

Oxydes de Plomb. II. Etude Structurale à 5 K de la Phase Orthorhombique de l'Oxyde Pb_3O_4

JEAN RAYMOND GAVARRI, GILBERT CALVARIN, ET
DOMINIQUE WEIGEL

*E. R. A. au C.N.R.S. No 456, Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, CSP
Université Paris-Nord et Ecole Centrale des Arts et Manufactures, 92290 Chatenay-
Malabry, France*

Received June 28, 1974

The structure of Pb_3O_4 at 5 K has been studied from X-ray and neutron powder diffraction patterns. The cell is orthorhombic: $a = 9.124 \text{ \AA}$, $b = 8.467 \text{ \AA}$, and $c = 6.566 \text{ \AA}$. Twelve coordinates of lead and oxygen atoms have been refined from spacegroup *Pbam*. From neutron diffraction data, an *R* value of 0.030 has been obtained, while the *R* value from X-ray diffraction data is 0.06. The interatomic Pb(IV)-O and Pb(II)-O distances are compared with those found in the quadratic structure. The Pb(II)-O bonds are longer than those found at 293 K.

1. Introduction

De récents travaux réalisés au laboratoire par Garnier (1) ont montré que la maille de l'oxyde de plomb Pb_3O_4 , quadratique à température ambiante, est orthorhombique au-dessous de 160 K. L'écart entre les paramètres a et b varie de manière importante avec la température.

Connaissant la structure de Pb_3O_4 à température ambiante (2), nous avons déterminé sa structure à 5 K, en utilisant la diffraction des neutrons et celle des rayons X par un échantillon polycristallin maintenu à une température proche de celle de l'hélium liquide.

2. Partie Expérimentale

L'échantillon polycristallin utilisé est un produit Merck recuit pendant 4 jours à 480°C et à l'air libre, et dont les pics de diffraction (hkl) avec $h \neq k$ présentent de très faibles élargissements résiduels à la température ambiante (2).

a. Diffraction des Neutrons

L'échantillon est placé dans un cylindre en vanadium de 8 mm de diamètre (dimension

imposée par le cryostat) et est maintenu pendant toute la durée de l'expérience à une température de 4.2 K.

Le diffractogramme a été enregistré sur un diffractomètre à neutrons du réacteur EL3 du CEN de Saclay.

Les comptages sont effectués avec un pas à pas de 5/100 de degré 2θ , le compteur "moniteur" enregistrant 400 000 coups sur le faisceau incident lors de chaque comptage.

Quarante raies ou groupes de raies ont ainsi pu être mesurés entre 5 et 44 degrés 2θ , pour une longueur d'onde de 1.140 Å.

Les diffractogrammes à température ambiante et à 5 K, réalisés dans des conditions d'appareillage identiques, ont déjà fait l'objet d'une publication (3).

b. Diffraction des Rayons X à $T = 5 \text{ K}$

Le diffractogramme X à 5 K a été réalisé avec un cryostat conçu pour des expériences de diffraction des rayons X entre 4 et 300 K. La température au niveau de l'échantillon est régulée à 0.05 K près.

L'échantillon est une pastille de poudre légèrement comprimée dans la cavité cylindrique ($\phi = 20 \text{ mm}$, $h = 2 \text{ mm}$) d'un porte-échantillon en cuivre. Placé dans un capot

qui l'isole de l'enceinte sous vide, l'échantillon est refroidi par conduction solide et gazeuse, ce qui assure une température uniforme sur tout l'échantillon (gradient de température inférieur à 1 K).

Le diffractomètre utilisé est un prototype CGR, conçu pour atteindre une précision de 2×10^{-3} degré sur les angles de Bragg Θ (4). Nous avons adapté le cryostat sur ce diffractomètre. La position de la face avant de l'échantillon est réglable, par rapport au plan médian vertical du faisceau de rayons X, à l'aide d'une table à rouleaux et d'un système "roue-vis sans fin," fixé sur le plateau supérieur du goniomètre.

Le diagramme a été enregistré avec les radiations $K\alpha_1-K\alpha_2$ du cuivre, le compteur se déplaçant avec un mouvement continu de $1^\circ \Theta$ en 15 minutes.

Le dédoublement des raies (h, k, l) avec $h \neq k$ de la phase quadratique, en deux pics (hkl) et (khl) dans la phase orthorhombique s'accompagne d'un élargissement dissymétrique de ces raies suggérant l'existence de distorsions dans le réseau cristallin.

L'enregistrement d'un diffractogramme à la température ambiante et dans des conditions d'appareillage identiques a permis de tenir compte des orientations préférentielles des grains de poudre parallèlement à certaines familles de plans réticulaires.

3. Détermination de la Structure

a. Détermination des Paramètres de la Maille Orthorhombique

La détermination des paramètres $a, b,$ et c de la maille orthorhombique par une méthode dite "des moindres carrés"¹ a été faite à partir de la valeur de 21 angles de Bragg Θ_{hkl} mesurés sur le diagramme de diffraction des rayons X.

Les raies (hkl) avec $h \neq k$ étant élargies donc plus imprécises ont été affectées dans le calcul d'un poids inférieur à celui des autres raies.

¹ La méthode minimise la quantité $M = \sum_i w_i(\theta) (Q_{\text{cal}}^i - Q_{\text{obs}}^i)^2$, où $Q_{\text{cal}}^i = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$ et $Q_{\text{obs}}^i = 4\sin^2\theta/\lambda^2$ et où $w_i(\theta)$ est une fonction de pondération variant avec θ .

L'écart quadratique moyen obtenu sur les angles Θ_{hkl} est de 2.5×10^{-3} degré et les paramètres affinés sont les suivants: $a = 9.124$ (1) Å, $b = 8.467$ (1) Å, $c = 6.5667$ (0.5) Å avec entre parenthèses les écarts-types en 10^{-3} Å.

Les écarts-types relatifs $\sigma(a)/a, \sigma(b)/b,$ et $\sigma(c)/c$ sont donc de l'ordre de 1×10^{-4} et pourront être négligés lors du calcul des distances interatomiques de la structure.

b. Détermination des Coordonnées Atomiques

(i) *Programme d'Affinement des Coordonnées Atomiques.* Le programme d'affinement de paramètres utilisé (5) minimise la quantité

$$M = \sum_i w_i (I_{\text{cal}}^i - I_{\text{obs}}^i)^2.$$

I_{cal}^i et I_{obs}^i sont respectivement les valeurs calculées et observées (après normalisation) des intensités des raies (hkl) ou groupes de raies séparés, repérés par l'indice i ; w_i est une fonction de pondération.

Le programme calcule le facteur d'écart final,

$$R = \left(\sum_i |I_{\text{cal}}^i - I_{\text{obs}}^i| \right) \left(\sum_i I_{\text{cal}}^i \right)^{-1}.$$

On désignera par R_N le facteur relatif à la diffraction des neutrons et R_X celui relatif à la diffraction des rayons X.

Le programme calcule en outre les écarts quadratiques moyens sur les paramètres affinés.

(ii) *Exploitation des Résultats.* L'indexation complète des deux diffractogrammes (rayons X et neutrons) montre que les extinctions sont celles des groupes $Pbam$ (D_{2h}^8) centrosymétrique et $Pba2$ (C_{2v}^8) noncentrosymétrique.

$Pba2$ est un sous groupe de $Pbam$ lequel est lui-même sous groupe de $P4_2/mbc$ (groupe de la structure à 293 K).

La structure exprimée à partir du groupe $Pba2$ est constituée de 4 atomes Pb(IV) en position 2×2 (b), 8 atomes Pb(II) en position 2×4 (c), 16 atomes d'oxygène en position 4×4 (c), soit au total 20 coordonnées atomiques indépendantes.

² $I_{\text{cal}}^i = \sum_{hkl} (LP) p_{hkl} |F_{hkl}|^2$ avec $L = 1/\sin\theta \sin 2\theta$; $P = (1 + \cos^2 2\theta)/2$ en diffraction X seulement; p_{hkl} facteur de multiplicité; F_{hkl} facteur de structure.

TABLEAU I

Atomes ^a	Coordonnées variables	Coordonnées initiales (structure à 293 K)
Pb(IV)	$0, \frac{1}{2}, z$	$0, \frac{1}{2}, 0.250$
Pb(II) ⁽¹⁾	$x, y, \frac{1}{2}$	$0.140, 0.163, \frac{1}{2}$
Pb(II) ⁽²⁾	$x, y, 0$	$0.163, 0.860, 0$
O _{1a}	x, y, z	$0.671, 0.171, 0.250$
O _{2a}	$x, y, 0$	$0.137, 0.596, 0$
O _{2c}	$x, y, \frac{1}{2}$	$0.096, 0.637, \frac{1}{2}$

^a Notations adoptées lors de l'étude à 293 K (2).

D'autre part, le groupe *Pbam* permet de décrire la structure à partir de 4 atomes Pb(IV) en position 4 (*f*), 8 atomes Pb(II) en position 4 (*h*) et 4 (*g*), 8 atomes d'oxygène en position 4 (*h*) et 4 (*g*), 8 atomes d'oxygène en position 8 (*i*), ce qui réduit à 12 le nombre de paramètres de position à déterminer.

Une approche de la structure a été réalisée à partir de ce dernier groupe, avec 40 données en diffraction des neutrons et 35 données en diffraction des rayons X.

Les 12 coordonnées variables et leur valeur initiale sont données dans le tableau I.

Après plusieurs cycles d'affinement sur différentes combinaisons de 5 à 7 paramètres de position, le facteur d'écart R_N passe de 15% à 4%. Les coordonnées des atomes d'oxygène étant fixées à ces nouvelles valeurs, un affinement à partir des données de diffraction des rayons X a confirmé les valeurs des coordonnées des atomes de plomb avec cependant des écarts-types sur ces coordonnées assez élevés (de l'ordre de 4×10^{-3}). Le facteur R_X vaut 0.06.

Un dernier cycle d'affinement portant sur les 12 coordonnées atomiques à la fois, à partir des données de diffraction des neutrons, a conduit au résultat exprimé par le tableau II et correspondant à un facteur R_N de 0.030.

L'étude de la structure dans le groupe *Pba2* noncentrosymétrique nécessiterait l'affinement de 20 coordonnées indépendantes: vu le peu de données expérimentales dont nous disposons, un tel calcul ne serait pas significatif.

TABLEAU II

Atomes	Coordonnées $\begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$	Ecart-type ($\times 10^{-3}$)
Pb(IV)	0	
	0.5	
	0.241	5
Pb(II) ⁽¹⁾	0.1571	1.2
	0.1527	1.5
	0.5	
Pb(II) ⁽²⁾	0.1624	1.4
	0.8655	1.5
	0	
O _{1a}	0.6642	1.0
	0.1655	1.1
	0.2517	1.5
O _{2a}	0.1263	1.8
	0.6013	2.0
	0.0	
O _{2c}	0.0951	1.8
	0.6353	2.3
	0.5	

Dans la limite de notre expérience, la structure de Pb_3O_4 à 5 K peut donc être décrite à partir du groupe centrosymétrique *Pbam*, d'autant plus qu'un récent test d'optique de génération du deuxième harmonique, très sensible, a montré que le groupe noncentrosymétrique est très improbable (Le Person et J. C. Toledano, communication personnelle).

Le tableau III compare les intensités observées et calculées en diffraction des neutrons et rassemble les résultats concernant la diffraction des rayons X.

(iii) *Remarques.* La diffraction des rayons X a permis de confirmer les coordonnées des atomes de plomb. Un désaccord assez net existe cependant sur la coordonnée z de l'atome Pb(IV): la diffraction des rayons X conduit à $z = 0.250$ (6) alors que la diffraction des neutrons donne $z = 0.241$ (5). Il est donc possible que la valeur réelle soit intermédiaire, d'autant plus que l'écart-type relatif à cette coordonnée z (cf. tableau II) est élevé.

Pour les calculs de distances interatomiques nous avons retenu la valeur $z = 0.241$: en effet pour cette valeur le facteur R_N est égal à

TABLEAU III

Diffraction des rayons X			Diffraction des neutrons		
d_{obs}	I/I_0	$h k l$	I_{cal}		I_{obs}
6.205	16.5	1 1 0	3046		3060
	non observé	2 0 0	19.5	} 21.8	34
		1 1 1	2.4		
4.24 ^a	<1	0 2 0	1.2		14
4.01 ^a		2 1 0	36.4		34
3.85 ^a	10	1 2 0	32.4		34
3.735 ^a		2 0 1	33		68
	non observé	0 2 1	171		170
3.426	80	2 1 1	2014		2002
3.315	100	1 2 1	2432	} 2683	2700
3.2835	8	0 0 2	251		
3.1036	24	2 2 0	914		1030
2.9024	68	1 1 2	1322	} 1850	1893
2.863	56	3 1 0	528		
		2 2 1	0.0	} 213	216
2.696	37.5	1 3 0	213		
2.6645	32.5	2 0 2	369		340
2.5942	20	3 1 1	6	} 192	192
	non observé	0 2 2	186		
		2 1 2	1546		1566
2.501 ^a	2	1 3 1	32	} 1490	1498
		1 2 2	1458		
2.469 ^a	1	3 2 0	295		354
2.406 ^a	<1	2 3 0	341		388
	non observé	3 2 1	94		89
2.289 ^a		4 0 0	479	} 1554	1650
	20	2 3 1	483		
2.2550		2 2 2	592		
		4 1 0	299	} 301	306
		0 0 3	2		
	<1	3 1 2	72	} 711	698
		4 0 1	0.0		
		0 4 0	639		
		1 3 2	0.4		
2.080 ^a	15	4 1 1	953	} 1160	1140
		3 3 0	95.5		
		1 4 0	98		
		1 1 3	14		
2.008 ^a		0 4 1	0.6	} 478	442
		4 2 0	434		
	16	2 0 3	43		
1.975 ^a		3 3 1	71	} 886	875
		3 2 2	460		
		1 4 1	409		
		0 2 3	14	} 504	494
		2 3 2	490		
1.9221	32.5	2 1 3	618	} 1252	1219
		2 4 0	593		
		4 2 1	41		

TABLEAU III (Suite)

Diffraction des rayons X			Diffraction des neutrons	
d_{obs}	I/I_0	hkl	I_{cal}	I_{obs}
1.90126	22	1 2 3	864	871
1.873 ^a		4 0 2	1170	1200
	22	2 4 1	56	140
1.829 ^a		4 1 2	107	
		2 2 3	15	1559
1.776 ^a	24	0 4 2	1540	
		5 1 0	4	
		4 3 0	0.2	4412
1.75044		3 3 2	4046	
	66	1 4 2	329	
		3 4 0	0.1	4426
		3 1 3	37.6	
1.71278	10	4 3 1	227	587
		4 2 2	360	
		1 3 3	0.2	599
		3 4 1	73	
	5	5 2 0	52	373
1.658 ^a		1 5 0	96	
		2 4 2	152	1930
1.64176	14	0 0 4	1881	
		3 2 3	49	1906
1.624 ^a		5 2 1	438	
		1 5 1	5.5	261.5
1.619 ^a	21	2 3 3	256	
		2 5 0	36	442
		1 1 4	406	
1.568 ^a	14	4 0 3	8	1332
		5 1 2	1323	
		4 3 2	1.7	1324
1.55168		4 4 0	1342	
	16.5	4 1 3	520	2545
		2 5 1	358	
		2 0 4	6	2590
		3 4 2	1	
1.533 ^a	15	5 3 0	307	0.0
		0 2 4	0.0	
		0 4 3	11	

^a Ces valeurs sont imprécises et n'ont pas été utilisées pour calculer les paramètres de la maille. Par contre d'autres distances utilisées, très précises et inférieures à 1.53 Å, ne figurent pas dans ce tableau.

0.030 alors que pour la valeur fixée $z = 0.250$, R_N est égal à 0.032.

Le tableau IV compare les distances et les angles de la structure de Pb_3O_4 à $T = 293$ K et à $T = 5$ K.

4. Description de la Structure et Comparaison avec la Structure à Température Ambiante

Lors de l'étude de la structure à $T = 293$ K, un certain nombre de motifs caractéristiques

TABLEAU IV
DISTANCES EN Å ET ANGLES EN DEGRÉS

	$T = 293 \text{ K}$	$T = 5 \text{ K}$
Pb(IV)-O	$\left\{ \begin{array}{l} 2.20 \times 4^a \\ 2.13 \times 2 \\ \langle 2.18 \rangle^c \end{array} \right.$	$2.22 (5)^b, 2.23 (5), 2.13 (5), 2.14 (5)$ $2.05 (2), 2.05 (2)$ $\langle 2.14 \rangle$
Pb(II)-O	$\left\{ \begin{array}{l} 2.21 \times 4 \\ \langle 2.37 \rangle \\ 2.34 \times 2 \\ 2.73 \times 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Pb(II)}^{(1)}\text{-O}_{1a}, \times 2: 2.30 (4) \\ \text{Pb(II)}^{(2)}\text{-O}_{1a}, \times 2: 2.29 (4) \\ \text{Pb(II)}^{(1)}\text{-O}_{2a} : 2.26 (5) \\ \text{Pb(II)}^{(2)}\text{-O}_{2c} : 2.26 (5) \\ \text{Pb(II)}^{(1)}\text{-O}_{2d} : 2.91 (5) \\ \text{Pb(II)}^{(2)}\text{-O}_{2a} : 2.77 (5) \end{array} \right.$ $\langle 2.42 \rangle$
Pb(II)-Pb(II)	$\left\{ \begin{array}{l} 3.79 \times 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Pb(II)}^{(1)}\text{-Pb(II)}^{(1)}: 3.86 (4) \\ \text{Pb(II)}^{(2)}\text{-Pb(II)}^{(2)}: 3.74 (4) \end{array} \right.$
Pb(IV)-Pb(IV)	$\left\{ \begin{array}{l} 3.283 \times 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3.40 (7) \\ 3.16 (7) \end{array} \right.$
$\text{O}_{1a}\text{-Pb(II)}^{(1)}\text{-O}_{1a'}$	95°	$90^\circ (2^\circ)$
$\text{O}_{2'}\text{-Pb(II)}^{(1)}\text{-O}_{1a}$	86°	$88^\circ (2^\circ)$
$\text{O}_{2'a}\text{-Pb(II)}^{(1)}\text{-O}_{2d}$	144°	$142^\circ (4^\circ)$
$\text{Pb(II)}^{(1)}\text{-O}_{1a}\text{-Pb(II)}^{(2)}$	136°	$127^\circ (3^\circ)$
$\text{Pb(II)}^{(1)}\text{-O}_{2'}\text{-Pb(II)}^{(1)}$	134°	$132^\circ (3^\circ)$
Pb(IV)-O ₂ -Pb(IV)	96°	$\left\{ \begin{array}{l} 95.4^\circ (2^\circ) \\ 100^\circ (2^\circ) \end{array} \right.$

^a $\times n$ signifie que la distance intervient n fois dans le polyèdre de coordination.

^b Entre parenthèses, les écarts-types.

^c Le nombre entre crochets $\langle \rangle$ est la moyenne des distances du polyèdre.

ont été définis: les chaînes $(\text{Pb(IV)O}_4)_n$, les pyramides Pb(II)O_4 , les polyèdres de coordination des atomes d'oxygène, et enfin les groupements tétraédriques de Pb(II) . La figure 1 représente une projection dans le plan (a, b) de la maille à $T = 5 \text{ K}$, les déformations de a et b étant exagérées sur le dessin pour plus de clarté.

a. Les Chaînes $(\text{Pb(IV)O}_4)_n$

La moyenne des distances Pb(IV)-O vaut 2.14 Å à $T = 5 \text{ K}$, valeur nettement inférieure à la moyenne à $T = 293 \text{ K}$ (2.18 Å).

Par rapport aux distances analogues observées dans les oxydes de plomb $\text{PbO}_2 \alpha$ et β à température ambiante ($2.15\text{--}2.17 \text{ Å}$), certaines distances Pb(IV)-O sont "courtes" (2.05 Å), alors que deux autres distances sont "longues" (2.22 et 2.23 Å) et deux ont des

valeurs intermédiaires (2.13 et 2.14 Å). On remarque que ce polyèdre est quelque peu analogue à celui observé dans Pb_2O_3 (6) (deux distances "longues" de 2.26 et 2.28 Å , une distance courte de 2.08 Å , et trois distances intermédiaires de 2.14 , 2.16 , et 2.17 Å).

Deux types de distances Pb(IV)-Pb(IV) caractérisent les chaînes $(\text{Pb(IV)-O}_4)_n$: $3.16 (7)$ et $3.40 (7) \text{ Å}$.

La distance courte de 3.16 Å pourrait s'expliquer par une diminution de l'interaction répulsive entre les deux ions Pb(IV) consécutifs de la chaîne,³ cette diminution étant liée à la covalence plus forte de certaines liaisons Pb(IV)-O (2.05 Å). Nous ne pouvons

³ Les valeurs de 3.28 et 3.30 Å trouvées dans les structures de Pb_3O_4 et Pb_2O_3 caractérisent selon certains auteurs (7) une interaction répulsive entre ions Pb^{4+} .

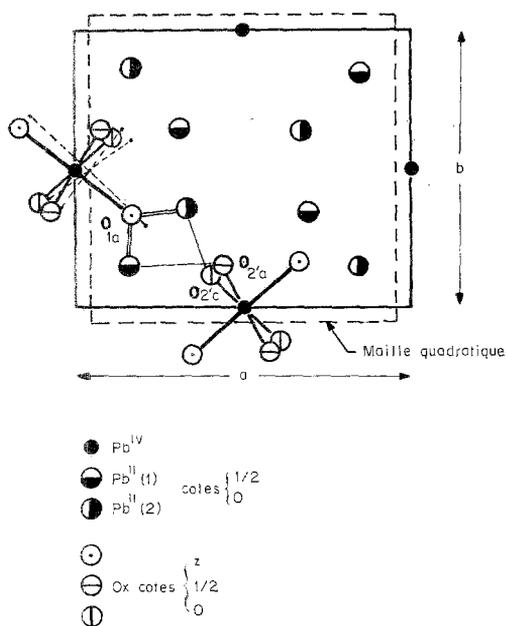


FIG. 1. Structure de Pb_3O_4 à $T = 5$ K: projection sur le plan (a, b). Liaisons Pb(IV)-O à $T = 293$ K.

toutefois conclure de manière définitive: les distances Pb(IV)-Pb(IV) ne sont peut-être pas aussi différenciées que ne l'indiquent nos résultats. La cote z de l'atome Pb(IV) étant imprécise, il n'est pas exclu que la valeur correcte soit comprise entre $z = 0.241$ (diffraction des neutrons) et $z = 0.250$ (diffraction des rayons X). Dès lors les valeurs des distances Pb(IV)-Pb(IV) seraient plus proches de la valeur moyenne 3.28 Å.

b. Pyramides Pb(II)O₄

La moyenne des distances Pb(II)-O (2.42 Å), à $T = 5$ K, est supérieure à la moyenne à température ambiante (2.37 Å). Mais la distance anormalement courte à la température ambiante (2.21 Å) s'est "allongée" dans la structure à 5 K (2.30 Å). La distance Pb(II)-O la plus courte à 5 K vaut 2.26 Å: on note le meilleur accord⁴ avec les distances Pb(II)-O rencontrées dans les structures des oxydes Pb_2O_3 et $PbO \alpha$ (2).

Les pyramides Pb(II)O₄ ont donc subi des

⁴ Surtout si on tient compte de la contraction thermique.

modifications notables: il existe à $T = 5$ K trois liaisons courtes et voisines (une de 2.26 Å et deux de 2.30 Å) tandis que la liaison "essentiellement ionique" de 2.73 Å à $T = 293$ K se transforme en deux liaisons distinctes Pb(II)⁽¹⁾-O_{2a} (2.91 Å) et Pb(II)⁽²⁾-O_{2a} (2.77 Å) dont le caractère ionique est encore plus marqué.

c. Polyèdres de Coordination des Atomes d'Oxygène

A température ambiante deux types de polyèdres de coordination des atomes d'oxygène ont été définis caractérisant ainsi deux types d'atomes O₁ et O₂ (2).

A $T = 5$ K les atomes O₁ sont caractérisés par des liaisons O₁-Pb(IV) de 2.05 Å très différentes des deux liaisons O₁-Pb(II) de 2.30 Å.

Les trois atomes de plomb Pb(II)⁽¹⁾, Pb(II)⁽²⁾, et Pb(IV) constituent un triangle dont le plan ne contient plus l'atome d'oxygène O₁ (ce qui était le cas à $T = 293$ K).

Les atomes O₂ (cotes 0 et 1/2) ont comme plus proches voisins deux atomes de plomb tétravalents et deux atomes de plomb divalents. Deux types de tétraèdres irréguliers peuvent être distingués (au lieu d'un seul à la température ambiante) suivant la valeur de la liaison ionique O₂-Pb(II). Les polyèdres de coordination ont en outre chacun trois liaisons courtes (deux liaisons O₂-Pb(IV) de 2.13 Å (ou 2.22 Å) et une liaison O₂-Pb(II) de 2.26 Å).

d. Les Tétraèdres Irréguliers de Plomb Divalents

Les groupements tétraédriques constitués par les atomes de Pb(II), deux à deux en contact direct et sans atome d'oxygène intermédiaire, sont déformés: deux types de distances Pb(II)-Pb(II) caractérisent chacune de ces configurations (3.86 et 3.74 Å).

5. Conclusion

La structure quadratique de l'oxyde de Pb_3O_4 à $T = 293$ K présente plusieurs particularités: certaines distances Pb(II)-O sont "trop courtes" et les chaînes (Pb(IV)O₂)_n sont reliées entre elles par des atomes de Pb(II) en vis à vis autour de trappes tétraédriques. A

une température inférieure à 160 K certaines symétries disparaissent (l'axe d'ordre 4 notamment); alors que les angles interatomiques ne subissent pas de modification notable, certaines distances ont changé de manière très nette.

L'atome d'oxygène O_1 joue un rôle particulier au cours de l'évolution de la structure. A $T = 293$ K, les liaisons O_1 -Pb(II) sont fortement covalentes tandis que les liaisons O_1 -Pb(IV) présenteraient, d'après certains auteurs (7), un caractère ionique important pour de telles liaisons. A $T = 5$ K, les liaisons O_1 -Pb(II) sont plus longues (covalence moins marquée) tandis que la moyenne des liaisons O_1 -Pb(IV) est plus courte, certaines liaisons étant même "anormalement" courtes (2.05 Å) et donc fortement covalentes.

Ainsi on observe une nouvelle configuration électronique qui pourrait d'ailleurs expliquer le changement de couleur en fonction de la température: orange à la température ambiante, Pb_3O_4 devient jaune vers 160 K et jaune-vert à 5 K.

En tout état de cause, l'entourage "anormal" des atomes de Pb(II) doit jouer un rôle

prépondérant au cours du changement de structure de Pb_3O_4 .

Remerciements

Nous remercions vivement Monsieur P. Meriel du CEN de Saclay pour la réalisation des diagrammes de diffraction des neutrons et l'aide apportée lors de cette étude, ainsi que MM. Le Person et J. C. Toledano pour le test d'optique nonlinéaire réalisé au CNET de Bagnoux.

Bibliographie

1. P. GARNIER, G. CALVARIN ET D. WEIGEL, *C. R. Acad. Sci. C* **275**, 211 (1972).
2. J. R. GAVARRI, Thèse, Paris (1973); J. R. GAVARRI ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.*, à paraître.
3. J. R. GAVARRI ET D. WEIGEL, *C.R. Acad. Sci. C* **275**, 1267 (1972).
4. G. CALVARIN ET D. WEIGEL, *Rev. Sci. Instrum.*, à paraître.
5. P. MERIEL, Communication personnelle.
6. J. BOUVAIST ET D. WEIGEL, *Acta Crystallogr. A* **26**, 510 (1970).
7. H. L. WELLS, "Structural Inorganic Chemistry," Oxford Univ. Press, London (1962); B. DICKENS *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 1503 (1965).