

NOUVELLES DONNEES STRUCTURALES ET SPECTROSCOPIQUES SUR NbF₄

V. Delobbe, J. Chassaing et D. Bizot

Physico-Chimie des composés des éléments de transition, Université P. & M. Curie, tour 54, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)

La structure de NbF₄ (quadratique, I 4/m m m) a été décrite comme dérivant de celle de ReO₃ : elle présenterait des enchaînements bidimensionnels d'octaèdres réguliers NbF₆ liés par des sommets (F.P. Gortsema et al. 1964). Dans ces conditions, les coordonnées 00z et 00 \bar{z} (z=0,25) des deux sommets libres imposent $\underline{c}/2 = \underline{a} = 4,081 \text{ \AA}$. En fait, la présence d'octaèdres réguliers NbF₆ s'accorde mal avec l'anisotropie structurale de NbF₄. Nos études par diffraction de neutrons (de 2,5 à 273 K) et de rayons X (de 293 à 460 K) montrent que \underline{a} est pratiquement constant alors que \underline{c} croît régulièrement de 7,9979(14) $\overset{\circ}{\text{A}}$ (2,5 K) jusqu'à 8,1202(21) $\overset{\circ}{\text{A}}$ (273 K). L'égalité $\underline{c} = 2\underline{a}$ n'est vérifiée qu'à 383 K. L'affinement de la structure conduit, pour les fluors terminaux, à z = 0,2347(10) à 2,5 K et 0,2282(20) à 273 K. Les "octaèdres" NbF₆ de symétrie D_{4h} sont donc comprimés suivant l'axe \vec{c} avec deux courtes distances Nb - F = 1,877(8) $\overset{\circ}{\text{A}}$ à 2,5 K et 1,853(17) $\overset{\circ}{\text{A}}$ à 273 K, et quatre distances longues Nb - F = 2,0389(3) $\overset{\circ}{\text{A}}$ à 2,5 K et 2,0393(4) $\overset{\circ}{\text{A}}$ à 273 K. L'accroissement de \underline{c} avec la température reflète l'écartement progressif des feuillettes (0,245 $\overset{\circ}{\text{A}}$ à 2,5 K et 0,354 $\overset{\circ}{\text{A}}$ à 273 K), dont l'épaisseur n'augmente pas de façon significative étant donné la valeur des écarts types.

Pour Nb IV en symétrie ponctuelle D_{4h}, le modèle électrostatique prévoit, dans le cas d'une compression, 3 transitions d-d, du terme fondamental ²B_{2g} vers les termes excités ²E_g, ²B_{1g} et ²A_{1g}. Le spectre de réflexion diffuse de NbF₄, à 293 K, met en évidence 3 bandes à 364 nm (27.470 cm⁻¹), 696 nm (14.370 cm⁻¹) et 1100 nm (9090 cm⁻¹). Les deux premières, bien reproductibles, sont attribuables aux transitions ²A_{1g} ← ²B_{2g} et ²B_{1g} ← ²B_{2g} respectivement. La troisième, assez large et moins nette, pourrait correspondre à la transition ²E_g ← ²B_{2g}. A partir de ces attributions on peut calculer D_q = 1440 cm⁻¹, et les paramètres de distorsion tétragonale D_s = - 3170 cm⁻¹ et D_t = - 84 cm⁻¹. Pour NbF₆²⁻ de symétrie O_h, la première bande de transfert de charge π(t_{2u} → t_{2g}^{*}) se situerait à 54000 cm⁻¹, valeur calculée suivant

C.K. Jorgensen, et en accord avec le caractère très réducteur de NbF_4 . Le paramètre Dq est plus faible que celui que nous avons obtenu (1820 cm^{-1}) pour les composés $MNbF_6$ dans lesquels la symétrie des octaèdres NbF_6 est très voisine de O_h . Des calculs d'énergie d'O.M. effectués par la méthode de Hückel généralisée n'ont pas, jusqu'à présent, donné des résultats quantitatifs satisfaisants.

Les études de diffraction neutronique ont été effectués à l'Institut Laue-Langevin. Nous remercions M.M. P. Lacorre et J. Pannetier pour leur amicale collaboration.