

RbNbB₂O₆: Structure de la Maille Multiple et Propriétés Optiques

PAR ALAIN BAUCHER, MADELEINE GASPERIN ET BERNARD CERVILLE

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 9 décembre 1975, accepté le 22 janvier 1976)

RbNbB₂O₆ is isotypic with TiNbB₂O₆ but the structural study shows that its real symmetry is not orthorhombic (space group *Pn2₁m*) but monoclinic (space group *Pn*) with $a=3.928 \times 5$, $b=9.449$, $c=7.389$ Å; $\alpha=90.00^\circ$, $Z=10$. The structure has been determined by three-dimensional X-ray diffraction and the final *R* index for the 1250 observed reflexions is 9%. The difference from TiNbB₂O₆ is the tilting of octahedra chains in the *a* direction. The refractive indices determined from reflectance measurements ($\lambda=420\text{--}800$ nm) are: $n_{[010]}=ng=1.903$ to 1.611 ; $n_{[010]}=nm=1.896$ to 1.801 ; $n_{[100]}=np=1.876$ to 1.778 ; maximum birefringence 0.033 ; optic axial angle $2V=53$ to 66° .

Introduction

A la suite de la synthèse et de l'étude structurale de TiNbB₂O₆ (Gasperin, 1974), il s'est avéré que trois autres composés appartiennent à cette nouvelle famille cristallographique: TiTaB₂O₆, RbNbB₂O₆ et RbTaB₂O₆. Toutefois, leur isotypie avec TiNbB₂O₆, déductible des clichés de poudre, est démentie par une étude aux rayons X sur monocristaux: la surstructure d'ordre deux selon la direction orthorhombique [100] de TiNbB₂O₆ est d'ordre cinq dans les trois autres composés (Baucher & Gasperin, 1975).

C'est pour connaître la relation existant entre ce changement de multiplicité et les positions atomiques que fut entreprise l'étude structurale de RbNbB₂O₆ dont le coefficient d'absorption est le plus favorable.

La perfection apparente des monocristaux a ensuite permis d'en faire l'étude optique.

Etude aux rayons X

Conditions expérimentales

Le monocristal étudié se présente sous forme d'une plaquette incolore transparente de $0,30 \times 0,30 \times 0,12$ mm. L'étude a été conduite à partir de données recueillies sur un diffractomètre Philips PW 1100 muni d'un monochromateur au graphite. Les mesures d'intensité ont été faites avec la radiation Mo *K* α par la méthode d'intégration $\omega/2\theta$ avec une vitesse de balayage de $0,04^\circ \text{ s}^{-1}$ pour un angle θ variant de 0 à 35° .

Les paramètres déterminés par l'appareil sont $a=3,928$ (2) $\times 5$, $b=9,449$ (3), $c=7,389$ (3) Å; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. La condition d'extinction (*0kl* n'existe que pour $k+l=2n$) conduit aux groupes *Pn2₁m* ou *Pnm2₁*, le groupe centré *Pnmm* étant éliminé par la présence de la piézoélectricité.

Après avoir retranché le fond continu estimé par interpolation de quelques points situés entre les réflexions, les valeurs mesurées furent corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation.

La répartition très spéciale des intensités dans le réseau réciproque est visible sur les clichés de cristal tournant effectués autour de [100]: la surstructure d'ordre cinq, déjà très faible, n'est visible que sur les strates *2kl*, *3kl*, *7kl*, *8kl*, etc. Presque la moitié des réflexions possibles sont donc d'intensité nulle et ce fait oblige à conduire les calculs de façon inhabituelle: il est indispensable, dès le début, de conserver presque tous les plans nuls sous peine de voir l'affinement se bloquer rapidement sur des coordonnées associées à un facteur *R* élevé et des distances interatomiques peu vraisemblables.

Pour la même raison, la pondération *w* introduite au dernier cycle était telle que $w=1/\sigma^2$ si $\sigma \leq 4$ et $w=1/16$ si $\sigma > 4$, σ répondant à la définition habituelle de l'écart type sur les intensités, la constante d'appareillage étant de 0,04.

Enfin, les facteurs de diffusion Nb⁵⁺ et Rb⁺ ont été corrigés de la dispersion anormale, mais l'absorption ($\mu=108,6 \text{ cm}^{-1}$) et l'extinction secondaire n'ont fait l'objet d'aucune correction.

Détermination de la structure et affinement

Chaque réflexion a été mesurée quatre fois: *hkl*, $h\bar{k}l$, $hk\bar{l}$ et $h\bar{k}\bar{l}$ puis moyennée de façon à limiter les inégalités dues à la forme en plaquette du cristal.

Comme la similitude des clichés le laissait prévoir, l'examen des sections de Patterson *hk0* et $hk\frac{1}{2}$ confirme, en ce qui concerne les atomes lourds, l'isotypie des sous-mailles de TiNbB₂O₆ [voir Gasperin (1974), Fig. 1] et de RbNbB₂O₆. Seul le groupe *Pn2₁m* permet de placer les 10 atomes de rubidium et les 10 atomes de niobium de RbNbB₂O₆ en les mettant, en cinq niveaux de deux atomes, en position particulière sur le miroir (en $xy0$ et $\bar{x}\frac{1}{2}+y\frac{1}{2}$). Le respect des distances entre les deux sortes de cations implique alors, pour la sous-maille, la disposition approchée suivante:

Nb: $\frac{1}{2}00$; Rb: $00,60$, l'origine, arbitraire selon *y*, étant fixée ici sur le niobium.

Le fait que les intensités des réflexions *h00* telles que $h00 \neq 5n$ soient nulles prouve que, au moins pour les

atomes lourds, les cinq niveaux de la structure sont distants de 0,20 en x .

Une première série d'affinements a donc été conduite dans la grande maille à partir des positions suivantes qui reproduisent assez fidèlement le modèle TiNbB₂O₆: pour le premier niveau

Nb(1)	0,066	0	0	} Oxygènes des plans de base des octaédres
Rb(1)	0	0,60	0	
O(11)	0,07	0,17	0,20	} Oxygène reliant les octaédres selon [100]
O(21)	0,09	0,85	0,22	
O(31)	0,17	0	0	} Oxygène reliant les triangles BO ₃
O(41)	0,11	0,35	0	
B(11)	0,10	0,78	0,35	

les quatre autres niveaux se déduisant du premier par des translations de 0,20 sur x .

On constate alors qu'il est impossible, à partir de cette hypothèse, d'abaisser la valeur de R au dessous de 0,25, le désaccord étant centré sur les plans de sur-structure qui sont calculés dix fois trop faibles.

Ce fait, de toute évidence, doit être imputé à la présence du miroir m perpendiculaire à [001] qui interdit aux atomes d'oxygène composant les plans de base des octaédres de pivoter autour de la direction [010] comme c'est le cas dans TiNbB₂O₆. La symétrie réelle du cristal est donc monoclinique et la présence de l'extinction, $Ok\bar{l}$ n'existe que pour $k+l=2n$, invite à garder le miroir n perpendiculaire à [100] de préférence à l'axe hélicoïdal 2₁.

L'affinement fut alors conduit dans le groupe Pn (cette description est adoptée pour conserver la similitude avec TiNbB₂O₆; elle correspond, après un changement de maille, aux groupes Pb ou Pc des *International Tables for X-ray Crystallography*).

Cette hypothèse n'apporte pas de changement en ce qui concerne les positions de départ des atomes Nb, Rb, O(3) et O(4). Par contre, la disparition du miroir perpendiculaire à [001] oblige à doubler les atomes O(1), O(2) et B en deux groupements indépendants (+ z et - z). L'écart à la symétrie orthorhombique ne porte donc que sur deux atomes d'oxygène et un atome de bore, soit moins de $\frac{1}{2}$ du nombre total d'électrons, ce qui explique qu'il ait pu être imputé à des erreurs expérimentales: en considérant les mesures d'intensité des réflexions hkl , $\bar{h}kl$ et $hk\bar{l}$, on a constamment interférence entre trois causes de fluctuations qui sont du même ordre de grandeur: l'absorption, la monoclinicité et la dispersion anormale.

Reprenant en considération toutes les mesures enregistrées au diffractomètre, nous avons tenté de réduire les inégalités dues à l'absorption en moyennant les intensités des plans hkl et $\bar{h}kl$ théoriquement égaux dans notre hypothèse; puis, nous avons cherché la meilleure orientation possible du trièdre de référence compatible avec la diffusion anormale. Cet effet est suffisamment intense pour permettre, sans ambiguïté,

un choix qui conduit donc à la configuration absolue du cristal.

Dans ces conditions, l'affinement effectué avec 4107 réflexions converge vers une valeur R de 0,088 pour les 1250 réflexions telles que $F > 3\sigma$, les facteurs de température étant isotropes, et conduit à des distances interatomiques correctes.

Si, en utilisant les coordonnées atomiques ainsi déterminées on introduit les moyennes des intensités, utilisées dans l'hypothèse orthorhombique, on obtient, pour 700 valeurs de hkl telles que $F > 3\sigma$, un facteur R de 0,066. Cette amélioration montre que l'écart à la symétrie orthorhombique produit sur les intensités un effet moins important que les inégalités d'absorption dues à la forme du cristal.

Tableau 1. RbNbB₂O₆: coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope

	x	y	z	B
Nb(1)	669 (3)	0 (0)	0 (0)	0,3 (0,1)
Nb(2)	2659 (3)	-14 (6)	-17 (7)	0,2 (0,1)
Nb(3)	4654 (3)	-17 (7)	-140 (8)	0,4 (0,1)
Nb(4)	6657 (3)	-9 (8)	131 (10)	0,4 (0,1)
Nb(5)	8666 (3)	-5 (6)	-233 (8)	0,3 (0,1)
Rb(1)	70 (4)	6023 (8)	-12 (9)	1,5 (0,1)
Rb(2)	2053 (4)	6043 (7)	-45 (8)	1,5 (0,1)
Rb(3)	4068 (4)	6030 (7)	-113 (8)	1,7 (0,1)
Rb(4)	6087 (4)	6006 (8)	74 (8)	1,7 (0,1)
Rb(5)	8093 (4)	5982 (8)	-147 (10)	1,6 (0,1)
O(11)	717 (22)	1732 (38)	1604 (42)	2,1 (0,6)
O(12)	2968 (18)	1469 (32)	1965 (36)	0,7 (0,5)
O(13)	4694 (19)	1569 (32)	1589 (34)	0,0 (0,5)
O(14)	6826 (18)	1584 (32)	1826 (38)	0,5 (0,5)
O(15)	8798 (22)	1329 (34)	1748 (40)	1,2 (0,6)
O(21)	868 (21)	1338 (37)	-2023 (40)	0,9 (0,6)
O(22)	2682 (23)	1651 (42)	-1631 (50)	2,2 (0,7)
O(23)	4905 (20)	1511 (33)	-1934 (35)	0,2 (0,5)
O(24)	6692 (20)	1557 (33)	-1813 (41)	0,6 (0,5)
O(25)	8778 (21)	1631 (34)	-1830 (37)	0,8 (0,5)
O(31)	632 (16)	-1222 (30)	2169 (35)	0,4 (0,4)
O(32)	2920 (19)	-1517 (33)	1642 (40)	1,2 (0,6)
O(33)	4624 (18)	-1378 (32)	1787 (36)	1,1 (0,5)
O(34)	6826 (18)	-1301 (33)	2138 (41)	1,3 (0,5)
O(35)	8790 (18)	-1641 (30)	1513 (34)	0,3 (0,5)
O(41)	893 (20)	-1599 (34)	-1613 (38)	1,0 (0,6)
O(42)	2620 (24)	-1334 (40)	-2122 (48)	2,5 (0,7)
O(43)	4931 (23)	-1369 (39)	-1930 (43)	1,8 (0,6)
O(44)	6668 (21)	-1421 (38)	-1777 (46)	1,5 (0,7)
O(45)	8702 (21)	-1333 (35)	-2278 (40)	1,8 (0,6)
O(51)	1792 (15)	-87 (29)	515 (34)	0,0 (0,4)
O(52)	3745 (21)	-54 (35)	-655 (42)	2,2 (0,6)
O(53)	5741 (19)	205 (34)	449 (39)	1,0 (0,5)
O(54)	7820 (21)	100 (38)	-409 (44)	1,7 (0,6)
O(55)	9812 (22)	11 (39)	-358 (48)	1,5 (0,6)
O(61)	1122 (21)	3453 (35)	-341 (40)	1,2 (0,6)
O(62)	3106 (20)	3507 (35)	172 (42)	1,5 (0,6)
O(63)	5046 (21)	3549 (36)	-191 (41)	0,6 (0,5)
O(64)	7091 (22)	3564 (39)	-320 (46)	1,5 (0,7)
O(65)	9164 (21)	3590 (36)	171 (40)	0,8 (0,6)
B(11)	961 (33)	7940 (54)	3499 (59)	0,4 (0,7)
B(12)	3068 (30)	7771 (53)	3201 (65)	1,0 (0,8)
B(13)	4905 (30)	7871 (51)	3158 (57)	0,3 (0,7)
B(14)	7005 (33)	7896 (54)	3543 (60)	0,8 (0,7)
B(15)	8921 (33)	7767 (57)	3013 (60)	1,6 (0,8)
B(21)	1011 (32)	7811 (60)	-3281 (63)	0,8 (0,8)
B(22)	2924 (30)	7952 (54)	-3543 (60)	0,2 (0,8)
B(23)	5041 (31)	7916 (56)	-3491 (61)	1,1 (0,7)
B(24)	6892 (29)	7810 (51)	-3075 (58)	0,2 (0,7)
B(25)	8987 (28)	7906 (50)	-3688 (56)	1,1 (0,7)

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotropes obtenus en fin de calcul sont consignés dans le Tableau 1. L'entourage des cations est reporté dans les Tableaux 2, 3 et 4, avec les valeurs moyennes pour chaque polyèdre et pour chaque type de liaison.*

Description de la structure et comparaison avec $TiNbB_2O_6$

La structure de $RbNbB_2O_6$ est très comparable à celle de $TiNbB_2O_6$, les deux projections selon [100] étant pratiquement identiques (Fig. 1). Elle est essentiellement constituée d'une charpente d'octaèdres NbO_6 s'enchaînant dans la direction [100]. Dans le plan perpendiculaire, ces chaînes sont reliées entre elles par des triangles BO_3 ayant un sommet commun. Dans les larges tunnels de cette ossature se logent les ions Rb^+ .

Les distances calculées sont en accord avec les rayons des ions en présence: la distance moyenne Nb-O est de 1,99 Å (1,98 Å dans $TiNbB_2O_6$) et, comme pour le composé au thallium, elle est inégale dans la direction de l'enchaînement. La distance moyenne B-O est de 1,36 Å (1,355 Å dans $TiNbB_2O_6$). Le rubidium enfin est situé en moyenne à 3,10 Å de l'oxygène (3,00 Å pour $Tl-O$) en se limitant aux distances inférieures à

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31642: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

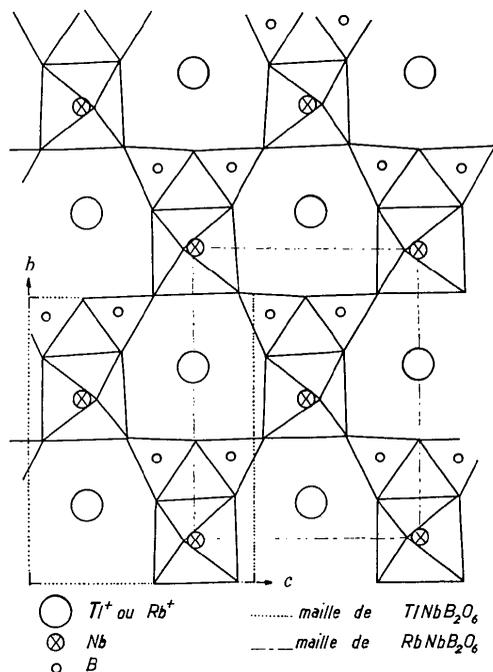


Fig. 1. Projection selon [100] de la structure des composés $MNbB_2O_6$ ($M=Ti^+$ ou Rb^+).

Tableau 2. Distances en Å dans les octaèdres NbO_6 (précision $\pm 0,003$)

Nb(1)-O(11)	2,02	Nb(2)-O(12)	2,12
-O(21)	2,00	-O(22)	1,97
-O(31)	1,98	-O(32)	1,95
-O(41)	1,97	-O(42)	2,00
-O(51)	2,24	-O(52)	2,18
-O(55)	1,70	-O(51)	1,75
$\langle Nb(1)-O \rangle$	1,98 _s	$\langle Nb(2)-O \rangle$	1,99 _s
Nb(3)-O(13)	1,97	Nb(4)-O(14)	1,99
-O(23)	2,02	-O(24)	2,06
-O(33)	1,92	-O(34)	1,95
-O(43)	1,92	-O(44)	1,94
-O(53)	2,19	-O(54)	2,32
-O(52)	1,83	-O(53)	1,82
$\langle Nb(3)-O \rangle$	1,97 _s	$\langle Nb(4)-O \rangle$	2,01
Octaèdre 'moyen'			
Nb(5)-O(15)	1,95	Nb-O(1)	2,01
-O(25)	1,96	-O(2)	2,00
-O(35)	2,03	-O(3)	1,97
-O(45)	1,96	-O(4)	1,96
-O(55)	2,25	-O(5)	2,24
-O(54)	1,67	-O(5')	1,75
$\langle Nb(5)-O \rangle$	1,97	$\langle Nb-O \rangle$	1,99

Tableau 3. Distances en Å dans les triangles BO_3 (précision $\pm 0,06$)

B(11)-O(25)	1,36	B(12)-O(24)	1,24
-O(31)	1,42	-O(32)	1,36
-O(65)	1,40	-O(64)	1,36
$\langle B(11)-O \rangle$	1,39	$\langle B(12)-O \rangle$	1,32
B(13)-O(23)	1,34	B(14)-O(22)	1,33
-O(33)	1,35	-O(34)	1,33
-O(63)	1,38	-O(62)	1,35
$\langle B(13)-O \rangle$	1,34	$\langle B(14)-O \rangle$	1,34
B(15)-O(21)	1,41	B(21)-O(15)	1,45
-O(35)	1,27	-O(41)	1,37
-O(61)	1,38	-O(65)	1,40
$\langle B(15)-O \rangle$	1,35	$\langle B(21)-O \rangle$	1,41
B(22)-O(14)	1,41	B(23)-O(13)	1,38
-O(42)	1,38	-O(43)	1,35
-O(64)	1,43	-O(63)	1,40
$\langle B(22)-O \rangle$	1,41	$\langle B(23)-O \rangle$	1,38
B(24)-O(12)	1,30	B(25)-O(11)	1,27
-O(44)	1,28	-O(45)	1,38
-O(62)	1,45	-O(61)	1,34
$\langle B(24)-O \rangle$	1,34	$\langle B(25)-O \rangle$	1,33

Distance moyenne: $\langle B-O \rangle = 1,36$.

3,30 Å qui représente la distance $Rb-B$ la plus courte. Dans les octaèdres, la distance O-O varie de 2,59 à 3,01 Å avec une moyenne de 2,79 Å et dans les triangles BO_3 , de 2,25 à 2,53 Å avec une moyenne de 2,36 Å.

La différence entre les deux structures réside dans l'angle des zigzags que forme la chaîne $Nb-O-Nb$ (Tableau 5) et par conséquent dans l'inclinaison des plans de base des octaèdres. C'est la raison de la différence de multiplicité de la période a des deux mailles; elle est illustrée Fig. 2.

Dans $RbNbB_2O_6$, les cinq inclinaisons successivement différentes des octaèdres ont deux conséquences:

(a) l'entourage du cation monovalent varie d'une sous-maille à l'autre: Rb(1) a huit atomes d'oxygène voisins tandis que Rb(2), Rb(3), Rb(4) et Rb(5) n'en

ont que sept, dans une disposition identique autour de Rb(2) et Rb(4) d'une part, de Rb(3) et Rb(5) d'autre part. Dans TiNbB₂O₆, Ti⁺ a six voisins, toujours les mêmes; (b) l'inclinaison des octaèdres, en moyenne moins accentuée, donne à *a* une valeur un peu supérieure à celle que l'on observe dans TiNbB₂O₆ dont les chaînes sont plus 'repliées'.

Tableau 4. Distances en Å Rb-O inférieures à 3,30 Å (précision ± 0,035)

Rb(1)-O(31)	3,25	Rb(2)-O(32)	3,12
-O(31')	3,27	-O(14)	3,23
-O(15)	3,28	-O(15)	2,91
-O(11)	3,01	-O(25)	2,93
-O(21)	2,89	-O(61)	3,06
-O(65)	2,91	-O(62)	3,17
-O(61)	3,19	-O(42)	3,11
-O(41)	3,01	<Rb(2)-O>	3,08
<Rb(1)-O>	3,10		
Rb(3)-O(33)	3,02	Rb(4)-O(34)	3,30
-O(14)	2,91	-O(12)	2,98
-O(23)	3,13	-O(13)	3,04
-O(24)	2,90	-O(23)	2,98
-O(62)	3,05	-O(63)	3,10
-O(63)	3,03	-O(64)	3,05
-O(43)	3,27	-O(44)	3,01
<Rb(3)-O>	3,04	<Rb(4)-O>	3,07
Rb(5)-O(35)	2,90	Distance moyenne:	
-O(12)	3,02	<Rb-O>	3,07
-O(21)	3,10		
-O(22)	3,08		
-O(64)	3,02		
-O(65)	3,10		
-O(45)	3,21		
<Rb(5)-O>	3,06		

Tableau 5. Valeur des angles Nb-O-Nb dans la direction [100]

RbNbB ₂ O ₆		TiNbB ₂ O ₆	
Nb(1)O(51)Nb(2)	156° 47'	NbO(6)Nb'	154° 51'
Nb(2)O(52)Nb(3)	155° 25'		
Nb(3)O(53)Nb(4)	157° 39'		
Nb(4)O(54)Nb(5)	164° 27'		
Nb(5)O(55)Nb(1)	168° 42'		
	<160° 36'>		

Cette tendance, qui résulte du remplacement de Rb⁺ par Ti⁺ est l'inverse de celle que l'on observe lorsque, pour un même ion monovalent, on remplace dans cette famille Nb⁵⁺ par Ta⁵⁺: les études sur

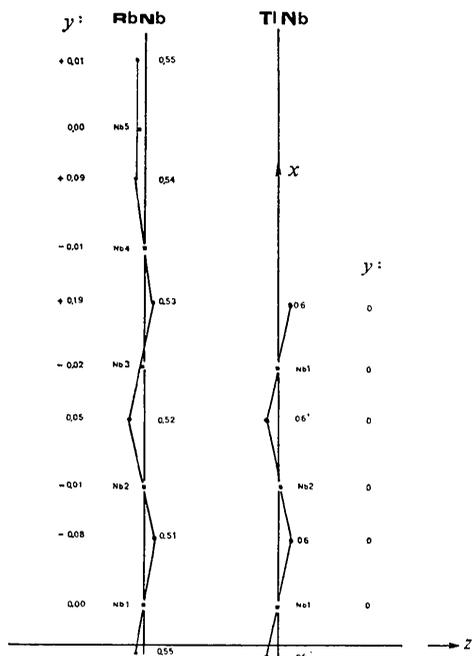


Fig. 2. Enchaînements Nb-O-Nb dans RbNbB₂O₆ et TiNbB₂O₆.

Tableau 6. Pouvoirs réflecteurs et indices de RbNbB₂O₆

λ_{nm}	R_{100}	R_{010}	R_{001}	n_{100} (n_p)	n_{010} (n_m)	n_{001} (n_o)	Δ_n ($\times 10^3$)
420	(9,27)	9,58	9,68	(1,876)	1,896	1,903	27
440	8,45	8,74	8,84	1,820	1,839	1,846	26
460	8,03	8,35	8,46	1,791	1,813	1,820	29
480	7,895	8,13	8,24	1,775	1,798	1,805	30
500	7,625	7,97	8,08	1,763	1,787	1,794	31
520	7,53	7,85	7,96	1,756	1,779	1,786	30
540	7,45	7,76	7,87	1,751	1,773	1,780	29
560	7,39	7,72	7,83	1,746	1,770	1,777	31
580	7,34	7,68	7,79	1,743	1,767	1,774	31
600	7,32	7,66	7,77	1,742	1,766	1,773	31
620	7,31	7,65	7,76	1,741	1,765	1,772	31
640	7,30	7,66	7,77	1,740	1,766	1,773	33
660	7,30	7,67	7,78	1,740	1,766	1,773	33
680	7,32	7,68	7,80	1,742	1,767	1,775	33
700	7,365	7,72	7,84	1,745	1,770	1,778	33
720	(7,42)	7,78	7,90	(1,749)	1,774	1,782	33
740	(7,50)	7,86	7,98	(1,755)	1,779	1,787	32
760	(7,60)	7,96	8,08	(1,762)	1,785	1,794	32
780	(7,71)	8,06	8,19	(1,769)	1,793	1,802	33
800	(7,84)	8,18	8,32	(1,778)	1,801	1,811	33

poudre (Baucher & Gasperin, 1974) montrent que, dans ce cas, les mailles se replient avec diminution de a et augmentation de b et de c . Jusqu'à présent, le mécanisme qui préside à ces subtiles différences dans l'arrangement cristallin est encore inexpliqué.

Etude optique

Examen au microscope polarisant

Les cristaux de RbNbB_2O_6 se présentent sous forme de plaquettes transparentes assez fortement biréfringentes, les faces les plus développées étant les faces (100). Dans la direction perpendiculaire, l'examen entre nicols croisés montre que l'extinction est dirigée selon [010]; les figures de lumière convergente ne montrent pas de dispersion inclinée et le composé se présente comme s'il était de symétrie orthorhombique.

On note aussi l'existence de macles fréquentes parfois répétées qui admettent (011) comme plan de macle.

Détermination des pouvoirs réflecteurs

Les pouvoirs réflecteurs, ou réflectances, qui permettent par application de la relation de Fresnel de déterminer les indices de réfraction, ont été mesurés au moyen d'un microréfectomètre selon une méthode déjà décrite pour les cristaux transparents (Cervelle, Cesbron, Berthou & Jolles, 1974).

Les réflectances ont été mesurées dans les directions [010] et [001] sur la face naturelle (100) et dans la direction [100] sur la face (011) préalablement polie. Dans ce dernier cas, le cristal, inclus dans une résine méthacrylique, a été poli successivement par des pates diamantées de granulométrie 6, 3, 1, 0,5 μm . [L'erreur ΔR introduite dans les mesures par le polissage a été évaluée par comparaison des valeurs $R_{[01\bar{1}]}$ observées sur cette face, et $R_{[01\bar{1}]}$ théoriques, pratiquement assimilables à $\frac{1}{2}(R_{[010]} + R_{[001]})$.]

Les mesures ont été effectuées tous les 20 nm, de 420 à 800 nm pour $R_{[001]}$ et $R_{[010]}$, et de 440 à 700 nm pour $R_{[100]}$. Dans ce dernier cas, la courbe $R=f(\lambda)$ a été prolongée en prenant modèle sur les deux autres, la dispersion étant normale.

Les précisions sont respectivement $\Delta R=0,02\%$ et $\Delta n=4 \times 10^{-4}$. Si R est déterminé indirectement, on a $\Delta R=0,1\%$ et $\Delta n=2 \times 10^{-3}$.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 6; les angles $2V$ des axes optiques qui s'en déduisent dans le Tableau 7.

Tableau 7. Angle des axes optiques de RbNbB_2O_6

λ (nm)	tg V	$2V$ ($^\circ$)	λ (nm)	tg V	$2V$ ($^\circ$)
420	0,59	61	620	0,51	54
440	0,59	61	640	0,51	54
460	0,56	58	660	0,51	54
480	0,55	57	680	0,51	54
500	0,55	57	700	0,49	52
520	0,55	57	720	0,52	55
540	0,56	58	740	0,57	59
560	0,52	55	760	0,62	63
580	0,53	56	780	0,60	62
600	0,50	53	800	0,65	66

Discussion

RbNbB_2O_6 est un composé biaxe négatif, n_p ($n_{[100]}$) étant bissectrice de l'angle aigu des axes optiques.

Les indices sont relativement élevés: pour une longueur d'onde de 589 nm, $n_g=1,774$ et $n_p=1,743$. Ils sont toutefois inférieurs à ceux des composés dans lesquels l'oxygène a un arrangement compact, comme les perovskites ($n > 2$).

Les indices $n_{[010]}$ et $n_{[001]}$ sont peu différents, ce qui correspond au fait que les atomes sont disposés de façon comparable dans les deux directions. Par contre, l'indice $n_{[100]}$, nettement plus petit, est celui de la direction perpendiculaire aux plans les plus denses. Ce fait évoque la calcite CaCO_3 , uniaxe négatif dont l'indice n_o est celui de la direction normale aux couches parallèles contenant les triangles CO_3 . Dans RbNbB_2O_6 , la structure a montré que les triangles plans BO_3 étaient sensiblement perpendiculaires à [100]. La biréfringence (0,031) plus faible que celle de la calcite (0,172) peut s'expliquer par l'effet antagoniste des chaînes d'octaèdres parallèles à cette direction.

En conclusion, l'étude optique, bien que ne permettant pas comme l'étude aux rayons X la mise en évidence de la pseudosymétrie, est conforme à la disposition atomique révélée par l'étude structurale des composés $\text{MM}'\text{B}_2\text{O}_6$.

Nous remercions Monsieur Bernard Bachet pour les mesures et les corrections d'intensité.

Références

- BAUCHER, A. & GASPERIN, M. (1975). *Mater. Res. Bull.* **10**, 469–472.
 CERVELLE, B., CESBRON, F., BERTHOU, J. & JOLLES, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 645–648.
 GASPERIN, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1181–1183.