

Aspect énergétique de la localisation du thallium I dans le pyrochlore $Tl_2Ta_2O_6$

A. VERBAERE, M. GANNE, ET M. TOURNOUX

Laboratoire de Chimie des Solides, L.A. 279, UER de Chimie, Chemin de la Houssinière, 44072, Nantes Cedex, France

Received July 26, 1978; in revised form February 14, 1979

Electrostatic energy is evaluated by the Ewald summation method. A self-consistent field is calculated from induced dipoles on thallium I. This calculation explains why thallium is located in $32e$ sites rather than in $16d$ sites. The difference of electrostatic energy for a single thallium ion between $16d$ and the two adjacent $32e$ sites is closely related to the activation energy obtained from NMR measurements.

Introduction

Des calculs d'énergie électrostatique ont déjà été effectués pour les pyrochlores AB_2X_6 , $A_2B_2X_6$ et $A_2B_2X_6Y$ (1, 2). Les calculs de Pannetier (1) sur les $A_2B_2X_6$ portent essentiellement sur la variation de l'énergie électrostatique en fonction du paramètre de position de l'anion X , le cation A étant placé en $16d$. Dans le cas des pyrochlores AB_2X_6 , le calcul du potentiel créé par le seul réseau B_2X_6 le long de l'axe [111] semble indiquer que les sites $8b$ se prêtent mal à l'accueil des cations A qui se placeront en $16d$ si leur taille le leur permet (1). Cette conclusion ne saurait être considérée comme définitive en effet:

- (1°) Le calcul ne tient pas compte des interactions entre cations A et des interactions $A-B_2X_6$.
- (2°) Les résultats expérimentaux obtenus par Michel *et al.* (3) montrent que le thallium dans $TlTaWO_6$ se situe en $8b$ ou au voisinage immédiat de ce site.

Divers auteurs ont discuté qualitativement de l'influence de la polarisabilité du cation A sur la structure et la conductivité ionique de pyrochlores AB_2O_6 (4-6).

La détermination de la structure de $Tl_2Ta_2O_6$ (7) montre que le Tl^I ne se situe pas sur un centre de symétrie mais occupe statistiquement une position $32e$ voisine de $16d$ telle que $x = 0,489$.

L'objet du présent article est

- (1°) d'expliquer par des calculs d'énergie la localisation du thallium sur ce site $32e$ voisin de $16d$,
- (2°) d'estimer l'énergie d'activation nécessaire au passage d'un thallium I individuel d'une position $32e$ à sa centrosymétrique par rapport à $16d$.

Principe du calcul

Compte-tenu de la taille du thallium il est raisonnable de n'effectuer des calculs d'énergie que pour $0,48 < x < 0,52$, x étant la coordonnée de position de Tl le long de l'axe [111]. Dans ce domaine on se propose d'évaluer en fonction de x l'énergie d'interaction du thallium I avec tout le réseau en prenant en considération d'une part l'énergie électrostatique, d'autre part l'énergie de répulsion à courte distance (r ($Tl-Tl$) ou r ($Tl-O$) inférieurs à 5 Å). On peut admettre

que dans le domaine de x considéré la variation de la somme de ces deux énergies est une mesure de la variation de l'énergie de réseau, ce qui revient à supposer constants les autres termes contribuant à cette énergie, et en particulier les énergies d'interaction au sein du réseau $(\text{Ta}_2\text{O}_6)_n^{2n-}$.

Méthode et hypothèses de calcul

Energie électrostatique W

L'énergie électrostatique d'interaction d'un thallium avec le réseau en fonction de x est calculée en tenant compte de façon auto-cohérente de la polarisation du thallium I. Les calculs sont conduits en assimilant le cristal à une distribution infinie tripériodique de charges ponctuelles. Le self-potentiel $V_{[111]}$ et le champ électrique $\mathbf{E} = -\text{grad } V$ sont calculés par la méthode d'Ewald (8) à l'aide de deux programmes de calculs, l'un pour V écrit par Van Gool et Piken (9) l'autre pour \mathbf{E} écrit par Verbaere *et al.* (10). Ces programmes ne font intervenir que des monopôles; le thallium I polarisé est en fait un dipôle qui est remplacé dans le calcul par deux charges +3 et -2 situées à une distance δ l'une de l'autre. En effet si x est différent de $\frac{1}{2}$, le champ \mathbf{E} dirigé selon $[111]$ est non nul et polarise les ions Tl^I . Le dipôle induit $\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E}$ peut être décrit comme résultant du déplacement δ du barycentre du doublet constitutif de la couche de valence par rapport au noyau. On a la relation $\alpha \mathbf{E} = -2\delta$ où $\alpha = 5,11 \text{ \AA}^3$ (11) est la polarisabilité du thallium I. La polarisation de ce cation modifie, en retour, le champ \mathbf{E} créé par la distribution de charges ponctuelles. Plusieurs itérations sont nécessaires pour obtenir une séparation δ autocohérente.

Pour surmonter la difficulté inhérente à l'occupation statistique d'une position $32e$, nous avons simplement affecté à chaque site $32e$ une charge $\frac{1}{2}$ sauf pour deux sites particuliers: celui de charge 1 dont on calcule le potentiel et son plus proche voisin $32e$

auquel est affectée la charge 0. Si x est la coordonnée de position du premier, celle du second sera $1-x$ puisque le thallium I est proche d'un site $16d$ ($x = \frac{1}{2}$). Nous négligeons ainsi tout ordre local. On voit mal quel ordre local pourrait s'établir qui affecterait sensiblement nos résultats. L'effet d'un ordre éventuel est d'ailleurs d'autant plus négligeable que la valeur de x s'écarte peu de $\frac{1}{2}$, position $16d$ pour laquelle la plus courte distance Tl-Tl est maximale.

Le calcul de $W(x)$ a été effectué dans deux hypothèses de répartition des charges sur le réseau $(\text{Ta}_2\text{O}_6)_n^{2n-}$. La première attribue aux ions leur charge formelle (Ta^{5+} , O^{2-}). La seconde qui tient compte du caractère covalent des liaisons tantale-oxygène suppose une charge nulle sur le tantale et une charge de $-\frac{1}{3}$ sur chaque oxygène. Cette dernière hypothèse qui prend implicitement en considération la polarisation anionique ne doit pas être très éloignée de la distribution réelle comme le suggèrent des travaux expérimentaux récents sur un chromate (12) et un permanganate (13).

Energie de répulsion E_R

L'énergie de répulsion entre deux ions i et j est donnée par l'expression de Born-Mayer (14,15).

$$E_{ij} = b \epsilon_{ij} \exp\left(\frac{r_i + r_j - r_{ij}}{\rho}\right),$$

où

- b est un coefficient de répulsion
- ϵ_{ij} est le facteur de Pauling (16)
- r_i, r_j sont les rayons de base (basic radii) des ions
- r_{ij} est la distance interionique
- ρ est un coefficient généralement pris égal à $0,333 \text{ \AA}$

Si i se rapporte à l'ion thallium pour lequel a été effectué le calcul d'énergie électrostatique, l'énergie de répulsion entre ce cation

et ses proches voisins j est donnée par:

$$E_R = \sum_j E_{ij}$$

La sommation est limitée aux atomes j tels que $r_{ij} < 5 \text{ \AA}$. Les distances r_{ij} faisant intervenir un atome de thallium I polarisé sont déterminées à partir du barycentre du doublet externe. L'erreur éventuelle due à cette approximation est d'autant plus faible que x est peu différent de $\frac{1}{2}$ c'est à dire que l'activité stéréochimique du doublet est plus faible (pour $x = 0,48$, $\delta = 0,17 \text{ \AA}$).

En l'absence d'un ensemble suffisant de données expérimentales concernant $Tl_2Ta_2O_6$ et d'autres composés de la même famille, les paramètres de répulsion intervenant dans l'expression de E_R ne peuvent être déterminés de façon rigoureuse.

Le Tableau I représente deux hypothèses de valeurs cohérentes de ces paramètres.

Dans l'hypothèse 1 on a retenu, en raison de la similitude des cations Rb^+ et Tl^+ , l'ensemble des paramètres utilisés par Morris (17) pour le calcul de l'énergie de réseau de Rb_2O .

TABLEAU I

VALEUR DES PARAMÈTRES DE RÉPULSION À COURTE DISTANCE DANS DEUX HYPOTHÈSES (VOIR TEXTE)

Paramètre	Hypothèse 1	Hypothèse 2
b (10^{-12} ergs/paire d'ions)	0,605	0,338
ϵ_{Ti-O}	0,875	0,875
ϵ_{Ti-Ti}	1,25	1,25
ρ (\AA)	0,333	0,333
r_{Ti^+} (\AA)	1,48	1,57
$r_{O^{2-}}$ (\AA)	1,40	1,24

Dans l'hypothèse 2, la valeur du paramètre b est celle indiquée par Fumi et Tosi (15) pour les halogénures alcalins, les rayons de base des ions thallium et oxygène sont obtenus par interpolation à partir des

TABLEAU II

VALEURS POUR QUELQUES IONS DE DIFFÉRENTS RAYONS: RAYONS IONIQUES EFFECTIFS (I.R.), RAYONS DE BASE (B.R.) ET RAYONS CRISTALLINS (C.R.)

Ion	I.R. (18)	B.R. (15)	C.R. (18)
F^-	1,33	1,179	1,19
O^{2-}	1,40	(1,24)	1,26
Cl^-	1,81	1,585	1,67
Rb^+	1,52	1,587	1,66
Tl^+	1,50	(1,57)	1,64
K^+	1,38	1,463	1,52

données concernant d'une part les rayons cristallins et les rayons ioniques effectifs selon Shannon (18) de F^- , Cl^- , O^{2-} , Rb^+ , Tl^+ , K^+ et d'autre part les rayons de base connus (15) de F^- , Cl^- , Rb^+ , K^+ . Dans le Tableau II les valeurs interpolées sont indiquées entre parenthèses.

Résultats et discussion

La Fig. 1 représente $W(x)$ lorsque la polarisation du thallium n'est pas prise en considération. La Fig. 2 représente $\delta(x)$ dans deux hypothèses de répartition des charges (Ta^{5+} , O^{2-}) et (Ta^0 , $O^{1/3-}$) au sein du réseau $(Ta_2O_6)_n^{2n-}$. Les doublets sont légèrement déplacés vers le site 8b le plus proche. La Fig. 3 représente les courbes $W(x)$ prenant en

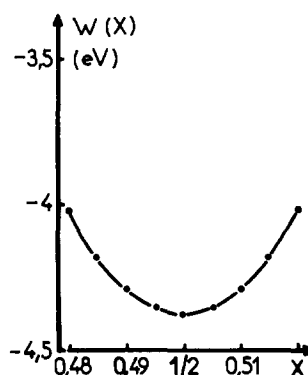


FIG. 1. Energie électrostatique $W(x)$ calculée en négligeant la polarisation du thallium I.

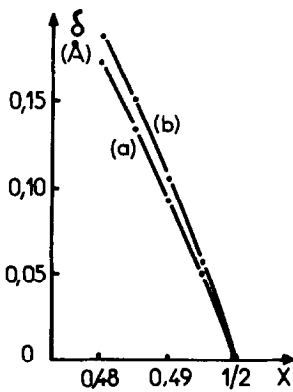


FIG. 2. Déplacement $\delta(x)$ du doublet dans deux hypothèses de répartition de charges: (a) Ta^0 et $O^{-1/3}$; (b) Ta^{5+} et O^{2-} .

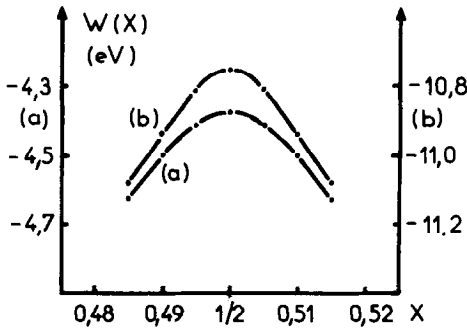


FIG. 3. Energie électrostatique $W(x)$ prenant en compte la polarisation du thallium I dans les deux hypothèses: (a) Ta^0 et $O^{-1/3}$; (b) Ta^{5+} et O^{2-} .

compte la polarisation du thallium dans ces deux hypothèses de répartition de charges. La Fig. 4 représente les quatre courbes $(W + E_R) = f(x)$ résultant des diverses combinaisons des deux hypothèses de répartition de charges et des deux systèmes de paramètres retenus pour le calcul de E_R .

Les courbes $(W + E_R) = f(x)$ ainsi obtenues présentent un minimum proche d'une position $16d$ pour une valeur de x très voisine de celle obtenue lors de la détermination de la structure. La nature de la position occupée par le thallium I est due à l'énergie de polarisation de ce cation; en effet la courbe $W(x)$ donnée sur la Fig. 1 présente, comme $E_R(x)$, un minimum en $16d$.

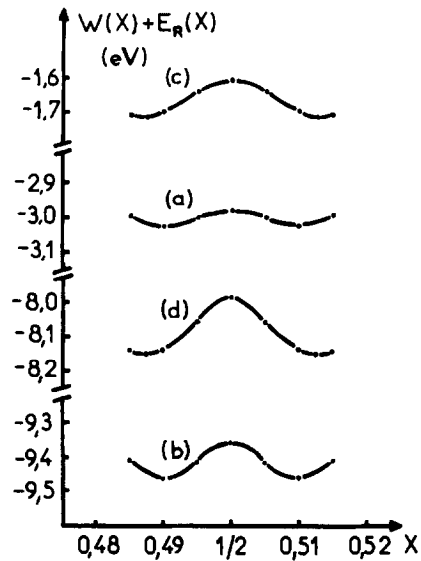


FIG. 4. $W(x) + E_R(x)$ en fonction de x dans diverses combinaisons d'hypothèses. a et b: E_R calculée dans l'hypothèse 2. c et d: E_R calculée dans l'hypothèse 1. a et c supposent les charges Ta^0 , $O^{-1/3}$, b et d les charges Ta^{5+} et O^{2-} .

Pour évaluer l'énergie d'activation nécessaire au passage d'un thallium individuel de la position $x = 0,489$ à la position centrosymétrique par rapport à $16d$ nous avons effectué un calcul de $(W + E_R) = f(x')$ en fixant à $x = 0,489$ les coordonnées de tous les thalliums sauf un, de coordonnée x' . Cette énergie d'activation est en fait la différence,

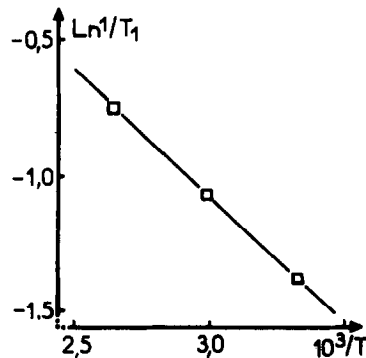


FIG. 5. Courbe $\ln 1/T_1 = f(10^3/T)$ obtenue par étude RMN de $Tl_2Ta_2O_6$.

entre les valeurs de $(W + E_R)$ calculées pour $x' = \frac{1}{2}$ (champ nul) et $x' = 0,489$ soit, selon les quatre combinaisons (cf. Fig. 4) d'hypothèses de calcul précédentes: (a) 0,04 eV; (b) 0,07 eV; (c) 0,10 eV; (d) 0,13 eV. Ces valeurs ne sont pas très éloignées de l'énergie d'activation correspondant au mouvement local accessible par RMN du thallium, $0,07 \pm 0,01$ eV (Fig. 5).

Conclusion

La prise en considération auto-cohérente de la polarisation du thallium permet d'expliquer pourquoi dans $Tl_2Ta_2O_6$ ce cation n'est pas situé sur un site $16d$ mais occupe statistiquement une position $32e$ voisine de $16d$. Il semble bien qu'on puisse identifier l'énergie d'activation mesurée par RMN à celle nécessaire au passage d'un site $32e$ à un autre adjacent. Cette énergie d'activation est très différente de celle que nous avons obtenue par la méthode des impédances complexes pour les mouvements à grande distance qu'implique la conductivité ionique, à savoir 0,42 eV, en accord avec les résultats de Michel *et al.* (19). Ce résultat n'est pas surprenant, en effet, compte tenu de la structure, tout mouvement à grande distance met nécessairement en jeu de fortes répulsions thallium-thallium.

Références

1. J. PANNETIER, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 583 (1973).
2. W. W. BARKER, P. S. WHITE, ET O. KNOP, *Canad. J. Chem.* **54** (14), 2316 (1976).
3. C. MICHEL, D. GROULT, ET B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* **8**, 201 (1973).
4. A. W. SLEIGHT, J. E. GULLEY, ET T. BERZINS, *Advan. Chem. Ser.*, n° 163, 195 (1977).
5. J. L. FOURQUET, Thèse de Doctorat d'Etat, Le Mans (1977).
6. A. W. SLEIGHT, F. C. ZUMSTEG, J. R. BARKLEY, ET J. E. GULLEY, *Mater. Res. Bull.* **13** (11), 1247 (1978).
7. M. GANNE ET M. TOURNOUX, *Mater. Res. Bull.* **10**, 1313 (1975).
8. P. P. EWALD, *Ann. Phys. (Leipzig)* **64**, 253 (1921).
9. W. VAN GOOLE ET A. G. PIKEN, *J. Mater. Sci.* **4**, 95 (1969).
10. A. VERBAERE, R. MARCHAND, ET M. TOURNOUX, *J. Solid State Chem.* **23**, 383 (1978).
11. J. SHANKER ET S. C. AGARWAL, *J. Pure Appl. Phys.* **14**, 79 (1976).
12. K. TORIUMI ET Y. SAITO, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 3149 (1978).
13. H. JOHANSEN, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 353 (1976).
14. M. BORN ET J. E. MAYER, *Z. Phys.* **75**, 1 (1932).
15. F. G. FUMI ET M. P. TOSI, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 31, 45 (1964).
16. L. PAULING, *Z. Kristallogr.* **67**, 377 (1928).
17. D. F. C. MORRIS, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **242**, 116 (1957).
18. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
19. C. MICHEL, A. GUYOMARCH, A. DESCHAVRES, ET B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* **13**, 197 (1978).