma représentant une raie de largeur inhomogène (en rouge) qui est une somme de composantes individuelles de largeur non refocalisable.

Un autre problème se pose lorsque le noyau observé est couplé à un spin dilué (cas du couplage J ^{19}F - ^{207}Pb). Le multiplet de couplage J est alors masqué par un intense singulet caractéristique de la présence du (ou des) noyau(x) de spin $I = 0$. Pour des systèmes de spins homonucléaires, M. Levitt *et al.* [3] ont démontré que l'on pouvait surmonter ce problème en insérant un filtre double-quantum dans l'expérience J -resolved et ainsi résoudre des couplages 1J ^{13}C - ^1H de quelques dizaines de Hz. La première partie de ce chapitre est consacrée à la mesure du couplage J ^{19}F - ^{207}Pb dans les fluorures de plomb $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$, PbGaF_5 , α et β - Pb_2ZnF_6 ainsi que dans un verre PZG. Une nouvelle séquence est proposée, qui s'appuie sur le travail de M. Levitt *et al.* [3].

Après avoir mesuré le couplage J entre deux spins $1/2$, nous avons cherché à mettre en évidence ce couplage entre le ^{19}F et divers noyaux quadripolaires. Ainsi, la deuxième partie de ce chapitre présente les tentatives de mise en évidence et de mesure du couplage J entre le noyau ^{19}F et des noyaux quadripolaires peu électropositifs et fréquemment rencontrés dans les fluorures étudiés au Mans : ^{27}Al , ^{71}Ga et ^{115}In .

1. Mesure du couplage J ^{19}F - ^{207}Pb .

Cette partie a fait l'objet d'une publication [53] présentant une séquence originale pour la mesure du couplage J ^{19}F - ^{207}Pb . Néanmoins, contrairement au chapitre 2, l'article n'est pas reproduit tel quel car certains aspects méritent d'être explicités et sont exposés dans la suite. De plus, l'expérience a été appliquée à d'autres fluorures de plomb (PbGaF_5 , α et β - Pb_2ZnF_6 et un verre PZG).

Les spectres RMN de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$, PbGaF_5 , α - Pb_2ZnF_6 , du verre PZG et de β - PbF_2 ont été enregistrés dans un champ magnétique de 9,4 T et à une température de 28 °C. Les

spectres de β - Pb_2ZnF_6 ont été enregistrés dans le même champ magnétique à une température de 80°C .

1.1. $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$.

Comme le montre la Figure 4.2, le couplage J ^{19}F - ^{207}Pb n'est pas résolu sur le spectre ^{19}F MAS (30 kHz) non découplé ^{207}Pb de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$. Cependant, sa présence est mise en évidence par l'affinement des raies du ^{19}F sous découplage basse puissance ^{207}Pb . Les largeurs des raies de résonance de ^{19}F , mesurées sur le spectre découplé ^{207}Pb , sont d'environ de 2 kHz (correspondant à un T_2^* d'environ $160 \mu\text{s}$), du même ordre de grandeur que les couplages J ^{19}F - ^{207}Pb observés dans les deux phases α - et β - PbF_2 sur les spectres 1D ^{19}F MAS [13,14].

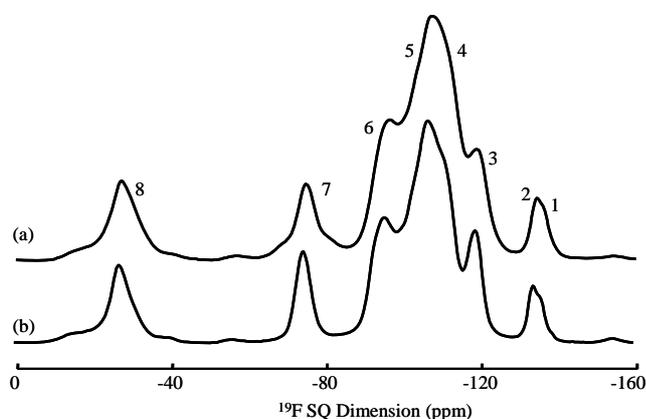


Figure 4.2. Spectres ^{19}F MAS (30 kHz) non découplé (a) et découplé ^{207}Pb (b) de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$. Les raies de ^{19}F sont numérotées.

Les largeurs des raies des spectres ^{19}F MAS de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ enregistrés à deux fréquences MAS (15 et 30 kHz) sont peu différentes et ne sont donc pas dues à des couplages dipolaires homonucléaires ^{19}F - ^{19}F résiduels (Figure 4.3a). Ceci est confirmé par l'acquisition d'un spectre ^{19}F 2D FSLG pour lequel les largeurs des raies sous découplage homonucléaire (après remise à l'échelle) sont similaires aux largeurs des raies MAS (Figure 4.3b). Des distributions de déplacements chimiques, dues au désordre structural (*cf* chapitre 2), contribuent donc en partie à la largeur de raie.

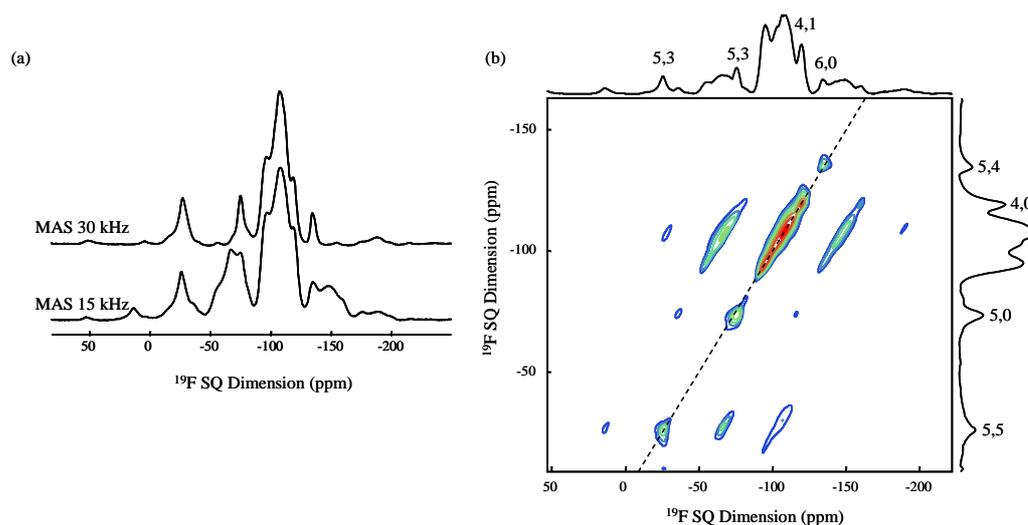


Figure 4.3. (a) spectres ^{19}F MAS de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ enregistrés pour les deux fréquences MAS indiquées. (b) spectre MAS (15 kHz) 2D, avec découplage homonucléaire ^{19}F - ^{19}F (FSLG) dans la dimension verticale, de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$. Le trait en pointillés représente une droite de pente 1. Les taches hors de la diagonale sont des bandes de rotation. Un découplage ^{207}Pb a été implémenté dans les deux dimensions. Pour certaines raies de ^{19}F , les largeurs des raies (en ppm) dans les dimensions sans et avec découplage FSLG sont indiquées.

1.1.1. L'expérience J -resolved.

Un couplage J non résolu sur un spectre MAS peut parfois être simplement masqué par la largeur inhomogène des raies de résonance. La largeur de raie refocalisée mesurée sur le spectre J -resolved de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ (Figure 4.4) est d'environ 1 kHz (ce qui correspond à un T_2 d'environ 300 μs), soit à peu près la moitié de la largeur des raies de résonance de ^{19}F sur le spectre MAS découplé ^{207}Pb . La Figure 4.4b met en évidence la présence du couplage J ^{19}F - ^{207}Pb se traduisant par des épaulements caractéristiques des doublets au pied de l'intense singulet dans la dimension J -resolved. Ce singulet, correspondant à au moins 30% de l'intensité totale (*cf* chapitre 1), rend difficile une mesure précise de ce couplage.

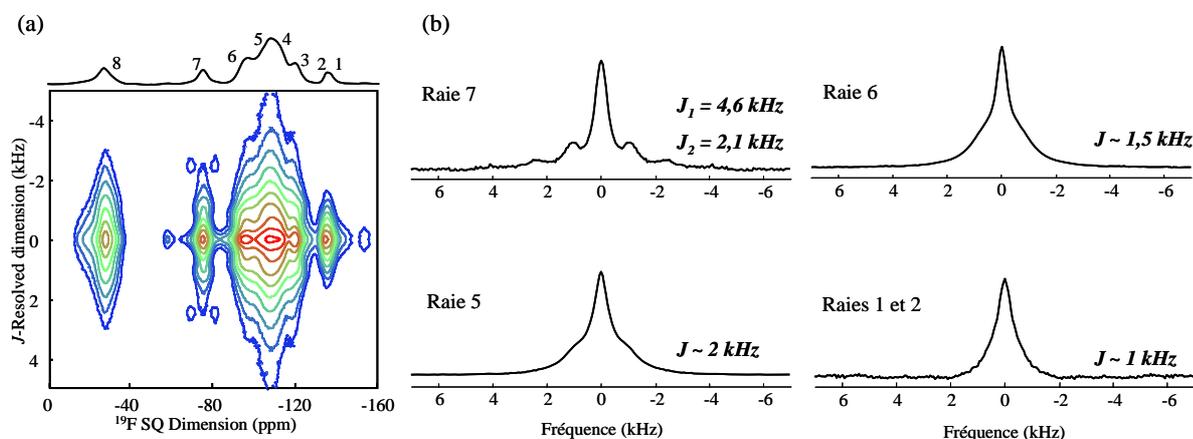


Figure 4.4. Spectre 2D J -resolved (a) de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et tranches verticales (b) correspondant aux raies 1 et 2, 5, 6 et 7 pour lesquelles les valeurs de constante de couplage J ^{19}F - ^{207}Pb sont indiquées.

1.1.2. L'expérience J -resolved filtrée multiple-quantum.

Afin d'améliorer la résolution des multiplets et donc la précision de la mesure du couplage J correspondant, nous avons combiné le bloc de l'expérience J -resolved avec un filtre multiple-quantum (MQ) hétéronucléaire (bloc J -HMQC) (Figure 4.5).

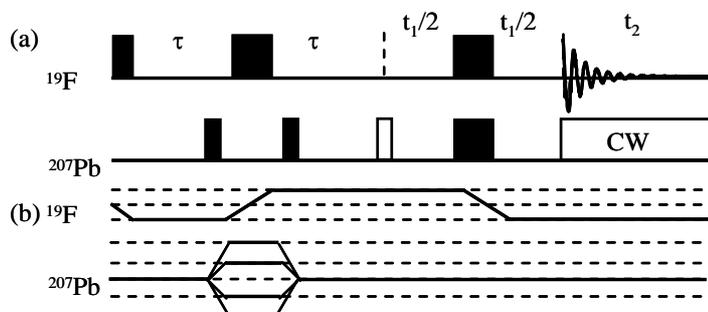


Figure 4.5. (a) séquence d'impulsions de l'expérience J -resolved filtrée MQ et (b) chemins de cohérence pour les deux noyaux.

L'expérience, nommée J -resolved filtrée multiple-quantum [53], consiste en un filtre J -MQ suivi par une séquence d'écho de spin. Comme pour l'expérience de corrélation 2D J -HMQC, les délais τ sont synchronisés avec la période de rotation du rotor. Après le second délai τ , une impulsion 90° sur le canal du plomb supprime tout résidu de cohérence anti-phase avant la période d'incrément t_1 (cf chapitre 1). Cette impulsion peut être omise si $\tau = 1/2J$. Ensuite, pendant la période t_1 , la cohérence ^{19}F , en phase, évolue sous couplage scalaire hétéronucléaire, le déplacement chimique isotrope étant refocalisé par l'application des deux impulsions π simultanées sur les canaux du fluor et du plomb.

Le spectre 2D J -resolved utilisant un filtre ^{207}Pb simple-quantum et les sections verticales correspondantes de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ sont représentés sur la Figure 4.6. Le gain en résolution, dû à la suppression du singulet, est clairement mis en évidence, permettant une mesure plus précise du couplage J . Les sections verticales comportent essentiellement des doublets correspondant aux atomes de fluor comptant un ^{207}Pb parmi ses proches atomes de plomb voisins (cf chapitre 1). Les multiplets d'ordre supérieur (triplets), de plus faible intensité, sont également visibles de part et d'autre du doublet. La sélection de ces multiplets peut être effectuée, comme indiqué dans le chapitre 1, en augmentant l'ordre de cohérence du filtre MQ. Comme le montre la Figure 4.6, le filtre 2Q permet de supprimer le singulet et le doublet, laissant ainsi apparaître les multiplets de plus haute cohérence à partir desquels on peut également extraire des valeurs précises de couplage J .

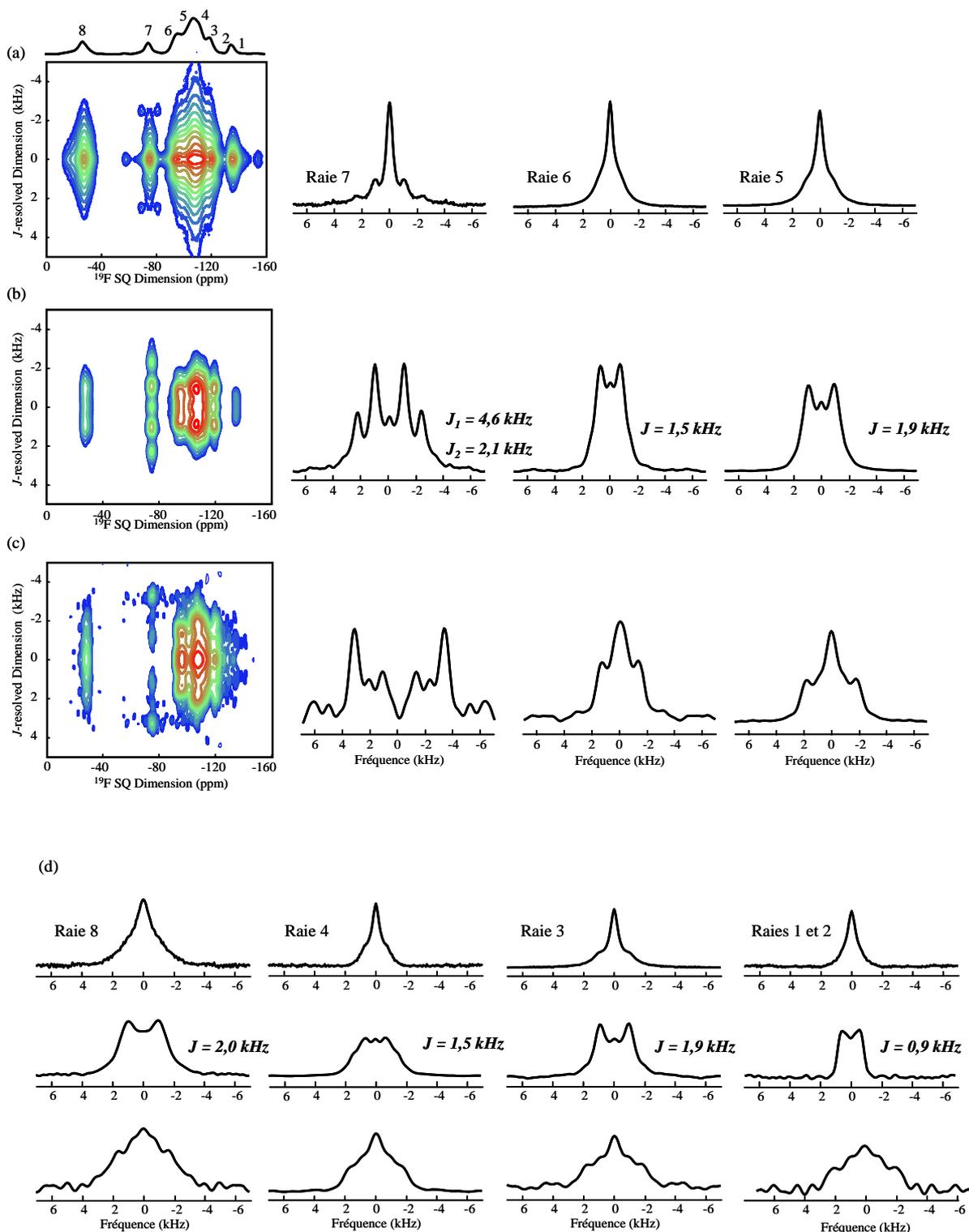


Figure 4.6. Spectres J -résolus 2D (à gauche) et sections verticales (à droite), sans filtre (a), avec filtre simple-quantum (b) et filtre double-quantum (c) pour les raies de ^{19}F 5, 6 et 7 de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$. Les tranches de ces mêmes spectres des raies 1, 2, 3, 4, et 8 sont présentées en (d).

Pour optimiser l'efficacité d'un filtre d'une cohérence donnée, les délais τ doivent être ajustés en fonction de la taille du système de spins et de la valeur du couplage J . Les délais τ peuvent également être ajustés pour augmenter le signal d'une gamme de couplages J . Plus le temps d'excitation des cohérences MQ est long, plus les couplages J faibles sont favorisés.

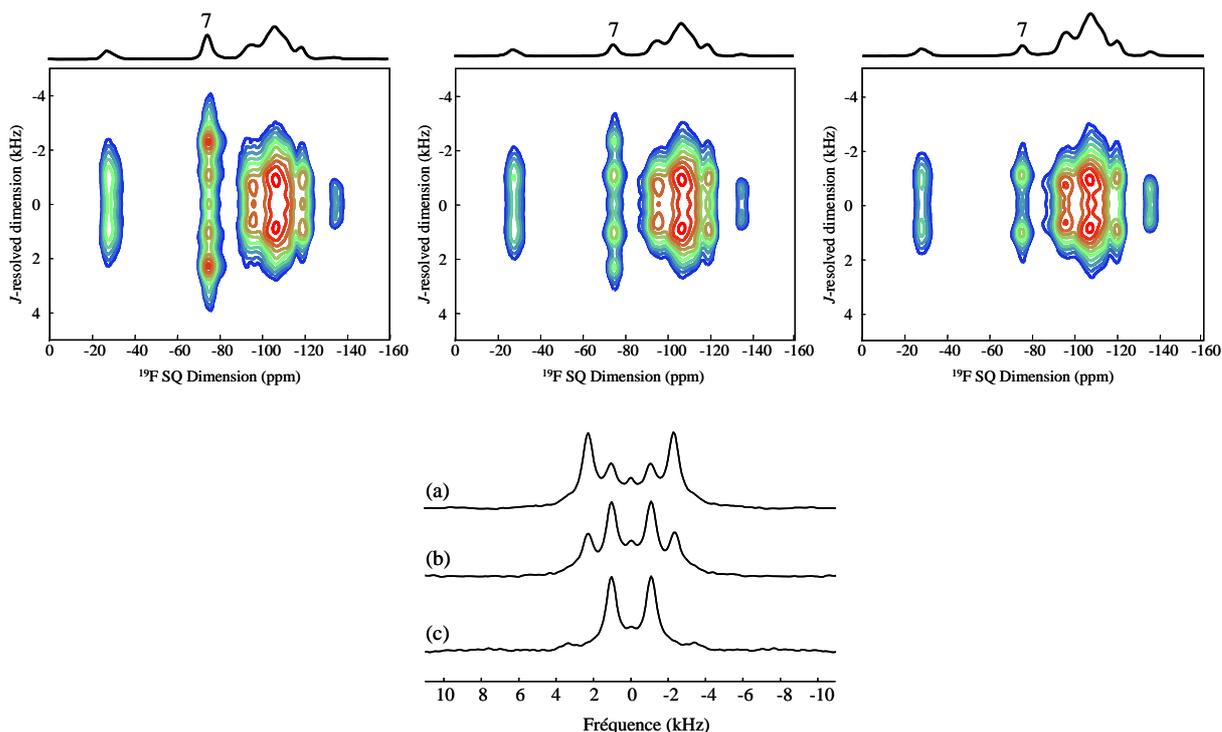


Figure 4.7. Spectre 2D ^{19}F - ^{207}Pb J -résolue filtrée simple-quantum de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ pour différents temps d'excitation des cohérences double-quantum (95, 161 et 228 μs de gauche à droite). Les sections verticales de la raie 7 sont représentées pour les mêmes délais en (a), (b) et (c), respectivement.

Comme le montre les sections de la raie 7 (attribuée au fluor F6) dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ (Figure 4.7), les intensités relatives de deux couplages varient suivant la valeur du temps d'excitation des cohérences. Cet atome de fluor a deux constantes de couplage J : J_1 égal à 4,6 kHz et J_2 égal à 2,1 kHz. Pour la durée d'excitation courte (95 μs), le couplage le plus fort est favorisé (Figure 4.7a). Pour la durée intermédiaire (161 μs), les deux couplages ont une intensité presque équivalente (Figure 4.7b). Enfin, pour la durée d'excitation la plus longue (228 μs), le couplage fort n'est quasiment plus visible (Figure 4.7c).

Comme pour $\beta\text{-PbF}_2$ (cf chapitre 1), chaque raie du spectre ^{19}F MAS non découplé de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ correspond à la superposition de différents multiplets. Etant donnée l'abondance naturelle du noyau ^{207}Pb (22,6%), chaque site de fluor a plusieurs environnements $\text{F}(\text{}^{207}\text{Pb})_x(\text{Pb})_{n-x}$ magnétiquement inéquivalents, où Pb représente les noyaux de plomb avec un spin nucléaire nul et n le nombre de plomb dans la première sphère de coordination de l'atome de fluor, avec $0 \leq x \leq n$. Dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$, n varie de 2 pour F4 et F6 à 4 pour F3 (Tableau 4.1), avec des distances F-Pb parfois différentes (chapitre 2 et Tableau 4.1). Ainsi, plusieurs valeurs de J sont attendues pour certains atomes de fluor. La résolution de nos spectres ne permet pas de distinguer les couplages individuels, sauf pour la raie du fluor F6. Néanmoins, l'existence de différentes constantes de couplage proches est mise en évidence par des doublets larges pour lesquels seule une valeur de J moyenne est mesurée (écart entre

deux pics d'un doublet). De même, le spectre J -resolved filtré double quantum ^{207}Pb montre de larges triplets, caractéristiques de la présence de plusieurs valeurs de constante de couplage.

L'atome de fluor libre, F5, n'a, par définition, que des atomes de plomb comme premiers voisins. Il a donc un environnement très proche de ceux rencontrés pour les atomes de fluor dans α et β - PbF_2 . Sa valeur moyenne de couplage J ^{19}F - ^{207}Pb (2,0 kHz) est similaire à celles mesurées pour ces deux composés. Une valeur plus faible (0,9 kHz) est mesurée pour l'atome de fluor pontant, F3, ce qui semble cohérent avec son environnement (distances F-Pb plus longues). Pour les atomes de fluor non pontants, les valeurs de J sont légèrement inférieures à celle mesurée pour l'atome de fluor libre, sauf pour l'atome de fluor F6. Cet atome de fluor présente deux constantes de couplage bien différenciées (4,6 et 2,1 kHz). Selon la structure de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ (cf chapitre 2) cet atome de fluor possède bien deux atomes de plomb Pb2 comme premiers voisins mais à des distances très peu différentes ($\sim 2,41$ et $\sim 2,42$ Å quel que soit le modèle). On peut être étonné d'un tel écart entre les deux constantes de couplage ainsi que de la valeur élevée de l'une de ces constantes.

Raie	1	2	3	4	5	6	7	8
δ_{iso}	-137	-133	-119	-110	-105	-96	-75	-28
Attribution	F3		F4	F1	F7 et F8	F2	F6	F5
J	0,9		1,9	1,5	1,9	1,5	4,6 ; 2,1	2,0
Nombre Pb	2		2	3	3	3	2	4
$d_{\text{F-Pb}}$	2,947		2,595	2,471	2,593 (F7)	2,543	2,406	2,357
	3,424		(x2)	2,891	2,701 (F7)	2,792	2,417	(x2)
				3,337	3,237 (F7)	3,023		2,497
					2,734 (F8)			
					2,850 (F8)			
					2,983 (F8)			

Tableau 4.1. Raie de résonance de ^{19}F , déplacement chimique isotrope (ppm), attribution et valeur de constante de couplage J ^{19}F - ^{207}Pb (kHz), nombre d'atomes de plomb voisins de chaque site de fluor et distances F-Pb (Å) selon le modèle 2 de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ (cf chapitre 2).

Effets de l'imperfection des impulsions.

Dès qu'une séquence de refocalisation hétéronucléaire est employée dans une expérience (J -resolved, J -resolved filtrée MQ), un soin particulier doit être accordé à la mesure du t_{180} du canal de l'hétéronoyau. En effet, si celui-ci est mal réglé, une partie du signal se trouve alors sous la forme d'un signal observable non modulé par le couplage scalaire hétéronucléaire, se traduisant sur le spectre par l'apparition d'un singulet au milieu du

spectre (le déplacement chimique de cette cohérence indésirable est refocalisé). Ceci a été confirmé par des simulations effectuées avec le logiciel SIMPSON [54] sur la première tranche ($t_1 = 0$) d'une expérience J -resolved simple ^{19}F - ^{207}Pb (Figure 4.8). Une impulsion π imparfaite crée un artéfact observable au centre du spectre qui n'existe pas pour une impulsion π parfaite. Les fichiers d'entrées du logiciel SIMPSON utilisés pour la simulation sont donnés dans l'annexe 3.

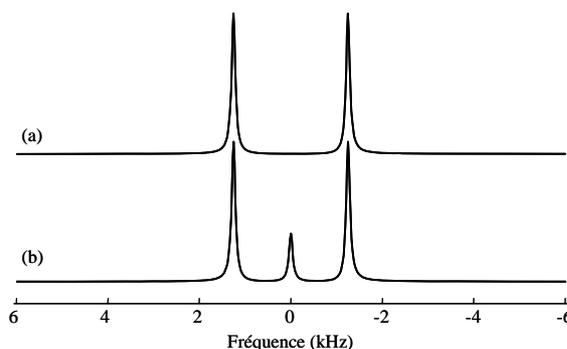


Figure 4.8. Simulations réalisées à l'aide du logiciel SIMPSON d'une expérience J -resolved en utilisant une impulsion 180° sur l'hétéronoyau, (a) parfaite ($2 \times 90^\circ$) et (b) imparfaite ($2,6 \times 90^\circ$).

Ce signal résiduel n'est pas clairement visible pour $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ sur le spectre J -resolved car il est masqué par le singulet dû aux atomes de fluor entourés d'atomes de plomb de spin nul (Figure 4.4 et Figure 4.6). Par contre, il l'est sur le spectre J -resolved filtré 1Q Pb (Figure 4.6 et Figure 4.7) et sur le spectre J -resolved filtré 2Q Pb (Figure 4.6). La raie à 0 kHz est alors due en partie à la composante centrale du triplet (^{19}F entouré de deux ^{207}Pb) et en partie à cet artéfact.

1.1.3. L'expérience J -resolved filtrée MQ avec un facteur d'échelle.

Il est également possible de réaliser une expérience J -resolved filtrée MQ (ou non) introduisant un facteur d'échelle n dans la dimension J -resolved (Figure 4.9).

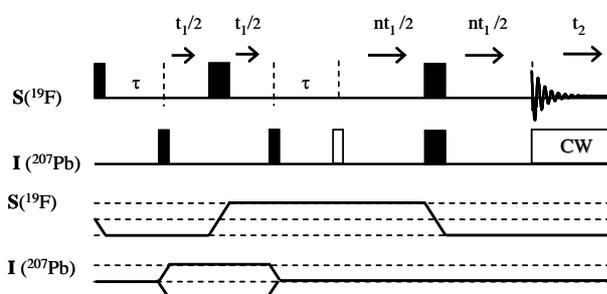


Figure 4.9. Séquence d'impulsions pour l'expérience J -resolved filtrée MQ avec un facteur d'échelle. Les chemins de cohérence sont précisés sous la séquence d'impulsions.

Comme pour une expérience J -HMQC, le système de spins évolue, après excitation de la cohérence double-quantum, sous l'effet du déplacement chimique du spin I, le couplage J

hétéronucléaire étant refocalisé pendant la durée t_1 . Ensuite, après la période de reconversion (deuxième délai τ), le système évolue uniquement sous couplage J pendant nt_1 . Pour un système de deux spins couplés, l'intensité, $I(t_1)$, du signal est donnée par :

$$I(t_1) \propto \sin^2(\pi J \tau) \cos(2\pi \nu_1 t_1) \cos(\pi J n t_1), \text{ soit } I(t_1) \propto \sin^2(\pi J \tau) \cos(2\pi \nu_1 t_1) \cos(\pi(nJ)t_1).$$

Cette expérience revient à réintroduire le couplage J hétéronucléaire dans la dimension indirecte d'une expérience J -HMQC, qui est normalement refocalisé, avec un facteur d'échelle n choisi.

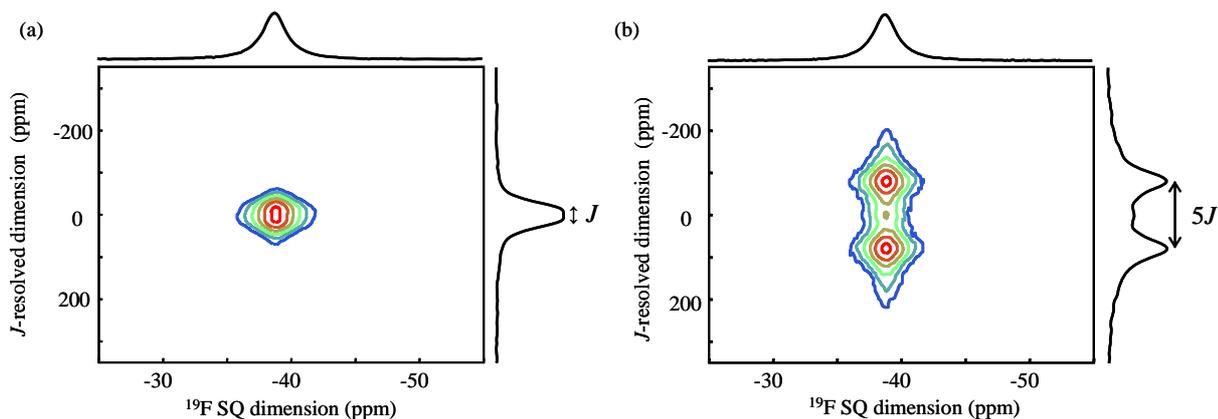


Figure 4.10. Spectres MAS (30 kHz) J -résolu filtré HMQC de β -PbF₂ avec un facteur d'échelle de 1 (a) et de 5 (b).

Cette expérience a été réalisée sur β -PbF₂ (Figure 4.10). L'écart entre les raies du doublet augmente linéairement avec n (Figure 4.11) : la pente de la droite représentant cet écart en fonction du facteur d'échelle est égale au couplage J ^{19}F - ^{207}Pb dans β -PbF₂ et vaut 2,6 kHz.

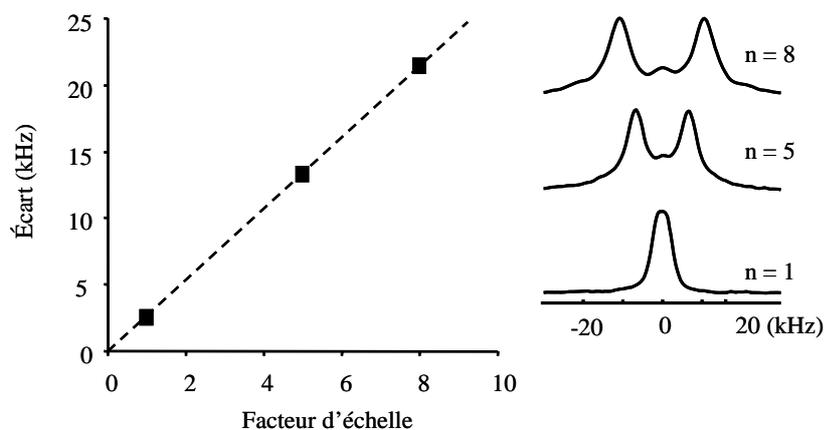


Figure 4.11. Écart entre les deux raies du doublet en fonction du facteur d'échelle n choisi.

1.2. β - Pb_2ZnF_6 .

Comme observé pour $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ (Figure 4.2), le couplage J ^{19}F - ^{207}Pb dans β - Pb_2ZnF_6 , non résolu sur le spectre ^{19}F MAS, est mis en évidence par un affinement des raies de résonance de ^{19}F sous découplage hétéronucléaire ^{207}Pb faible puissance (Figure 4.12).

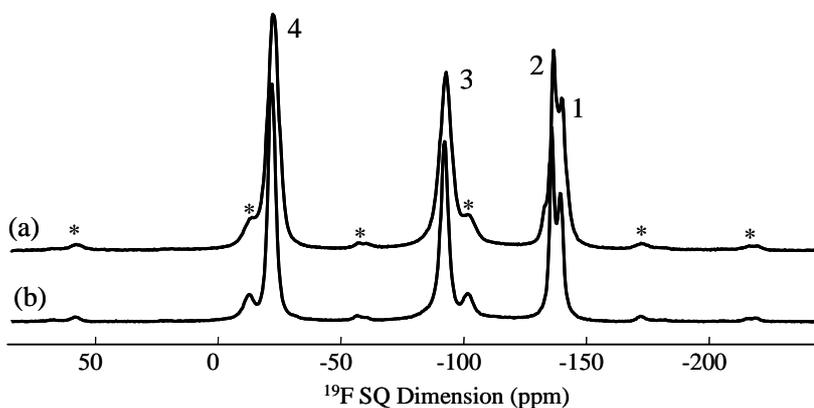


Figure 4.12. Spectres ^{19}F MAS (30 kHz) non découplé (a) et découplé ^{207}Pb (b) de β - Pb_2ZnF_6 . Les étoiles indiquent la position des bandes de rotation. Les raies de ^{19}F sont numérotées.

Comme pour α et β - PbF_2 et pour $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$, pour chaque raie de ^{19}F , la forme de raie du spectre non découplé de β - Pb_2ZnF_6 correspond à la superposition de différents multiplets de couplage J . Ici aussi, chaque site de fluor a plusieurs environnements $\text{F}(\text{}^{207}\text{Pb})_x(\text{Pb})_{n-x}$ magnétiquement inéquivalents. Dans β - Pb_2ZnF_6 , $n = 4$ pour F1, F2, F4 et F5 et $n = 2$ pour F3. En faisant l'hypothèse d'une valeur de J unique ou d'une distribution étroite des valeurs de couplage, les raies de résonance sont la somme des multiplets individuels (un singulet, un doublet, un triplet, un quadruplet et un quintuplet) pour F1, F2, F4 et F5 et un singulet, un doublet et un triplet pour F3) avec des intensités relatives données par la probabilité d'existence de chaque environnement (chapitre 1, Tableau 1.5). Le singulet est la situation la plus probable, ce qui explique en partie pourquoi le couplage J n'est pas résolu sur le spectre ^{19}F MAS de β - Pb_2ZnF_6 (Figure 4.12).

Les tranches verticales du spectre MAS ^{19}F 2D J -resolved filtré 1Q (Figure 4.13) de β - Pb_2ZnF_6 mettent en évidence des doublets pour les quatre raies de ^{19}F (les multiplets d'ordre supérieur ont une intensité trop faible pour être détectés), pour lesquels le couplage J ^{19}F - ^{207}Pb est mesuré comme l'écart entre les deux pics du doublet (Tableau 4.2). F1 et F5, attribués aux raies 3 et 4, respectivement (chapitre 2) sont entourés de quatre atomes de plomb, à deux distances différentes. Deux valeurs de couplage J sont donc attendues. F4, attribué lui aussi à la raie 4, est entouré par quatre atomes de plomb à la même distance. Les doublets individuels pour F4,5 et F1 ne sont pas résolus, mais sont mis en évidence par des

largeurs de raies élevées ($\sim 1,5$ kHz). Ainsi, les valeurs de J mesurées pour les raies 3 et 4 sont des valeurs moyennes (Tableau 4.2). Au contraire, les largeurs des raies de résonance 1 et 2 sont plus faibles, en accord avec les environnements de F2 et F3 qui ont respectivement deux et quatre atomes de plomb à la même distance.

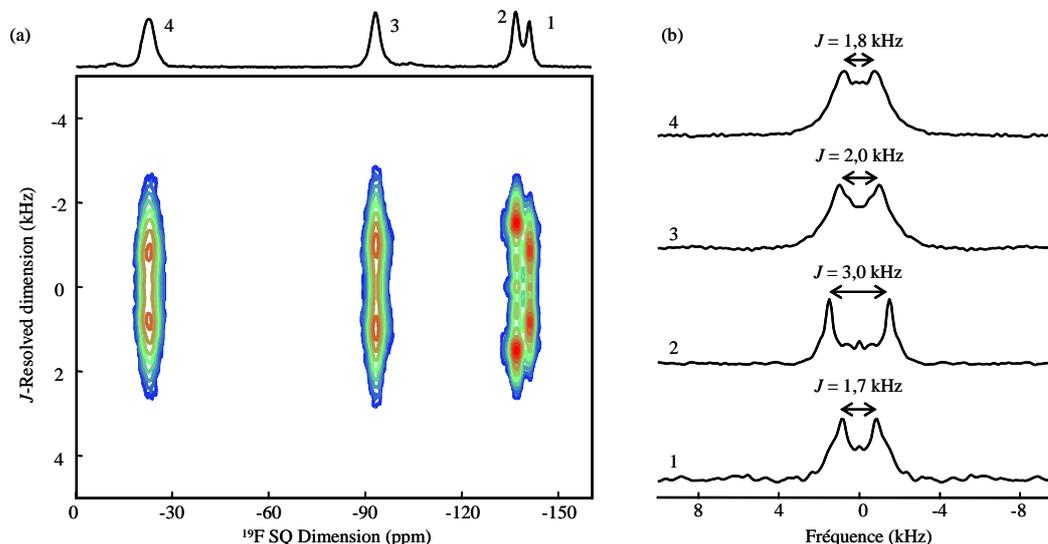


Figure 4.13. Spectre 2D J -resolved filtré simple-quantum de $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ (a). Les tranches verticales correspondant à chaque raie de fluor sont représentées en (b). Les valeurs des constantes de couplage J sont précisées.

Les valeurs des constantes de couplage $J^{19\text{F}-^{207}\text{Pb}}$ mesurées dans $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ (Tableau 4.2) varient de 1,7 à 3,0 kHz et sont comparables à celles déterminées dans $\alpha\text{-PbF}_2$ [13], $\beta\text{-PbF}_2$ [14] et $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ (Tableau 4.1).

Raie	1	2	3	4
δ_{iso}	-141	-136	-93	-23
Attribution	F2	F3	F1	F4 et F5
J	1,7	3,0	2,0	1,8
Nombre Pb	4	2	4	4
$d_{\text{F-Pb}}$	3,221 (x4)	2,803 (x2)	2,535 (x2) 3,239 (x2)	2,512 (x4) pour F4 2,476 (x2) et 2,556 (x2) pour F5

Tableau 4.2. Raie de résonance de ^{19}F , déplacement chimique isotrope (ppm), attribution, valeur de constante de couplage $J^{19\text{F}-^{207}\text{Pb}}$ (kHz), nombre d'atomes de plomb autour de l'atome de fluor ($d_{\text{F-Pb}} < 3,5$) et distance (Å) F-Pb moyenne ($d_{\text{F-Pb}} < 3,5$ Å) dans $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. Les distances F-Pb sont celles calculées à partir de la structure optimisée de $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ (cf chapitre 2).

1.3. PbGaF_5 , $\alpha\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ et verre PZG.

La mesure du couplage $J^{19}\text{F}-^{207}\text{Pb}$ a été étendue aux composés PbGaF_5 et $\alpha\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ dont les structures ne sont pas connues, ainsi qu'à un verre PZG.

1.3.1. PbGaF_5 .

Le spectre J -resolved filtré simple-quantum de PbGaF_5 est présenté Figure 4.14.

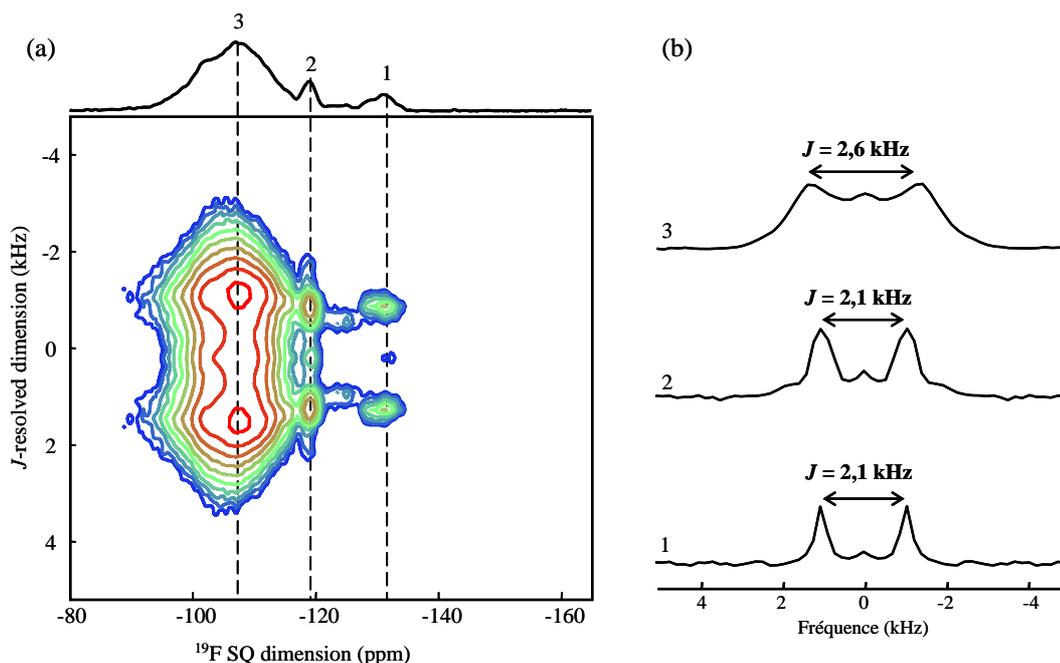


Figure 4.14. Spectre 2D J -resolved filtré simple-quantum de PbGaF_5 (a). Les massifs sont numérotés. Les tranches verticales des massifs, repérées par des traits pointillés, sont représentées en (b). Les valeurs de J sont précisées.

Pour PbGaF_5 , chaque massif correspond à plusieurs sites de fluor non résolus (cf chapitre 2). On mesure ainsi sur le spectre J -resolved filtré simple-quantum (Figure 4.14) des valeurs moyennes de constantes de couplage $J^{19}\text{F}-^{207}\text{Pb}$ pour les atomes de fluor pontants (massif 1) et non pontants (massifs 2 et 3). Elles varient de 2,1 à 2,6 kHz. L'atome de fluor pontant de plus bas déplacement chimique (-159 ppm) a une valeur de couplage J très faible car ses premiers atomes de plomb voisins sont très éloignés (cf chapitre 2) et sa raie est donc filtrée par le bloc J -HMQC.

1.3.2. $\alpha\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$.

Le spectre J -resolved filtré simple-quantum de $\alpha\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ est présenté Figure 4.15.

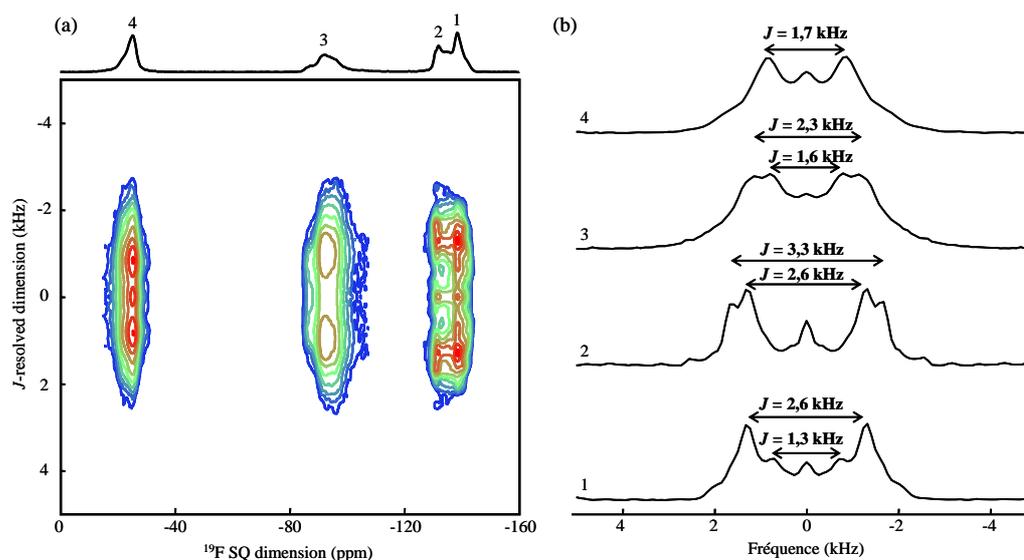


Figure 4.15. Spectre 2D J -resolved filtré simple-quantum de α - Pb_2ZnF_6 (a). Les massifs sont numérotés. Les projections sur la dimension J -resolved de chaque massif sont représentées en (b). Les valeurs des constantes de couplage J sont précisées.

Sur le spectre ^{19}F MAS de α - Pb_2ZnF_6 chaque massif correspond aussi à plusieurs sites de fluor non résolus (*cf* chapitre 2). Ceci est confirmé par le spectre J -resolved filtré simple-quantum (Figure 4.15) qui montre au moins deux constantes de couplage J pour les massifs 1 à 3. Les valeurs de couplage J varient de 1,3 à 3,3 kHz et sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les autres fluorures de plomb.

1.3.3. Verre PZG.

Le spectre J -resolved filtré 1Q Pb du verre PZG 40-20-40 est présenté Figure 4.16.

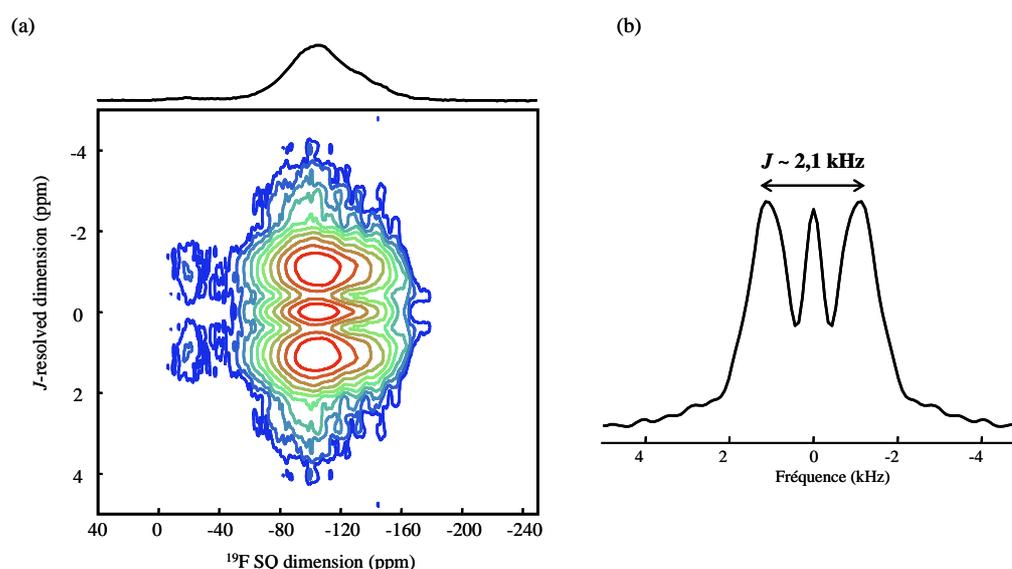


Figure 4.16. Spectre 2D J -resolved filtré simple-quantum du verre PZG 40-20-40 (a). La projection totale sur la dimension J -resolved est présentée en (b). La valeur du couplage J ^{19}F - ^{207}Pb moyen est précisée.

La largeur de raie est de 1,2 kHz, proche de celle mesurée pour les composés cristallisés. Ceci signifie que la largeur des raies observées sur le spectre RMN ^{19}F MAS (~ 15 kHz) du verre est principalement due à des distributions des déplacements chimiques qui sont refocalisées par le bloc J -resolved. La projection totale sur la dimension verticale J -resolved permet de mesurer une valeur couplage J moyen de 2,1 kHz. Les valeurs de couplage particulièrement fortes rencontrées dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ (jusqu'à 4,6 kHz) ne sont pas visibles sur le spectre, et la valeur la plus probable du couplage $^1J^{207}\text{Pb-}^{19}\text{F}$ est donc de 2,1 kHz.

Outre les mesures de couplages $J^{19}\text{F-}^{207}\text{Pb}$ présentées dans ce manuscrit, cette séquence J -resolved filtrée MQ a déjà été appliquée au système de spins $^{27}\text{Al-}^{31}\text{P}$. Le filtre J -MQ a été utilisé dans des phosphates d'aluminium pour établir des connectivités P-Al-P à travers les liaisons et pour compter le nombre total de ^{31}P liés au noyau ^{27}Al [55].

L'expérience pourrait également être utile pour la mesure de couplage J dans d'autres systèmes de spins dilués comme $^{31}\text{P-}^{207}\text{Pb}$, $^{31}\text{P-}^{29}\text{Si}$, $^{31}\text{P-}^{17}\text{O}$ [56],...

1.4. Corrélations $J^{19}\text{F-}^{207}\text{Pb}$ -distances F-Pb ?

Les nombreuses constantes de couplage $J^{19}\text{F-}^{207}\text{Pb}$ mesurées couvrent une gamme importante de valeurs, correspondant à des environnements des atomes de fluor variés, en terme de nombre d'atomes de plomb voisins et de distances F-Pb. Disposant maintenant de structures cristallines résolues, nous avons cherché à corréler ces constantes de couplage aux distances F-Pb.

La Figure 4.17 présente l'évolution de la valeur de constante de couplage $J^{19}\text{F-}^{207}\text{Pb}$ ([13,14], Tableaux 4.1 et 4.2) en fonction de la distance Pb-F moyenne ($d_{\text{F-Pb}} < 3,5 \text{ \AA}$) dans $\alpha\text{-PbF}_2$ [57], $\beta\text{-PbF}_2$ [58], $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ (Tableau 4.1) et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ (Tableau 4.2). Dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$, l'atome F6, qui a deux atomes de plomb voisins à deux distances différentes, présente deux constantes de couplage J (Tableau 4.1). Pour le tracé, nous avons donc considéré que chaque valeur de couplage J était due à un atome de plomb voisin. Nous avons apparié la plus courte distance au plus fort couplage J . Les deux distances étant très proches, l'appariement inverse ne change pas l'allure du graphe.

A part l'atome de fluor de $\beta\text{-PbF}_2$, l'atome F4 dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et les atomes F2 et F3 dans $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$, chaque atome de fluor est entouré de plusieurs atomes de plomb à des distances différentes. Pour ces derniers, on attend donc plusieurs valeurs de couplage. Elles sont rarement résolues et seule une valeur "moyenne" de couplage est généralement mesurée. Toutes les valeurs de couplage J ont été représentées sur un même graphe, sans tenir compte

des coordinences ni des environnements variables des atomes de fluor et de plomb. Cette représentation simplifiée permet toutefois de mettre en évidence une tendance, *i.e.* la diminution globale de la valeur des constantes de couplage $J^{19\text{F}-^{207}\text{Pb}}$ quand la distance F-Pb augmente. Néanmoins, la dispersion des résultats ne permet pas de mettre en évidence un lien direct entre la valeur du couplage J et la distance F-Pb. Pour faire de la valeur du couplage J une sonde structurale, il sera donc nécessaire d'avoir recours à des calculs *ab initio*.

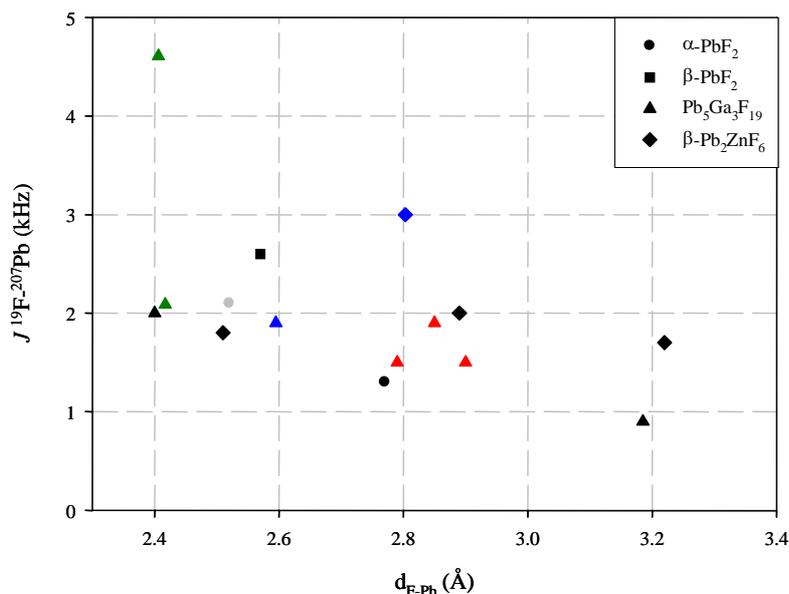


Figure 4.17. Valeurs de couplage $J^{19\text{F}-^{207}\text{Pb}}$ en fonction de la distance F-Pb dans $\alpha\text{-PbF}_2$, $\beta\text{-PbF}_2$, $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. Les couleurs correspondent au nombre d'atomes de plomb premiers voisins de l'atome de fluor : 1 (vert), 2 (bleu), 3 (rouge), 4 (noir) et 5 (gris).

2. Mesure du couplage J entre ^{19}F et un noyau quadripolaire.

Des composés comportant des noyaux quadripolaires, comme ^{27}Al , $^{69,71}\text{Ga}$ et ^{115}In , sont étudiés au laboratoire. Ainsi, nous nous sommes également intéressés au couplage J entre le noyau ^{19}F et ces noyaux quadripolaires. Nous présentons donc dans cette partie, la mise en évidence du couplage J entre ^{19}F et ces noyaux quadripolaires dans les composés $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ et Al).

Ce travail a été réalisé en partie en collaboration avec G. Scholz (Institute of Chemistry, Humboldt University of Berlin). Les spectres RMN présentés ont été enregistrés sur le spectromètre Bruker Avance 300 (7 T) au Mans.

Les composés $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M} = \text{Ga}$ [6,59], $\beta\text{-In}$ [59] et Al [60]) appartiennent à la famille des elpasolites et cristallisent dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ [61]. Les structures sont constituées d'octaèdres MF_6^{3-} isolés, entre lesquels s'insèrent des ions ammonium NH_4^+ (Figure 4.18). Un désordre d'orientation a été mis en évidence pour les ions

NH_4^+ et pour les octaèdres MF_6^{3-} [62]. A plus haute température, une diffusion des protons et des ions fluorures est observée [62].

Les composés dont les spectres sont présentés ont été synthétisés au Mans par réaction en phase solide [59]. Les conditions de synthèse sont regroupées dans l'annexe 1.

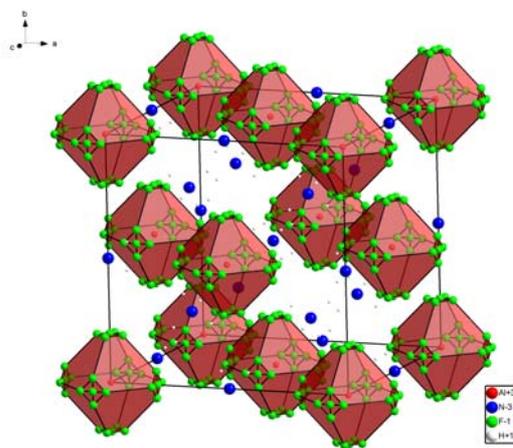


Figure 4.18. Vue en perspective de la structure de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ [60]. Les octaèdres AlF_6^{3-} (avec toutes les positions possibles pour les sites de fluor) sont représentés.

2.1. $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$.

Le couplage J ^{19}F - ^{71}Ga a été mis en évidence, en 2007, par G. Scholz *et al.* dans $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ [6]. Les paramètres quadripolaires du ^{71}Ga ($\nu_Q \sim 28$ kHz, $\eta_Q = 0$) montrent que les octaèdres GaF_6^{3-} présentent une faible distorsion axiale. Les constantes de couplage J ^{71}Ga - ^{19}F et ^{69}Ga - ^{19}F sont résolues sur les spectres MAS $^{71(69)}\text{Ga}$ (Figure 4.19) et ^{19}F (Figure 4.20). Elles sont égales à 263,9 Hz et 197,0 Hz, respectivement [6].

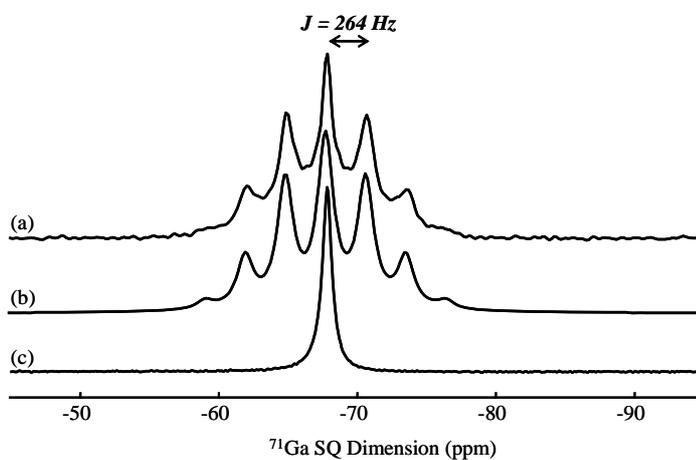


Figure 4.19. Spectres ^{71}Ga MAS (30 kHz) expérimental (a) et reconstruit (b) de $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$. Spectre ^{71}Ga MAS découplé ^{19}F de $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ (c).

Le spectre ^{19}F MAS non découplé de $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ est constitué de deux composantes : d'une part un multiplet dû au couplage J ^{19}F - ^{69}Ga , d'autre part un multiplet dû au couplage J ^{19}F - ^{71}Ga (Figure 4.20a). Les noyaux ^{71}Ga et ^{69}Ga ont un spin $I = 3/2$, les multiplets J ^{69}Ga - ^{19}F et ^{71}Ga - ^{19}F sont donc constitués $(2I+1) = 4$ pics d'égale intensité. Le spectre ^{19}F MAS peut être simplifié en découplant le ^{71}Ga ou le ^{69}Ga (Figure 4.20b). On se retrouve alors dans le cas d'un spin dilué, et le multiplet de couplage J est en majeure partie masqué par le singulet dû à la suppression des effets du couplage scalaire entre le fluor et le spin découplé (Figure 4.20b).

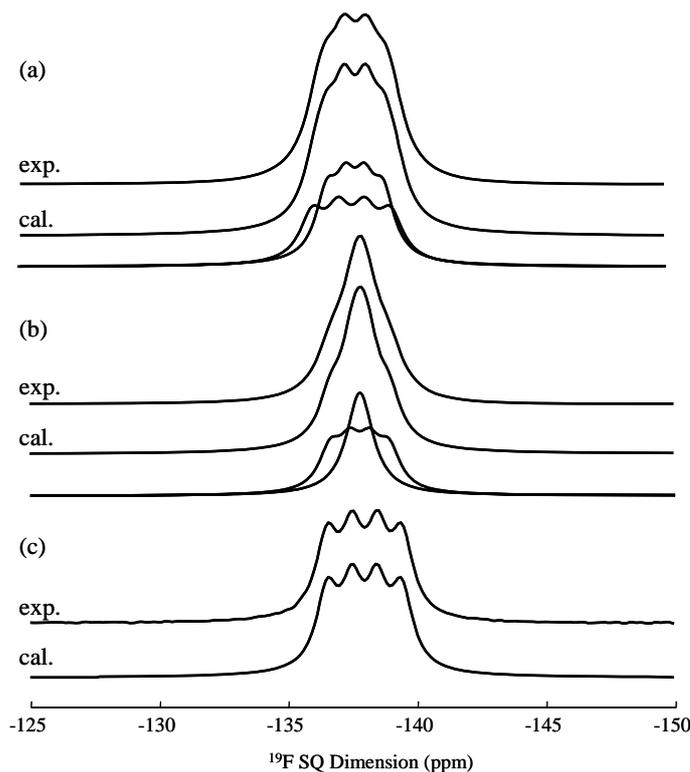


Figure 4.20. Spectres ^{19}F MAS (a), ^{19}F MAS découplé ^{71}Ga (b) et HMQC (c) de $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$. Pour chaque cas, les spectres expérimentaux et calculés sont présentés, ainsi que les composantes individuelles.

Afin d'augmenter la résolution du spectre ^{19}F MAS, nous avons mis en œuvre sur ce composé l'expérience ^{19}F - ^{71}Ga J -HMQC (1D), permettant, dans le cas de ce système de spins dilués, de filtrer la composante singulet. Pour obtenir un spectre non déformé, il est nécessaire de considérer le noyau quadripolaire ^{71}Ga comme un spin $1/2$ fictif. Pour cela, il faut utiliser des impulsions sélectives (champ radiofréquence faible par rapport à la fréquence quadripolaire). Dans ses conditions, seule la transition centrale doit participer au couplage et les composantes du multiplet correspondant aux transitions externes du ^{71}Ga doivent être supprimées. Dans le cas de $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$, la fréquence quadripolaire des deux isotopes de gallium étant particulièrement faible (~ 30 kHz), il est difficile d'être vraiment sélectif. La Figure 4.21 montre la courbe de nutation du ^{71}Ga dans $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$. La courbe est typique d'un spin $1/2$, sans saturation des transitions satellites. Le maximum d'intensité est obtenu pour

une durée d'impulsion t_p de 11 μs , correspondant à un champ radiofréquence d'environ 23 kHz.

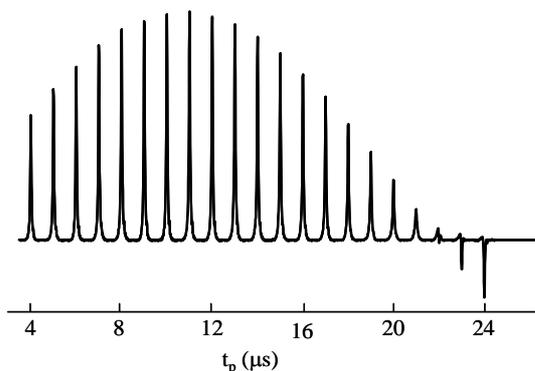


Figure 4.21. Courbe de nutation du ^{71}Ga dans $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ enregistrée à une fréquence MAS de 25 kHz, pour une atténuation de 23 dB.

Le spectre $\{^{19}\text{F}\}$ - ^{71}Ga J -HMQC de $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ (Figure 4.20c) laisse apparaître le multiplet de couplage entre le ^{19}F et le ^{71}Ga . Le spectre est reconstruit avec quatre raies d'intensité relative égale et une valeur de couplage J ^{19}F - ^{71}Ga de 264 Hz, égal à l'éclatement mesuré sur le spectre MAS ^{71}Ga . Les impulsions utilisées sont suffisamment faibles pour ne pas déformer le spectre, mais pas assez pour ne sélectionner que la transition centrale. On obtient donc le spectre complet (composante centrale et transitions externes). Dans le cas d'un noyau de spin $1/2$ couplé à un noyau quadripolaire, on observe parfois que l'éclatement entre deux pics successifs du multiplet n'est pas constant. Ceci est dû au terme de second ordre du couplage quadripolaire qui n'est pas moyenné par la rotation à l'angle magique, mais également au couplage dipolaire hétéronucléaire, au couplage quadripolaire du noyau Q, à l'anisotropie de couplage J et aux orientations relatives des tenseurs de couplage dipolaire et quadripolaire [63-65]. Dans le cas de $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$, cet effet n'est pas observé car la valeur de la fréquence quadripolaire est très faible.

2.2. β - $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$.

$(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ présente une transition de phase réversible vers 80°C [59]. Seule l'étude de la phase haute température (β), isotype de $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$, est présentée.

Le noyau ^{115}In possède un spin $I = 9/2$ et une abondance naturelle de 95,7%. Comme attendu, le spectre ^{115}In découplé ^{19}F de β - $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ présente une raie unique à -139 ppm (Figure 4.22). Comme pour $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$, la raie ne présente pas de forme quadripolaire. Le spectre non découplé montre un couplage J ^{19}F - ^{115}In bien résolu. Le spectre est reconstruit

avec un septuplet, caractéristique d'un atome d'indium au centre d'un octaèdre de fluor. La constante de couplage scalaire vaut 284 Hz.

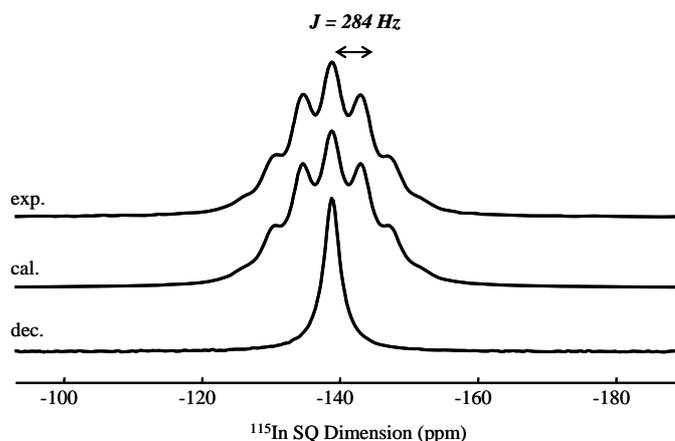


Figure 4.22. Spectres ^{115}In , découplé ^{19}F (en bas) et non découplé (en haut), de $\beta\text{-(NH}_4\text{)}_3\text{InF}_6$ enregistrés à une température de 90°C . La reconstruction du spectre non découplé est également présentée.

Le spectre ^{19}F MAS découplé ^{115}In est constitué d'une seule raie à -154 ppm. Le spectre non découplé peut être reconstruit avec un multiplet à $(9+1)$ raies d'égales intensité (Figure 4.23), comme attendu pour un atome de fluor voisin d'un noyau de spin $9/2$.

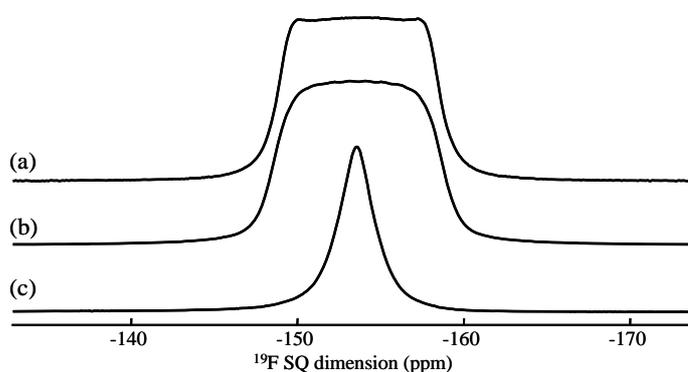


Figure 4.23. Spectres ^{19}F MAS (30 kHz) expérimental (a) et reconstruit en utilisant une valeur de couplage $J^{19}\text{F}-^{115}\text{In}$ de 284 Hz (b) de $\beta\text{-(NH}_4\text{)}_3\text{InF}_6$. En (c) est présenté le spectre ^{19}F MAS découplé ^{115}In . Les spectres ont été enregistrés à une température de 90°C .

2.3. $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$.

Contrairement aux spectres RMN des deux composés précédemment présentés, ni le spectre MAS ^{19}F ni le spectre MAS ^{27}Al de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ne mettent en évidence de couplage $J^{19}\text{F}-^{27}\text{Al}$ (Figure 4.24). Les largeurs des raies de résonance de ^{19}F et ^{27}Al sont de 320 et 54 Hz, respectivement, ce qui implique un couplage $J^{19}\text{F}-^{27}\text{Al}$ inférieur à ~ 10 Hz. Une seule valeur de couplage $J^{19}\text{F}-^{27}\text{Al}$ pour un aluminium en coordinence six fluorée a été reportée en phase liquide : 19 Hz [66].

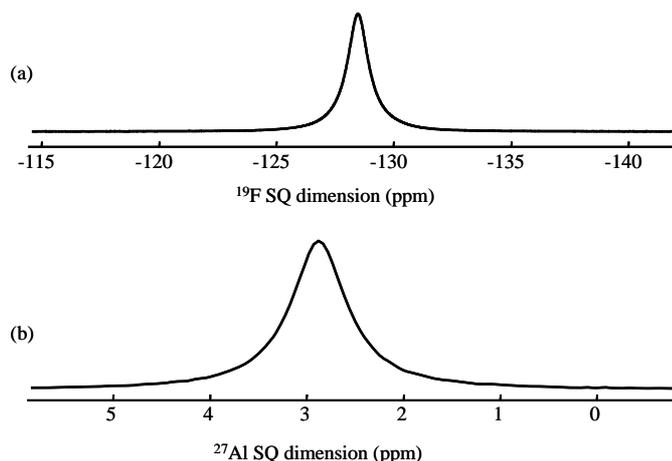


Figure 4.24. Spectres RMN MAS ^{19}F (en haut) et ^{27}Al (en bas) de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$.

Les couplages J ^{19}F - $^{69,71}\text{Ga}$ et ^{19}F - ^{119}In sont donc particulièrement bien résolus sur les spectres RMN (^{19}F et $^{69,71}\text{Ga}$ ou ^{119}In) dans les composés que nous venons de présenter. Si ce couplage était aussi fort dans les fluorures de base GaF_3 et InF_3 , il devrait également être résolu sur leurs spectres RMN (la largeur de la raie ^{71}Ga de GaF_3 est de 690 Hz à 9,4 T), ce qui n'est pas le cas. La principale différence entre ces composés est le mode de connexion des octaèdres MF_6^{3-} entre eux : dans les elpasolites, les octaèdres sont isolés, alors qu'ils sont connectés par sommets dans les fluorures élémentaires. Ici, le couplage J ne semble visible que pour des octaèdres isolés. Cette constatation peut être étendue aux autres paires de spins (*cf* introduction). La seule exception concerne la paire ^{19}F - ^{207}Pb pour laquelle les polyèdres PbF_n sont connectés dans tous les composés étudiés.

Conclusions.

Nous avons mis au point l'expérience J -resolved filtrée MQ permettant de mesurer des constantes de couplage J hétéronucléaire dans des systèmes de spins dilués. L'utilisation des filtres J -MQ apporte une nette amélioration de la résolution des multiplets par rapport à l'expérience classique J -resolved en supprimant le singulet dû au noyau dilué. Il est possible d'augmenter l'ordre de cohérence du filtre et de mesurer le couplage J à partir de multiplets d'ordres supérieurs. Nous avons appliqué cette séquence à la paire de spins ^{19}F - ^{207}Pb dans divers fluorures de plomb cristallisés, ce qui nous a permis de mesurer une vingtaine de constantes de couplage. Les valeurs de couplage sont fortes, comme dans α et β - PbF_2 , et assez dispersées, reflétant la diversité des environnements des atomes de fluor. L'expérience a été étendue à un verre PZG, montrant que la valeur de couplage J ^{19}F - ^{207}Pb la plus probable est de 2,1 kHz.

Nous avons ensuite cherché à mettre en évidence le couplage J entre le ^{19}F et des noyaux quadripolaires (^{27}Al , ^{71}Ga et ^{119}In), ce qui n'a pu être réalisé que pour les elpasolites

$(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ et $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ présentant des octaèdres MF_6 isolés. Les résultats obtenus confirment que le couplage J réduit $^{19}\text{F-X}$, dans une même famille augmente, avec le numéro atomique [15].

Des calculs de couplage J $^{19}\text{F-X}$ ($X = ^{129}\text{Xe}$ [8,67,68], ^{75}As [8]) par des méthodes *ab initio* ont été réalisés avec les codes ACES II [67], ZORA-DFT [68] ou ADF [8], adaptés pour des systèmes moléculaires. Plus récemment des calculs de constante de couplage scalaire ont été réalisés en utilisant des conditions aux limites périodiques, mieux adaptées aux composés cristallisés [69]. Une perspective de ce travail sera de confronter nos mesures de couplage J à des calculs utilisant cette méthode.

Références.

- [1] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2870-2871.
- [2] J. S. Hu, S. Grzesiek, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 1803-1804.
- [3] W. C. Lai, N. McLean, A. Gansmüller, M. A. Verhoeven, G. C. Antonioli, M. Carravetta, L. Duma, P. H. M. Bovee-Geurts, O. G. Johannessen, H. J. M. de Groot, J. Lugtenburg, L. Emsley, S. P. Brown, R. C. D. Brown, W. J. DeGrip, M. H. Levitt, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3878-3879.
- [4] M. Weil, M. Puchberger, E. Fuglein, E. J. Baran, J. Vannahme, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 801-808.
- [5] E. R. Andrew, M. Firth, A. Jasinski, P. J. Randall, *Phys. Lett.* 31 (1970) 446-447.
- [6] T. Krahl, M. Ahrens, G. Scholz, D. Heidemann, E. Kemnitz, *Inorg. Chem.* 42 (2008) 663-670.
- [7] E. R. Andrew, L. F. Farnell, T. D. Gledhill, *Phys. Rev. Lett.* 19 (1967) 6-7.
- [8] M. Gerken, P. Hazendonk, A. Iuga, J. Nieboer, M. Tramsek, E. Goreshnik, B. Zemva, S. Zheng, J. Autschbach, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 6069-6077.
- [9] L. S. Du, R. W. Schurko, K. H. Lim, C. P. Grey, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 760-768.
- [10] D Massiot, travaux présentés dans divers congrès mais non publiés.
- [11] S. P. Gabuda, V. Ya. Kavun, S. G. Kozlova, V. V. Tverskikh, *Russ. J. Coord. Chem.*, 29 (2003) 1-5.
- [12] M. Gerken, P. Hazendonk, J. Nieboer, G. J. Schrobilgen, *J. Fluorine Chem.* 125 (2004) 1163-1168.
- [13] F. Wang, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 970-980.
- [14] R. E. Sears, Q. Zh. Guo, H. J. Mackey, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 5448-5452.
- [15] J. F. Lehmann, G. J. Schrobilgen, K. O. Christie, A. Kornath, R. J. Suontamo, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 6905-6921.
- [16] G. L. Smith, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 1369-1378.
- [17] K. Koppe, V. Bilir, H.-J. Frohn, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 9425-9437.
- [18] W. J. Casteel Jr., P. Kolb, N. LeBlond, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 929-942.
- [19] W. J. Casteel Jr., D. M. MacLeod, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 7279-7288.
- [20] W. J. Casteel Jr., D. A. Dixon, N. LeBlond, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen *Inorg. Chem.* 37 (1998) 340-353.

- [21] H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 5261-5273.
- [22] H. P. A. Mercier, M. D. Moran, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, R. J. Suontamo, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 49-60.
- [23] N. Keller, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2118-2129.
- [24] H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2921-2937.
- [25] M. D. Moran, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 5034-5045.
- [26] M. Gerken, P. Kolb, A. Wegner, H. P. A. Mercier, H. Borrmann, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2813-2824.
- [27] B. Fir, J. M. Whalen, H. P. A. Mercier, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 1978-1996.
- [28] D. S. Brock, V. Bilir, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 3598-3611.
- [29] F. Y. Fujiwara, J. S. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7625-7631.
- [30] K. O. Christe, D. A. Dixon, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 4911-4919.
- [31] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. P. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3351-3361.
- [32] K. O. Christe, D. A. Dixon, H. G. Mack, H. Oberhammer, A. Pagelot, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 11279-11284.
- [33] K. O. Christe, D. A. Dixon, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 9461-9467.
- [34] K. O. Christe, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2850-2858.
- [35] K. O. Christe, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 3918-3928.
- [36] K. O. Christe, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 837-840.
- [37] R. J. Gillespie, B. Landa, G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1972) 607-609.
- [38] R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1974) 90-92.
- [39] J. H. Holloway, G. J. Schrobilgen, P. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1975) 40-41

- [40] J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, S. J. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982) 210-211.
- [41] G. A. Schumacher, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2178-2183.
- [42] G. A. Schumacher, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2923-2929.
- [43] R. G. Syvret, K. M. Mitchell, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3381-3385.
- [44] R. G. Syvret, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1564-1573.
- [45] R. G. Syvret, G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 1529-1530.
- [46] J. Mason, *Multinuclear NMR*, Ed. J. Mason, Plenum Press: New York (1987) 623-629.
- [47] G. Wu, R. E. Wasylshen, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 145-148.
- [48] S. P. Brown, M. Perez-Torralla, D. Sanz, R. M. Claramunt, L. Emsley, *Chem. Commun.* (2002) 1852-1853.
- [49] A. Lesage, L. Emsley, M. Chabanas, C. Copéret, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* 41 (2002) 4535-4538.
- [50] S. P. Brown, L. Emsley, *J. Magn. Reson.* 171 (2004) 43-47.
- [51] F. Fayon, I. J. King, R. K. Harris, R. K. B. Gover, J. S. O. Evans, D. Massiot, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2234-2239.
- [52] F. Fayon, I. J. King, R. K. Harris, J. S.O. Evans, D. Massiot, *C. R. Chimie* 7 (2004) 351-361.
- [53] C. Martineau, F. Fayon, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, D. Massiot, *Chem. Commun.* (2007) 2120-2122.
- [54] M. Bak, J. Rasmussen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* 147 (2000) 296-330.
- [55] M. Deschamps, F. Fayon, J. Hiet, N. Pellerin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 1298-1303.
- [56] C. Roiland, Thèse, Université d'Orléans, 2007.
- [57] P. Boldrini, B. O. Loopstra, *Acta. Crystallogr.* 22 (1967) 744-745.
- [58] N. H. Kolderup, *Mineral. Abstracts* 3 (1924) 340.
- [59] A. Tressaud, S. Khaïroun, I. Rebardel, T. Kobayashi, T. Matsuo, H. Sugo, *Phys. Status Solidi* 96 (1986) 406-414.
- [60] A. A. Udovenko, N. M. Laptash, I. G. Maslennikova, *J. Fluorine Chem.* 124 (2003) 5-15.
- [61] I. N. Flerov, M. V. Gorev, K. S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Granec, M. Couzi, *Mater. Sci. Eng. R* 24 (1998) 81-151.
- [62] A. Sasaki, Y. Furukawa, D. Nakamura, *Physik Chem.* 93 (1989) 1142.

- [63] E. M. Menger, W. S. Veeman, *J. Magn. Reson.* 46 (1982) 257-268.
- [64] A. C. Olivieri, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5758-5763.
- [65] R. K. Harris, A. C. Olivieri, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 24 (1992) 435-456.
- [66] J. W. Akitt, *Prog. Nucl. Magn. Reson.* 21 (1989) 1-149.
- [67] A. Antusek, M. Pecul, J. Sadlej, *Chem. Phys. Lett.* 427 (2006) 281-288.
- [68] D. L. Bryce, R. E. Wasylshen, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 3091-3101.
- [69] S. N. A. Joyce, J. R. Yates, C. J. Pickard, F. Mauri, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 204107.

Chapitre 5

Attribution des raies RMN de fluorures :

Modélisation et/ou RMN 2D ?

Introduction.

Grâce aux progrès technologiques et méthodologiques (hautes fréquences de rotation MAS, hauts champs magnétiques, MQ-MAS...), il est maintenant possible d'extraire avec une grande précision différents paramètres RMN à partir de la reconstruction des spectres expérimentaux : déplacements chimiques isotropes pour le ^{19}F , et déplacements chimiques isotropes et valeurs de paramètres quadripolaires ν_Q (ou C_Q) et η_Q pour les noyaux quadripolaires (^{27}Al et ^{23}Na notamment). Une des difficultés réside ensuite en l'attribution des raies de résonance aux sites cristallographiques correspondants. Une stratégie possible est de calculer ces paramètres RMN à partir de données structurales. Ceci a conduit durant les dernières années au développement d'outils de calcul utilisant des approches semi-empiriques (modèle semi-empirique, dit de superposition, développé au Mans par B. Bureau *et al.* [1] puis amélioré par M. Body *et al.* [2]) ou *ab initio* (code GAUSSIAN [3]) pour le calcul du déplacement chimique du ^{19}F [1,2,4-13]. Plusieurs codes *ab initio* (WIEN2k [14], ADF [15], VASP [16,17], PARATEC [18], CASTEP [19,20] ...) permettent le calcul des paramètres quadripolaires. Au cours de sa thèse, M. Body [21] a montré l'efficacité du code WIEN2k [14] pour le calcul des paramètres quadripolaires du noyau ^{27}Al dans les composés cristallisés des binaires $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3$ et $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3$ et du ternaire $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$ [22-25]. Auparavant, G. Silly *et al.* [26] avaient également employé ce code pour calculer les paramètres quadripolaires des noyaux ^{27}Al et ^{23}Na dans des composés du binaire NaF-AlF_3 . J'ai, au cours de mon stage de maîtrise de chimie au LdOF et LPEC puis au début de ma thèse, utilisé ces outils (modèle semi-empirique et code WIEN2k) pour des composés du système ternaire $\text{NaF-CaF}_2\text{-AlF}_3$: $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ [27], $\alpha\text{-NaCaAlF}_6$ [28] et $\beta\text{-NaCaAlF}_6$ [29].

En RMN du ^{19}F , les incertitudes sur les valeurs calculées empêchent parfois une attribution certaine de toutes les raies de résonance du fluor si les valeurs de déplacement chimique isotrope sont proches. La RMN multidimensionnelle, en montrant les connectivités entre le fluor et ses proches voisins, est alors indispensable pour réaliser ces attributions et pourrait permettre de valider les calculs de déplacements chimiques. L'expérience en RMN 2D acquise aux cours de ma thèse a été mise à profit afin d'attribuer les raies des spectres ^{19}F MAS de fluoroaluminates à leurs sites cristallographiques respectifs. Le couplage dipolaire a été employé par le biais d'expériences $^{19}\text{F}\text{-}^{27}\text{Al}$ CP-HETCOR et $^{19}\text{F}\text{-}^{19}\text{F}$ DQ-SQ pour sonder les proximités entre atomes. Notre choix s'est porté sur $\beta\text{-BaAlF}_5$ [30], $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ [31] et $\alpha\text{-CaAlF}_5$ [32], car ces composés, de structures connues et optimisées [25], présentent des caractéristiques cristallographiques et spectroscopiques susceptibles de montrer la faisabilité

et les limites de la méthodologie proposée. De plus, les raies de ^{27}Al de ces composés [24] ont été attribuées avec certitude [25]. Les raies de ^{19}F ont également été attribuées à l'aide du modèle de superposition [1]. Il nous a semblé intéressant de vérifier ces attributions.

Dans ce chapitre, sont donc regroupés deux articles (le premier [4], le second *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 950-957). Le premier est relatif à la détermination et au calcul de paramètres RMN pour l'attribution des raies de ^{19}F , ^{23}Na et ^{27}Al dans des composés cristallisés du ternaire $\text{NaF-CaF}_2\text{-AlF}_3$. Le second montre les potentialités et les limites des expériences RMN 2D de corrélation pour l'attribution des raies de ^{19}F dans des fluoroaluminates.

Multinuclear High-Resolution NMR Study of Compounds from the Ternary System NaF–CaF₂–AlF₃: from Determination to Modeling of NMR Parameters

C. Martineau,*† M. Body,‡ C. Legein,† G. Silly,§ J.-Y. Buzaré,‡ and F. Fayon||

Laboratoire des Oxydes et Fluorures, CNRS UMR 6010, and Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, CNRS UMR 6087, Institut de Recherche en Ingénierie Moléculaire et Matériaux Fonctionnels, CNRS FR 2575, Université du Maine, Avenue O. Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France, Laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée, CNRS UMR 5617, Institut Charles Gerhardt, CNRS FR 1878, Université de Montpellier II, Place Eugène Bataillon, CC 03, 34095 Montpellier Cedex 5, France, and Centre de Recherche sur les Matériaux Haute Température, UPR CNRS 4212, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 02, France

Received July 20, 2006

²⁷Al and ²³Na NMR satellite transition spectroscopy and 3Q magic-angle-spinning spectra are recorded for three compounds from the ternary NaF–CaF₂–AlF₃ system. The quadrupolar frequency ν_Q , asymmetry parameter η_Q , and isotropic chemical shift δ_{iso} are extracted from the spectrum reconstructions for five aluminum and four sodium sites. The quadrupolar parameters are calculated using the LAPW-based ab initio code WIEN2k. It is necessary to perform a structure optimization of all compounds to ensure a fine agreement between experimental and calculated parameters. By a comparison of experimental and calculated values, an attribution of all of the ²⁷Al and ²³Na NMR lines to the crystallographic sites is achieved. High-speed ¹⁹F NMR MAS spectra are recorded and reconstructed for the same compounds, leading to the determination of 18 isotropic chemical shifts. The superposition model developed by Bureau et al. is used, allowing a bijective assignment of the ¹⁹F NMR lines to the crystallographic sites.

Introduction

Thanks to recent important technological and methodological improvements such as high-speed magic angle spinning (MAS) and high-field, multiqumta MAS (MQ-MAS), we are now able to accurately extract isotropic chemical shifts and quadrupolar parameters ν_Q (quadrupolar frequency) and η_Q (asymmetry parameter) from the reconstruction of experimental NMR spectra, even for multisite compounds. At present, one of the challenging tasks in solid-state NMR consists of assigning the NMR resonance lines

to the corresponding crystallographic sites. One strategy to solve this problem is to precisely calculate the chemical shifts and quadrupolar parameters. This has led, in the past few years, to the development of calculation tools, using either semiempirical or ab initio approaches.

In the case of quadrupolar nuclei, ab initio codes (WIEN2k,¹ ADF,² VASP,^{3,4} PARATEC,⁵ etc.) are able to provide quadrupolar parameters from structural data with good accuracy. The WIEN2k code was proven to be very efficient

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: charlotte.martineau.etu@univ-lemans.fr. Fax: 02 43 83 35 06.

† Laboratoire des Oxydes et Fluorures, CNRS UMR 6010, Université du Maine.

‡ Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, CNRS UMR 6087, Université du Maine.

§ Laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée, CNRS UMR 5617, Université de Montpellier II.

|| Centre de Recherche sur les Matériaux Haute Température, UPR CNRS 4212.

- (1) Blaha, P.; Schwarz, K.; Masden, G. K. H.; Kvasnicka, D.; Luitz, J. In *WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*; Schwarz, K., Ed.; Technische Universität: Wien, Austria, 2001; ISBN 3-9501031-1-2.
- (2) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbersen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
- (3) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 13115–13118.
- (4) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (5) Pfommer, B.; Raczowski, D.; Canning, A.; Louie, S. G. *PARATEC (PARALLEL Total Energy Code)*; Lawrence Berkeley National Laboratory (with contributions from Mauri, F.; Cote, M.; Yoon, Y.; Pickard, C.; Heynes, P.): San Francisco, CA.

and reliable.^{6–18} A key step in the success of these calculations is the optimization of the structures: the atomic positions of the atoms are adjusted, keeping the cell parameters unchanged, until the forces acting on the atoms are minimized. This optimization step is especially important for compounds whose structures were determined from powder diffraction data.^{17–20} Finally, by a comparison of experimental and calculated data, a bijective attribution of the NMR resonance lines to the crystallographic sites can be achieved.

¹⁹F NMR isotropic chemical shifts can be calculated thanks to a semiempirical superposition model developed by Bureau et al.²¹ This model was built for purely ionic fluorides. It assumes that each cation surrounding the studied fluorine anion contributes to the ¹⁹F NMR isotropic chemical shift. Body et al.,²² by refining the model on compounds from the binaries CaF₂–AlF₃ and BaF₂–AlF₃, have previously shown that it can be predictive.^{17,22}

In this work, we propose an application of these methods to three compounds from the ternary NaF–CaF₂–AlF₃ system: Na₂Ca₃Al₂F₁₄,²³ α-NaCaAlF₆,²⁴ and β-NaCaAlF₆.²⁵ In a first step, the experimental quadrupolar parameters ν_Q and η_Q of ²⁷Al and ²³Na are extracted from the reconstruction of 3Q-MAS^{26,27} and SATellite TRANSition Spectroscopy (SATRAS)^{28,29} NMR experiments. Next we apply the

WIEN2k¹ code to calculate the quadrupolar parameters of these nuclei. A comparison between calculated and experimental values is done, and all of the ²⁷Al and ²³Na NMR resonances are assigned to the crystallographic sites. In a second part, ¹⁹F NMR isotropic chemical shifts δ_{iso} are determined from the reconstruction of ¹⁹F NMR MAS spectra. Then, we make a first assignment of the NMR lines to the crystallographic sites using the superposition model, as was initially proposed by Bureau et al.²¹ The agreement is better when using the structures of the compounds optimized with the WIEN2k¹ code.

Materials and Methods

1. Synthesis. Three compounds were observed in the NaF–CaF₂–AlF₃ ternary system: Na₂Ca₃Al₂F₁₄,²³ Na₄Ca₄Al₇F₃₃,²⁵ and two polymorphic α and β forms of NaCaAlF₆.^{24,25}

AlF₃, Na₅Al₃F₁₄, and Na₂Ca₃Al₂F₁₄ always remain as impurities in Na₄Ca₄Al₇F₃₃. This compound was not included in our study. Actually, the AlF₃ ¹⁹F NMR resonance line matches one of the compound lines, which is a hindrance to accurately determining the relative intensity of this peak. Moreover, in this compound, one sodium cation and one fluorine anion have a site occupancy equal to 0.33 and 0.25, respectively,²⁵ which prevents us from doing ab initio calculations.

Na₂Ca₃Al₂F₁₄²³ and α-NaCaAlF₆²⁴ were synthesized from solid-state reaction of stoichiometric mixtures of NaF, CaF₂, and AlF₃ in sealed platinum tubes. With these starting materials being moisture-sensitive, all operations of weighing, mixing, and grinding were done in a dry glovebox under a nitrogen atmosphere. The corresponding stoichiometric mixtures were heated at 650 °C for 12 h for Na₂Ca₃Al₂F₁₄²³ and at 690 °C for 8 days for α-NaCaAlF₆ and naturally cooled. The purity of the obtained phases was checked by the X-ray powder diffraction method. CaF₂ is present as an impurity in Na₂Ca₃Al₂F₁₄.

β-NaCaAlF₆ was obtained from hydrothermal synthesis. CaF₂ and Na₅Al₃F₁₄ are present as impurities.

2. NMR Experiments. ²⁷Al ($I = 5/2$) and ²³Na ($I = 3/2$) NMR SATRAS spectra were recorded on an Avance 300 Bruker spectrometer (magnetic field $B_0 = 7$ T) using a cross-polarization (CP) MAS probe with either a 4-mm rotor (spinning frequency up to 15 kHz, adapted for small ν_Q) or a 2.5-mm rotor (spinning frequency up to 35 kHz). Under this magnetic field, the Larmor frequencies of ²⁷Al and ²³Na are 78.2 and 79.4 MHz, respectively. A 1 M solution of Al(NO₃)₃ and a 1 M solution of Na(NO₃)₃ were used as external references for ²⁷Al and ²³Na, respectively. The linear regime was ensured by using a short pulse duration (1 μs) and a low-radio-frequency (RF) field strength (26 kHz) for both quadrupolar nuclei. The recycle delay was 1 s. Between 4096 and 18 432 free induction decays (FIDs) were accumulated for the ²⁷Al NMR spectra, and between 10 240 and 32 768 FIDs were accumulated for the ²³Na NMR spectra. Under these experimental conditions, the relative peak intensities are quantitative. The reconstruction of the SATRAS spectra was achieved using a homemade FORTRAN 95 code based on the theoretical treatment of SATRAS NMR spectra developed by Skibsted et al.^{28,30} and lately corrected.^{31,32} The parameters δ_{iso} , ν_Q , and η_Q are extracted from the reconstruction. When several

- (6) Iglesias, M.; Schwarz, K.; Blaha, P.; Baldomir, D. *Phys. Chem. Miner.* **2001**, *28*, 67–75.
- (7) Tsvyashchenko, A. V.; Fomicheva, L. N.; Magnitskaya, M. V.; Shirani, E. N.; Brudanin, V. B.; Filossofov, D. V.; Kochetov, O. I.; Lebedev, N. A.; Novgorodov, A. F.; Salamatin, A. V.; Korolev, N. A.; Velichkov, A. I.; Timkin, V. V.; Menushenkov, A. P.; Kuznetsov, A. V.; Shabanov, V. M.; Akselrod, Z. Z. *Solid State Commun.* **2001**, *119*, 153–158.
- (8) Bastow, T. J. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *354*, 156–159.
- (9) Siegel, R.; Hirsching, J.; Carlier, D.; Ménétrier, M.; Delmas, C. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2003**, *23*, 243–262.
- (10) Bastow, T. J. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*, 516–520.
- (11) Bastow, T. J.; West, G. W. J. *Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, 8389–8406.
- (12) Corti, M.; Gabetta, A.; Fanciulli, M.; Svane, A.; Christensen, N. E. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 064416.
- (13) Silly, G.; Legein, C.; Buzaré, J.-Y.; Calvayrac, F. *Solid State NMR* **2004**, *25*, 241–251.
- (14) Zhou, B.; Giavani, T.; Bildsoe, H.; Skibsted, J.; Jakobsen, H. J. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 233–238.
- (15) Hansen, M. R.; Madsen, G. K.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1989–1997.
- (16) D'Espinose de Lacaillerie, J.-B.; Barberon, F.; Romanenko, K. V.; Lapina, O. B.; Le Pollès, L.; Gautier, R.; Gan, Z. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14033.
- (17) Body, M.; Silly, G.; Legein, C.; Buzaré, J.-Y.; Calvayrac, F.; Blaha, P. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3637–3643.
- (18) Body, M.; Silly, G.; Legein, C.; Buzaré, J.-Y.; Calvayrac, F.; Blaha, P. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *424*, 321–326.
- (19) Brazdova, V.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Sauer, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 394–400.
- (20) Hansen, M. R.; Madsen, G. K. H.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5975–5983.
- (21) Bureau, B.; Silly, G.; Emery, J.; Buzaré, J.-Y. *Chem. Phys.* **1999**, *249*, 89–104.
- (22) Body, M.; Silly, G.; Legein, C.; Buzaré, J.-Y. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2474–2485.
- (23) Courbion, G.; Ferey, G. *J. Solid State Chem.* **1988**, *76*, 426–431.
- (24) Le Bail, A.; Hemon-Ribaud, A.; Courbion, G. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, *35*, 265–272.
- (25) Hemon, A.; Courbion, G. *J. Solid State Chem.* **1990**, *84*, 153–164.
- (26) Frydman, L.; Hardwood, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5367–5368.
- (27) Medek, A.; Hardwood, J. S.; Frydman, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12779–12787.

- (28) Skibsted, J.; Nielsen, N. C.; Bildsoe, H. J.; Jakobsen, H. J. *J. Magn. Reson.* **1991**, *95*, 88–117.
- (29) Jäger, C.; Blümich, B., Eds. *Solid State NMR II*; Springer-Verlag: Berlin, 1994; p 133.

Table 1. Space Groups of the Studied Compounds and Numbers of Fluorine, Aluminum, and Sodium Sites^a

compound	space group	F	Al	Na
Na ₂ Ca ₃ Al ₂ F ₁₄	I213	3 (24c, 24c, 8a)	1 (8a, 3)	1 (8a, 3)
α-NaCaAlF ₆	P2 ₁ /c	12 (4e)	2 (4e, 1)	2 (4e, 1)
β-NaCaAlF ₆	P321	3 (6g)	2 (1a, 32; 2d, 3)	1 (3f, 2)

^a The Wyckoff multiplicities of the fluorine sites are indicated in parentheses. The Wyckoff multiplicities and site symmetries of the aluminum and sodium sites are indicated in parentheses.

aluminum or sodium sites are present, 3Q-MAS^{26,27} experiments were performed prior to the SATRAS spectra. We used the three-pulse z -filter³³ sequence and synchronized the experiment with the spinning rate (25 kHz). Signal acquisition was done using the States procedure.³⁴ Pulse durations to create the triple quantum and the conversion were respectively taken to 2.3 and 0.8 μ s for ²⁷Al and 2.8 and 1.1 μ s for ²³Na with a RF field of 188 kHz for both nuclei. The durations of the selective pulses after the z filter were 8 and 14 μ s for ²⁷Al and ²³Na, respectively. A two-dimensional Fourier transformation followed by a shearing³⁵ transformation gave a pure absorption two-dimensional spectrum. An estimation of the quadrupolar parameters of each contribution was obtained by reconstructing the corresponding F1 slices with the *Dmfit* software.³⁶ This allows the reconstruction of the central transition using four adjustable parameters: quadrupolar frequency ν_Q , asymmetry parameter η_Q , isotropic chemical shift δ_{iso} , line width, line shape, and relative line intensity.

Quantitative ¹⁹F NMR MAS spectra were acquired either on an Avance 300 Bruker spectrometer (7 T) with a Larmor frequency of 282.2 MHz for ¹⁹F or on an Avance 750 Bruker (17.6 T, 705.8 MHz for ¹⁹F) spectrometer using a high-speed CP MAS probe with a 2.5-mm rotor. The external reference chosen for isotropic chemical shift determination was C₆F₆ (δ_{iso} C₆F₆ vs CFCl₃ = -164.2 ppm²¹). A single t_{90} pulse sequence was applied (4 μ s, 61 kHz), followed by the FID acquisition. The delay between two acquisitions was 1 s, ensuring the quantitativeness of the spectra. The discrimination of isotropic peaks from side bands was achieved by recording spectra at various spinning rates from 20 to 35 kHz. The ¹⁹F NMR spectra were reconstructed using the *Dmfit* software.³⁶ This allows a full reconstruction of the spectra (including the spinning side bands) with six adjustable parameters: isotropic chemical shift δ_{iso} , chemical shift anisotropy δ_{aniso} , chemical shift asymmetry parameter η_{CS} , line width, relative line intensity, and line shape. δ_{iso} , δ_{aniso} , η_{CS} , relative line intensity, and line shape were assumed to be independent of the spinning rate.

Results

1. ²⁷Al and ²³Na NMR. Na₂Ca₃Al₂F₁₄ presents one aluminum site and one sodium site (Table 1). Its structure

- (30) Skibsted, J.; Nielsen, N. C.; Bildsoe, H.; Jakobsen, H. J. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *188*, 405–412.
- (31) Ding, S.; McDowell, C. A. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *333*, 413–418.
- (32) Scholz, G.; Stösser, R.; Klein, J.; Buzaré, J.-Y.; Silly, G.; Lalignat, Y.; Ziemer, B. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2002**, *14*, 2101–2117.
- (33) Amoureux, J. P.; Fernandez, C.; Steuernagel, S. *J. Magn. Reson.* **1996**, *123*, 116–118.
- (34) States, D.; Haberkorn, R.; Ruben, D. *J. Magn. Reson.* **1982**, *48*, 286–292.
- (35) Ernst, R.; Bodenhausen, G.; Wokaun, A. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*; Oxford University Press: New York, 1987.
- (36) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70–76.

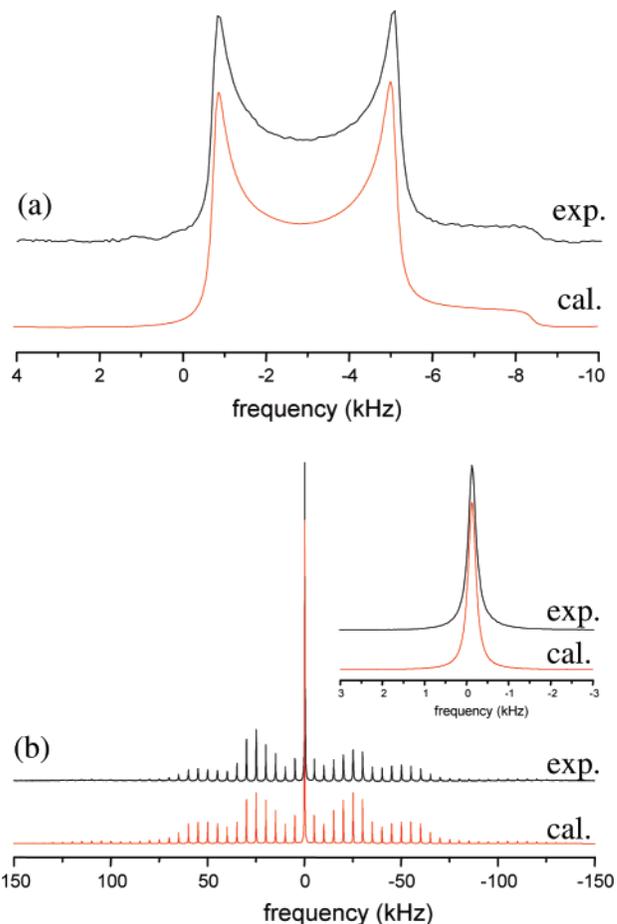


Figure 1. (a) Experimental and calculated central transitions of the ²³Na NMR SATRAS spectra of Na₂Ca₃Al₂F₁₄ recorded at a spinning rate of 5 kHz. (b) Experimental and calculated ²⁷Al NMR SATRAS spectra recorded at a spinning rate of 10 kHz. The shapeless central transition of the ²⁷Al NMR spectrum is presented in inset.

consists of isolated AlF₆³⁻ octahedra, between which 8-fold calcium, 7-fold sodium, and “free” fluorine ions are inserted.²³ The ²⁷Al and ²³Na NMR SATRAS spectra are shown in Figure 1. One aluminum site and one sodium site are evidenced, according to the structure. The central transition of the ²⁷Al NMR spectrum is shapeless, characteristic of small ν_Q and $\eta_Q = 0$. The full SATRAS spectrum allows one to determine $\nu_Q = 65$ kHz from the shape of the spinning-side-band envelope. The central transition of the ²³Na NMR spectrum is reconstructed with the following parameters: $\delta_{iso} = 5$ ppm, $\nu_Q = 1680$ kHz, and $\eta_Q = 0$. The null η_Q values are in agreement with the axial symmetry of the aluminum and sodium sites.

α-NaCaAlF₆ presents two aluminum and two sodium sites with the same multiplicity 4e (Table 1). The structure consists of two types of isolated AlF₆³⁻ octahedra, between which 7-fold calcium and 7-fold and 8-fold sodium cations are inserted.²⁴ The ²⁷Al NMR 3Q-MAS spectrum does not allow resolution of the two aluminum sites and is therefore not shown. Two contributions with equal intensities are needed to reproduce the characteristic shape of the experimental SATRAS spectrum (Figure 2). The parameters are (i) $\delta_{iso} = -2.6$ ppm, $\nu_Q = 570$ kHz, and $\eta_Q = 0.25$ and (ii) $\delta_{iso} = -3$ ppm, $\nu_Q = 440$ kHz, and $\eta_Q = 0.10$. The closeness of the

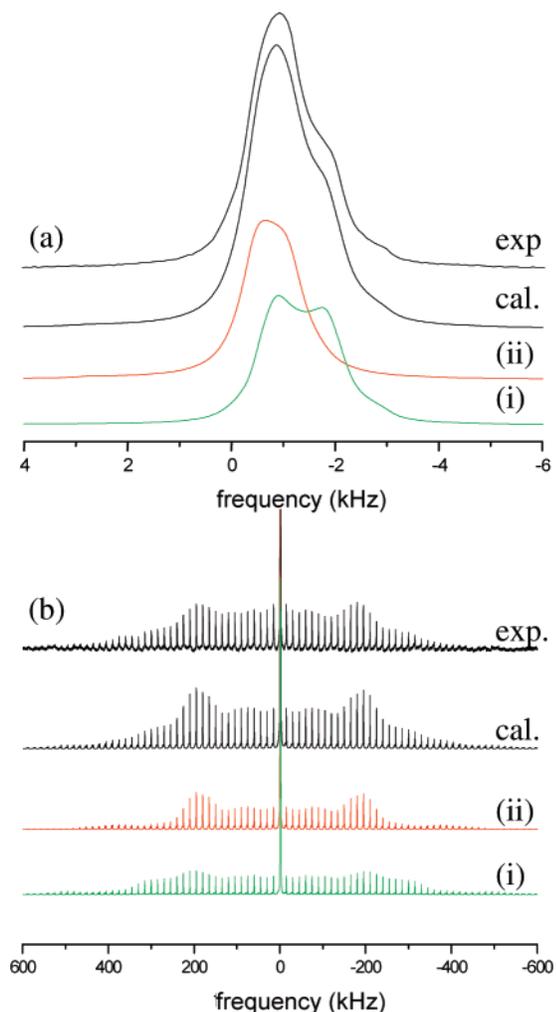


Figure 2. Experimental and calculated (a) central transitions and (b) full ^{27}Al NMR SATRAS spectrum of $\alpha\text{-NaCaAlF}_6$ recorded at a spinning rate of 9 kHz. In the full SATRAS spectrum, the central transition is truncated to improve the reflection of the spinning-side-band intensities. The calculated spectrum corresponds to the summation of contributions i and ii of the two aluminum sites.

parameters explains why the two resonances are not resolved in the ^{27}Al NMR 3Q-MAS spectrum. The F1 dimension of the ^{23}Na NMR 3Q-MAS spectrum (Figure 3) clearly evidences two sites, as was expected from the structure. A first estimation of the quadrupolar parameters is done by reconstructing the F1 slices corresponding to the two components: (i) $\nu_Q = 700$ kHz and $\eta_Q = 0.80$ and (ii) $\nu_Q = 1180$ kHz and $\eta_Q = 0.95$. Two contributions of equal intensity allow the reconstruction of the central transition of the ^{23}Na NMR SATRAS spectrum (Figure 4). The quadrupolar parameters are (i) $\nu_Q = 680$ kHz and $\eta_Q = 0.80$ and (ii) $\nu_Q = 1170$ kHz and $\eta_Q = 0.95$, close to the values estimated from the 3Q-MAS spectrum. Because the two aluminum and two sodium sites have the same multiplicity, no attribution can be performed at this stage.

$\beta\text{-NaCaAlF}_6$ presents two aluminum sites with respective multiplicities 1a and 2d and one sodium site (Table 1). The structure consists of either corner-linked or edge-linked AlF_6^{3-} , CaF_6^{4-} , and NaF_6^{5-} octahedra.²⁵ The two aluminum contributions are not resolved on the ^{27}Al NMR 3Q-MAS spectrum, which is therefore not shown. The ^{27}Al NMR

SATRAS spectrum and the central transition of the ^{23}Na NMR SATRAS spectrum are shown in Figure 5. As was previously mentioned, $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ is present as an impurity in the sample. Its structure shows two aluminum and two sodium sites.³⁷ The two ^{23}Na lines are clearly evidenced on the ^{23}Na NMR SATRAS spectrum (Figure 5). These contributions were reconstructed using the NMR parameter values previously determined by Silly et al.¹³ An estimation of the molar proportion of the impurity in the sample could be deduced: 4%. In the ^{27}Al NMR spectrum, the impurity is not seen, hidden under the contributions of $\beta\text{-NaCaAlF}_6$. However, it was taken into account for the reconstruction of the full ^{27}Al NMR SATRAS spectrum, with the proportion determined from the ^{23}Na NMR spectrum and using the relevant NMR parameters previously determined by Silly et al.¹³ Finally, the best reconstruction for $\beta\text{-NaCaAlF}_6$ was obtained with two contributions of respective relative intensities 33% and 67%, in agreement with structural data. On the basis of the relative intensities, the first contribution was assigned to Al1 and the second one to Al2. The parameters are $\nu_Q = 195$ kHz and $\eta_Q = 0$ for Al1 and $\nu_Q = 60$ kHz and $\eta_Q = 0$ for Al2. Both contributions have the same $\delta_{\text{iso}} = -3$ ppm. The identical δ_{iso} and η_Q values explain why the two lines are not resolved in the ^{27}Al NMR 3Q-MAS spectrum. The null ^{27}Al η_Q parameters are in agreement with the axial symmetry of the aluminum sites. The central transition of the ^{27}Al NMR SATRAS spectrum is shapeless and is not shown. The ^{23}Na NMR SATRAS spectrum was reconstructed with one contribution for $\beta\text{-NaCaAlF}_6$. The quadrupolar parameters are $\nu_Q = 65$ kHz and $\eta_Q = 1$. This latter value is characteristic of a fully rhombic symmetry.

The reconstruction parameters δ_{iso} , ν_Q , and η_Q are listed in Table 2. One can notice that the ^{27}Al δ_{iso} values are characteristic of an aluminum cation in 6-fold coordination.

2. ^{19}F NMR. $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ presents three fluorine sites, F1, F2, and F3, with respective multiplicities 24c, 24c, and 8a (Table 1). Three lines with respective intensities 43, 43, and 14% are expected. The spectrum shows four lines (Figure 6a). The line at 58 ppm is attributed to CaF_2 .²¹ The three remaining lines are at +42, +16, and -5 ppm, with respective intensities 14, 43, and 43%. With respect to the site multiplicities, only the 42 ppm line could surely be attributed to F3. The isotropic chemical shifts and relative intensities are gathered in Table 3.

$\alpha\text{-NaCaAlF}_6$ presents 12 fluorine sites of the same multiplicity²⁴ (Table 1). So, 12 resonance lines with the same intensity are expected. The ^{19}F NMR spectrum recorded on the 7-T spectrometer evidences seven NMR lines (Figure 6d). We recorded a spectrum on a higher field spectrometer (17.6 T; Figure 6c). The line resolution is better, the isotropic chemical shifts are more accurately determined, but the magnetic field is not strong enough to resolve the 12 lines. This latter spectrum was reconstructed with eight lines. Lines 2, 4, and 6–8 correspond to one fluorine site, lines 1 and 5 each correspond to two fluorine sites, and line 3 corresponds

(37) Jacoboni, C.; Leblé, A.; Rousseau, J.-J. *J. Solid State Chem.* **1981**, *36*, 297–304.

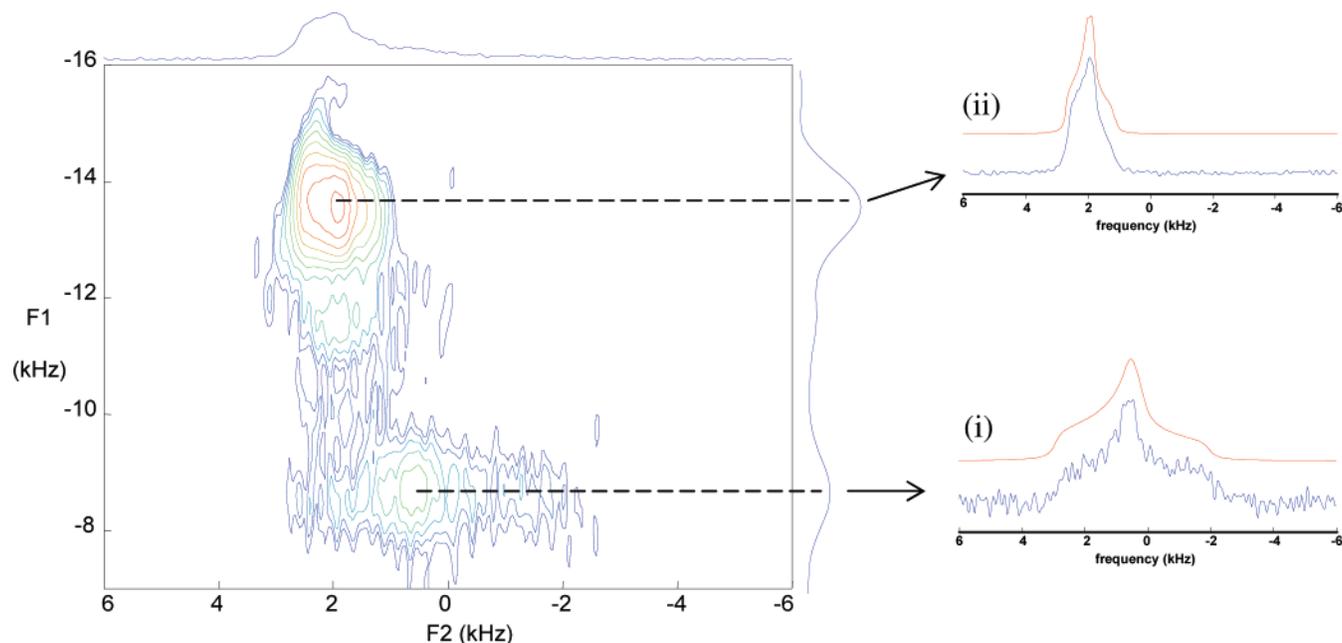


Figure 3. Experimental ^{23}Na NMR 3Q-MAS spectrum of $\alpha\text{-NaCaAlF}_6$ at 25 kHz. Top and right curves are the projections on MAS (F2) and isotropic (F1) axes, respectively. On the right side are presented the slices extracted from the ^{23}Na NMR 3Q-MAS spectrum corresponding to the first (i) and second (ii) experimental and reconstructed components along the F1 axis.

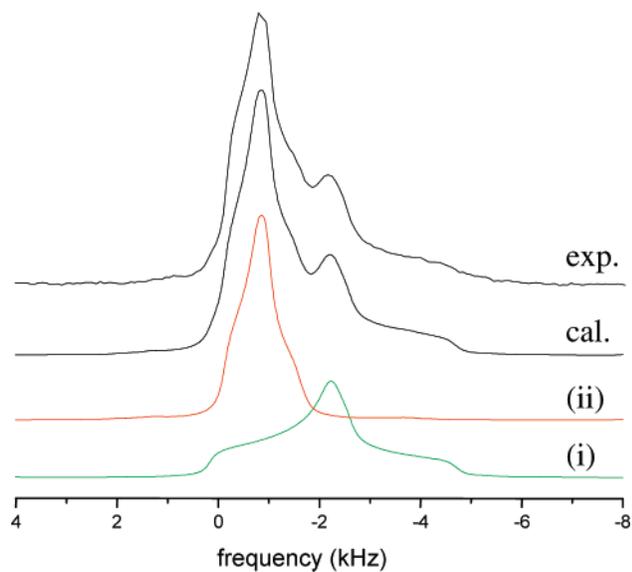


Figure 4. Central transition of the ^{23}Na NMR SATRAS spectrum of $\alpha\text{-NaCaAlF}_6$ at 25 kHz. The calculated spectrum corresponds to the summation of the contributions i and ii for the two sodium sites.

to three fluorine sites. Because all of the fluorine sites have the same multiplicity, no line attribution can be deduced from the spectrum. The chemical shifts and relative intensities of the lines are gathered in Table 3.

$\beta\text{-NaCaAlF}_6$ presents three fluorine sites with the same multiplicity (Table 1). The ^{19}F NMR spectrum recorded on the 7-T spectrometer (not shown) evidences four resonance lines from -25 to $+58$ ppm. The 58 ppm line is attributed to CaF_2 ²¹ identified as an impurity. $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, contained as an impurity in the sample, has three fluorine sites,³⁷ whose δ_{iso} values were previously determined at -25 , -23 , and $+3$ ppm for F1, F3, and F2, respectively.³⁸ So, the -25 and -23 ppm lines found on the ^{19}F NMR spectrum were

attributed to the F1 and F3 fluorine atoms of $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. Because those two lines are isolated, we could deduce the intensity of the third line. The intensities of the lines confirm the molar proportion of the impurity in the sample deduced from the ^{23}Na NMR SATRAS spectrum: 4%. The full contribution of $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ was so taken into account for the reconstruction of the spectrum. Finally, only one line remains for $\beta\text{-NaCaAlF}_6$. A better resolution was obtained by recording a spectrum on a higher field spectrometer (17.6 T; Figure 6b). Two lines at 6 and 13 ppm with respective relative intensities 63% and 37% are set for $\beta\text{-NaCaAlF}_6$. Because the three fluorine sites have the same multiplicity, we were not able to assign the lines to the fluorine sites. The chemical shifts and relative intensities of the lines are gathered in Table 3.

On the basis of only the different multiplicities, only one line attribution could be performed in the three studied compounds.

Discussion

To correlate NMR resonances and crystallographic sites, NMR parameter calculations were carried out.

1. ^{27}Al and ^{23}Na NMR Quadrupolar Parameter ab Initio Calculations. Ab initio calculations of ^{27}Al and ^{23}Na electric field gradients (EFGs) were performed using the WIEN2k code,¹ which is a full potential (linearized) augmented plane wave code for periodic systems. Atomic sphere sizes of 1.6, 1.65, 1.8, and 1.65 au were used for fluorine, sodium, calcium, and aluminum, respectively, for all compounds except for $\alpha\text{-NaCaAlF}_6$, whose fluorine sphere size was taken to be 1.55 au. The basis set was determined by a large cutoff corresponding to $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 8$ (about 5800 plane

(38) Body, M.; Sully, G.; Legein, C.; Buzaré, J.-Y. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10270–10278.

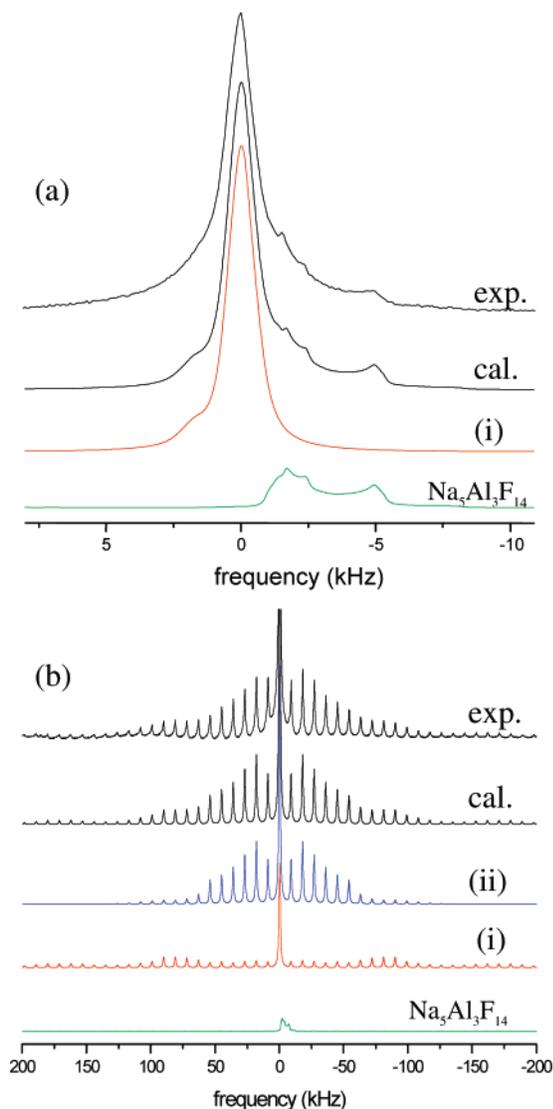


Figure 5. (a) Experimental and calculated central transitions of the ^{23}Na NMR SATRAS spectrum of $\beta\text{-NaCaAlF}_6$ recorded at 25 kHz. The calculated spectrum corresponds to the summation of the contributions of the sodium site of $\beta\text{-NaCaAlF}_6$ (i) and the two sodium sites of $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. (b) Experimental and calculated ^{27}Al NMR full SATRAS spectra of $\beta\text{-NaCaAlF}_6$ recorded at 9 kHz. The calculated spectrum corresponds to the summation of the contributions i and ii of the two aluminum sites of $\beta\text{-NaCaAlF}_6$ and the contributions of $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. In the full ^{27}Al NMR SATRAS spectrum, the central transition is truncated to improve the reflection of the spinning-side-band intensities.

waves). The full Brillouin zone was sampled with 100 k points, and we used the generalized gradient approximation of Perdew et al.³⁹ for the description of exchange and correlation effects within the density functional theory. First the structures were optimized by adjusting the atomic positions, keeping the experimental cell parameters unchanged, until the forces acting on all atoms were reduced to below 2 mRy/au.

1.1. Effects of the Structure Optimizations. The optimized structures of $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ and $\beta\text{-NaCaAlF}_6$ are similar to the initial ones (see the Supporting Information). However, the atomic positions of the optimized structure of $\alpha\text{-Na}$

CaAlF_6 are more affected: shifts of the atomic positions of F atoms up to 0.176 Å are observed (see the Supporting Information). In this compound, the optimization effects can be followed by the evolution of the radial and angular distortions of the AlF_6^{3-} octahedra and by the M–F (M = Al, Ca, Na) and F–F distance variations. The octahedral distortions are characterized by three parameters: the root-mean-square (rms) deviation from the mean M–F (M = Al, Na, Ca) distance d_m (also called radial distortion), $\Delta d = \sqrt{\sum_{i=1}^6 (d_i - d_m)^2}/6$ with $d_m = \sqrt{\sum_{i=1}^6 d_i^2}/6$, the rms deviation from 90° for the F–M–F angles between two adjacent M–F bonds (angular distortion), $\Delta\theta_{\perp} = \sqrt{\sum_{i=1}^{12} (\theta_i - 90)^2}/12$, and the rms deviation from 180° for the F–M–F angles between two opposite M–F bonds (angular distortion), $\Delta\theta_{\parallel} = \sqrt{\sum_{i=1}^3 (\theta_i - 180)^2}/3$. The radial and angular distortions before and after optimization are gathered in Table 4. Because the Ca–F and Na–F distance variations are not significant, they are not discussed. The main optimization effect is the reduction of the AlF_6^{3-} octahedron distortions, which were initially notably distorted. In the initial structures, the Al–F distances range from 1.709 to 1.903 Å, respectively too short and too long with regard to the sum of the ionic radii⁴⁰ of the 6-fold aluminum cation and fluorine anion, which is equal to 1.820 Å. In the optimized structures, the minimum Al–F distance is 1.779 Å and the maximum 1.859 Å. F–F distances as short as 2.249 Å are also observed in the initial structure of $\alpha\text{-NaCaAlF}_6$,²⁴ when the sum of two ionic radii of the fluorine anion is 2.570 Å.⁴⁰ The minimum F–F distances are more reasonable after optimization: 2.480 Å. Therefore, the structure of $\alpha\text{-NaCaAlF}_6$ optimized with WIEN2k seems to be crystallographically more satisfactory. This trend, i.e., the reduction of the AlF_6^{3-} octahedron distortions, was previously observed by Body et al.^{17,18} on two compounds whose structures were determined from X-ray powder diffraction data. Although the structure of $\beta\text{-NaCaAlF}_6$ was also determined from X-ray powder diffraction data, the optimization effects are quite small (shifts of the atomic positions of F atoms smaller than 0.044 Å). This can be explained by the fact that this compound has only 11 atomic coordinates to be refined (see the Supporting Information), which leads to more precise values. The small variations of the atomic positions in $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ (≤ 0.017 Å) are consistent with the fact that the structure, determined from X-ray crystal diffraction data, was accurate.

1.2. Quadrupolar Parameter Calculations. The EFG tensor characterizes the distribution of the electronic charge surrounding a nucleus. For a nucleus with a spin $I > 1/2$, the quadrupolar frequency ν_Q and the asymmetry parameter η_Q are related to the components of the EFG tensor through the following equations: $\nu_Q = 3eV_{zz}Q/2I(2I - 1)h$ and $\eta_Q = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$.

The corresponding quadrupolar frequencies are calculated from the V_{zz} component using the nuclear quadrupole moment reported by Pyykkö:⁴¹ $Q(^{27}\text{Al}) = 1.466 \times 10^{-29} \text{ m}^2$ and $Q(^{23}\text{Na}) = 1.04 \times 10^{-29} \text{ m}^2$. Because the NMR spectrum

(39) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3968.

(40) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751–767.

(41) Pyykkö, P. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 1617–1629.

Table 2. Experimental Isotropic Chemical Shifts $\delta_{\text{iso,exp}}$ (ppm), Quadrupolar Frequencies $\nu_{\text{Q,exp}}$ (kHz), Asymmetry Parameters $\eta_{\text{Q,exp}}$, and Calculated V_{zz} (V m^{-2}), $\nu_{\text{Q,cal}}$ (kHz), and $\eta_{\text{Q,cal}}$ for All of the ²⁷Al and ²³Na of the Studied Compounds^a

compound	contribution	$\delta_{\text{iso,exp}}$	$\nu_{\text{Q,exp}}$ (± 50 kHz)	$\eta_{\text{Q,exp}}$ (± 0.1)	V_{zz}	$\nu_{\text{Q,cal}}$	$\eta_{\text{Q,cal}}$	attribution
Na ₂ Ca ₃ Al ₂ F ₁₄	Al	-1.6	65	0	1.33×10^{20}	70	0	Al1
	Na	5.2	1680	0	-1.32×10^{21}	1655	0	Na1
α -NaCaAlF ₆	Al (i)	-3.4	570	0.25	9.80×10^{20}	520	0.24	Al1
	Al (ii)	-2.2	440	0.1	-7.61×10^{20}	404	0.11	Al2
	Na (i)	2.0	1170	0.95	-9.91×10^{20}	1242	0.94	Na2
	Na (ii)	-1.6	680	0.80	5.84×10^{20}	732	0.77	Na1
β -NaCaAlF ₆	Al (i)	-3	195	0	3.74×10^{20}	198	0	Al1
	Al (ii)	-3	60	0	1.04×10^{20}	55	0	Al2
	Na	7	600	1	4.80×10^{20}	600	0.98	Na1

^a The attribution of the site is presented in the last column.

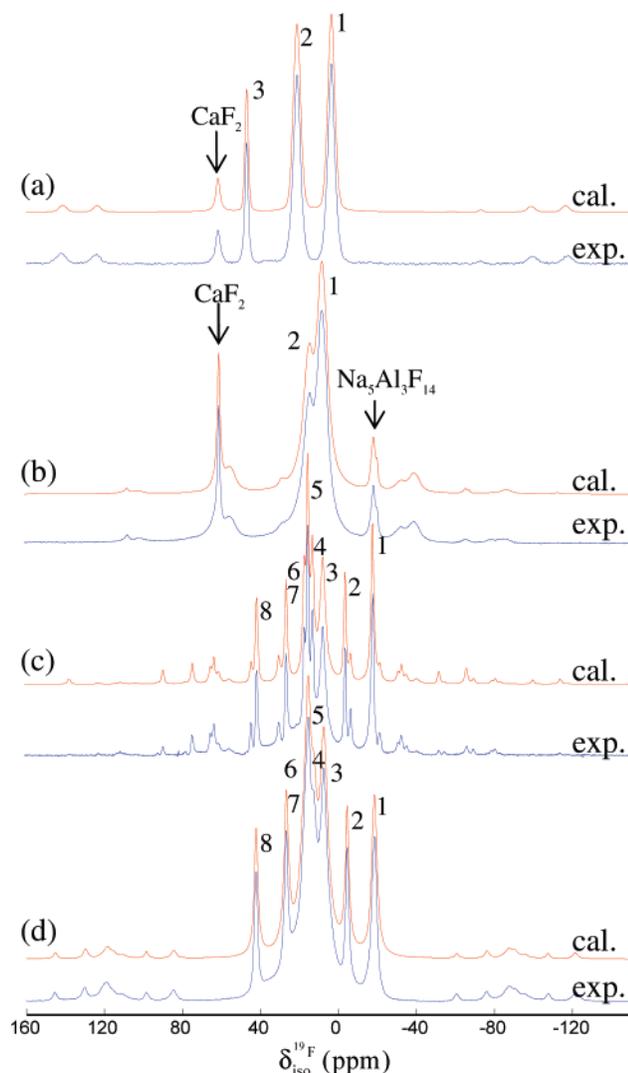


Figure 6. ¹⁹F NMR MAS spectra recorded at 7 T at 35 kHz of (a) Na₂-Ca₃Al₂F₁₄ and (d) α -NaCaAlF₆. ¹⁹F NMR MAS spectra recorded at 17.6 T at 34 kHz of (c) α -NaCaAlF₆ and (b) β -NaCaAlF₆. The remaining unnumbered lines are the spinning side bands. The impurities are identified by their name.

is not sensitive to the sign of ν_{Q} at room temperature, only absolute values of V_{zz} are considered.

As was previously observed,^{17,18} the calculated EFG components can vary significantly after optimization of the structures. For example, the calculated V_{zz} and η_{Q} values for Al1 in α -NaCaAlF₆ goes from -7.9×10^{20} V m^{-2} and 0.95, respectively, for the initial structure to 9.80×10^{20} V m^{-2}

Table 3. Line Labels, Relative Intensities (%), and $\delta_{\text{iso,exp}}$ (ppm) Values As Deduced from ¹⁹F NMR Spectrum Reconstruction, Line Attributions, and $\delta_{\text{iso,cal}}$ (ppm) Calculated with the Refined Parameter Set, for the Studied Compounds from the Ternary System NaF–CaF₂–AlF₃ and the Basic NaF, CaF₂, and AlF₃ Fluorides^a

line	relative intensity	$\delta_{\text{iso,exp}}$ (± 1 ppm)	site	$\delta_{\text{iso,cal}}$
Na ₂ Ca ₃ Al ₂ F ₁₄				
1	43	-2	F1	-7
2	43	16	F2	22
3	14	42	F3	42
α -NaCaAlF ₆				
1	16	-24	F12	-28
2	8	-10	F9	-26
3	23	2	F3	0
			F7	0
			F5	2
4	10	8	F11	5
5	15	10	F4	7
			F10	10
6	10	12	F1	19
7	9	22	F8	22
8	9	37	F2	45
β -NaCaAlF ₆				
1	67	6	F2	2
2	33	13	F1	6
NaF				
1	100	-57.5	F1	-51
CaF ₂				
1	100	58	F1	54
AlF ₃				
1	100	-5	F1	-1

^a Unambiguous line attributions are in boldface.

Table 4. Parameters Δd (\AA), $\Delta\theta_{\parallel}$ (deg), $\Delta\theta_{\perp}$ (deg) Characterizing the AlF₆³⁻ Octahedron Distortions before (init.) and after Optimization (opt.) of α -NaCaAlF₆

site	Δd		$\Delta\theta_{\parallel}$		$\Delta\theta_{\perp}$	
	init.	opt.	init.	opt.	init.	opt.
Al1	0.062	0.032	6.38	7.65	4.41	4.00
Al2	0.068	0.018	10.78	5.04	5.55	2.60

and 0.24, respectively, after optimization. It was shown that the quadrupolar parameter values obtained for the optimized structures are in better agreement with the experimental values.^{17,18} The ²⁷Al and ²³Na EFG components were calculated for the optimized structures of Na₂Ca₃Al₂F₁₄, α -NaCaAlF₆, and β -NaCaAlF₆. The deduced ν_{Q} and η_{Q} parameters are collected in Table 2. The NMR resonances are then attributed to the corresponding crystallographic sites

Table 5. Sodium, Aluminum, and Calcium α_l (\AA^{-1}), d_0 (\AA), and σ_{l_0} (ppm) Parameters: Initially Defined by Bureau et al.,²¹ Refined by Body et al.,²² and Refined in This Work

atom		α_l	d_0	σ_{l_0}
Na	Bureau et al.	3.256	2.317	-11.6
	refined	3.397	2.334	-11.9
Al	Bureau et al.	3.521	1.797	-61.0
	Body et al.	1.737	1.773	-63.1
Ca	refined	2.477	1.806	-61.9
	Bureau et al.	2.976	2.369	-46.3
	Body et al.	3.303	2.353	-46.2
	refined	2.296	2.367	-45.5

by comparing the experimental and calculated quadrupolar parameter values: they are paired to minimize the difference between the calculated and experimental values. The two aluminum and two sodium NMR resonances of α -NaCaAlF₆ can, consequently, be assigned to their respective crystallographic sites (Table 2). For all of the compounds, the calculated and experimental ν_Q values are very close, with a maximum difference of less than 10%. The agreement between experimental and calculated η_Q values is also very nice. This agreement is all the more remarkable because the η_Q parameter values strongly depend on the local environment of the considered cation.

2. ¹⁹F Superposition Model. 2.1. Presentation of the Model. This model was proposed by Bureau et al.²¹ for purely ionic fluorides. The ¹⁹F isotropic chemical shift δ_{iso} is considered as a sum of one constant diamagnetic term and several paramagnetic contributions from the neighboring M = Al, Ca, Na cations. The calculation of δ_{iso} can be performed using the main formula of Bureau et al.:²¹ $\delta_{\text{iso}} = -127.1 - \sum \sigma_l$ with $\sigma_l = \sigma_{l_0} \exp[-\alpha_l(d - d_0)]$. d_0 is the characteristic F–M distance, which is taken to be equal to the bond length in the related basic fluoride (NaF, CaF₂, AlF₃). σ_{l_0} is the parameter that determines the order of magnitude of the cationic paramagnetic contribution to the shielding and was deduced from measurements in the related basic fluoride. For sodium, aluminum, and calcium whose atomic radial wave functions are known, α_l was deduced from the behavior of the cation isotropic paramagnetic contribution. The last step, using the model, is to define the number of neighboring cations M whose contributions have to be taken into account. We decided to consider only atoms included in a sphere of 3.5- \AA radius because it was shown that for larger distances the cationic contributions become negligible.²² The starting parameters that we used in our calculations are those defined by Bureau et al.²¹ for Al, Ca, and Na atoms. The isotropic chemical shift values obtained with this model are compared with the experimental results for the NaF–CaF₂–AlF₃ ternary system. The calculated and experimental δ_{iso} values are then paired, with regard to the first attribution based on the relative NMR line intensities, to minimize the difference: $\Delta\delta_{\text{iso}} = \delta_{\text{iso,exp}} - \delta_{\text{iso,cal}}$. The rms deviation is 12 ppm, and the maximum difference between measured and calculated δ_{iso} values reaches 32 ppm. Using the parameters refined by Body et al.²² for Al and Ca atoms gives a slightly better result. The rms deviation is 8 ppm. With the isotropic chemical shift being sensitive to the M–F distances, we applied this initial model using the M–F

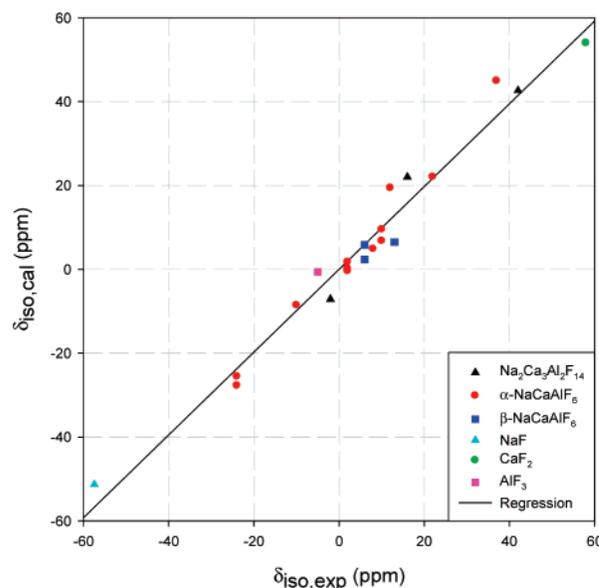


Figure 7. Calculated ¹⁹F NMR isotropic chemical shift values versus experimental ones. The solid line corresponds to the linear regression.

distances obtained after optimization of the Na₂Ca₃Al₂F₁₄, α -NaCaAlF₆, and β -NaCaAlF₆ structures by the WIEN2k code. We keep the nonoptimized structures for NaF,⁴² CaF₂,⁴³ and AlF₃,⁴⁴ whose structure resolution was achieved from crystal X-ray diffraction data. With both parameter sets (from Bureau et al.²¹ and from Body et al.²²), the rms deviation is 6 ppm, and the maximum difference between measured and calculated δ_{iso} values still reaches 19 ppm.

2.2. Refinement of the Phenomenological Parameters. To obtain a better agreement between experimental and calculated values, Body et al.²² previously showed that the three phenomenological parameters α_l , d_0 , and σ_{l_0} had to be adjusted for each cation. It is achieved by minimizing the sum $\sum (\delta_{\text{iso,exp}} - \delta_{\text{iso,cal}})^2$. A new parameter set is obtained, and the line attribution is modified, with respect to the relative intensities, to keep the difference between calculated and experimental δ_{iso} values at a minimum. This process is repeated until the line attribution remains unchanged. Because the first results of the model seemed to be already better with the M–F distances from the optimized structures, we refined the phenomenological parameters using these distances. The starting parameter set (from Bureau et al.²¹ or from Body et al.²²) does not change the result of the calculation. The final parameter set is shown in Table 5. The comparison between experimental and calculated values is plotted in Figure 7 and gives the following result: $\delta_{\text{iso,cal}} = 0.987\delta_{\text{iso,exp}}$ with a correlation coefficient equal to 0.970. The rms deviation is 4 ppm, and the maximum difference between measured and calculated δ_{iso} values is less than 8 ppm. This very low rms deviation evidences the excellent agreement between calculated and experimental δ_{iso} values and the efficiency of the model. The final line attributions are gathered in Table 3.

(42) Deshpande, V. P. *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 794–794.

(43) Zhurova, E. A.; Maximov, B. A.; Simonov, V. I.; Sobolev, B. P. *Kristallografiya* **1996**, *41*, 438–443.

(44) Daniel, P.; Bulou, A.; Rousseau, M.; Nouet, J.; Fourquet, J. L.; Leblanc, M.; Burriel, R. *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2*, 5663–5677.

Initial and final ¹⁹F line attributions remain unchanged for Na₂Ca₃Al₂F₁₄ and β-NaCaAlF₆. F3, F4, and F11 are inverted for α-NaCaAlF₆. Considering that their δ_{iso} calculated values are 2, 8, and 10 ppm, respectively, and that the rms deviation is 4 ppm, the line assignment for these three F atoms is not definite.

2.3. Interpretation of the Phenomenological Parameter Variations. The initial and refined parameter sets are gathered in Table 5. The characteristic distance *d*₀ varies little (less than 2%) between the initial and refined values and remains close to the M–F (M = Na, Ca, Al) distances found in the basic NaF, CaF₂, and AlF₃ fluorides. The σ₀ parameters also vary little (less than 3%). One can notice that this value is particularly low for the Na atom (3–5 times smaller than those for the Ca and Al atoms). As a consequence, the Na atom has a weak influence on the isotropic chemical shift values compared to the Ca and Al atoms. As was previously observed by Body et al.,²² the α_{*i*} parameter is the most sensitive one. However, it does not vary much for the sodium cation (4%), which confirms the very good approximation of the purely ionic model.²¹ The evolution is much stronger for the aluminum and calcium cations. The most important decrease, with regard to the initial parameter set, is for aluminum. It was proposed²² that the decrease of α_{*i*} from the initial purely ionic model value may be related to the covalent character of the Al–F bond. A decrease for the calcium α_{*i*} parameter is also observed. However, this behavior is much more difficult to explain. It can be tentatively attributed to the fact that only small Ca–F (*d* – *d*₀) distances are observed for α-NaCaAlF₆. Then it makes the refinement of the α_{*i*} parameter less reliable. This refinement evidences the fact that the parameters have to be adjusted for each new studied system, which is understandable: the α_{*i*} parameter is sensitive to the electronic cloud surrounding the nuclei. This cloud is strongly influenced by the cation environment, which varies from one compound to another. Efficiently predicting and calculating the ¹⁹F δ_{iso} value requires the study of as many compounds as possible for each new system, which might limit the use of this model.

Conclusions

²⁷Al and ²³Na NMR SATRAS and 3Q-MAS spectra were recorded for three compounds from the ternary NaF–CaF₂–AlF₃ system. The quadrupolar parameters ν_Q and η_Q were extracted from the spectra reconstruction. In parallel, these parameters were calculated using the WIEN2k ab initio code. With a key step in the reliability of these calculations being the optimization of the atom positions in the structure before calculating the quadrupolar parameters, such a method was

systematically used for all of the studied compounds. The optimization is more relevant for compounds whose structural determination was performed from X-ray powder diffraction data. Its main effect is the decrease of the AlF₆^{3–} octahedron distortions. The NMR line attribution is then achieved by a comparison of experimental and calculated ν_Q and η_Q values. The agreement between experimental and calculated values is excellent, and all of the aluminum and sodium sites are assigned to their respective crystallographic sites.

High-speed and high-field ¹⁹F NMR MAS spectra were acquired for the same compounds. Because the ¹⁹F NMR resonance line relative intensities only allow one attribution of the fluorine sites, the superposition model defined by Bureau et al.²¹ was used. In a first step, the ¹⁹F NMR isotropic chemical shifts were calculated using the parameters initially defined by Bureau et al.²¹ for Al, Ca, and Na atoms. Similar calculations were performed using the structures optimized via the WIEN2k calculation code. With the results being better, the phenomenological parameters were then refined using these structures. After refinement of the parameters, the agreement between experimental and calculated δ_{iso} values is very nice, with a 4 ppm rms deviation. The refined parameter set is different from the one initially proposed by Bureau et al.²¹ and from the one refined by Body et al.²² for aluminum and calcium cations. This present work shows one limit of this model: the phenomenological parameters have to be refined for each new studied system. This requires the study of numerous compounds in each system and can become long and fastidious. Now, the PARATEC calculation code⁵ allows simultaneous ab initio calculations of isotropic chemical shifts and EFGs.^{45,46} Such calculations are in progress on fluoride compounds, and the first results seem to be very promising. The compounds studied in this work are very good candidates to go deeply into these calculations because they are constituted of many multisite nuclei, including quadrupolar nuclei.

Acknowledgment. We thank A.-M. Mercier and Dr. A. Hemon-Ribaud, from the Laboratoire des Oxydes et Fluorures, who supplied us with Na₂Ca₃Al₂F₁₄ and β-NaCaAlF₆.

Supporting Information Available: Atomic coordinates of the initial and WIEN2k-optimized structures of Na₂Ca₃AlF₁₄, α-NaCaAlF₆, and β-NaCaAlF₆. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC061348J

(45) Profeta, M.; Mauri, F.; Pickard, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 541–548.

(46) Gervais, C.; Profeta, M.; Babonneau, F.; Pickard, C. J.; Mauri, F. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13249–13253.

Multinuclear High Resolution NMR study of compounds from the ternary system NaF-CaF₂-AlF₃: from determination to modeling of NMR parameters

C. Martineau, M. Body, C. Legein, G. Silly, J.-Y. Buzaré and F. Fayon

Supporting Information

Table of Contents

Table S1. Initial fractional atomic coordinates ¹ (x, y, z), WIEN2k optimized fractional atomic coordinates (x', y', z') and corresponding atomic displacements d (Å) for Na ₂ Ca ₃ Al ₂ F ₁₄ .	S2
Table S2. Initial fractional atomic coordinates ² (x, y, z), WIEN2k optimized fractional atomic coordinates (x', y', z') and corresponding atomic displacements d (Å) for β-NaCaAlF ₆ .	S2
Table S3. Initial fractional atomic coordinates ³ (x, y, z), WIEN2k optimized fractional atomic coordinates (x', y', z') and corresponding atomic displacements d (Å) for α-NaCaAlF ₆ .	S3
References.	S3

Table S1. Initial fractional atomic coordinates¹ (x, y, z), WIEN2k optimized fractional atomic coordinates (x', y', z') and corresponding atomic displacements d (Å) for Na₂Ca₃Al₂F₁₄.

Atom	site	x	y	z	x'	y'	z'	d
Ca1	12b	0.4667	0	1/4	0.4667	0	1/4	0
Al1	8a	0.2482	0.2482	0.2482	0.2483	0.2483	0.2483	0.002
Na1	8a	0.0847	0.0847	0.0847	0.0849	0.0849	0.0849	0.004
F1	24c	0.1387	0.3062	0.1206	0.1376	0.3067	0.1195	0.017
F2	24c	0.3640	0.3627	0.1873	0.3649	0.3638	0.1865	0.017
F3	8a	0.4614	0.4614	0.4614	0.4613	0.4613	0.4613	0.002

Table S2. Initial fractional atomic coordinates² (x, y, z), WIEN2k optimized fractional atomic coordinates (x', y', z') and corresponding atomic displacements d (Å) for β -NaCaAlF₆.

Atom	Site	x	y	z	x'	y'	z'	d
Ca1	3e	0.3720	0	0	0.3711	0	0	0.008
Al1	1a	0	0	0	0	0	0	0
Al2	2d	1/3	2/3	1/2	1/3	2/3	1/2	0
Na1	3f	0.7145	0	1/2	0.7138	0	1/2	0.006
F1	6g	0.9136	0.1041	0.796	0.9143	0.1091	0.7988	0.044
F2	6g	0.5541	0.4101	0.703	0.5524	0.4110	0.7096	0.039
F3	6g	0.2517	0.7771	0.703	0.2512	0.7767	0.7083	0.027

Table S3. Initial fractional atomic coordinates³ (x, y, z), WIEN2k optimized fractional atomic coordinates (x', y', z') and corresponding atomic displacements d (Å) for α -NaCaAlF₆.

Atom	Site	x	y	z	x'	y'	z'	d
Ca1	4e	0.6403	0.2375	0.3108	0.6381	0.2375	0.3114	0.023
Ca2	4e	0.6357	0.3219	0.5623	0.6342	0.3114	0.5644	0.071
Al1	4e	0.2588	0.2561	0.3189	0.2554	0.2513	0.3196	0.041
Al2	4e	0.2528	0.1903	0.5688	0.2543	0.1910	0.5723	0.072
Na1	4e	0.9768	0.2543	0.1781	0.9748	0.2567	0.1821	0.084
Na2	4e	0.9681	0.2734	0.4413	0.9566	0.2923	0.4373	0.162
F1	4e	0.6290	0.6261	0.4777	0.6269	0.6250	0.4831	0.112
F2	4e	0.5863	0.6137	0.6397	0.5705	0.6247	0.6366	0.162
F3	4e	0.7338	0.0827	0.4824	0.7347	0.0924	0.4907	0.176
F4	4e	0.3809	0.1003	0.2626	0.3928	0.0904	0.2652	0.127
F5	4e	0.1625	-0.0247	0.6328	0.1594	0.9889	0.6325	0.076
F6	4e	0.1643	0.4377	0.3814	0.1530	0.4429	0.3816	0.103
F7	4e	0.2357	0.4669	0.6229	0.2322	0.4655	0.6277	0.103
F8	4e	0.5786	0.5944	0.8821	0.5664	0.5993	0.8857	0.133
F9	4e	0.9132	0.6404	0.2260	0.9069	0.6366	0.2255	0.060
F10	4e	0.7403	0.0217	0.2307	0.7472	0.0421	0.2296	0.124
F11	4e	0.7551	0.0334	0.6259	0.7589	0.0252	0.6272	0.060
F12	4e	0.0748	0.2790	0.5398	0.0778	0.2824	0.5335	0.132

References

- (1) Courbion, G.; Ferey, G. *J. Solid State Chem.* **1988**, *76*, 426-431.
- (2) Hemon, A.; Courbion, G. *J. Solid State Chem.* **1990**, *84*, 153-164.
- (3) Le Bail, A.; Hemon-Ribaud, A.; Courbion, G. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, *35*, 265-272.

On the assignment of ^{19}F MAS NMR spectra of fluoroaluminates using through-space spectral edition of ^{19}F – ^{27}Al and ^{19}F – ^{19}F connectivities†

Charlotte Martineau,^{*ab} Christophe Legein,^a Jean-Yves Buzaré^b and Franck Fayon^{cd}

Received 15th July 2008, Accepted 30th October 2008

First published as an Advance Article on the web 9th December 2008

DOI: 10.1039/b812091a

Advantages and limitations of ^{19}F – ^{27}Al and ^{19}F – ^{19}F dipolar-based 2D NMR experiments for ^{19}F MAS spectra assignments of fluoroaluminates are presented. In β - BaAlF_5 , combination of 2D MAS ^{19}F – ^{27}Al CP-HETCOR and ^{19}F – ^{19}F DQ-SQ NMR correlation experiments allows complete unambiguous assignment of the ten poorly resolved resonances of same relative intensities of the ^{19}F MAS NMR spectrum. The gain in resolution of the ^{19}F MAS 2D spectrum compared to a 1D spectrum is evidenced, allowing distinction of the two shared-fluorine resonances of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$. Limitations of the ^{19}F MAS DQ-SQ NMR experiment are shown for $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ and for α - CaAlF_5 . For β - BaAlF_5 and $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$, final line assignments question those previously established from ^{19}F isotropic chemical shift calculations, which demonstrate that such experiments are essential for correct line assignments and assessment of calculation results.

Introduction

As ^{19}F isotropic chemical shift δ_{iso} is very sensitive to the environment of the fluorine atom, magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR) is a powerful structural tool for complex fluoride crystalline materials having multiple crystallographic sites. NMR observations of fluorine sites in rigid solids have become easier with the development of high spinning frequency MAS technology that allows an efficient averaging of the chemical shift anisotropy and dipole–dipole interactions and reduces spinning sideband overlap. Consequently, the ^{19}F NMR spectra obtained with high-speed MAS method can provide important information on environment of fluorine sites for both crystalline and disordered compounds. Numerous studies have suggested a relationship between ^{19}F isotropic chemical shift and local environment of the fluorine atoms. The approach which is often used is based on the intuitive idea that similar chemical shift values indicate similar structural environments. By comparison with the

chemical shift values obtained in basic well-known fluorides having a single crystallographic site, NMR lines of a crystalline compound can then be assigned to different fluorine environments through their position on the spectrum.¹ When fluorine sites have different multiplicities, the relative intensities of the resonances also give constraints for their assignment. Nonetheless, complete unambiguous assignment of complex ^{19}F solid-state MAS NMR spectra often remains challenging.

One solution is to calculate the isotropic chemical shifts from structural data, either with semi-empirical models² or with *ab initio* codes.³ However, uncertainties on calculation results sometimes are larger than the experimentally measured ^{19}F isotropic chemical shift difference of two distinct resonances. In that case, 2D NMR correlation experiments, which provide information about inter-atomic connectivities, are essential to complete the assignment. In inorganic crystalline fluorides, 2D heteronuclear correlation MAS experiments (CP-MAS HETCOR,⁴ TEDOR-MQMAS⁵ and CP 3QMAS⁶) have been applied to few spin pairs, $^{19}\text{F}/^{27}\text{Al}$,^{6,7} $^{19}\text{F}/^{23}\text{Na}$ ^{7c,8} and $^{19}\text{F}/^{31}\text{P}$ ^{7a,9} to probe heteronuclear spatial proximities. Fluorine–fluorine spatial proximities were also evidenced through 2D MAS ^{19}F double-quantum single-quantum¹⁰ (DQ-SQ) MAS correlation experiments in oxyfluoride^{3f} and in fluoride materials,¹¹ leading to the assignment of ^{19}F MAS NMR spectra.

The aim of this contribution is to show the efficiency of the combination of heteronuclear (^{19}F – ^{27}Al) and homonuclear (^{19}F – ^{19}F) MAS dipolar-based 2D MAS NMR correlation experiments to assign the complex 1D ^{19}F MAS NMR spectrum of β - BaAlF_5 . Considering the examples of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ and α - CaAlF_5 the limits of such ^{19}F – ^{19}F homonuclear 2D NMR correlation experiments are also discussed. Those three compounds were previously studied by 1D ^{19}F MAS NMR.^{2b} Body *et al.* have also determined the ^{27}Al NMR quadrupolar parameters¹² and optimized the structures by coupling the ^{27}Al NMR results and *ab initio* electric field gradient (EFG)

^aLaboratoire 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

^bLaboratoire de Physique de l'Etat Condensé, CNRS UMR 6087, Institut de Recherche en Ingénierie Moléculaire et Matériaux Fonctionnels, CNRS FR 2575, Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

^cConditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation, CNRS UPR 3079, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France

^dUniversité d'Orléans, Faculté des Sciences, Avenue du Parc Floral, 45067 Orléans Cedex 2, France.

E-mail: charlotte.martineau.etu@univ-lemans.fr, christophe.legein@univ-lemans.fr, jean-yves.buzare@univ-lemans.fr, fayon@cnrs-orleans.fr; Fax: +33243833506

† Electronic supplementary information (ESI) available: F–F distances calculated from the optimized structures of β - BaAlF_5 , $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ and α - CaAlF_5 . See DOI: 10.1039/b812091a

calculations¹³ with the WIEN2k code.¹⁴ Structure optimization is an essential step for compounds whose structure was resolved from X-ray powder diffraction data, which is the case of only β -BaAlF₅. The agreement between calculated and experimental quadrupolar parameters is always better after structure optimization, which accounts for more precise atomic positions. Thus for all three compounds, structural data which are discussed throughout the following are those deduced from the optimized structures.¹²

1. Experimental

1.1 Synthesis

β -BaAlF₅, Ba₃Al₂F₁₂ and α -CaAlF₅ were prepared as described in ref. 2b.

1.2 NMR

All NMR experiments were performed on an Avance 300 Bruker spectrometer (magnetic field of 7 T) operating at Larmor frequencies of 282.2 MHz and 78.2 MHz for ¹⁹F and ²⁷Al, respectively and using a ¹⁹F optimized CP-MAS probe with a 2.5 mm rotor (spinning frequency up to 35 kHz). Due to spin dynamics involved in the spin-locking and the CP process, efficient CP transfer from a spin $\frac{1}{2}$ to a quadrupolar nucleus requires both high MAS frequency and low radio-frequency (RF) power on the quadrupolar nuclei.¹⁵ The 2D ¹⁹F-²⁷Al CP-HETCOR spectrum of β -BaAlF₅ was recorded at MAS frequency of 25 kHz, using a 100 μ s contact time, 10 s recycle delay and low radio-frequency field strength for ²⁷Al. 64 rotor-synchronized *t*₁ increments with 512 transients each were accumulated, which leads to an experimental time of almost four days. The 2D ¹⁹F DQ-SQ MAS correlation spectra of β -BaAlF₅ and Ba₃Al₂F₁₂ were recorded at a 30 kHz spinning frequency using the variant of the back-to-back (BABA) pulse sequence spanning a multiple of two rotor periods¹⁶ to excite and reconvert the double-quantum (DQ) coherences. The phases of eight 90° pulses of the BABA cycle were *x*, *x*, *y*, $-y$, *x*, *x*, $-y$, *y*. 2.8 μ s 90° pulses (corresponding to a nutation frequency of 90 kHz) and excitation-reconversion delays of 66.67 μ s (corresponding to two rotor periods) were used. In the case of α -CaAlF₅, the BABA sequence spanning a multiple of a single rotor period¹⁷ was used to record DQ-SQ MAS correlation spectra (30 kHz spinning frequency) at various DQ excitation and reconversion times. The phases of four 90° pulses of this BABA cycle were *x*, $-x$, *y*, $-y$. 64 rotor-synchronized *t*₁ increments were accumulated with 512, 128 and 64 transients each, for β -BaAlF₅, Ba₃Al₂F₁₂ and α -CaAlF₅, respectively. For all 2D experiments, phase sensitive detection in the *indirect* dimension was obtained using the States method.¹⁸ ¹⁹F and ²⁷Al spectra were referenced to CFC1₃ and 1 M aqueous Al(NO₃)₃ solution, respectively. NMR spectra were drawn using the Dmfit¹⁹ software.

2. Results and discussion

2.1 β -BaAlF₅

The structure of β -BaAlF₅ is built up from isolated infinite chains of AlF₆³⁻ octahedra sharing adjacent corners²⁰ (Fig. 1).

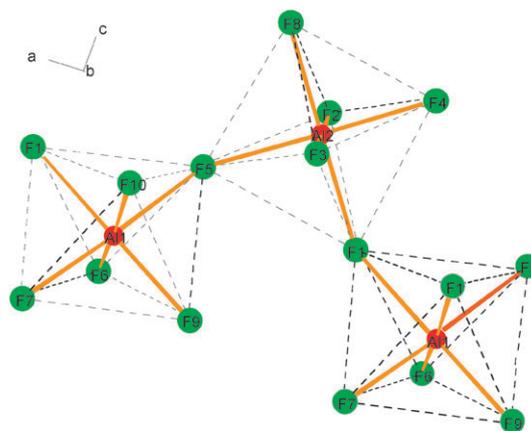


Fig. 1 Representation of AlF₆³⁻ octahedra in β -BaAlF₅.

It involves two Al and ten inequivalent F sites (two shared F1 and F5, and eight unshared F2 to F4 and F6 to F10) of same multiplicity. The ¹⁹F MAS spectrum of β -BaAlF₅ shows ten peaks of same relative intensity close to 10%, which lie on a limited isotropic chemical shift (δ_{iso}) range (\sim 55 ppm).^{2b} Each of the ten peaks corresponds to one fluorine site, but none can be assigned based on relative intensity. The ²⁷Al MAS spectrum exhibits two resonances¹² which were assigned using *ab initio* calculations:¹³ $\delta_{\text{iso}} = -2$ ppm, $\nu_Q = 550$ kHz and $\eta_Q = 0.45$ for Al1 and $\delta_{\text{iso}} = -0.5$ ppm, $\nu_Q = 750$ kHz and $\eta_Q = 0.10$ for Al2.

2.1.1 ¹⁹F-²⁷Al CP-HETCOR NMR correlation experiment. Through-space ¹⁹F-²⁷Al heteronuclear correlation peaks are evidenced on the 2D ¹⁹F-²⁷Al CP-HETCOR spectrum of β -BaAlF₅ (Fig. 2a) and can be extracted either from vertical or horizontal slices. The lack of resolution for several resonances in the indirect vertical ¹⁹F MAS dimension leads us to consider horizontal ²⁷Al MAS slices (Fig. 2b). The two aluminium resonances partly overlap, but can nonetheless be distinguished by the characteristic singularities of the individual quadrupolar line shapes on each part of the broad ²⁷Al signal. Cross-sections shown in Fig. 2b were therefore taken at the position of these singularities. Despite low signal to noise, these cross-sections show that ¹⁹F lines 1 and 2 are correlated to both Al1 and Al2. Those lines are consequently assigned to the shared fluorine ions F1 or F5 (Table 1 and Fig. 1). ¹⁹F lines 3, 4, 6 and 7 are correlated to the Al1 resonance only and are then assigned to unshared F6 or F7 or F9 or F10 fluorine ions. To the contrary, ¹⁹F lines 5, 8, 9 and 10 are correlated to the Al2 resonance only and are then assigned to F2 or F3 or F4 or F8 sites (Table 1 and Fig. 1).

2.1.2 ¹⁹F-¹⁹F DQ-SQ NMR correlation experiment. 2D ¹⁹F DQ-SQ MAS NMR correlation experiment, based on through-space ¹⁹F-¹⁹F dipolar coupling (directly related to the F-F distances), can be used to help completing the assignment of the ¹⁹F MAS spectrum.^{3/11} In this experiment, fluorine atomic proximities between inequivalent F sites are revealed by paired cross-correlation peaks appearing at the individual chemical shifts of the two dipolar-coupled nuclei in the SQ direct dimension and the sum of them in the indirect DQ dimension, while the proximity between two equivalent F

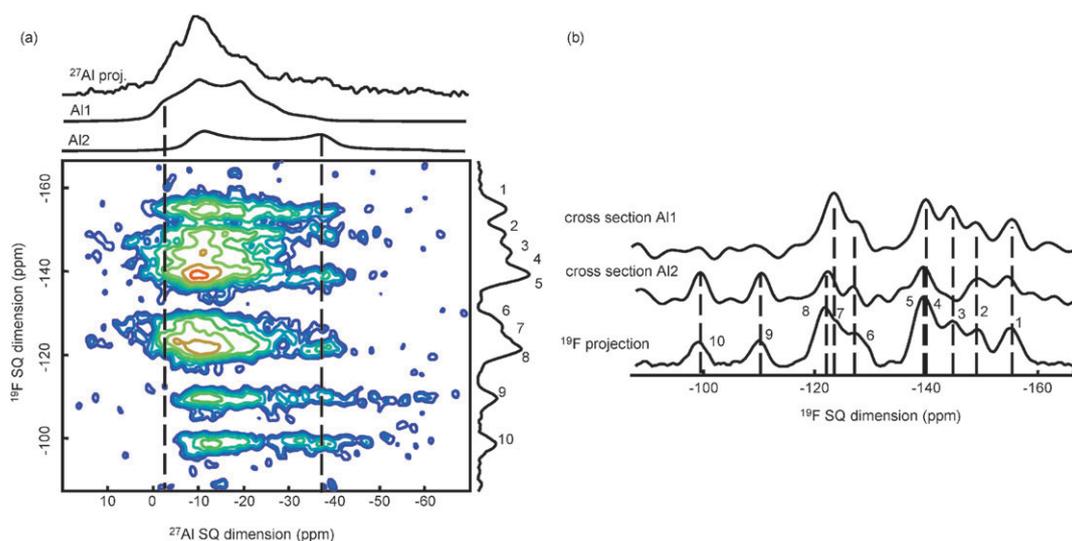


Fig. 2 (a) 2D ^{19}F - ^{27}Al MAS (25 kHz) CP-HETCOR correlation spectrum of β -BaAlF₅. Top spectra are the full projection onto the ^{27}Al dimension and simulation of Al1 and Al2 resonances using quadrupolar parameters previously determined.¹² Dash lines indicate position where the cross-sections of Al1 and Al2 were extracted from. Right spectrum is the full projection in the ^{19}F dimension, on which lines are labelled. (b) Selected cross-section of Al1 and Al2 and full projection in the ^{19}F dimension of the CP-HETCOR spectrum. ^{19}F lines are labelled. Dash lines indicate ^{27}Al - ^{19}F correlations.

Table 1 ^{19}F line label, isotropic chemical shift δ_{iso} , Al-F proximities and initial assignment deduced from the ^{19}F - ^{27}Al CP-HETCOR correlation spectrum, F-F (^{19}F line labels) proximities and final assignment deduced from the ^{19}F DQ-SQ MAS NMR correlation spectrum of β -BaAlF₅

Line	δ_{iso} (± 0.1)/ppm	Al-F proximities	Initial assignment	^{19}F - ^{19}F line correlations	Final assignment
1	-154.6	Al1 + Al2	F1 or F5	2,3,4,5,6,7,8,9	F1
2	-148.8	Al1 + Al2	F1 or F5	1,3,5,6,7,8,9,10	F5
3	-144.6	Al1	F6 or F7 or F9 or F10	1,2,4,7,8,9,10	F10
4	-140.8	Al1	F6 or F7 or F9 or F10	1,3,6,7,8,9,10	F7
5	-138.9	Al2	F2 or F3 or F4 or F8	1,2,5,6,8,9,10	F2
6	-127.5	Al1	F6 or F7 or F9 or F10	1,2,4,5,6,7,10	F6
7	-124.5	Al1	F6 or F7 or F9 or F10	1,2,3,4,6,8,10	F9
8	-121.3	Al2	F2 or F3 or F4 or F8	1,2,3,4,5,7,9,10	F3
9	-109.2	Al2	F2 or F3 or F4 or F8	1,2,3,4,5,8,10	F4
10	-99.0	Al2	F2 or F3 or F4 or F8	2,3,4,5,6,7,8,9	F8

sites is disclosed by a single auto-correlation peak located on the DQ diagonal (with a slope of 2) of the 2D spectrum. As mentioned previously, we used the BABA sequence spanning a multiple of two rotor periods¹⁶ for the excitation and reconversion of DQ coherences. In homonuclear spin systems of abundant nuclei (like ^{19}F), BABA and other broadband double quantum recoupling experiments are prone to dipolar truncation,²¹⁻²⁴ which corresponds to the quenching of a weak dipolar coupling by the simultaneous presence of a stronger one. Consequently, polarization transfers among coupled spins are governed by strong short-range dipolar couplings and long-range atomic proximities can solely be reflected through indirectly correlated peaks for long DQ excitation and reconversion times.^{21,25} In the case of the ionic fluoride compounds under study, which exhibit an almost continuous distribution of inter-atomic F-F distances (see the ESI†), the cut-off distance below which dipolar truncation occurs is difficult to define from structural data. This is in contrast with fully ^{13}C -labelled organic compounds for which ^{13}C - ^{13}C two-bond dipolar couplings are at least four times smaller than one-bond dipolar couplings. For the fluoroaluminates studied

here, only ^{19}F - ^{19}F proximities shorter than 3.6 Å (corresponding to ^{19}F dipolar couplings larger than 2.4 kHz) were experimentally revealed by correlation peaks of significant intensities in the 2D DQ-SQ MAS correlation spectra. As shown in Fig. 3, the 2D ^{19}F DQ-SQ correlation spectrum of β -BaAlF₅ indicates that line 10 is correlated to all other ^{19}F lines except line 1 (assigned to shared F1 or F5, according to the ^{19}F - ^{27}Al CP-HETCOR experiment). Line 10 is correlated to the Al2 resonance from the ^{19}F - ^{27}Al CP-HETCOR spectrum and thus corresponds to F2 or F3 or F4 or F8. According to the structure, among those fluorine ions, F2, F3 and F4 are close to both F1 and F5, while F8 is only close to F5 (Table 2). Therefore, line 10 is assigned to F8, line 2 to F5 and line 1 to F1. Line 5, correlated to the Al2 line, exhibits a diagonal peak and is then assigned to F2. Line 9, correlated to the Al2 line, corresponds to either F3 or F4. It has cross peaks with all lines except lines 7 and 6. According to structural data, F3 is close to all other fluorine ions except F6, while F4 is close to all other fluorine ions except F6 and F9. Consequently, line 9 is assigned to F4. Line 6, correlated to the Al1 resonance, shows an autocorrelation peak and is assigned to F6. Then line

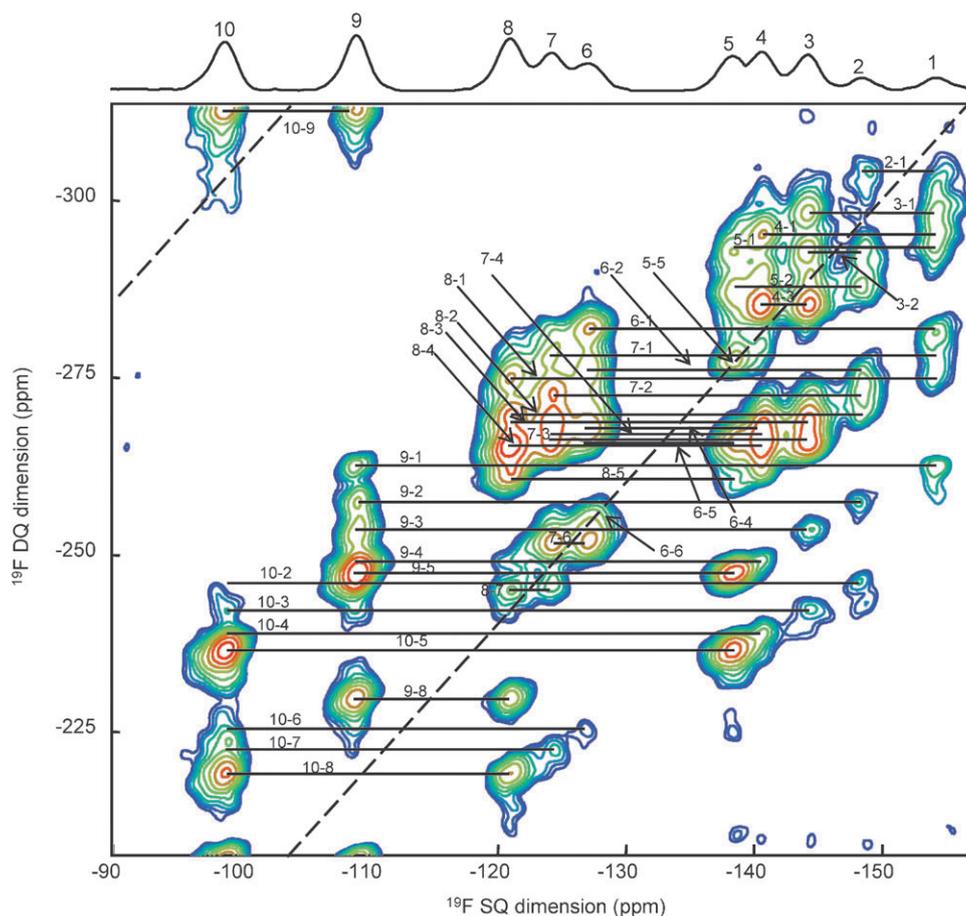


Fig. 3 2D ^{19}F DQ-SQ MAS (30 kHz) NMR correlation spectrum of $\beta\text{-BaAlF}_5$. Top spectrum is the full projection in the ^{19}F SQ dimension, on which lines are labelled. The DQ diagonals (with a slope of 2) of the 2D spectrum on which auto-correlation peaks appear are indicated by the dash lines. Paired cross-correlation peaks are indicated by horizontal solid lines.

Table 2 F–F proximities ($d_{\text{F-F}} < 3.6 \text{ \AA}$), sorted by increasing F–F distances, deduced from the optimized structure¹³ of $\beta\text{-BaAlF}_5$

Atom	F–F neighbours	Atom	F–F neighbours
F1	F6, F2, F7, F3, F4, F5, F10, F9	F6	F1, F5, F9, F7, F2, F1, F6, F8
F2	F4, F8, F1, F5, F6, F2, F3	F7	F9, F1, F10, F6, F3, F4, F8
F3	F8, F4, F5, F1, F7, F10, F9, F2	F8	F4, F3, F2, F5, F9, F7, F6, F10
F4	F2, F8, F3, F1, F7, F5, F10	F9	F6, F7, F5, F10, F8, F1, F3
F5	F6, F3, F2, F8, F9, F10, F1, F4	F10	F7, F5, F9, F1, F3, F4, F8

7 stands for F9, in conformity with its correlation to the Al1 resonance. Finally, lines 3 and 4 correspond to F7 and F10. While line 3 is correlated to both lines 1 and 2 (F1 and F5, respectively), line 4 is only correlated to line 1. As F10 is close to F1 and F7 is close to both F1 and F5, line 3 and 4 are assigned to F10 and F7, respectively (Table 1). All ^{19}F – ^{19}F line correlations are listed in Table 1 and shown in Fig. 3. This analysis of both ^{19}F – ^{27}Al and ^{19}F – ^{19}F proximities allows full unambiguous assignment of the ^{19}F MAS spectrum of $\beta\text{-BaAlF}_5$. It should be noticed that considering structural data from the non-optimized structure of $\beta\text{-BaAlF}_5$ leads to the same unambiguous spectrum assignment. The final assignment significantly differs from that proposed by Body *et al.* using the so called superposition model,^{2b} except for lines 1 and 2 (assigned to the shared F1 and F5, respectively) and line 9 assigned to F3. However, in this previous study, most

line assignments were labeled as “ambiguous” as difference in ^{19}F isotropic chemical shift values lies within the uncertainties given by calculation results.

2.2 $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$

The structure of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ is built up from rings formed by four AlF_6^{3-} octahedra sharing adjacent corners.²⁶ These tetrameric groups are separated from each other by barium and free fluorine ions. The structure involves one Al and eight inequivalent F sites: two shared F1 and F2 of multiplicity 4, two free F3 and F4 of multiplicity 4 and four unshared F5 to F8 of multiplicity 8. The ^{19}F MAS spectrum^{2b} exhibits seven lines: five of relative intensity $\sim 17\%$ and two of relative intensity $\sim 8\%$ in increasing δ_{iso} order. At first sight, regarding the limited number of fluorine ion sites of different

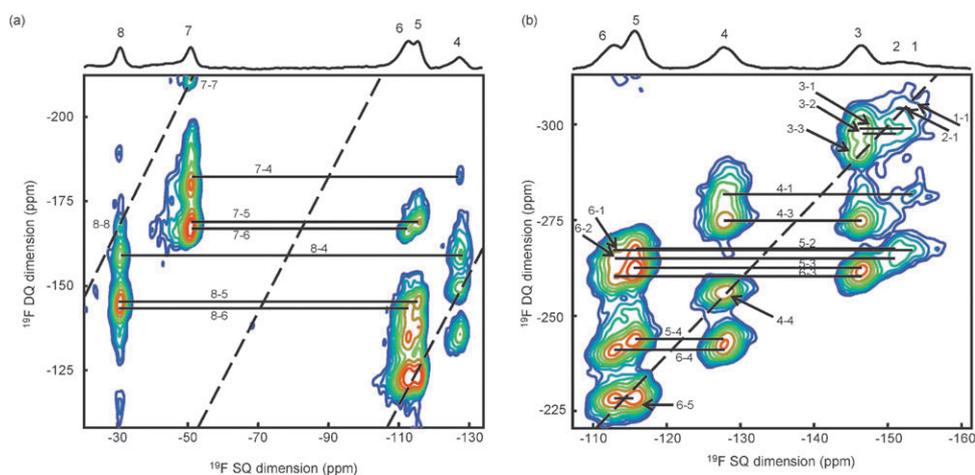


Fig. 4 2D ^{19}F DQ-SQ MAS (30 kHz) NMR correlation spectra of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ recorded with two different offsets in (a) and (b). Top spectra are the full projections in the ^{19}F SQ dimension, on which lines are labelled. The DQ diagonals (with a slope of 2) of the 2D spectra on which auto-correlation peaks appear are indicated by the dash lines. Paired cross-correlation peaks are indicated by horizontal solid lines.

multiplicities spread on a large chemical shift range (~ 120 ppm), assigning the ^{19}F MAS NMR spectrum of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ appears easier than in the previous case of $\beta\text{-BaAlF}_5$. Assignment of the two free fluorine ions (F3, F4) to the two resonances of higher δ_{iso} is indeed straightforward based on isotropic chemical shift values and relative line intensities. Therefore, recording a ^{19}F - ^{27}Al CP-HETCOR spectrum did not seem useful.

Similarly to $\beta\text{-BaAlF}_5$, ^{19}F - ^{19}F proximities were probed using the ^{19}F MAS DQ-SQ correlation NMR experiment. First, it is worth noticing that the resonances of lower δ_{iso} , which were not resolved on a 1D ^{19}F MAS spectrum recorded at same magnetic field (7 T) and higher MAS frequency (34 kHz),^{2b} can now be distinguished on the 2D ^{19}F DQ-SQ MAS NMR correlation spectrum (Fig. 4) of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$. Those two lines (1 and 2) are assigned to the shared fluorine ions F1 and F2, according to their relative intensities. The initial assignment is presented in Table 3. It should be noted that the variant of the BABA sequence employed here is sensitive to the ^{19}F offset. In particular, free F3 and F4 ions (lines 7 and 8) and shared F1 and F2 ions (lines 1 and 2) of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ whose isotropic chemical shifts are far from each other (about 30 kHz), cannot be recoupled in a single experiment. To circumvent this drawback, an offset compensated supercycle of the BABA sequence could be employed.¹⁶ However, this supercycle BABA sequence requires the use of longer DQ excitation and reconversion times which led to a poor experi-

mental efficiency due to the fast dephasing of ^{19}F coherences during the DQ excitation-reconversion periods. Other broadband double-quantum dipolar recoupling experiments have also been developed, like the POSTC7,²⁷ SPC5,²¹ C14^{5,25} and other CN^n and RN^n ²⁸ sequences. However, these broadband methods employ various rotary resonance conditions and require irradiation periods with relatively strong RF field strength (nutating frequency equal to 7, 5 and 3.5 times the spinning frequency for POSTC7, SPC5 and C14^{5,4}, respectively), making their implementation experimentally difficult when using high spinning MAS frequencies (*i.e.*, ≥ 30 kHz). In this context, the DQ-SQ CRAMPS correlation experiment,^{29,30} which only requires a moderate MAS spinning frequency and delivers ^1H - ^1H correlation spectra of higher resolution than those obtained with fast MAS, could appear as an efficient alternative approach. For ^{19}F NMR spectroscopy, this DQ-SQ CRAMPS experiment will however need highly-broadband homonuclear decoupling due to the large spread of ^{19}F isotropic chemical shifts (~ 120 ppm for $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$). Moreover, the use of a moderate MAS spinning frequency usually leads to significant ^{19}F spinning sideband patterns due to ^{19}F chemical shift anisotropy and increases the complexity of the obtained DQ-SQ spectrum. Therefore, we have employed another strategy which consists in recording two correlation spectra at different carrier frequencies with the BABA sequence. The two obtained spectra allow evidencing separately correlations between lines 4 to 8 (Fig. 4a) and

Table 3 ^{19}F line label, isotropic chemical shift δ_{iso} , initial line assignment deduced from relative line intensities and ^{19}F δ_{iso} values, F-F proximities and final assignment deduced from the ^{19}F DQ-SQ MAS NMR correlation spectra of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$

Line	δ_{iso} (± 0.1)/ppm	Initial assignment	^{19}F - ^{19}F line correlations	Final assignment
1	-153.3	F1 or F2	1,2,3,4,6	F1
2	-151.6	F1 or F2	1,3,5,6	F2
3	-146.4	F5 or F6 or F7 or F8	1,2,3,4,5,6	F8
4	-127.9	F5 or F6 or F7 or F8	1,3,4,5,6,7,8	F7
5	-115.7	F5 or F6 or F7 or F8	2,3,4,6,7,8	F5
6	-113.0	F5 or F6 or F7 or F8	1,2,3,4,5,7,8	F6
7	-50.8	F3 or F4	4,5,6,7	F3 or F4
8	-30.5	F3 or F4	4,5,6,8	F3 or F4

between lines 1 to 6 (Fig. 4b). The drawback of our approach is that the cross-correlation arising from a dipolar recoupling between lines 1 or 2 and 7 or 8 can not be evidenced easily. It should be noted that the very large ^{19}F chemical shift range between free and unshared fluorine ions in $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ leads to the folding of some resonances in the spectrum obtained from a rotor-synchronized experiment at a 30 kHz spinning frequency. Rotor-synchronization in the indirect DQ dimension, which is not needed for a phase-modulated DQ dipolar recoupling sequence (like POSTC7,²⁷ SPC5²¹ or C14^{5,25} for example) is required in amplitude-modulated recoupling experiment like BABA to avoid rotor-encoded DQ spinning sidebands pattern.^{30,31} Nonetheless, although a part of the spectrum shown in Fig. 4a is folded, determination of the ^{19}F – ^{19}F correlations remains straightforward. Resonances 3 and 4, which correspond to unshared fluorine ions, show autocorrelation peak and are then assigned to F7 or F8 (Tables 3 and 4). Lines 6 and 5 are assigned to the remaining unshared fluorine ions F6 or F5. Line 3 is correlated to both lines 1 and 2 (which correspond to the shared fluorine ions F1 and F2) while line 4 is only correlated to line 1. Then, lines 1, 2, 3 and 4 are assigned to F1, F2, F8 and F7, respectively. Similarly, line 6 shows correlation peaks with both lines 1 and 2 while line 5 is only correlated to line 2. Consequently, line 5 and 6 are assigned to F5 and F6, respectively (Table 3). The spectrum shown in Fig. 4a was recorded with a carrier frequency of the BABA recoupling sequence close to that of lines 7 and 8 which correspond to the free fluorine ions F3 and F4. The right part of this spectrum shows the correlation pattern already observed in Fig. 4b. As expected, both lines 7 and 8 exhibit autocorrelation peaks and there is no F4–F3 correlation. F3 and F4 are also both dipolar-coupled to lines 4, 5 and 6. F4 has a F2 neighbour at a distance below 3.6 Å while F3 has neither F1 nor F2 neighbours at this distance range, which, in principle, should allow their distinction. However, due to the difficulty to achieve an efficient DQ dipolar recoupling between resonances having a large frequency difference with the BABA sequence (as mentioned above), the expected cross-correlation peaks between F4 and F2 have too weak intensity to be observed. This limitation prevents completing the assignment. Nonetheless, in $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$, six of the eight ^{19}F resonances are unambiguously assigned to their respective crystallographic sites. In contrast with $\beta\text{-BaAlF}_5$, only two of the ^{19}F resonance assignments in $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ proposed on the basis of the superposition model in ref. 2b are erroneous.

Table 4 F–F proximities ($d_{\text{F-F}} < 3.6$ Å), sorted by increasing F–F distances, deduced from the optimized structure¹³ of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$

Atom	F–F neighbours
F1	F6, F2, F1, F8, F7
F2	F5, F1, F6, F8, F4
F3	F3, F7, F6, F5, F8
F4	F4, F7, F5, F6, F2, F8
F5	F2, F6, F7, F8, F3, F4
F6	F1, F5, F7, F2, F3, F8, F4
F7	F6, F7, F8, F5, F1, F4, F3
F8	F7, F2, F1, F5, F8, F6, F3, F4

2.3 $\alpha\text{-CaAlF}_5$

The structure of $\alpha\text{-CaAlF}_5$ is built up from isolated infinite chains of AlF_6^{3-} octahedra sharing opposite corners (Fig. 5a).³² It involves one Al and three inequivalent F sites: one shared F1 of multiplicity 4 and two unshared F2 and F3 of multiplicity 8. The ^{19}F MAS spectrum²⁶ exhibits three lines: one of relative intensity $\sim 20\%$ assigned to F1 and two of relative intensity $\sim 40\%$ assigned to F2 or F3. This case seems still simpler than $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ as only two lines remain unassigned.

As shown in Fig. 5, the ^{19}F DQ–SQ MAS NMR correlation spectrum of $\alpha\text{-CaAlF}_5$ (recorded using the BABA sequence spanning a single rotor period)¹⁷ evidences identical correlation pattern for lines 2 and 3, in agreement with similar fluorine environment for F2 and F3 considering F–F interatomic distances below 3.6 Å (Table 5). The tilt of the AlF_6^{3-} octahedra within the chains (Fig. 5a) induces shorter F2–F2 and F3–F3 distances between F belonging to consecutive octahedra, which give rise to the observed diagonal peaks for ^{19}F lines 2 and 3 (Fig. 5b). Assuming that the ^{19}F multi-spin homonuclear dipolar interaction is averaged out by the fast MAS frequency (such that the recoupled spin system can be considered as an ensemble of simple spin pairs) and using short DQ excitation/reconversion periods, the intensity of the cross-peaks in the DQ–SQ rotor-synchronized spectrum is expected to be proportional to the number of spin pairs and to $D^2\tau^2$,³³ with D the dipolar coupling constant and τ the recoupling time, providing semiquantitative information about inter-atomic distances.³⁴ Under this assumption, distinction between F2 and F3 on the basis of the intensity of their respective auto-correlation peaks could in principle be achieved, since the F3–F3 distance (3.51 Å) is significantly longer than the F2–F2 distance (2.76 Å). However, the two auto-correlation peaks corresponding to F2–F2 and F3–F3 have almost the same intensity in the experimental DQ–SQ correlation spectrum acquired at a spinning frequency of 30 kHz using DQ excitation and reconversion periods of 33.33 μs (Fig. 5). This prevents the assignment of the F2 and F3 resonances. Attempt to discriminate these two resonances from a spectrum recorded using a five-pulse sequence^{17,31} with even more smaller DQ excitation and reconversion times of half a rotor period was also unsuccessful. As illustrated in Fig. 6, the rates of build-up of all the auto- and cross-correlation peaks in $\alpha\text{-CaAlF}_5$ are dominated by strong relaxation effects during the BABA recoupling sequence. For all correlation peaks, the maximum of efficiency is reached for a DQ excitation/reconversion time of 33.33 μs . This time is significantly shorter than that expected from the ^{19}F – ^{19}F dipolar coupling values in this compound and considering the spin pair approximation. As previously described, the observed fast decay of the DQ built-up curves is related to the perturbing dipolar interactions of the considered spin pair with surrounding spins due to the strongly coupled multi-spin character of the ^{19}F rigid dipolar network.^{33c,e} In addition, the presence of residual homonuclear dipolar interactions due to an incomplete averaging at a MAS spinning frequency of 30 kHz would likely lead to incoherent spin diffusion processes during the DQ recoupling sequence resulting in a

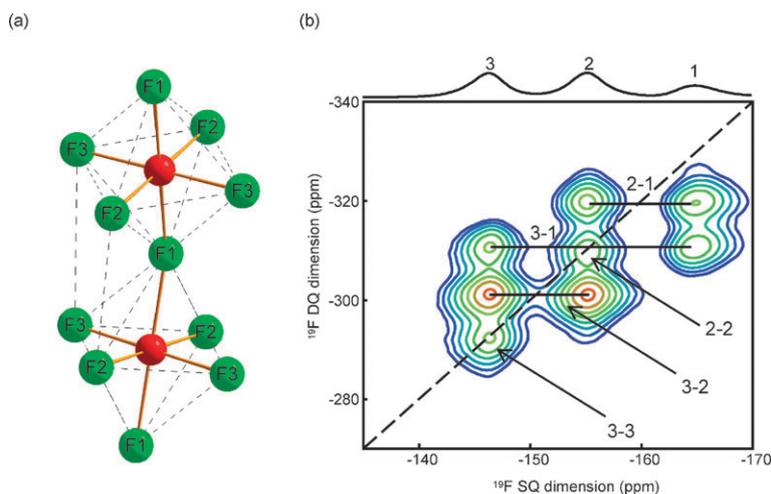


Fig. 5 (a) Representation of AlF_6^{3-} octahedra in $\alpha\text{-CaAlF}_5$. Dash lines indicate fluorine–fluorine proximities that give rise to observable peaks in the ^{19}F MAS DQ-SQ NMR spectrum. (b) 2D ^{19}F DQ-SQ MAS (30 kHz) NMR correlation spectrum of $\alpha\text{-CaAlF}_5$. Top spectrum is the full projection in the ^{19}F SQ dimension, on which lines are labelled. The DQ diagonal (with a slope of 2) of the 2D spectrum on which auto-correlation peaks appear is indicated by the dash line. Paired cross-correlation peaks are indicated by horizontal solid lines.

Table 5 F–F proximities ($d_{\text{F-F}} < 3.6 \text{ \AA}$), sorted by increasing F–F distances, deduced from the optimized structure¹³ of $\alpha\text{-CaAlF}_5$

Atom	F–F neighbours
F1	F2, F3
F2	F3, F1, F2
F3	F2, F1, F3

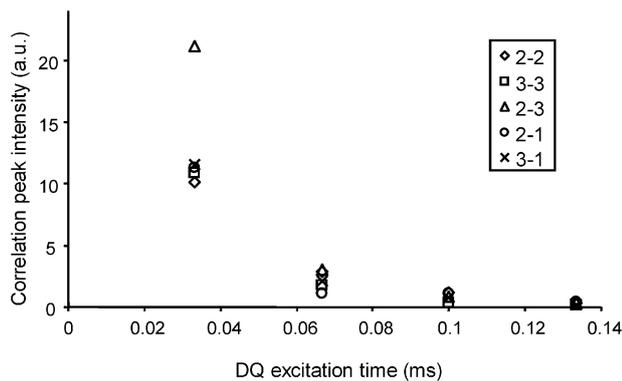


Fig. 6 Rates of build-up as a function of the DQ excitation and reconversion times of the auto- and cross-correlation peaks observed in the DQ-SQ NMR correlation spectrum of $\alpha\text{-CaAlF}_5$.

fast dephasing of the ^{19}F coherences. This is supported by additional 2D longitudinal magnetization exchange experiments (not shown) indicating that the ^{19}F spin diffusion process is not quenched at a 30 kHz spinning frequency. The presence of residual homonuclear dipolar interactions is also evidenced by a narrowing of the ^{19}F resonances at a higher spinning frequency of 34 kHz. In such a case, the use of higher magnetic fields (that will enhance truncation of ^{19}F homonuclear dipolar couplings by the increased Zeeman interaction) combined with the recently developed ultra fast MAS (up to 70 kHz) will be the approach of choice to overcome this limitation^{33c,e} and open a new route to study numerous fluorides with strongly coupled multi-spin system.

3. Conclusions

This study points out both efficiency and limitations of the ^{19}F DQ-SQ MAS NMR experiment for ^{19}F MAS NMR line assignment. Combination of 2D ^{19}F - ^{27}Al CP-HETCOR and ^{19}F - ^{19}F DQ-SQ MAS NMR correlation experiments was efficiently used to fully assign the ten poorly resolved resonances of same relative intensities of the ^{19}F MAS NMR spectrum of $\beta\text{-BaAlF}_5$. The HETCOR spectra are particularly informative if at least one of the two dimensions of the 2D spectrum is well resolved. The gain in resolution of the ^{19}F MAS 2D DQ-SQ MAS spectrum compared to a 1D spectrum is clearly shown, allowing distinction of the two shared-fluorine resonances of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$. In this compound, six of the eight fluorine resonances are assigned. Distinction between the two free fluorine ions cannot be made since the dipolar-recoupling between their resonances and the shared fluorine ions is precluded due to the too large ^{19}F isotropic chemical shift range. In $\alpha\text{-CaAlF}_5$, the two unshared fluorine resonances cannot be distinguished since they show similar auto- and cross-correlation peak intensities despite their significantly different F–F inter-atomic distances, illustrating the strongly coupled multi-spin character of the ^{19}F rigid spin network. Overcoming this limitation would require the use of higher magnetic field combined with the recently accessible ultra fast MAS which opens a new route to study numerous fluorides with strongly coupled multi-spin systems. For $\beta\text{-BaAlF}_5$ and $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$, final line assignments question those previously established from semi-empirical calculations. This demonstrates that such experiments are essential for correct line assignments and will be also useful to assess ^{19}F chemical shift calculation results.

Acknowledgements

We thank M. Body from the Laboratoire de Physique de l'État Condensé, UMR CNRS 6087, and A. Le Bail and A.-M. Mercier from the Laboratoire des Oxydes et Fluorures,

UMR CNRS 6010, who supplied us with the samples. The authors also thank an anonymous referee for constructive remarks on the manuscript.

References

- (a) J. M. Miller, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 1996, **28**, 255–281; (b) B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, J. Emery, C. Legein and C. Jacoboni, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1997, **9**, 6719–6736; (c) L.-S. Du, F. Wang and C. P. Grey, *J. Solid State Chem.*, 1998, **140**, 285–294; (d) J. F. Stebbins and Q. Zeng, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **262**, 1–5; (e) Q. Zeng and J. F. Stebbins, *Am. Mineral.*, 2000, **85**, 863–867; (f) T. J. Kiczinski and J. F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **306**, 160–168; (g) S. Chaudhuri, F. Wang and C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 11746–11757; (h) R. E. Youngman and S. Sen, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 2005, **27**, 77–89.
- (a) B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré and J. Emery, *Chem. Phys.*, 1999, **249**, 89–104; (b) M. Body, G. Silly, C. Legein and J.-Y. Buzaré, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 2474–2485; (c) C. Martineau, M. Body, C. Legein, G. Silly, J.-Y. Buzaré and F. Fayon, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10215–10223; (d) C. Legein, F. Fayon, C. Martineau, M. Body, J.-Y. Buzaré, D. Massiot, E. Durand, A. Tressaud, A. Demourgues, O. Péron and B. Boulard, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10636–10641; (e) F. Le Berre, M.-P. Crosnier-Lopez, C. Galven, J.-L. Fourquet, C. Legein, M. Body and J.-Y. Buzaré, *Dalton Trans.*, 2007, 2457–2466; (f) L. Sroneck, J. Lhoste, M. Gaudon, C. Legein, J.-Y. Buzaré, M. Body, G. Crinière, A. Tressaud, S. Pechev and A. Demourgues, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 860–866.
- (a) M. Mortimer, E. A. Moore and N. F. Peirson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**, 1117–1120; (b) S.-H. Cai, X.-Y. Yu, Z. Chen and H.-L. Wan, *Magn. Reson. Chem.*, 2003, **41**, 902–907; (c) G. Silly, M. Body, J.-Y. Buzaré, C. Legein and B. Bureau, *C. R. Chim.*, 2004, **7**, 403–416; (d) M. Body, G. Silly, C. Legein and J.-Y. Buzaré, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 10270–10278; (e) M. Gerken, P. Hazendonk, A. Iuga, J. Nieboer, M. Tramsek, E. Goreschnik, B. Zemva, S. Zheng and J. Autschbach, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 6069–6077; (f) T. M. Alam, J. S. Clawson, F. Bonhomme, S. G. Thomas, M. A. Rodriguez, S. Zheng and J. Autschbach, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 2205–2217.
- P. Caravatti, L. Braunschweiler and R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **100**, 305–310.
- J. P. Amoureux, J. Trébosc and G. Tricot, *Magn. Reson. Chem.*, 2007, **45**, 187–191.
- M. Pruski, D. P. Lang, C. Fernandez and J. P. Amoureux, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 1997, **7**, 327–331.
- (a) F. Taulelle, M. Pruski, J. P. Amoureux, D. P. Lang, A. Bailly, C. Huguenard, M. Haouas, C. Gerardin, T. Loiseau and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 12148–12153; (b) M. Fechtelkord, H. Behrens, F. Holtz, J. L. Bretherton, C. A. Fyfe, L. A. Groat and M. Raudsepp, *Am. Mineral.*, 2003, **88**, 1046–1054; (c) J. Dutour, N. Guillou, C. Huguenard, F. Taulelle, C. Mellot-Draznieks and G. Férey, *Solid State Sci.*, 2004, **6**, 1059–1067.
- (a) K. H. Lim and C. P. Grey, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **312**, 45–56; (b) K. H. Lim and C. P. Grey, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 7490–7504; (c) L.-S. Du, A. Samoson, T. Tuherm and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 3611–3616.
- F. Taulelle, *Solid State Sci.*, 2001, **3**, 795–800.
- H. Geen, J. J. Titman, J. Gottwald and H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **227**, 79–86.
- (a) C. D. Martin, S. Chaudhuri, C. P. Grey and J. B. Parise, *Am. Mineral.*, 2005, **90**, 1522–1533; (b) C. Martineau, F. Fayon, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Goutenoire and E. Suard, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 10895–10905; (c) C. Martineau, F. Fayon, C. Legein, J.-Y. Buzaré, M. Body, D. Massiot and F. Goutenoire, *Dalton Trans.*, 2008, 6150–6158.
- M. Body, C. Legein, J.-Y. Buzaré and G. Silly, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 1980–1988.
- M. Body, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, P. Blaha, C. Martineau and F. Calvayrac, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 11873–11884.
- P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Masden, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. Universität, Wien Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- (a) W. Sun, J. T. Stephen, L. D. Potter and Y. Wu, *J. Magn. Reson.*, 1995, **116**, 181–188; (b) A. J. Vega, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 1992, **1**, 17–32; (c) A. J. Vega, *J. Magn. Reson.*, 1992, **96**, 50–68.
- M. Feike, D. E. Demco, R. Graf, J. Gottwald, S. Hafner and H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.*, 1996, **122**, 214–221.
- I. Schnell, A. Lupulescu, S. Hafner, D. E. Demco and H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.*, 1998, **133**, 61–69.
- D. States, R. Haberkorn and D. Ruben, *J. Magn. Reson.*, 1982, **48**, 286–292.
- D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan and G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70–76.
- A. Le Bail, G. Férey, A.-M. Mercier, A. de Kozak and M. Samouël, *J. Solid State Chem.*, 1990, **89**, 282–291.
- M. Hohwy, C. M. Rienstra, C. P. Jaroniec and R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 7983–7992.
- M. Hohwy, C. M. Rienstra and R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 4973–4987.
- A. Grommec, B. H. Meier and M. Ernst, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **427**, 404–409.
- N. Khaneja and N. C. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 015103.
- A. Brinkmann, M. Eden and M. H. Levitt, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 8539–8554.
- V. Kaiser and D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, **630**, 794–798.
- M. Hohwy, H. J. Jakobsen, M. Eden, M. H. Levitt and N. C. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 2686–2694.
- M. H. Levitt, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, eds. D. M. Grant and R. K. Harris, Wiley, Chichester, 2002, vol. 9, p. 165–196.
- S. P. Brown, A. Lesage, B. Elena and L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 13230–13231.
- S. P. Brown, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2007, **50**, 199–251.
- (a) R. Graf, D. E. Demco, J. Gottwald, S. Hafner and H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 885–895; (b) U. Friedrich, I. Schnell, S. P. Brown, A. Lupulescu, D. E. Demco and H. W. Spiess, *Mol. Phys.*, 1998, **95**, 1209–1227.
- A. Hémon and G. Courbion, *Acta Crystallogr.*, 1991, **C47**, 1302–1303.
- (a) J. Gottwald, D. E. Demco, R. Graf and H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **243**, 314–323; (b) M. Feike, C. Jäger and H. W. Spiess, *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **223**, 200–206; (c) I. Schnell and H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.*, 2001, **151**, 153–227; (d) S. P. Brown and H. W. Spiess, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 4125–4155; (e) I. Schnell, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2004, **45**, 145–207.
- (a) I. Schnell, S. P. Brown, H. Y. Low, H. Ishida and H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 11784–11785; (b) S. P. Brown, I. Schnell, J. D. Brand, K. Müllen and H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 6712–6718; (c) S. P. Brown, I. Schnell, J. D. Brand, K. Müllen and H. W. Spiess, *J. Mol. Struct.*, 2000, **521**, 179–195.

On the assignment of ^{19}F MAS NMR spectra of fluoroaluminates using through-space spectral edition of ^{19}F - ^{27}Al and ^{19}F - ^{19}F connectivities

Charlotte Martineau, Christophe Legein, Jean-Yves Buzaré, Franck Fayon

Electronic Supplementary Information

Table of content

Table 1. F-F distances ($d_{\text{F-F}} < 3.6 \text{ \AA}$) calculated from the optimized structure of $\beta\text{-BaAlF}_5$	2
Table 2. F-F distances ($d_{\text{F-F}} < 3.6 \text{ \AA}$) calculated from the optimized structure of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$	4
Table 3. F-F distances ($d_{\text{F-F}} < 3.6 \text{ \AA}$) calculated from the optimized structure of $\alpha\text{-CaAlF}_5$	5
Reference	5

Table 1. F-F distances ($d_{F-F} < 3.6 \text{ \AA}$) calculated from the optimized structure of β -BaAlF₅.¹

Atom		Distance (Å)	Atom		Distance (Å)
F 1	F 6	2.4736	F 5	F 6	2.5016
	F 2	2.5774		F 3	2.5838
	F 7	2.5898		F 2	2.5897
	F 3	2.5925		F 8	2.5952
	F 4	2.5996		F 9	2.5990
	F 5	2.6108		F 10	2.6045
	F 10	2.6229		F 1	2.6108
	F 5	2.6382		F 1	2.6382
	F 9	3.0021		F 4	2.9972
	F 6	3.1199		F 6	3.3252
F 2	F 4	2.5008	F 6	F 1	2.4736
	F 8	2.5564		F 5	2.5016
	F 1	2.5774		F 9	2.5768
	F 5	2.5897		F 7	2.6043
	F 6	2.7512		F 2	2.7512
	F 8	3.0141		F 1	3.1199
	F 4	3.0884		F 6	3.1363
	F 2	3.1129		F 5	3.3252
	F 2	3.2350		F 6	3.3739
	F 3	3.5947		F 8	3.4909
F 3	F 8	2.5296	F 7	F 9	2.5787
	F 4	2.5800		F 1	2.5898
	F 5	2.5838		F 10	2.6029
	F 1	2.5925		F 6	2.6043
	F 7	2.8806		F 9	2.6591
	F 10	2.8947		F 3	2.8806
	F 10	2.8994		F 4	2.9115
	F 10	3.0361		F 8	3.3695
	F 9	3.3151		F 10	3.4472
	F 9	3.4378	F 8	F 4	2.5104
	F 2	3.5947		F 3	2.5296
F 4	F 2	2.5008		F 2	2.5564
	F 8	2.5105		F 5	2.5952
	F 3	2.5800		F 4	2.7234
	F 1	2.5996		F 9	2.8644
	F 8	2.7234		F 2	3.0141
	F 7	2.9115		F 7	3.3695
	F 5	2.9972		F 6	3.4909
	F 2	3.0884		F 10	3.5856
	F 10	3.3346			

Table 1. Continued.

Atom		Distance (Å)	Atom		Distance (Å)
F 9	F 6	2.5768	F 10	F 7	2.6029
	F 7	2.5787		F 5	2.6045
	F 5	2.5990		F 9	2.6081
	F 10	2.6081		F 1	2.6229
	F 7	2.6591		F 3	2.8947
	F 8	2.8644		F 3	2.8994
	F 1	3.0021		F 3	3.0361
	F 3	3.3151		F 4	3.3346
	F 10	3.4101		F 9	3.4101
	F 3	3.4378		F 7	3.4472
				F 8	3.5856

Table 2. F-F distances ($d_{F-F} < 3.6 \text{ \AA}$) calculated from the optimized structure of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$.¹

Atom		Distance (Å)	Atom		Distance (Å)
F 1	F 6	2.4945	F 5	F 2	2.5215
	F 6	2.4945		F 6	2.5420
	F 2	2.5564		F 7	2.6031
	F 2	2.5564		F 8	2.6201
	F 1	2.5591		F 6	2.7238
	F 8	2.6022		F 8	2.8516
	F 8	2.6022		F 3	3.1849
	F 7	2.6091		F 4	3.1895
	F 7	2.6091	F 6	F 1	2.4945
F 2	F 5	2.5215		F 5	2.5420
	F 5	2.5215		F 7	2.5496
	F 1	2.5564		F 2	2.5589
	F 1	2.5564		F 5	2.7238
	F 6	2.5589		F 3	3.0575
	F 6	2.5589		F 8	3.2090
	F 8	2.5954		F 4	3.2169
	F 8	2.5954		F 8	3.5262
	F 4	3.3262		F 7	3.5626
	F 4	3.5537	F 7	F 6	2.5496
F 3	F 3	2.8954		F 7	2.5551
	F 7	3.0129		F 8	2.5859
	F 7	3.0129		F 5	2.6031
	F 6	3.0575		F 1	2.6091
	F 6	3.0575		F 7	2.7931
	F 5	3.1849		F 4	2.9424
	F 5	3.1849		F 3	3.0129
	F 8	3.2642		F 6	3.5626
	F 8	3.2642	F 8	F 7	2.5859
	F 8	3.3241		F 2	2.5954
	F 8	3.3241		F 1	2.6022
F 4	F 7	2.9424		F 5	2.6201
	F 7	2.9424		F 8	2.8208
	F 4	2.9883		F 5	2.8516
	F 5	3.1895		F 6	3.2090
	F 5	3.1895		F 3	3.2642
	F 6	3.2169		F 3	3.3241
	F 6	3.2169		F 6	3.5262
	F 2	3.3262		F 4	3.5295
	F 8	3.5295			
	F 8	3.5295			
	F 2	3.5537			

Table 3. F-F distances ($d_{F-F} < 3.6 \text{ \AA}$) calculated from the optimized structure of $\alpha\text{-CaAlF}_5$.¹

Atom		Distance (\AA)
F1	F2	2.5206
	F2	2.5206
	F3	2.5699
	F3	2.5699
	F3	2.5785
	F3	2.5785
	F2	2.6970
	F2	2.6970
	F3	3.4556
	F3	3.4556
F2	F3	2.5142
	F1	2.5206
	F3	2.5521
	F1	2.6970
	F2	2.7646
	F3	3.0321
	F3	3.1362
	F3	3.1850
	F2	3.2076
	F3	3.3356
F3	F2	2.5142
	F2	2.5521
	F1	2.5699
	F1	2.5785
	F2	3.0321
	F2	3.1362
	F2	3.1850
	F2	3.3356
	F1	3.4556
	F3	3.5076
F3	3.5300	

Reference

1 M. Body, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, P. Blaha, C. Martineau, F. Calvayrac, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 11873-11884.

Conclusions.

Les paramètres quadripolaires de ^{23}Na et ^{27}Al de composés du ternaire $\text{NaF-CaF}_2\text{-AlF}_3$ étudiés ont été déterminés par simulation de spectres 3Q-MAS [33,34] et SATRAS [35,36]. Les gradients de champ électrique ont ensuite été calculés avec le code *ab initio* WIEN2k [14], après optimisation de la structure cristallographique des composés. Comme il a été montré [22,23,25,37-41], l'optimisation de la structure est indispensable, en particulier pour les composés dont la structure a été déterminée par DRX sur poudre. La comparaison entre valeurs de paramètres quadripolaires calculées et expérimentales a permis une attribution certaine de tous les sites d'aluminium et de sodium de ces composés. De plus, le très bon accord entre valeurs expérimentales et calculées démontre la qualité des structures optimisées. Les déplacements chimiques isotropes de vingt-deux sites de ^{19}F de ces mêmes composés ont été déterminés par reconstruction des spectres ^{19}F MAS, parfois enregistrés à haut champ (17,6 T). Le modèle de superposition [1] a été utilisé pour calculer les déplacements chimiques isotropes du ^{19}F à partir des données structurales. Nous avons montré qu'un bon accord entre valeurs de δ_{iso} calculées et expérimentales nécessite un ré-affinement des paramètres phénoménologiques dans ce nouveau système.

La précision des calculs réalisés avec le code WIEN2k permet une attribution non ambiguë des sites de ^{27}Al et ^{23}Na , d'autant plus que le nombre de site est limité. Cette attribution facilite l'exploitation ultérieure des spectres CP-HETCOR ^{19}F - ^{27}Al et ^{19}F - ^{23}Na . Par contre, de nombreuses attributions de raies de ^{19}F restent incertaines car les sites de fluor sont plus nombreux et les valeurs de déplacement chimique isotrope proches.

Dans $\beta\text{-BaAlF}_5$, la combinaison des expériences RMN 2D de corrélation ^{19}F - ^{27}Al CP-HETCOR et ^{19}F - ^{19}F DQ-SQ a permis l'attribution totale et certaine des dix raies de résonance de ^{19}F , alors qu'elles ont même intensité relative et des déplacements chimiques proches. Nous avons également montré le gain en résolution apporté par le spectre 2D ^{19}F - ^{19}F DQ-SQ, permettant la distinction des deux résonances correspondant aux atomes de fluor pontants de $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$. Dans ce composé six des huit raies de ^{19}F ont été attribuées avec certitude, la trop grande différence de déplacement chimique entre les raies correspondant aux deux atomes de fluor libres et celles correspondant aux atomes de fluor pontants empêchant une attribution précise de ces deux raies. Dans $\alpha\text{-CaAlF}_5$, nous n'avons pas pu distinguer les deux raies de résonance attribuées aux atomes de fluor non pontants car, en dépit de distances F-F différentes, ils présentent des pics de corrélation identiques, indiquant que le couplage de ce système de spins ^{19}F dense n'est pas complètement moyenné à une fréquence de rotation à l'angle magique de 30 kHz. Cette limitation pourra être surmontée en utilisant des sondes

MAS ultra rapides (jusqu'à 70 kHz), ouvrant ainsi une voie pour l'étude de nombreux fluorures inorganiques présentant des systèmes de spins fortement couplés. Les attributions remettent en cause celles réalisées sur la base de calculs semi-empiriques [2].

L'ensemble des résultats de ces deux études montre que les expériences de RMN 2D ^{19}F MAS de corrélation, relativement faciles à mettre en œuvre et rapides à réaliser, sont indispensables pour attribuer correctement les raies de ^{19}F à leurs sites cristallographiques. Elles devront constituer un préalable à tout calcul de déplacement chimique du ^{19}F et pourront même parfois dispenser de ces calculs s'ils ne sont entrepris que dans le but d'attribuer les raies de ^{19}F aux sites de fluor.

Références

- [1] B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, J. Emery, *Chem. Phys.* 249 (1999) 89-104.
- [2] M. Body, G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2474-2485.
- [3] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, 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, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [4] C. Martineau, M. Body, C. Legein, G. Silly, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 10215-10223.
- [5] C. Legein, F. Fayon, C. Martineau, M. Body, J.-Y. Buzaré, D. Massiot, E. Durand, A. Tressaud, A. Demourgues, O. Péron, B. Boulard, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 10636-10641.
- [6] F. Le Berre, M.-P. Crosnier-Lopez, C. Galven, J.-L. Fourquet, C. Legein, M. Body, J.-Y. Buzaré, *Dalton. Trans.* (2007) 2457-2466.
- [7] L. Sroneck, J. Lhoste, M. Gaudon, C. Legein, J.-Y. Buzaré, M. Body, G. Crinière, A. Tressaud, S. Pechev, A. Demourgues, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 860-866.
- [8] M. Mortimer, E. A. Moore, N. F. Peirson, *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.* 92 (1996) 1117-1120.
- [9] S.-H. Cai, X.-Y Yu, Z. Chen, H.-L. Wan, *Magn. Reson. Chem.* 41 (2003) 902-907.
- [10] G. Silly, M. Body, J.-Y. Buzaré, C. Legein, B. Bureau, *C. R. Chimie* 7 (2004) 403-416.
- [11] M. Body, G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10270-10278.
- [12] M. Gerken, P. Hazendonk, A. Iuga, J. Nieboer, M. Tramsek, E. Goreshnik, B. Zemva, S. Zheng, J. Autschbach, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 6069-6077.
- [13] T. M. Alam, J. S. Clawson, F. Bonhomme, S. G. Thomas, M. A. Rodriguez, S. Zheng, J. Autschbach, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2205-2217.

- [14] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, *WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Austria (1999).
- [15] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbersen, J. G. Snijders, T. J. Ziegler, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931-967.
- [16] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 13115-13118.
- [17] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169-11186.
- [18] B. Profmmer, D. Rackowski, A. Canning, S. G. Louie, *PARATEC (PARAllel Total Energy Code)*, Lawrence Berkeley National Laboratory (with contributions from F. Mauri, M. Cote, Y. Yoon, C. J. Pickard, P. Heynes) : San Francisco, CA.
- [19] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. I. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2717-2744.
- [20] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567-570.
- [21] M. Body, Thèse de Doctorat, Université du Maine (2005).
- [22] M. Body, G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Calvayrac, P. Blaha, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3655-3661.
- [23] M. Body, G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Calvayrac, P. Blaha, *Chem. Phys. Lett.* 424 (2006) 321-326.
- [24] M. Body, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 1980-1988.
- [25] M. Body, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, P. Blaha, C. Martineau, F. Calvayrac, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 11876-11884.
- [26] G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Calvayrac, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 25 (2004) 241-251.
- [27] G. Courbion, G. Férey, *J. Solid State Chem.* 76 (1988) 426-431.
- [28] A. Hémon, G. Courbion, *J. Solid State Chem.* 84 (1990) 153-164.
- [29] A. Le Bail, A. Hémon-Ribaud, G. Courbion, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 35 (1998) 265-272.
- [30] A. Le Bail, G. Férey, A.-M. Mercier, A. de Kozak, M. Samouël, *J. Solid State Chem.* 89 (1990) 282-291.
- [31] V. Kaiser, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 794-798.
- [32] A. Hémon, G. Courbion, *Acta. Crystallogr.* C47 (1991) 1302-1303.
- [33] L. Frydman, J. S. Hardwood, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 5367-5368.
- [34] A. Medek, J. S. Hardwood, L. Frydman, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 12779-12787.

- [35] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. J. Bildsoe, H. J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.* 95 (1991) 88-117.
- [36] C. Jäger, B. Blümich, Eds. *Solid State NMR II*, Springer-Verlag, Berlin (1994) 133.
- [37] R. Siegel, J. Hirschinger, D. Carlier, M. Ménétrier, C. Delmas, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 2003, **23**, 243.
- [38] B. Zhou, T. Giavani, H. Bildsoe, J. Skibsted, H. J. Jakobsen, *Chem. Phys. Lett.* 402 (2005) 133-137.
- [39] M. R. Hansen, G. K. H. Madsen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 1989-1997.
- [40] M. R. Hansen, G. K. H. Madsen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5975-5983.
- [41] X. Rocquefelte, F. Clabau, M. Paris, P. Deniard, T. Le Mercier, S. Jobic, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 5456-5458.

Conclusions et Perspectives

Cette thèse a permis de montrer l'applicabilité et l'efficacité de nombreuses expériences RMN 1D et 2D pour l'investigation structurale de fluorures inorganiques.

En couplant des données de diffraction des neutrons ou des rayons X, de RMN 1D de divers noyaux (^{19}F , ^{207}Pb et ^{71}Ga ou ^{67}Zn) et des calculs *ab initio* de gradient de champ électrique, nous avons résolu et décrit les structures cristallines des composés $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. Ces modèles structuraux ont été confirmés par des expériences RMN MAS de corrélations hétéronucléaires ^{19}F - ^{207}Pb (*J*-HMQC et CP-HETCOR) menées pour la première fois. La structure de $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ a, de plus, été optimisée en utilisant le code WIEN2k et validée par l'accord entre paramètres quadripolaires du ^{67}Zn expérimentaux et calculés. Nous avons également mis en œuvre des expériences de RMN 2D basées sur le couplage dipolaire ^{19}F - ^{19}F (expérience 2D DQ-SQ) et des expériences originales basées sur le couplage scalaire ^{19}F - ^{207}Pb (comptage de spins en adaptant l'expérience *J*-HMQC) afin d'attribuer complètement les raies de résonance de ^{19}F de ces deux composés. Ces expériences RMN ont ensuite été appliquées à $\alpha\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ et PbGaF_5 , dont les structures ne sont pas encore connues, et à un verre PZG, fournissant des informations structurales inédites. Un diagramme de diffraction des neutrons de PbGaF_5 a été enregistré à l'ILL à Grenoble et pourra être exploité.

La mobilité des ions fluorures a été mise en évidence dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ par RMN en température du ^{19}F 1D et RMN 2D d'échange d'aimantation. Nous avons pu déterminer la contribution des différents atomes de fluor à l'échange chimique. Afin de relier la mobilité des ions fluorures à d'éventuelles propriétés de conduction ionique dans ces composés, des expériences de spectroscopie d'impédance ont été réalisées. Elles montrent que, en dessous de 280°C (pour des températures supérieures, les deux composés se décomposent), $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ ne conduit pas alors que $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ est un conducteur anionique performant, avec une conduction égale à $2,7 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 280°C , en accord avec les résultats des expériences RMN.

Nous avons mis au point l'expérience *J*-resolved filtrée MQ, permettant la mesure précise des couplages *J* hétéronucléaires dans des systèmes de spins dilués. Ainsi, dans $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$, α et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$, PbGaF_5 et un verre PZG, les couplages *J* ^{19}F - ^{207}Pb , qui n'avaient jamais été mis en évidence, ont pu être déterminés. La gamme des valeurs de constantes de couplage est assez large, de 0,9 à 4,6 kHz, reflétant la diversité des environnements des atomes de plomb et de fluor dans ces composés.

Nous avons montré que les expériences de RMN 2D ^{19}F MAS de corrélation, relativement faciles à mettre en œuvre et rapides à acquérir, sont indispensables pour attribuer

correctement les raies de ^{19}F à leurs sites cristallographiques. Elles devront constituer un préalable à tout calcul de déplacement chimique du ^{19}F et pourront même parfois dispenser de ces calculs s'ils ne sont entrepris que dans le but d'attribuer les raies aux sites.

L'ensemble de ces travaux de thèse s'insère dans la problématique très actuelle combinant RMN du solide haute résolution et calculs *ab initio*. Cette approche va être mise en œuvre sur des fluorures inorganiques pour une meilleure connaissance de leur structure locale, en relation avec leurs propriétés spécifiques, dans le cadre du projet RMN3MPL (Résonance Magnétique Nucléaire Multidimensionnelle et Modélisation des Matériaux en Pays de la Loire). Ce projet, retenu par la région pour bénéficier d'un soutien pour la période 2009-2012, est mené en partenariat entre l'Institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes (UMR CNRS 6502) et l'Institut de Recherche en Ingénierie Moléculaire et Matériaux Fonctionnels du Mans (FR CNRS 7525) et en collaboration avec le CEMHTI d'Orléans (UPR CNRS 3079) et l'Institut de Minéralogie et de Physique de la Matière Condensée de Paris (UMR CNRS 7590). Il comporte deux volets :

- RMN du solide haute résolution pour la mesure précise des paramètres RMN et la détermination des corrélations entre les différents noyaux constitutifs du matériau avec une attention particulière pour le noyau ^{19}F ;

- calculs *ab initio* de ces paramètres, en particulier déplacement chimique et couplage $J^{19}\text{F-X}$ à partir des données cristallographiques par la méthode GIPAW.

Les expériences RMN MAS de corrélation hétéro et homonucléaires mises en œuvre pour l'attribution des raies RMN de ^{19}F et les méthodes développées pour la mesure du couplage $J^{19}\text{F-X}$ au cours de ce travail de thèse constituent ainsi des avancées significatives pour la réussite de ce projet.

Annexes

Annexe 1. Synthèse des composés.

1. Fluorures de plomb.

Composés cristallisés.

PbF_2 existe sous deux variétés allotropiques α et β . α est la phase basse température (transition irréversible $\alpha \leftrightarrow \beta$ à une température variable selon les auteurs aux alentours de 300°C) [1,2].

Un seul composé défini est connu dans le binaire $\text{PbF}_2\text{-ZnF}_2$: Pb_2ZnF_6 [3].

Trois composés ont été mis en évidence dans le binaire $\text{PbF}_2\text{-GaF}_3$: PbGaF_5 , $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\text{Pb}_9\text{Ga}_2\text{F}_{24}$ [4-6].

Pb_2ZnF_6 , $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et PbGaF_5 ont été synthétisés sous forme de poudre par réaction à l'état solide de mélanges stoechiométriques des fluorures élémentaires PbF_2 et ZnF_2 ou GaF_3 . En raison du caractère hygroscopique de ces fluorures, les pesées ainsi que les opérations de mélange et broyage ont été réalisées sous atmosphère inerte sèche (en boîte à gants, sous atmosphère d'azote). Les mélanges sont ensuite introduits dans des tubes en platine et dégazés sous vide secondaire à 150°C pendant une nuit. Les tubes sont alors scellés puis mis au four.

La pureté des poudres obtenues est contrôlée par diffraction des rayons X.

Les conditions de synthèse des fluorures de plomb cristallisés étudiés sont rassemblées dans le Tableau 1.

Composé	Conditions de synthèse
$\beta\text{-PbF}_2$	Chauffage à 400°C pendant 18 heures puis trempé à l'eau.
Pb_2ZnF_6	Chauffage à 550°C pendant 5 jours puis refroidissement naturel du four.
$\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$	Chauffage à 620°C pendant 6 jours puis refroidissement naturel du four.
PbGaF_5	Chauffage à 600°C pendant 1 jour puis refroidissement naturel du four.

Tableau 1. Conditions de synthèse des composés cristallisés.

Verre PZG.

Le verre PZG [7] de composition molaire 40 PbF₂-20 ZnF₂-40 GaF₃ a été préparé. Le mélange est introduit dans un creuset en platine, en boîte à gants sous atmosphère d'azote, puis chauffé à 850°C. Le liquide est ensuite coulé au rouleau sur une sole en laiton chauffée à 180°C. L'absence de phase cristallisée est contrôlée par diffraction des rayons X.

2. Composés (NH₄)₃MF₆ (M = Al, Ga, In).

Les composés cristallisés (NH₄)₃MF₆ (M = Al, Ga, In) [8] ont été synthétisés sous forme de poudre par réaction à l'état solide de mélanges stoechiométriques des fluorures élémentaires NH₄F et MF₃. En raison du caractère hygroscopique de ces fluorures, les pesées ainsi que les opérations de mélange et broyage ont été réalisées sous atmosphère inerte sèche (en boîte à gants, sous atmosphère d'azote). Les mélanges sont ensuite introduits dans des tubes en platine, scellés et mis au four à 300°C pendant 48 heures. La pureté des poudres obtenues est contrôlée par diffraction des rayons X.

Références

- [1] M. P. O'Horo, W. B. White, *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1971) 588-589.
- [2] C. W. F. T. Pistorius, J. E. Janse van Rensburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 383 (1971) 204-210.
- [3] M. Samouël, *C. R. Acad. Sc. Ser. C* 268 (1969) 409-411.
- [4] J. Chassaing, A. Erb, *C. R. Acad. Sc. Ser. C* 270 (1970) 949-951.
- [5] J. Ravez, V. Andriamampianina, A. Simon, J. Grannec, S. C. Abrahams, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 1331-1336.
- [6] J. Grannec, J. Ravez, *Bull. Soc. Chim.* 5 (1970) 1753-1754.
- [7] J. P. Miranday, C. Jacoboni et R. de Pape, *J. Non-Cryst. Solids* 43 (1981) 393-401.
- [8] A. Tressaud, S. Khaïroun, I. Rebardel, T. Kobayashi, T. Matsuo, H. Sugo, *Phys. Status Solidi* 96 (1986) 406-414.

Annexe 2. Logiciels pour l'exploitation des spectres RMN.

2.1. Reconstruction des spectres MAS des noyaux de spin $1/2$.

Pour chaque composé étudié, les spectres 1D MAS ^{19}F et ^{207}Pb ont été reconstruits à l'aide du logiciel Dmfit [1]. Il permet de calculer le spectre complet, en incluant les bandes de rotation, à partir de cinq paramètres indépendants de la fréquence de rotation : le déplacement chimique isotrope, son anisotropie et son paramètre d'asymétrie, ainsi que la forme de la raie et le couplage J . L'interaction dipolaire n'étant pas explicitement prise en compte, l'amplitude et la largeur des raies dépendent de la fréquence de rotation et sont réajustées.

Les spectres RMN 2D n'ont pas été reconstruits.

2.2. Reconstruction des spectres MAS des noyaux de spin $> 1/2$.

Les spectres ^{27}Al et ^{23}Na SATRAS ont été reconstruits à l'aide du logiciel de calcul SATRAS développé au Mans, basé sur le traitement théorique présenté par Skibsted *et al.* [2,3]. La référence [2] a été corrigée [4,5]. Ce logiciel permet de calculer le spectre complet, en incluant les transitions satellites, à partir de quatre paramètres : la fréquence quadripolaire et son paramètre d'asymétrie, le déplacement chimique isotrope et son anisotropie.

Les transitions centrales des spectres statiques des noyaux quadripolaires ^{67}Zn et ^{71}Ga ont été reconstruites à l'aide du logiciel Dmfit [1].

Références

- [1] 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.
- [2] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. J. Bildsoe, H. J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.* 95 (1991) 88-117.
- [3] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. J. Bildsoe, H. J. Jakobsen, *Chem. Phys. Lett.* 188 (1992) 405-412.
- [4] S. Ding, C. A. McDowell, *Chem. Phys. Lett.* 333 (2001) 413-418.
- [5] G. Scholz, R. Stödter, J. Klein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, Y. Laligant, B. Ziemer, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2101-2117.

Annexe 3. Le logiciel SIMPSON.

3.1 Présentation du logiciel.

Plusieurs logiciels de simulation numérique de spectres RMN sont disponibles comme ANTIOPE [1], GAMMA [2], STARS [3,4], SIMPSON [5]....

Le programme SIMPSON utilisé dans cette thèse est spécialement destiné aux expériences de RMN dans l'état solide.

Les informations nécessaires à la simulation numérique d'une expérience RMN sont :

- la description du système de spin : noyaux, paramètres du tenseur de déplacement chimique et d'interactions spin-spin ;
- les paramètres expérimentaux : champ magnétique statique, champ RF, fréquence de rotation, angle entre le rotor et la direction du champ statique, ... ;
- la description de la séquence d'impulsions : positions, durées et phases des impulsions radiofréquence, cyclage des phases des impulsions... ;
- les paramètres d'acquisition et de traitement.

Elles sont incluses dans un fichier d'entrée (input file) écrit en langage informatique *Tcl*.

Les calculs de dynamique de spins sont réalisés à l'intérieur de l'environnement SIMPSON. Le programme crée une FID traitée dans l'environnement de SIMPSON. Les spectres sont ensuite tracés avec le logiciel Dmfit [6].

3.2. Fichiers d'entrée utilisés pour les simulations.

- Chapitre 1.

Les paramètres modifiés sont en gras :

```
Figure 1.35.a  shift 1 0 0 0 0 0 0
               shift 2 0 0 0 0 0 0
Figure 1.35.b  shift 1 0 0 0 0 0 0
               shift 2 0 15000 1 0 0 0
Figure 1.35.c  shift 1 0 15000 1 0 0 0
               shift 2 0 0 0 0 0 0
Figure 1.35.d  shift 1 0 15000 1 0 0 0
               shift 2 0 15000 1 0 0 0
```

```
spinsys {
  channels 19F 207Pb
  nuclei 19F 207Pb
  shift 1 0 0 0 0 0 0
  shift 2 0 15000 1 0 0 0
  jcoupling 1 2 1250 0 0 0 0 0
}
par {
```

```

method          direct
proton_frequency 400e6
spin_rate       10000
gamma_angles    5
crystal_file    rep30
start_operator  I1z
detect_operator I1p
variable rf     100e3
variable t90    0.25e6/rf
variable t180   t90*2
variable ntr    2*1e6/spin_rate
#   sw          spin_rate
   np          256
   ni          512
   sw          6*spin_rate
   sw1         6*spin_rate
   verbose     1101
}

proc pulseseq {} {
  global par

  maxdt 2.0
  set dw [expr 1e6/$par(sw)]
  set dw1 [expr (1e6/$par(sw1))/2]
  set tau [expr $par(ntr)-2*$par(t90)]

  matrix set 1 totalcoherence {2 0 -2}

  reset [expr $par(t90)]
  delay $tau
  store 1

  for {set j 0} {$j < $par(ni)} {incr j 2} {
    foreach ph {0 90} {
      reset
      pulse $par(t90) $par(rf) y 0 x
      prop 1
      pulse $par(t90) 0 x $par(rf) $ph
      filter 1

      delay [expr $dw1*($j/2)]
      pulse $par(t180) $par(rf) y 0 x
      delay [expr $dw1*($j/2)]

      pulse $par(t90) 0 x $par(rf) x
      delay $tau
      pulse $par(t90) 0 x $par(rf) x
      acq x

      for {set i 1} {$i < $par(np)} {incr i} {
        delay $dw
        acq x
      }
    }
  }
}

proc main {} {
  global par
  set f [fsimpson]
  fsave $f $par(name).fid
  fzerofill $f 512 512
  fadddb $f 300 0 300 0 -phsens
  fft $f 0 0 0 0 -phsens
  fsave $f $par(name).spe
  funload $f
}

```

- Chapitre 4.

Les paramètres modifiés sont en gras :

Figure 4.8.a variable t180 **t90*2**
 variable t180b **t90*2**
 Figure 4.8.b variable t180 **t90*2**
 variable t180b **t90*2.6**

```
spinsys {
  channels 19F 207Pb
  nuclei 19F 207Pb
  shift 1 0 15000 0 0 0 0
  shift 2 0 0 0 0 0 0
  jcoupling 1 2 350 0 0 0 0 0
}

par {
  method                direct
  proton_frequency      400e6
  spin_rate              20000
  gamma_angles          5
  crystal_file           rep30
  start_operator         I1z
  detect_operator        I1m
  variable rf            100e3
  variable t90           0.25e6/rf
  variable t180          t90*2
  variable t180b        t90*2.6
  np                     1024
  sw                     4*spin_rate
  verbose                1101
}

proc pulseseq {} {
  global par

  maxdt 2.0
  set dw [expr (1e6/$par(sw))/2]

  matrix set 1 totalcoherence {+1}
  matrix set 2 totalcoherence {-1}

  reset
  pulse $par(t90) $par(rf) x 0 x
  acq y

  for {set i 1} {$i < $par(np)} {incr i 1} {
    reset
    pulse $par(t90) $par(rf) x 0 x
  }
  filter 2
  delay [expr $dw*($i)]
  pulse $par(t180) $par(rf) y 0 y
  pulse $par(t180b) 0 y $par(rf) y
  filter 1
  delay [expr $dw*($i)]
  acq y
}

proc main {} {
  global par
  set f [fsimpson]
  fsave $f $par(name).fid
  fzerofill $f 512
  fadldb $f 100 0
  fft $f
  fsave $f $par(name).spe
  funload $f
}
```

Références

- [1] F. S. Debouregas, J. S. Waugh, ANTIOPE, a program for computer experiments on spin dynamics, *J. Magn. Reson.* 96 (1992) 280-289.
- [2] S. A. Smith, T. O. Levante, B. H. Meier, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson. Ser A* 106 (1994) 75-105.
- [3] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. Bildsøe, H. J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.* 95 (1991) 88-117.
- [4] H. Bildsøe, *STARS User Guide*, Varian Associates Inc. Palo Alto (1996).
- [5] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, SIMPSON : a General Simulation Program for Solid State NMR Spectroscopy, *J. Magn. Reson.* 147 (2000) 296-330.
- [6] 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.

Annexe 4. Principe et conditions des mesures de conductivité.

4.1. Principe des mesures.

4.1.1. Mesure de la conductivité totale.

La technique de spectroscopie d'impédance consiste à caractériser la réponse d'un système électrochimique à une tension sinusoïdale de fréquence variable. Il est ainsi possible de séparer les phénomènes physiques. Par exemple, le phénomène de polarisation aux électrodes s'observera à plus basse fréquence (μHz) que le mouvement des ions (MHz) qui lui-même se produira à plus basse fréquence que le mouvement des électrons (GHz).

Lorsqu'un système linéaire est soumis à une tension sinusoïdale U , un courant I en résulte. On peut alors définir H , la fonction de transfert de ce système, par :

$$H(\omega) = H'(\omega) + iH''(\omega) = |H(\omega)|e^{i\varphi} = \frac{I(\omega)}{U(\omega)},$$

avec $H'(\omega)$ et $H''(\omega)$ les parties réelle et imaginaire du nombre complexe $H(\omega)$. $|H(\omega)|$ est le module de la fonction de transfert, φ sa phase et $i = \sqrt{-1}$.

Pour un système linéaire et stationnaire, on peut alors déterminer l'impédance du système électrochimique étudié Z :

$$\frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{1}{H(\omega)} = Z(\omega).$$

L'impédance Z est un nombre complexe, $Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$, dont les parties réelle et imaginaire sont Z' et Z'' .

Les données issues de l'enregistrement des spectres d'impédance sont représentées dans le plan de Nyquist : $Z''(\omega) = f[Z'(\omega)]$.

La fonction de transfert H et donc l'impédance Z d'un échantillon peuvent être modélisées par un circuit électrique équivalent. Pour $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$, les spectres d'impédance des échantillons ont été modélisés par l'association en parallèle d'une résistance intrinsèque R et d'une capacité C . Dans les échantillons polycristallins étudiés, deux arcs de cercle peuvent être observés sur les diagrammes d'impédance représentés dans le plan de Nyquist :

- le premier, à haute fréquence, représente la relaxation due au mouvement des ions dans les grains. Cette relaxation est caractérisée par une résistance du matériau au mouvement ionique R_1 et par une capacité liée à la polarisation des grains C_1 ;

- le second arc de cercle, à fréquence intermédiaire, représente la relaxation due au mouvement des ions dans les joints de grain. Cette relaxation est caractérisée par une résistance des joints de grain au mouvement ionique R_2 et par une capacité liée à la polarisation des joints de grain C_2 .

A plus basse fréquence, une droite de pente proche de 45° représente la polarisation aux électrodes.

Le modèle électrique équivalent utilisé pour $Pb_5Ga_3F_{19}$ et $\beta-Pb_2ZnF_6$ est représenté sur la Figure 4.1. Il comporte une bobine d'inductance L_1 qui permet modéliser la contribution des fils connectés aux électrodes. Les grains sont modélisés, comme expliqué précédemment, par une résistance R_1 et un condensateur de capacité C_1 . Pour les joints de grain, une résistance, R_2 , et une CPE (Constant Phase Element), CPE_2 , ont été utilisées. La CPE permet de rendre compte du décentrage lié à l'inhomogénéité électrique dans la pastille. Enfin, les phénomènes aux électrodes ont été simulés avec une CPE (CPE_3).

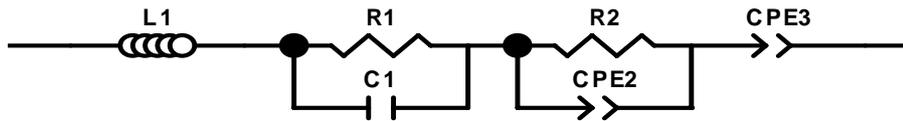


Figure 4.1. Modèle électrique équivalent utilisé pour reconstruire les diagrammes d'impédance complexe de $Pb_5Ga_3F_{19}$ et $\beta-Pb_2ZnF_6$.

A partir de ce circuit, l'expression de l'impédance Z en fonction de la pulsation ω peut être déterminée :

$$H(\omega) = \frac{1 + iRC\omega}{R} = \frac{1}{Z(\omega)}.$$

Dans la représentation de Z dans le plan de Nyquist, cette équation correspond à un cercle centré en $R/2$ et de rayon $R/2$. Le maximum de l'amplitude de Z est obtenu à la fréquence de résonance : $\omega = \omega_0 = 2\pi f_0 = \frac{1}{RC}$.

4.1.2. Mesure de la conductivité électronique.

La méthode de l'électrode bloquante consiste à réaliser une chaîne électrochimique dans laquelle le passage d'un courant continu dans un sens choisi permet de bloquer les échanges ioniques à l'une des électrodes. Si la tension U appliquée est maintenue constante, l'intensité traversant la chaîne diminue progressivement jusqu'à l'établissement d'un état stationnaire. Lorsque celui-ci est atteint, seul le courant électronique, I_e , traverse

l'échantillon. Alors la résistance électronique R_e , puis la conductivité électronique σ_e peuvent être déduites du courant électronique mesuré à partir de loi d'Ohm.

4.2. Conditions de mesure.

Les mesures de conduction sont réalisées sur des échantillons sous forme de pastille, dont la préparation est présentée dans le chapitre 3. Les fluorures étant sensibles à l'air ambiant à haute température, les mesures ont été réalisées sous gaz inerte (N_2). Le chauffage des pastilles a été effectué dans un four Carbolite MTF 12/38/250.

4.2.1. Mesure de la conduction totale.

Deux électrodes de platine sont utilisées comme électrodes bloquantes aux ions. Afin d'assurer un bon contact électrique, une fine couche de platine est déposée sur chaque face de la pastille par pulvérisation cathodique à l'aide de l'appareil Sputter Coater Polaron SC7620 (17 mA, 5 minutes, gaz utilisé : argon). Les mesures ont été réalisées sous flux d'azote, dans la gamme de fréquence [10 MHz-0,05 Hz]. L'appareillage utilisé comprend un analyseur de réponse en fréquence Solartron 1260 associé à une interface diélectrique Solartron 1296. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme de température 300-603 K.

Les données ont ensuite été analysées en utilisant le logiciel Z-view 2.80. A l'aide d'un modèle électrique équivalent, la résistance R du matériau étudié peut être extraite pour chaque température et sa conductivité totale peut en être déduite grâce à la formule suivante

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{S}$$
, avec ℓ l'épaisseur de la pastille, S la surface d'une face de la pastille et R la résistance totale extraite du spectre d'impédance complexe.

4.2.2. Mesure de la conduction électronique.

Les mesures ont été effectuées, sous flux d'azote, à l'aide d'un analyseur de réponse électrochimique Schlumberger Solartron 1287. La fine couche de platine, déposée par pulvérisation cathodique, sur chaque face de la pastille a été utilisée comme électrode bloquante aux ions F. Une tension de 50 mV a été appliquée et le courant résultant a été enregistré en fonction du temps.

Annexe 5. Publications et communications.

5.1. Publications.

1 - "Multinuclear high resolution NMR study of compounds from the ternary system NaF-CaF₂-AlF₃: from determination to modelling of NMR parameters", **C. Martineau**, M. Body, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, F. Fayon, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 10215-10223

2 - "¹⁹F high magnetic field NMR study of β -ZrF₄ and CeF₄: from spectra reconstruction to correlation between fluorine sites and ¹⁹F isotropic chemical shifts", C. Legein, F. Fayon, **C. Martineau**, M. Body, J.-Y. Buzaré, D. Massiot, E. Durand, A. Tressaud, A. Demourgues, O. Péron, B. Boulard, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 10636-10641

3 - "Accurate heteronuclear *J*-coupling measurements in dilute spin systems using the multiple-quantum filtered *J*-resolved experiment ", **C. Martineau**, F. Fayon, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, D. Massiot, *Chem. Commun.* (2007) 2720-2722

4 - "Advances in structural analysis of fluoroaluminates using DFT calculations of ²⁷Al electric field gradients", M. Body, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, P. Blaha, **C. Martineau**, F. Calvayrac, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 11873-11884

5 - "Nano-structured aluminium hydroxyfluorides derived from β -AlF₃ ", D. Dambournet, A. Demourgues, **C. Martineau**, S. Pechev, E. Durand, J. Lhoste, J. Majimel, A. Vimont, J-C Lavalley, M. Daturi, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, A. Tressaud, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1459-1469

6 - "Structural investigations and acidic properties of high surface area pyrochlore aluminum hydroxyfluoride", D. Dambournet, A. Demourgues, **C. Martineau**, E. Durand, J. Majimel, A. Vimont, H. Leclerc, J.-C. Lavalley, M. Daturi, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, A. Tressaud, *J. Mater. Chem.* 19 (2008) 2483-2492

7 - "Nanostructured Al-based fluoride/oxide materials with a core-shell morphology", D. Dambournet, A. Demourgues, **C. Martineau**, J. Majimel, M. Feist, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, A. Tressaud, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12374-12380

8 - "Microwave synthesis of an aluminium fluorine hydrate with cationic vacancies: structure, thermal stability and acidic properties", D. Dambournet, A. Demourgues, **C. Martineau**, E.

Durand, J. Majimel, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, A. Vimont, H. Leclerc, A. Tressaud, *Chem. Mater.* 20 (2008) 7095-7106

9 - "Neutron Powder Diffraction, Multinuclear and Multidimensional NMR Structural Investigation of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ ", **C. Martineau**, F. Fayon, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Goutenoire E. Suard, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 10895-10905

10 - "Structure determination of $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$ by coupling multinuclear solid-state NMR, powder XRD and *ab initio* calculations", **C. Martineau**, F. Fayon, C. Legein, J.-Y. Buzaré, D. Massiot, M. Body, F. Goutenoire, *Dalton Trans.* 44 (2008) 6150-6158

11 - "On the assignment of ^{19}F MAS NMR spectra of fluoraluminate using through-space spectral edition of ^{19}F - ^{27}Al and ^{19}F - ^{19}F connectivities", **C. Martineau**, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 950-957

12 - "Properties of amorphous silica generated by the fluoride method", L. P. Demyanova, A. Tressaud, J.-Y. Buzaré, **C. Martineau**, C. Legein, Y. N. Malovitski, V. S. Rimkevich, *Inorg. Mater.* 45 (2009) 151-156

5.2. Communications orales (orateur en gras).

1 - "Structural investigation of inorganic fluoride materials by solid-state NMR", **C. Legein**, M. Body, G. Silly, J.-Y. Buzaré, C. Martineau, F. Calvayrac, Japanese-French Seminar on Fluorine in Inorganic Chemistry and Electrochemistry, 2006, Kyoto, Japan

2 - "Couplage J ^{19}F - ^{207}Pb et mobilité des ions fluorures dans des fluoroplombates", **C. Martineau**, F. Fayon, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, D. Massiot, 9^{ème} Réunion de Travail RMN du Solide d'Eveux-La Baume, 2006, La Baume, France

3 - "Accurate heteronuclear J -coupling measurements in dilute spin systems using the multiple-quantum J -resolved experiment", **F. Fayon**, C. Martineau, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, D. Massiot, 11th NMR Users Meeting Workshop, 2007, Rio de Janeiro, Brazil

4 - "Chemical bonding in aluminofluorides through solid-state NMR determination and *ab initio* calculation of ^{27}Al EFG", **C. Legein**, M. Body, J.-Y. Buzaré, C. Martineau, G. Silly, 234th National Meeting and Exposition, 2007, Boston, USA

5.3. Posters.

1 - "²³Na and ²⁷Al NMR and electronic structure of fluoroaluminates", **J.-Y. Buzaré**, M. Body, C. Legein, C. Martineau, G. Silly, EUROMAR, 2007, Tarragona, Spain

2 - "Multiple-quantum filtered *J*-resolved experiment in dilute spin systems: application to ²⁰⁷Pb-¹⁹F *J*-coupling measurements", **C. Martineau**, F. Fayon, C. Legein, J.-Y. Buzaré, D. Massiot, 5th Alpine Conference on Solid-State NMR, 2007, Chamonix-Mont Blanc, France

Résumé

Ces travaux de thèse traitent d'investigations structurales de fluorures inorganiques, réalisées en combinant RMN du solide haute résolution multinucléaire et multidimensionnelle, diffraction des neutrons ou des rayons X et calculs *ab initio* de gradient de champ électrique.

Une telle approche a permis de déterminer les structures cristallines de $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ et $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. Les modèles structuraux ont été confirmés par des expériences RMN MAS 1D (^{19}F , ^{207}Pb et ^{71}Ga ou ^{67}Zn) et 2D de corrélation, basées sur les couplages dipolaires homonucléaires $^{19}\text{F}\text{-}^{19}\text{F}$ et, pour la première fois, sur les couplages scalaires et dipolaires hétéronucléaires $^{19}\text{F}\text{-}^{207}\text{Pb}$.

La mobilité des ions fluorures a été mise en évidence et caractérisée, dans ces mêmes composés, par RMN MAS 1D du ^{19}F en température et 2D d'échange d'aimantation. Des expériences de spectroscopie d'impédance montrent que pour $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$, la mobilité des ions fluorures se traduit par des propriétés de conduction anionique intéressantes.

Un intérêt particulier a été porté aux couplages scalaires $^{19}\text{F}\text{-}^{207}\text{Pb}$ qui ne sont pas résolus sur les spectres RMN MAS des fluorures de plomb cristallisés et vitreux étudiés. Ils ont pu être mesurés précisément grâce à la mise au point d'une expérience, appelée "multiple-quantum filtered *J*-resolved", efficace dans ce système de spins dilués. La gamme assez large des valeurs de constantes de couplage reflète la diversité des environnements des atomes de plomb et de fluor dans ces composés.

Enfin, l'attribution de nombreuses raies RMN de ^{19}F , ^{23}Na et ^{27}Al dans des composés cristallisés du ternaire $\text{NaF}\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$ a été réalisée grâce à la détermination et la modélisation de paramètres RMN. Nous avons de plus démontré, sur d'autres fluoroaluminates, les potentialités et les limites d'expériences RMN 2D de corrélation.

Mots clés : fluorures inorganiques, RMN du solide haute résolution, RMN 2D, couplage scalaire, couplage dipolaire, diffraction, structure cristalline.

Abstract

This thesis presents the structural investigation of inorganic fluorides by combining high resolution multinuclear and multidimensional solid state NMR, neutron or X-ray diffraction and *ab initio* calculation of electric field gradients.

Such an approach allowed the determination of the crystalline structures of $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ and $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$. The structural models were supported by 1D MAS NMR experiments (^{19}F , ^{207}Pb and ^{71}Ga or ^{67}Zn) as well as 2D correlation MAS NMR experiments based on homonuclear $^{19}\text{F}\text{-}^{19}\text{F}$ dipolar couplings and, for the first time, on heteronuclear $^{19}\text{F}\text{-}^{207}\text{Pb}$ scalar and dipolar couplings.

Fluorine ion mobility has been evidenced and characterized in these compounds by MAS variable temperature ^{19}F 1D NMR and 2D exchange NMR experiments. Impedance spectroscopy measurements have been carried out revealing interesting anionic conductivity properties in $\beta\text{-Pb}_2\text{ZnF}_6$.

A particular interest has been devoted to the measurements of $^{19}\text{F}\text{-}^{207}\text{Pb}$ *J*-couplings, which are not resolved on the MAS NMR spectra of the crystalline and glassy lead fluorides under study. This has led to the development of the "multiple-quantum filtered *J*-resolved" experiment, efficient in this dilute spin system. The wide range of $^{19}\text{F}\text{-}^{207}\text{Pb}$ coupling constant values reflects the diversity of the lead and fluorine ion environments in these materials.

Finally, numerous ^{19}F , ^{23}Na and ^{27}Al NMR lines of crystalline compounds from the ternary system $\text{NaF}\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$ have been assigned by determining and modelling the NMR parameters. Moreover, we have shown, on other fluoroaluminates, the advantages and limits of 2D correlation NMR experiments.

Keywords : inorganic fluorides, high-resolution solid-state NMR, scalar coupling, dipolar coupling, diffraction, crystalline structure.