

Ordre oxygène-fluor dans les oxyfluorures $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$, $\text{LiW}_3\text{O}_9\text{F}$, et NaMoO_3F

J. P. CHAMINADE, J. M. MOUTOU, G. VILLENEUVE, M. COUZI,*
M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I,
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France*

Received November 13, 1985; in revised form February 10, 1986

Crystal structures of complex oxyfluorides $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$, $\text{LiW}_3\text{O}_9\text{F}$, and NaMoO_3F have been previously determined by X-ray diffraction but without assigning the specific position of oxygen or fluorine. Using various techniques such as ^{19}F nuclear magnetic resonance, Raman spectroscopy, electrostatic energy and site potential calculations, analysis of the local balance between charge of neighboring ions, clear evidence has been given of an ordered oxygen-fluorine distribution within the anionic sublattices which is proposed. The accuracy of each method used has been discussed for each phase. © 1986 Academic Press, Inc.

Introduction

Les structures des oxyfluorures $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$, $\text{LiW}_3\text{O}_9\text{F}$, NaMoO_3F ont été déterminées récemment par diffraction X (*1-3*), mais du fait de la proximité des facteurs de diffusion et de leurs rayons ioniques, l'oxygène et le fluor n'ont pu être distingués. Le Tableau I rassemble leurs données cristallographiques.

La résonance magnétique nucléaire et la spectroscopie Raman ou infrarouge, associées à des méthodes semi-empiriques de calcul dérivées du principe de Pauling de neutralisation locale des charges électriques, telle la méthode de Brown (*4*) ou celle des calculs d'énergie électrostatique et de potentiel de site (*5*) constituent des techniques complémentaires à la diffraction X et peuvent apporter une réponse à ce pro-

blème, la structure ayant déjà été préalablement déterminée.

Méthodes d'étude

1. RMN du ^{19}F

Les structures envisagées sont a priori favorables à l'utilisation de la RMN du ^{19}F . En effet:

- l'oxygène ne possède pas de spin nucléaire;
- le spin nucléaire du ^{19}F dont l'abondance isotopique est de 100% est $I = \frac{1}{2}$, il n'y a pas d'influence des effets quadripolaires;
- les oxyfluorures étudiés sont des isolants non magnétiques, aucune contribution à la largeur du signal RMN ne provient donc des spins électroniques localisés ou délocalisés.

La seule contribution à la largeur de raie et au second moment provient donc des in-

* Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge (U.A. 124), Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

TABLEAU I
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES À
Na₂WO₂F₄, LiW₃O₉F, ET NaMoO₃F

	Na ₂ WO ₂ F ₄	LiW ₃ O ₉ F	NaMoO ₃ F
Système cristallin:	Orthorhombique	Orthorhombique	Monoclinique
Groupe spatial:	<i>Pbcn</i>	<i>Fdd2</i>	<i>P2₁/m</i>
Paramètres cristallins (Å)	<i>a</i> = 5,074(3) <i>b</i> = 18,253(8) <i>c</i> = 5,437(3)	<i>a</i> = 12,716(2) <i>b</i> = 15,230(2) <i>c</i> = 7,288(1)	<i>a</i> = 7,138(3) <i>b</i> = 3,715(2) <i>c</i> = 6,510(3) <i>β</i> = 110,08°(5)
Facteur de véracité:	0,052	0,065	0,054

teractions dipolaires magnétiques entre atomes de fluor d'une part et atomes environnants porteurs de moments nucléaires d'autre part. Ces interactions dépendant fortement des distances interatomiques, on peut prévoir que la raie d'absorption est très sensible aux positions respectives de ces atomes.

La raie d'absorption est caractérisée par un second moment donné par l'expression

$$M_{2 \text{ exper.}} = \frac{\int_0^{\infty} (H - H_0)^2 f(H) dH}{\int_0^{\infty} f(H) dH}$$

où $f(H)$ représente l'intensité de la raie d'absorption au champ H et H_0 le centre de gravité de cette raie.

Nous comparerons le second moment expérimental aux valeurs théoriques calculées par la formule de Van Vleck appliquée à un échantillon polycristallin dans les diverses hypothèses structurales:

$$M_{2 \text{ théor.}} = \frac{6}{5} \gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{j < k} \frac{1}{r_{jk}^6} + \frac{4}{15} \hbar^2 \frac{1}{N} \sum_{j,l} \gamma_s^2 S(S+1) \frac{1}{r_{jl}^6}$$

où N représente le nombre de positions indépendantes dans la maille pour les atomes de spin I et de rapport gyromagnétique γ_I sur lesquels porte le calcul du second moment. S et γ_s sont respectivement le spin et

le rapport gyromagnétique d'un noyau de nature différente du noyau résonant, r_{jk} et r_{jl} les distances entre le j ème atome en position indépendante et un atome soit de même nature k , soit de nature différente l .

Les spectres d'absorption ont été obtenus à la fréquence de 21 MHz à l'aide d'un spectromètre à onde continue Bruker SWL 3-100 utilisant la technique des bobines croisées. L'intensité du champ de radiofréquence H_1 était assez faible pour qu'il n'y ait ni saturation, ni déformation de la raie; celle du champ de modulation était choisie de telle sorte qu'elle soit inférieure au quart de la largeur de raie pic-à-pic. Le balayage en champ magnétique était étalonné au moyen d'un gaussmètre Bruker BNM 20 utilisant la RMN du proton.

2. Spectroscopie Raman

Des approximations sont nécessaires pour interpréter les spectres Raman des structures très complexes des oxyfluorures. Elles consistent à distinguer deux types d'atomes, "lourds" et "légers" respectivement, et à considérer que dans le domaine des hautes fréquences, seuls interviennent les déplacements des atomes légers, les atomes lourds étant supposés immobiles. Ainsi des systèmes vibrants "oxygène" ont-ils été définis (4-6). Leur formule générale est $O_i(M)_n$:

O étant l'oxygène (atome léger);

M représente l'atome lourd (Mo ou W);

n le nombre d'atomes lourds se trouvant dans la sphère de coordinence de l'atome léger;

i le nombre d'atomes légers comportant le même atome M dans leur sphère de coordinence.

Les spectres ont été enregistrés dans un domaine compris entre 200 et 1200 cm⁻¹ à l'aide d'un spectromètre Jobin Yvon de type Ramanor H.G. 2S (double monochromateur à réseaux holographiques concaves) couplé à un laser à argon ionisé Spectra

Physics Modèle 165. La raie d'émission à 4880 Å été utilisée avec une puissance incidente de l'ordre de 400 mV.

Les échantillons examinés se présentent sous la forme de poudres polycristallines.

3. Calcul d'énergie électrostatique et de potentiel de site

L'énergie réticulaire d'un cristal caractéristique de la stabilité de l'édifice cristallin est une grandeur fondamentale pour un matériau donné. Cette énergie comprend en plus des termes d'attraction et de répulsion électrostatiques, l'énergie d'interaction dipole-dipole, l'énergie de vibration de réseau, l'énergie due à la covalence. Toutefois en première approximation, l'énergie de nature électrostatique appelée aussi énergie de Madelung représente une bonne approximation par défaut de l'énergie réticulaire d'un cristal. On peut donc envisager la détermination d'une énergie minimale grâce à un choix approprié parmi différentes configurations structurales. En effet un phénomène d'ordre oxygène-fluor, c'est-à-dire l'attribution d'une charge donnée sur un site spécifique (-2 pour l'oxygène, -1 pour le fluor, -1,5 pour une répartition statistique 1/1) influence fortement la valeur du potentiel de site, donc l'énergie électrostatique. Des calculs d'énergie électrostatique et de potentiel de site ont été effectués dans chacun des cas envisagés à l'aide du programme LATSUM mis au point par Pannetier (7).

4. Méthode de Brown des valences de liaison

D'autres types de calcul peuvent être effectués, faisant appel à une approche empirique de la liaison chimique et de la valence atomique, en particulier la méthode de Pauling de neutralisation locale des charges électriques (8).

Divers auteurs, Donnay et Allmann (9), Baur (10), Pyatenko (11), Zachariasen (12), Brown (13-15), et Besancon (16) ont pro-

posé des relations qui corrélient les longueurs de liaison observées aux forces de liaisons (ou aux valences de liaison), et à l'indice de coordination. Il est possible alors de calculer pour chaque atome une valence atomique expérimentale qui, comparée aux valeurs théoriques, permet de différencier des ions isoélectroniques et, en particulier dans le cas étudié dans cet article, l'oxygène du fluor. La relation utilisée qui nous est apparue plus générale est celle de Brown:

$$s = \left(\frac{R}{R_0}\right)^{-N}$$

où s correspond à la valence de la liaison considérée. R est sa longueur déterminée expérimentalement, R_0 et N sont des constantes qui ont été ajustées par une méthode des moindres carrés sur la base de données expérimentales issues de nombreuses structures pour un couple cation-anion choisi, en considérant que la somme des valences de liaisons autour d'un cation ou d'un anion est sensiblement égale à sa valence.

Résultats

1. Cas de $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (1)

La structure de cet oxyfluorotungstate de sodium comporte un réseau tridimensionnel formé d'octaèdres WX_6 et NaX_6 ($X = \text{O}, \text{F}$) dans un rapport 1:2 qui mettent en commun des arêtes et des sommets (Fig. 1). On peut également décrire cette structure comme un assemblage d'octaèdres WO_2F_4 isolés entre lesquels se placent les atomes de sodium du réseau. Trois types d'anions en site 8(d), $X(1)$, $X(2)$, et $X(3)$ se caractérisent par leurs coordonnées réduites et leurs environnements cationiques. Plusieurs configurations anioniques sont donc envisageables: désordre (occupation statistique par l'oxygène et le fluor des trois types de site), ordre avec trois possibilités, l'oxygène oc-

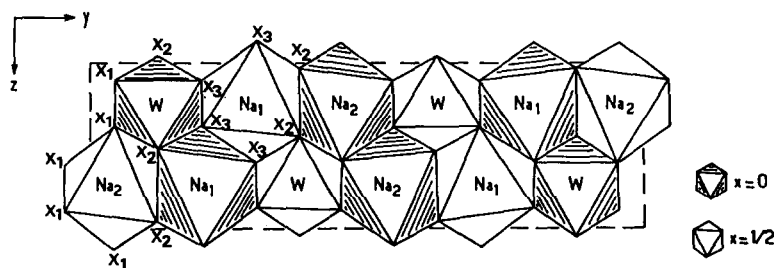


FIG. 1. Projection de la structure de $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ sur le plan (100).

cupant préférentiellement le site $X(1)$, $X(2)$, ou $X(3)$.

1-1. *RMN du ^{19}F* . L'utilisation de la RMN de ^{19}F donne lieu dans ce cas à des résultats ambigus du fait du nombre élevé d'ions F^- , par rapport aux sites disponibles de la structure.

1-2. *Spectroscopie Raman*. La structure de $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ comprend des octaèdres isolés (WO_2F_4), de sorte qu'un seul atome de tungstène se trouve sur la sphère de coordination de deux atomes d'oxygène dans l'une des trois positions $8(d)$. Deux cas peuvent alors être envisagés:

—Les atomes d'oxygène sont en position trans. Ceci peut être ramené à deux systèmes $\text{O}(\text{W})$ dont la symétrie locale est $C_{\infty v}$ et qui présentent donc un mode d'élongation A_1 et un mode de déformation E_1 . La fréquence du mode d'élongation peut alors être prévue entre 900 et 1000 cm^{-1} (4).

—Les atomes d'oxygène sont en position "cis." Ils définissent un système $\text{O}_2(\text{W})$ de symétrie C_{2v} , auquel sont associés des modes d'élongation de type A_1 et B_2 de fréquences supérieures à 875 cm^{-1} et des modes de déformation A_2 et B_2 de basse fréquence (17).

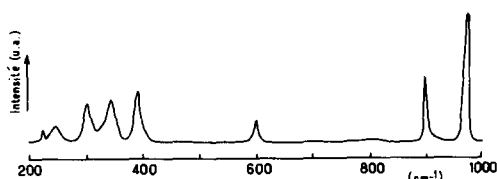


FIG. 2. Spectre Raman de $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$.

Le spectre Raman de $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ est représenté à la Fig. 2 et les fréquences observées sont données au Tableau II. L'examen du spectre montre clairement la présence de deux bandes étroites et intenses à 975 et 898 cm^{-1} caractéristiques du système $\text{O}_2(\text{W})$ (position "cis" des atomes d'oxygène). La bande à 598 cm^{-1} correspond aux liaisons $\text{W}-\text{F}$ et celles qui apparaissent en dessous de 400 cm^{-1} peuvent être attribuées au mode de déformation du système $\text{O}_2(\text{W})$.

Pour comparaison nous avons donné au Tableau II les fréquences observées antérieurement par Pausewang *et al.* (18) pour $\text{Rb}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ et de $\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ qu'on peut également considérer comme constitués d'octaèdres isolés (WO_2F_4) $^{2-}$. L'attribution

TABLEAU II
ATTRIBUTION DES BANDES RAMAN (cm^{-1})
OBSERVÉES POUR $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$, $\text{Rb}_2\text{WO}_2\text{F}_4$, ET
 $\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{F}_4$

$\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$	$\text{Rb}_2\text{WO}_2\text{F}_4$	$\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{F}_4$	Attribution selon (18)	Attribution pour $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$
973	952	945	$\nu^s \text{MO}_2$	Mode d'élongation $\text{O}_2(\text{W}) A_1$
898	895	888	$\nu^{as} \text{MO}_2$	Mode d'élongation $\text{O}_2(\text{W}) B_1$
598	585	575	$\nu \text{M}-\text{F}$	Mode d'élongation $\text{F}(\text{W})$
390	395	393	δMO_2	Modes de déformation $\text{O}_2(\text{W})$
343	322	316	$\delta \text{M}-\text{O}-\text{F}$	
300			$\delta \text{M}-\text{F}$	
244				
222				
	170	168		

effectuée par ces auteurs est en bon accord avec celle que nous proposons nous-mêmes sur la base du modèle des systèmes vibrants O_i(W)_n. Ces résultats excluent donc le site X(2) pour l'oxygène.

1-3. *Calcul des énergies électrostatiques.* Le Tableau III rassemble les valeurs des énergies électrostatiques et des potentiels de site dans les différentes configurations envisagées. La configuration X(1) = O conduit à un abaissement significatif de l'énergie électrostatique (au moins 80 kcal/mole) par rapport aux trois autres hypothèses.

De plus l'examen des valeurs de potentiel de site montre clairement que cette solution est parfaitement acceptable. En effet les valeurs des potentiels de site pour le fluor sont du même ordre de grandeur et nettement inférieures aux potentiels de site de l'oxygène. Or dans le cas d'ions de taille similaire, une règle empirique a été vérifiée pour un grand nombre de structures selon laquelle le rapport des potentiels de site est voisin du rapport des charges ioniques.

1-4. *Utilisation de la méthode de Brown.* Les résultats des bilans de valence con-

TABLEAU IV
MÉTHODE DE BROWN APPLIQUÉE À Na₂WO₂F₄

Atome	Site	Valence expérimentale		Valence théorique
		<i>a</i>	<i>b</i>	
W	4(c)	6,47	6,11	6
Na(1)	4(c)	1,34	1,04	1
Na(2)	4(c)	1,18	1,07	1
X(1)	8(d)	2,02	2,01	2
X(2)	8(d)	1,32	1,05	1
X(3)	8(d)	1,16	1,00	1

^a Calcul effectué avec R₀ = 1,904 et N = 6 pour la liaison W—O.

^b Calcul effectué avec R₀ = 1,904 et N = 6 pour la liaison W—O et R₀ = 1,83 et N = 4,50 pour la liaison W—F (approximation déduite de la liaison Mo—F).

duisent également à la configuration X(1) = O (Tableau IV). Les valeurs élevées obtenues pour X(2), X(3), W, Na(1), et Na(2) sont dues à l'utilisation dans la formule de Brown des constantes R₀ et N relatives à la liaison W—O, celles correspondant à W—F n'étant pas données par les auteurs antérieurs (15). Un calcul a alors été effectué en déduisant les valeurs R₀ et N pour W—F de la liaison Mo—F homologue. Les résultats (Tableau IV) tendent vers les valeurs théoriques, justifiant pleinement cette approximation.

1-5. *Discussion.* La convergence des résultats provenant de méthodes variées conduit donc à l'existence d'un ordre oxygène-fluor au sein de l'oxyfluorotungstate de sodium Na₂WO₂F₄. La fig. 3 représente l'environnement anionique du tungstène avec les distances interatomiques correspondantes.

L'oxygène occupe les sites X(1) en position cis et conduit à des liaisons courtes à caractère covalent multiple facilitées par le recouvrement des orbitales t_{2g} vides du tungstène avec les orbitales 2pπ pleines de l'oxygène créant un système (WO₂²⁺) très stable.

TABLEAU III

CALCULS DES POTENTIELS DE SITE ET DES ÉNERGIES ÉLECTROSTATIQUES POUR Na₂WO₂F₄

Hypothèses possibles	Potentiel des sites anioniques (e · Å ⁻¹)	Energie électrostatique (kcal/mole)
X(1) = F	2,03	
X(2) = F	1,01	-5705,9
X(3) = O	1,01	
X(1) = F	1,51	
X(2) = O	1,59	-5850,0
X(3) = F	0,77	
X(1) = O	1,66	
X(2) = F	1,07	-6019,2
X(3) = F	1,13	
X(1)	1,84	
X(2)	1,20	-5939,0
X(3)	0,97	
Statistique		

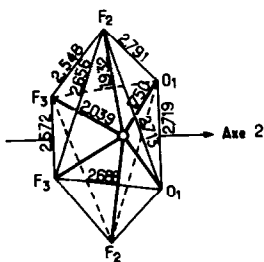


FIG. 3. Polyèdre de coordination proposé pour l'atome de tungstène dans $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$. Les distances sont données en Ångströms.

2. Cas de $\text{LiW}_3\text{O}_9\text{F}$ (2)

La structure de cet oxyfluorotungstate de lithium peut être décrite comme formée par une succession de couches de type "bronze hexagonal de tungstène" décalées les unes par rapport aux autres suivant la séquence ABCDA (Fig. 4a). Elle peut être décrite également comme un assemblage de chaînons de trois octaèdres (Fig. 4b), le lithium se plaçant dans la cavité hexagonale au dessus et en dessous des anions terminaux $X(5)$.

Cinq sites anioniques 16(b) différents correspondent à 72 atomes d'oxygène et 8 atomes de fluor ($Z = 8$). Les hypothèses structurales suivantes peuvent alors être formulées:

- distribution ordonnée entre l'oxygène et le fluor, ce dernier occupant alors par moitié l'un des cinq sites 16(b): $X(1)$, $X(2)$, $X(3)$, $X(4)$, et $X(5)$;
- distribution statistique des anions, chaque site contenant en moyenne $0,10 \text{ F}^-$.

2-1. *RMN de ^{19}F* . La valeur expérimentale du second moment obtenue à partir de cinq enregistrements est $0,53 \pm 0,05 \text{ G}^2$. Les résultats du calcul du second moment à partir des hypothèses structurales décrites ci-dessus sont:

Position du fluor	$X(1)$	$X(2)$	$X(3)$	$X(4)$	$X(5)$	Statistique
M_2 calculé (G^2)	0,54	0,40	0,87	1,69	3,49	1,85

Il apparaît donc que dans $\text{LiW}_3\text{O}_9\text{F}$ les ions F^- doivent être localisés dans un site particulier, en l'occurrence la position $X(1)$. Toutefois la position $X(2)$ conduit à une valeur relativement proche et ne peut être totalement exclue.

2-2. *Spectroscopie Raman*. Plusieurs systèmes vibrants "oxygène" peuvent être envisagés dans le cas de $\text{LiW}_3\text{O}_9\text{F}$: les systèmes $X(5)(\text{W})$ et les systèmes $X(j)(\text{W})_2$ ($j = 1, 2, 3, 4$).

Au système $X(5)(\text{W})$ est associée la notion de liaison terminale (sommet libre de l'octaèdre). Comme indiqué précédemment, on attend alors un mode d'élongation A_1 et un mode de déformation E_1 .

Le système $X(j)(\text{W})_2$ est caractérisé par un sommet commun à deux octaèdres. Dans le cas d'un système $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ non li-

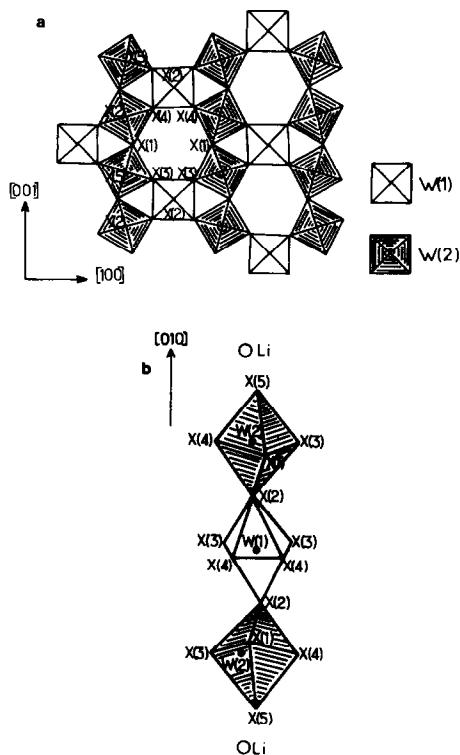


FIG. 4. (a) Couche de type bronze hexagonal de tungstène dans $\text{LiW}_3\text{O}_9\text{F}$. (b) Chaînons de trois octaèdres le long de la direction $[010]$ dans $\text{LiW}_3\text{O}_9\text{F}$.

néaire (symétrie "locale" C_{2v}), les mouvements de l'atome léger donnent trois modes de vibration tous actifs en Raman:

- A_1 mode d'élongation déformation,
- B_1 mode d'élongation pur,
- B_2 mode de déformation pur.

Le mode B_1 est de haute fréquence (800–900 cm^{-1}) et les modes A_1 et B_2 de plus basses fréquences. La différence de fréquences entre A_1 et B_1 augmente avec la valeur de l'angle W-O-W (20).

Le spectre Raman de $\text{LiW}_3\text{O}_9\text{F}$ est représenté à la Fig. 5. Les fréquences observées sont données au Tableau V et sont comparées à celles de WO_3 (21). Un certain nombre de bandes sont communes aux deux spectres; elles caractérisent des systèmes O(W)_2 , seuls présents dans WO_3 (octaèdres à sommets communs). D'autre part un pic de forte intensité apparaît vers 950 cm^{-1} : il peut être attribué sans ambiguïté au mode A_1 d'élongation d'un système O(W) . Il correspond donc à la liaison terminale W(2)-X(5) de distance relativement courte (1,78 Å). L'anion X(5) coïncide donc avec un atome d'oxygène; en effet les fréquences de vibration des liaisons W-F ou W-F-W sont généralement de faible intensité et se situent en dessous de 700 cm^{-1} (22).

La liaison W(2)-O(5) est facilitée par le recouvrement des orbitales d vides du tungstène par les orbitales $2p\pi$ pleines de l'oxygène, ce qui entraîne un caractère de double liaison et une distance W-O courte.

Les pics supplémentaires de $\text{LiW}_3\text{O}_9\text{F}$ observés à 850 et 672 cm^{-1} peuvent être attribués à des systèmes X(W)_2 différents de ceux de WO_3 (longueurs et angles de liai-

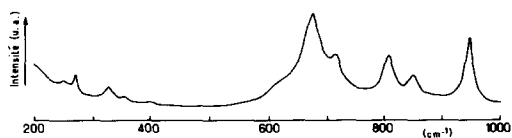


FIG. 5. Spectre Raman de $\text{LiW}_3\text{O}_9\text{F}$.

TABLEAU V
ATTRIBUTION DES BANDES RAMAN (cm^{-1})
OBSERVÉES DE $\text{LiW}_3\text{O}_9\text{F}$ ET WO_3^a

$\text{LiW}_3\text{O}_9\text{F}$	WO_3 (21)	Attribution
945		Mode d'élongation A_1 du système O(5)(W2)
850		Mode d'élongation $B1$ et mode d'élongation- déformation $A1$ des systèmes O(W)_2
807	807(25)	
717	717(15)	
672		
639	642(1)	
577	574(4)	
	445(2)	
	418(1)	
403	406(1)	
356	378(1)	
327	327(6)	Modes de déformation E_1 du système O(5)(W2) et B_2 des systèmes O(W)_2
275	275(3)	
	224(2)	

^a Les chiffres entre parenthèses correspondent aux intensités relatives.

son). Cette étude permet donc seulement d'exclure X(5) pour le site du fluor.

2-3. *Calcul des énergies électrostatiques.* Un calcul des énergies électrostatiques et des potentiels de site a alors été effectué. La solution $\text{X(3)} = (\text{O}_{0,50}, \text{F}_{0,50})$ conduit à la valeur de l'énergie la plus basse (-18543,3 kcal/mole) toutefois ce résultat n'est pas très significatif; en effet les écarts avec les solutions $\text{X(2)} = (\text{O}_{0,50}, \text{F}_{0,50})$ et $\text{X}_1 = (\text{O}_{0,50}, \text{F}_{0,50})$ sont nettement inférieures à 1% (-18496,9 kcal/mole pour X(2) et -18420,0 kcal/mole pour X(1)). De même l'examen des potentiels de site ne permet pas de dégager une solution nette.

2-4. *Méthode de Brown.* Le Tableau VI rassemble les résultats obtenus en utilisant R_0 et N relatifs à la liaison W-O ($\text{O/F} = 9$). Les valeurs obtenues s'écartent sensiblement des valeurs théoriques. On peut noter cependant les valeurs élevées de X(1) et X(4) , excluant une occupation par moitié par le fluor. De même les valeurs proches de 2 relatives à X(3) et X(5) sont compati-

TABLEAU VI
MÉTHODE DE BROWN APPLIQUÉE À $\text{LiW}_3\text{O}_9\text{F}$

Atome	Site	Valence calculée ^a	Valence théorique dans l'hypothèse $X(2) = \text{O}, \text{F}$
W(1)	8(a)	6,01	6
W(2)	16(b)	6,03	6
Li	8(a)	1,11	1
X(1)	16(b)	2,18	2
X(2)	16(b)	1,41	1,5
X(3)	16(b)	1,93	2
X(4)	16(b)	2,23	2
X(5)	16(b)	1,81	2

^a Liaison W—O $R_0 = 1,904$, $N = 6$.

bles avec des sites oxygénés. La valeur 1,41 pour $X(2)$ est proche de la valeur théorique de 1,5 pour une présence simultanée de O et de F dans ce site. La méthode de Brown conduit donc à proposer le site $X(2)$ pour une distribution statistique O—F.

2-5. *Discussion.* La complexité de la structure et l'occupation d'un même site à la fois par l'oxygène et le fluor entraînent des résultats ambigus lors de la mise en évidence d'un ordre.

La RMN de ^{19}F , malgré un bon accord avec une occupation O, F simultanée du site $X(1)$, ne permet pas de conclure nettement, l'hypothèse $X(2)$ ne pouvant être totalement rejetée. En revanche les hypothèses $X(3)$, $X(4)$, $X(5)$ et l'existence d'un désordre total conduisent à des valeurs très différentes et peuvent être exclues.

L'analyse du spectre Raman montre sans ambiguïté une liaison terminale W—O, $X(5)$ étant donc un atome d'oxygène.

Le calcul des bilans de valence permet de retenir la solution $X(2)$, compatible avec les autres techniques.

Dans les calculs de second moment, nous avons supposé implicitement en formulant les différentes hypothèses de distribution anionique, que l'oxygène et le fluor étaient répartis statistiquement au sein du site particulier considéré. En fait, on peut également tenir compte d'un ordre oxygène-fluor

à l'intérieur d'un site donné. Nous avons donc recalculé le second moment théorique pour une configuration $X(2) = \text{O}_{0,50}, \text{F}_{0,50}$ ordonnée. Parmi les diverses solutions envisagées, qui entraînent des mailles multiples non détectables par diffraction X , l'une conduit à une valeur du second moment $M_2 = 0,52 \text{ G}^2$ en très bon accord avec le second moment expérimental. Si l'on considère un plan (101) de la structure, il peut être représenté schématiquement par une succession de chaînons $X(5)\text{—W}(2)\text{—X}(2)\text{—W}(1)\text{—X}(2)\text{—W}(2)\text{—X}(5)$ (Fig. 6) accolés par des sommets, les anions $X(2)$ servant de pont entre les octaèdres $\text{W}(1)$ et $\text{W}(2)$.

L'ordre envisagé consisterait alors en la séquence suivante: alternance de deux plans de ce type dont les sites $X(2)$ seraient totalement occupés par les atomes de fluor et de deux plans totalement oxygénés ($X(2) = \text{O}$).

3. Cas de $\text{NaMoO}_3\text{F}(3)$

La structure de cet oxyfluoromolybdate de sodium comporte une double chaîne d'octaèdres $\text{Mo}(\text{O},\text{F})_6$ accolés par des arêtes et de formulation $(\text{MoX}_4)^-$, et des atomes de sodium intercalés en coordinence octaédrique entre des anions appartenant à 3 chaînes différentes (Fig. 7). L'oxygène et le fluor se répartissent au sein de quatre types de sites anioniques à deux équiva-

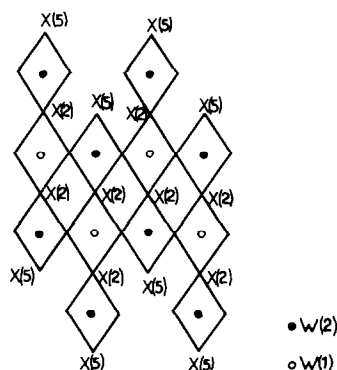


FIG. 6. Enchaînement idéalisé des octaèdres parallèlement au plan (101) pour $\text{LiW}_3\text{O}_9\text{F}$.

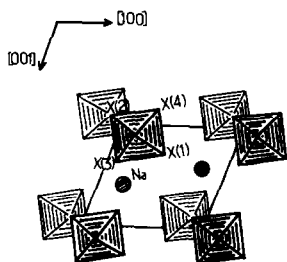


FIG. 7. Projection de la structure de NaMoO_3F sur le plan (010) (trait épais $y = \frac{1}{4}$, trait fin $y = \frac{3}{4}$).

lents: les sites $2(e)$. On peut donc envisager plusieurs configurations:

- une configuration statistique O, F sur les quatre sites soit 0,75 O et 0,25 F par site;
- un ordre entre l'oxygène et le fluor, le fluor occupant totalement l'un des quatre sites: X_1 , X_2 , X_3 , ou X_4 .

3-1. *RMN du ^{19}F* . La dérivée de la raie d'absorption du ^{19}F est représentée à la Fig. 8. La valeur expérimentale du second moment obtenue à partir de 5 enregistrements est de $2,18 \pm 0,10 \text{ G}^2$. Les résultats du calcul du second moment relatif aux diverses hypothèses structurales sont les suivantes:

Site	X(1)	X(2)	X(3)	X(4)	Statistique
$M_2(\text{G}^2)$	1,49	2,76	2,13	1,12	2,26

Il apparaît donc que NaMoO_3F doit présenter soit un ordre oxygène-fluor, ce dernier occupant le site $X(3)$, soit une répartition statistique (0,75 O + 0,25 F par site).

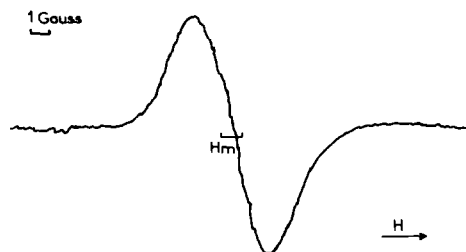


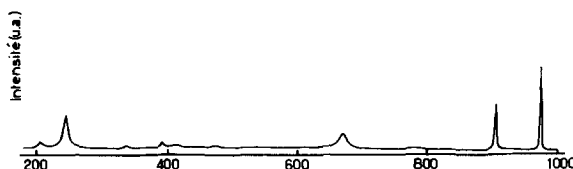
FIG. 8. Dérivée de la raie de résonance de ^{19}F pour NaMoO_3F à 11,254 MHz.

3-2. *Spectroscopie Raman*. Le spectre Raman de NaMoO_3F est représenté à la fig. 9 et les fréquences observées sont indiquées au Tableau VII.

Il apparaît immédiatement que les deux raies fines et intenses observées à 975 et 906 cm^{-1} caractérisent des systèmes vibrants $\text{O}_2(M)$, avec atomes d'oxygène terminaux (non pontants) en position "cis." Cela va bien dans le sens de l'existence d'un ordre oxygène fluor. Les doubles chaînes d'octaèdres peuvent ainsi être décrites par les systèmes vibrants "oxygène" $\text{O}_2(\text{Mo})$

TABLEAU VII
ATTRIBUTION DES BANDES RAMAN (cm^{-1})
OBSERVÉES POUR NaMoO_3F ET $\text{MoO}_3(5)$

NaMoO_3F	$\text{MoO}_3(5)$	Attribution proposée
	1000	Mode d'élongation $\text{O}(\text{Mo}) A_1$
974,5		Mode d'élongation $\text{O}_2(\text{Mo}) A_1$
906		Mode d'élongation $\text{O}_2(\text{Mo}) B_1$
	824	Mode d'élongation $\text{O}(\text{Mo})_2 B_1$
670	668	Mode d'élongation $\text{O}(\text{Mo})_3 B_1$
474	475	Mode d'élongation $\text{O}(\text{Mo})_3 A_1$
413 392		Mode de déformation $\text{O}_2(\text{Mo})$
	380 371	Mode de déformation $\text{O}(\text{Mo}) A'$
	337 341	Mode de déformation $\text{O}(\text{Mo})_3 B_2$
	291 284	Mode de déformation $\text{O}(\text{Mo}) A''$
	245	Mode de déformation $\text{O}_2(\text{Mo})$
	243 216 207	Mode d'élongation $\text{O}(\text{Mo})_2 A_1$ et mode de déformation $\text{O}(\text{Mo})_2 B_2$

FIG. 9. Spectre de diffusion Raman de NaMoO_3F .

déjà mis en évidence, et par des systèmes $\text{O}(\text{Mo})_3$ pratiquement plans, dont la symétrie locale est C_{2v} . Ces derniers se rencontrent en fait dans la structure de MoO_3 et sont caractérisés par deux modes d'élongation situés à 668 cm^{-1} (B_1) et à 473 cm^{-1} (A_1) et par un mode de déformation (B_2) situé à 340 cm^{-1} (4, 5, 21). Les raies Raman à 670, 474, et 337 cm^{-1} observées sur le spectre de NaMoO_3F confirment bien la présence des systèmes $\text{O}(\text{Mo})_3$ dans ce composé.

Le Tableau VII donne les attributions des raies Raman de NaMoO_3F ainsi que celles des raies de MoO_3 effectuées antérieurement sur la base des systèmes vibrants "oxygène" (5). La comparaison est parfaitement cohérente: d'une part on retrouve dans les deux composés les modes $\text{O}(\text{Mo})_3$ et d'autre part les modes attribués aux systèmes $\text{O}_2(\text{Mo})$ n'apparaissent pas sur les spectres de MoO_3 et inversement les modes $\text{O}(\text{Mo})$ et $\text{O}(\text{Mo})_2$ de MoO_3 sont absents pour NaMoO_3F .

3-3. Calcul des énergies électrostatiques. Le calcul de l'énergie électrostatique et de potentiel de site a alors été entrepris (Tableau VIII).

La répartition ordonnée avec $X(3) = \text{F}$ conduit là encore à la valeur de l'énergie la plus basse (-6192 kcal/mole) et présente un écart significatif de l'ordre de 160 kcal/mole avec la valeur la plus proche (configuration $X(1) = \text{F}$). D'autre part l'examen des potentiels de site est en parfait accord avec la règle empirique déjà citée: le rapport des potentiels $X(1)/X(3)$ et $X(4)/X(3)$ est voisin de 2, alors que dans tous les autres cas le potentiel du site attribué au fluor est supérieur à ceux de l'oxygène. De même des

potentiels de site pour $X(1)$, $X(3)$, et $X(4)$ assez voisins devraient être obtenus dans le cas d'une distribution statistique, ce qui n'est pas le cas.

3-4. Méthode de Brown. Un calcul a été effectué en utilisant les valeurs des constantes R_0 et N relatives aux liaisons $\text{Na}-\text{O}$, $\text{Na}-\text{F}$, $\text{Mo}-\text{O}$, et $\text{Mo}-\text{F}$ de la Réf. (15). Le Tableau IX rassemble les résultats des valeurs expérimentales et théoriques de chaque site dans les différentes hypothèses. Un excellent accord

TABLEAU VIII
CALCUL DES POTENTIELS DE SITES ET DES
ÉNERGIES ÉLECTROSTATIQUES DE NaMoO_3F

Hypothèse	Potentiel des sites X ($e \cdot \text{Å}^{-1}$)	Energie électrostatique (kcal/mole)
$X(1) = \text{F}$	1,34	
$X(2) = \text{O}$	2,43	
$X(3) = \text{O}$	1,18	-6039,1
$X(4) = \text{O}$	1,77	
$X(1) = \text{O}$	1,65	
$X(2) = \text{F}$	2,21	
$X(3) = \text{O}$	1,34	-5766,9
$X(4) = \text{O}$	1,81	
$X(1) = \text{O}$	1,64	
$X(2) = \text{O}$	2,57	
$X(3) = \text{F}$	0,87	-6192,5
$X(4) = \text{O}$	1,74	
$X(1) = \text{O}$	1,71	
$X(2) = \text{O}$	2,53	
$X(3) = \text{O}$	1,23	-6033,5
$X(4) = \text{F}$	1,32	
$X(1)$	1,58	
$X(2)$	2,43	
$X(3)$	1,16	-5958,5
$X(4)$	1,66	

est observé pour le site $X(3) = \text{F}$ tant du point de vue des valences anioniques que cationiques. Le site $X(3)$ est sans conteste privilégié pour le fluor.

3-5. *Discussion.* La structure de NaMoO_3F comporte deux types d'anions:

—ceux qui appartiennent à trois octaèdres MoX_6 et sont occupés par l'oxygène $X(2)$;
—ceux qui n'appartiennent qu'à un seul octaèdre MoX_6 et participent en plus au polyèdre de coordination des atomes de sodium, $X(1)$, $X(3)$, et $X(4)$.

$X(1)$ et $X(4)$ en position *cis* possèdent des liaisons courtes avec le molybdène et sont des sites oxygénés. $X(3)$ qui conduit à une liaison $\text{Mo}-X(3)$ longue correspond au fluor. La chaîne peut donc se formuler $[\text{MoO}_2\text{FO}_{3/3}]^-$ (Fig. 10). Le sodium en coordination octaédrique comporte trois liaisons courtes avec le fluor $X(3)$, une liaison courte avec l'oxygène $X(1)$, et deux liaisons longues avec l'oxygène $X(4)$.

L'ordre oxygène-fluor au sein de cette structure permet donc:

- de minimiser la répulsion cationique $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{Mo}^{\text{VI}}$ par écrantage maximal de leur charge par deux oxygènes situés sur les arêtes communes;
- de privilégier les liaisons sodium-fluor interchaînes;
- de permettre la formation d'orbitales hy-

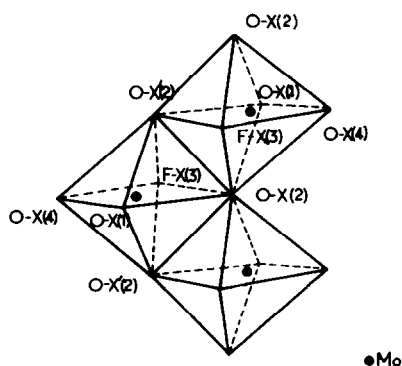


FIG. 10. Ordre oxygène-fluor au sein de la chaîne d'octaèdres $(\text{MoO}_2\text{FO}_{3/2})^-$.

TABLEAU IX

SOMME DES VALENCES DE LIAISONS DES ATOMES DE NaMoO_3F (MÉTHODE DE BROWN)

Atome	Site	$X(1)\text{fluor}$	$X(2)\text{fluor}$	$X(3)\text{fluor}$	$X(4)\text{fluor}$
Mo	2(e)	5,34	5,73	5,87	5,42
Na	2(e)	1,13		1,03	1,11
$X(1)$	2(e)	1,49	2,06	2,06	2,06
$X(2)$	2(e)	1,87	1,74	1,87	1,87
$X(3)$	2(e)	1,13	1,13	0,99	1,13
$X(4)$	2(e)	1,98	1,98	1,98	1,47

brides sp^2 entre un oxygène ($X(2)$) et trois molybdènes voisins (différence d'énergie plus faible entre $2s$ et $2p$ pour l'oxygène);
—de permettre la formation de liaisons très courtes entre le molybdène et deux oxygènes terminaux en position *cis* $X(1)$ et $X(4)$ par recouvrement des orbitales t_{2g} vides du molybdène avec les orbitales $2p\pi$ pleines de l'oxygène (MoO_2^{2+}).

4. Discussion et conclusion

Divers auteurs ont été tenté récemment de distinguer l'oxygène du fluor au sein de structures d'oxyfluorures complexes (23–27). Ils ont fait appel à une, voire à deux méthodes décrites précédemment. Nous avons pour notre part utilisé quatre techniques différentes et notre étude nous a conforté dans ce choix. En effet chacune présente des limites dans la détermination d'un ordre éventuel oxygène-fluor et leur association permet de lever certaines ambiguïtés.

L'utilisation de la RMN de ^{19}F nécessite un certain nombre de critères favorables énoncés précédemment (23) qui restreignent donc son champ d'application. De plus les solutions peuvent être ambiguës si dans une structure il y a un nombre important d'atomes de fluor et de positions anioniques. La RMN de ^{19}F s'avère cependant un outil puissant et peut suggérer, comme dans le cas de $\text{LiW}_3\text{O}_9\text{F}$, l'existence d'un ordre dans un site occupé à la fois par l'oxygène et le fluor.

La spectrométrie Raman dans le cas des oxyfluorures des éléments V A et VI A apporte peu de renseignements sur les liaisons cation-fluor, les bandes correspondantes étant de faible intensité. De même la présence d'un ordre ou d'un désordre partiel sur un type de site est difficilement interprétable, car il se traduit généralement par un élargissement des raies et en rend difficile l'attribution. Par contre les liaisons métal-oxygène sont caractérisées en particulier par la position et la forme des bandes d'élongation dans le domaine de fréquences de 1000 à 700 cm^{-1} . Ainsi celles-ci permettent-elles de distinguer les atomes d'oxygène *non pontants* (terminaux) et leurs positions respectives, cis ou trans, des atomes d'oxygène *pontants*, leur degré de pontage (octaèdres à sommets communs, octaèdres à arêtes communes), enfin de donner un ordre de grandeur de la longueur de liaison (distance interatomique).

L'énergie électrostatique pour un cristal ionique constitue une bonne approximation de l'énergie réticulaire, mais demeure toutefois une valeur approchée. Pour des structures complexes (ordre partiel, nombre important de motifs par maille), les résultats obtenus ne sont pas toujours concluants. En toute rigueur, on doit prendre en considération les autres termes énergétiques qui interviennent dans l'énergie globale du système, mais ceux-ci sont très difficiles à évaluer. Cependant, dans la plupart des cas, la comparaison des valeurs obtenues de l'énergie électrostatique et des potentiels de site pour diverses configurations structurales d'un même composé permet de choisir la plus vraisemblable.

La technique de calcul des valences de liaison est apparue particulièrement satisfaisante dans les cas traités ici, elle permet en effet de différencier les sites oxygénés des sites fluorés; toutefois dans le cas d'un ordre partiel au sein d'un site, elle conduit seulement à un résultat global. D'autre part, comme la méthode précédente, elle

dépend fortement des distances interatomiques et des écarts-type, donc de la précision de la structure. De même les erreurs sur les distances, engendrées par l'agitation thermique des atomes ne sont pas prises en compte. De plus la règle selon laquelle la valence de chaque ion est égale à la somme des valences de liaisons contractées avec ses voisins n'est pas toujours vérifiée, des écarts de l'ordre de 20% pouvant être observés. Malgré ces remarques, ce modèle reste pertinent pour différencier des ions isoélectroniques et résoudre les problèmes d'ordre, la structure ayant été globalement déterminée au préalable.

Le cristallographe possède donc aujourd'hui une panoplie de techniques complémentaires à la diffraction des rayons X, qui lors de la résolution structurale d'un oxyfluorure complexe, peut lui permettre de déterminer sans ambiguïté la position respective de l'oxygène et du fluor.

References

1. M. VLASSE, J. M. MOUTOU, M. CERVERA-MARZAL, J. P. CHAMINADE, ET P. HAGENMULLER, *Rev. Chim. Miner.* **9**, 58 (1982).
2. J. M. MOUTOU, M. VLASSE, M. CERVERA-MARZAL, J. P. CHAMINADE, ET M. POUCHARD, *J. Solid State Chem.* **51**, 190 (1984).
3. J. M. MOUTOU, J. P. CHAMINADE, M. POUCHARD, ET M. HAGENMULLER, *Rev. Chim. Miner.* **23**, 27 (1986).
4. I. R. BEATTIE ET T. R. GILSON, *J. Chem. Soc. (A)*, 2322 (1969).
5. H. VIVIER, Thèse de 3ème cycle, Univ. Franche-Comté (1978).
6. E. HUSSON ET Y. REPELIN, *C.R. Acad. Sci. Paris* **296**, 1405 (1983).
7. J. PANNETIER, *Bull. Mineral.* **103**, 367 (1987).
8. L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1010 (1929).
9. G. DONNAY ET R. ALLMANN, *Amer. Mineral.* **55**, 1003 (1970).
10. W. H. BAUR, *Trans. Amer. Crystallogr. Assoc.* **6**, 129 (1970).
11. YU. A. PYATENKO, *Sov. Phys. Crystallogr.* **17**, 677 (1973).
12. W. H. ZACHARIASEN, *J. Less-Common Met.* **62**, 1 (1978).

13. I. D. BROWN ET R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **29**, 266 (1973).
14. I. D. BROWN ET KANG KUN WU, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1957 (1976).
15. D. BROWN, in "Structure and Bonding in Crystals" (M. O'Keeffe and A. Navrotsky, Eds.), Vol. II, p. 1, Academic Press, New York (1981).
16. P. BESANCON, *Acta Crystallogr. Sect. B* **38**, 2379 (1982).
17. F. A. COTTON ET R. W. WING, *Inorg. Chem.* **4**, 867 (1965).
18. V. G. PAUSEWANG, R. SCHMITT, ET K. DEHNICKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **408**, 1 (1974).
19. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969).
20. R. M. WING ET K. GALLAGHAN, *Inorg. Chem.* **8**, 871 (1969).
21. R. MATTES ET F. SCHRÖDER, *Z. Naturforsch.* **24**, 1095 (1969).
22. W. P. GRIFFITH ET T. D. WICKINS, *J. Chem. Soc. A*, 675 (1967); 397 (1968).
23. G. VILLENEUVE, P. ECHEGUT, ET J. P. CHAMINADE, *Mater. Res. Bull.* **14**, 691 (1979).
24. R. MATTES, K. MENNEMANN, J. JÄCKEL, H. RIESKAMP, ET H. J. BROCKMEYER, *J. Less-Common Met.* **76**, 199 (1980).
25. I. MANSOURI ET D. AVIGNANT, *J. Solid State Chem.* **51**, 91 (1984).
26. A. MIKOU, J. P. LAVAL, B. FRIT, ET J. SENEGAS, *Rev. Chim. Miner.* **22**, 115 (1985).
27. G. WINGERFELD ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **518**, 149 (1984).
28. O. SÄVBORG ET M. LUNDBERG, *J. Solid State Chem.* **57**, 135 (1985).