

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DE L'ETAIN-119: ESCA, RMN, SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

Y. LIMOUZIN et J.C. MAIRE

Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences et Techniques de St. Jérôme, Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix Marseille (Aix-Marseille III), Rue Henri Poincaré, 13397, Marseille Cedex 4 (France)

(Reçu le 30 mai 1974)

Summary

The correlation of core electron binding energies (ESCA), chemical shift (RMN) and isomeric shift (Mössbauer spectroscopy) of the tin atom in the series R_2SnX_2 ($X = \text{halogen}$) has been studied. The main factor causing the inter-relationship of these parameters is the partial charge on the tin atom in the molecule.

Résumé

Les potentiels d'ionisation (ESCA), le déplacement chimique (RMN) et le déplacement isomérique (spectroscopie Mössbauer) de l'atome d'étain dans les dihalogéno dialkylétains (R_2SnX_2) ont été déterminés et leurs variations relatives montrent qu'ils sont principalement contrôlés par un effet de charge partielle.

A mesure que la spectroscopie ESCA devient un outil plus répandu, il devient plus important de déterminer si les paramètres fournis par cette technique sont reliés, et si oui comment, à ceux que l'on obtient par d'autres méthodes. Le seul terme de déplacement chimique, utilisé dans trois branches très différentes de la spectroscopie, suggère de comparer entre eux les déplacements chimiques en RMN, en spectroscopie Mössbauer, et en ESCA.

En spectroscopie Mössbauer, le déplacement chimique ou isomérique (IS) est une mesure pratiquement directe de la densité de charge électronique au niveau du noyau, qui en assimilant celui-ci à une charge ponctuelle, est habituellement noté $|\psi_0|_s^2$, l'énergie du photon absorbé augmente quand ψ_0 est faible.

En spectroscopie ESCA, l'énergie de liaison (BE) des électrons de l'atome est sensible à l'effet d'écran exercé sur le potentiel nucléaire par les autres électrons et on peut admettre intuitivement que plus l'écran sera diminué, plus la densité de charge au noyau sera grande et l'énergie de liaison forte. On doit donc s'attendre à une relation entre BE et IS.

En RMN, le déplacement chimique provient de différences de constantes d'écran magnétiques, au niveau du noyau observé, dans des environnements chimiques différents et cette constante est généralement exprimée [1], en négligeant la contribution paramagnétique, en fonction des paramètres liés aux orbitales entourant A par:

$$\sigma_{AA} = \frac{e^2}{3mc^2} \sum_j P_{A_j} \langle \phi_{A_j} | \frac{1}{r_{A_j}} | \phi_{A_j} \rangle$$

où apparaît donc encore la densité électronique totale au niveau du noyau A.

De cette analyse très approximative, il ressort que les variations de IS, BE et σ devraient être en étroite relation.

Siegbahn et ses élèves ont trouvé dans des familles très homogènes une certaine corrélation, par exemple entre $\delta(^{11}\text{B})$ et B_{1s} , de même qu'entre $\delta(^{13}\text{C})$ et C_{1s} (CH_4 , CH_3I , CH_2I_2 , CHI_3) [2]. Buchanan et coll. [3] ont étudié des dérivés du Fer, en spectroscopie Mössbauer et en ESCA (Fe_{3d}). Watson et coll. [4] ont fait de même pour des alliages à base d'or (^{197}Au). Barber et coll. [5] ont étudié les dioxinates de dialkylétains du type $\text{R}_2\text{Sn}(\text{Ox})_2$. Ces derniers résultats seront discutés en même temps que les nôtres.

Nous disposons quant à nous de la série Et_2SnX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) et des moyens de mesurer les paramètres RMN, Mössbauer et ESCA.

Les résultats sont donnés dans le Tableau 1, dans lequel on a reporté la position de l'élément situé du côté des faibles énergies de liaison des doublets correspondants à Sn_{3d} et Sn_{3p} . Ces produits étant un peu volatils, il a été nécessaire de refroidir les échantillons qui se sont trouvés souillés par un peu d'humidité de condensation. Le pic O_{1s} (532 eV) correspondant a été pris comme origine.

On peut voir que les énergies de liaison BE augmentent quand l'électro-négativité de X augmente. Dans les mêmes conditions, le déplacement chimique $\delta(^{119}\text{Sn})$ diminue (le signal se déplace vers les champs faibles) et IS se rapproche de la valeur observée pour SnO_2 .

Si on représente les variations de BE et IS sous une forme graphique (Fig. 1), on voit que la relation est grossièrement linéaire. Il n'en est visiblement pas de même pour BE par rapport à $\delta(^{119}\text{Sn})$, malgré le petit nombre de valeurs dont nous disposons pour $\delta(^{119}\text{Sn})$. Il ne faut cependant pas en conclure que la densité électronique autour du noyau n'est pas le paramètre essentiel, mais plutôt considérer que BE et IS sont obtenus en phase solide alors que δ est mesuré en solution.

TABLEAU 1
ÉNERGIES DE LIAISON ET PARAMÈTRES MÖSSBAUER

X	BE			IS(^{119}Sn) ^b	$\delta(^{119}\text{Sn})$ ^c
	Sn_{3d} ^a	Sn_{3p} ^a	C_{1s}		
F	-40.9	188.8	244	1.55	Insoluble
Cl	-42.0	188.3	245	1.80	-12.0
Br	-42.5	187.6	245.6	1.82	-97
I	-42.8	187.1	246.4	1.92	+53

^a Milieu du doublet origine O_{1s} . ^b Origine SnO_2 [6]. ^c Origine SnMe_4 [6].

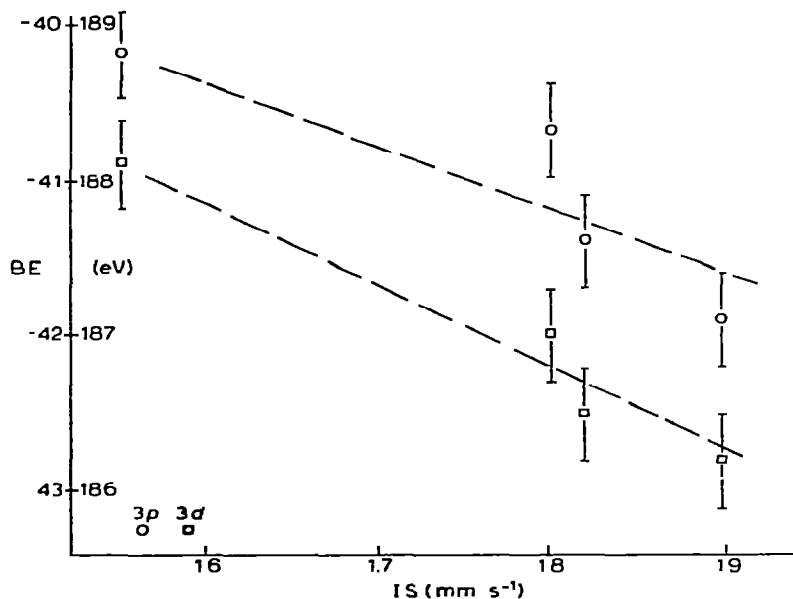


Fig. 1. Variation de l'énergie de liaison des électrons 3d, en fonction du déplacement isomérique, dans les dihalogéno-diéthylstannanes Et_2SnX_2 .

Dans la série de composés étudiée, on constate que quand l'électronégativité E_x diminue, IS augmente ce qui veut dire que $|\psi_0|_s$ diminue. On pourrait alors penser que la diminution de $|\psi_0|_s$ doit provoquer un effet de charge partielle et par suite une augmentation de BE. Or, expérimentalement BE augmente quand IS diminue, c'est-à-dire quand $|\psi_0|_s$ augmente. Il semble bien que le phénomène soit tout autre et qu'en fait ce qui intervient sur BE c'est le blindage plus ou moins grand de la charge nucléaire par les électrons externes dont la densité varie en fonction des substituants. On peut rendre compte de cette variation par une relation du type:

$$\Delta BE = kq_i + \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{r_{ij}} + l$$

où l est l'énergie liée à la réorganisation de la distribution électronique liée à l'ionisation. Ce terme est probablement constant dans une série homogène.

S'il en est bien ainsi, les variations de BE 3p et de BE 3d doivent se faire dans le même sens et même être à peu près identiques. C'est bien ce que l'on observe (Fig. 1).

Pour une gamme de 0.4 mm s^{-1} , on a une variation de 2 eV. Barber et coll. [5], pour les électrons 4d ont observé 4 eV pour une gamme de 0.8 mm s^{-1} . L'augmentation du caractère électro-donneur du fluor à l'iode fait croître le blindage de la charge nucléaire et abaisse le potentiel d'attraction. La densité électronique $|\psi_0|_s$ du noyau diminue et par conséquent I augmente.

Pour les mêmes raisons, l'augmentation du blindage de la charge nucléaire diminue l'énergie d'attraction du noyau sur les électrons 3p, 3d et donc diminue leur énergie de liaison BE. Le fait que 3p, 3d et 4d varient de la même façon confirme le caractère électrostatique de cet effet lié aux électrons de valence.

Les relations entre ESCA et RMN sont beaucoup moins claires. Il est cependant courant de séparer la constante diamagnétique σ_A en deux termes, l'un lié à l'atome étudié lui-même, et l'autre dû aux atomes voisins et d'écrire [1] :

$$\sigma_A = \sigma_{AA} + k' \sum_{B \neq A} \frac{Z_B}{r_{AB}}$$

où Z_B est la charge nucléaire effective. Si σ_{AA} est le terme prédominant, il ne peut être indépendant de BE et il a été avancé que σ_{AA} serait proportionnel à BE; dans ce cas un blindage en RMN doit correspondre à un abaissement de l'énergie de liaison des électrons.

Si on se réfère à nos résultats, c'est bien ce qui est observé, mais la relation est très loin d'être linéaire. On peut noter que si la relation de proportionnalité était valable, cela prouverait que le 2ème terme de la relation ci-dessus serait négligeable, car σ_{AA} reflète le changement qui se produit quand l'atome neutre est introduit dans une molécule, ce qui implique des transferts de charges; donc ce terme est en relation directe avec BE et même IS, tandis que le 2ème terme n'implique pas de tels transferts; il est donc soit négligeable, soit même annulé par une contribution paramagnétique.

En conclusion, bien que la corrélation puisse être fortuite il semble que la variation concomitante de δ , BE et IS doit être interprétée par une variation de la charge partielle due à l'effet des substituants. D'une façon générale, quelques progrès dans la connaissance des répartitions électroniques doivent pouvoir être obtenus de la combinaison des spectroscopies RMN, ESCA et Mössbauer.

Partie expérimentale

Les mesures de spectroscopie photoélectronique ont été effectuées sur un spectromètre Vacuum Generators ESCA 3 au cours d'un stage effectué à l'usine d'East Grinstead par Y.L.

References

- 1 A. Saika et C.P. Slichter, J. Chem. Phys., 22 (1954) 26.
- 2 U. Gelius, G. Johansson, H. Siegbahn, C.J. Allan, D.A. Allison, J. Allison et K. Siegbahn, J. Electron Spectrosc., 1 (1972/73) 285.
- 3 D.N.E. Buchanan, M. Robbins, H.J. Guggenheim, G.K. Wertheim et V.G. Lambrecht, Solid. State Commun., 9 (1971) 583.
- 4 R.E. Watson, J. Huus et M.L. Perlman, Phys. Rev., 94 (1971) 4139.
- 5 M. Barber, P. Swift, D. Cunningham et M.J. Frazer, Chem. Commun., (1970) 1338.
- 6 M. Delmas, Thèse de Doctorat-es-Sciences Physiques, Marseille 1972.