

Etude vibrationnelle des oxydes $\text{PbO } \alpha$ et $\text{PbO } \beta$: Interpretation en relation avec la dilatation thermique*

J. P. VIGOUROUX, G. CALVARIN, ET E. HUSSON†

Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, E.R.A. au CNRS n°456,

†Laboratoire de Chimie et Physico Chimie Minérales, Centre de Recherches, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, 92290, Chatenay Malabry, France

Received April 19, 1982

Une analyse en coordonnées normales des spectres vibrationnels Raman et ir de $\text{PbO } \alpha$ et $\text{PbO } \beta$ nous a permis de calculer un champ de force pour ces deux phases. La cohésion entre les couches structurales est assurée par des interactions attractives entre les atomes de Pb^{II} en vis à vis, par l'intermédiaire de leur paire d'électrons non liés. L'analyse de la distribution d'énergie potentielle montre que ces interactions sont beaucoup plus faibles que les liaisons Pb-O dans les couches. Les constantes de force calculées pour ces liaisons sont en rapport inverse de leur longueur et permettent ainsi d'interpréter la valeur des coefficients de dilatation thermique dans les couches. Par contre la valeur anormalement faible de la dilatation thermique dans la direction perpendiculaire aux couches, en particulier pour $\text{PbO } \beta$, ne peut s'expliquer qu'en supposant l'existence d'une contribution négative qui serait due à une modification de l'orientation relative des dipôles (Pb -paire) situés sur deux couches adjacentes.

A normal coordinate analysis of the Raman and ir vibrational spectra of $\text{PbO } \alpha$ and $\text{PbO } \beta$ allowed us to calculate the force field for both phases. The cohesion between the structural layers is realized by means of attractive interactions involving the lone pair of the Pb^{II} atoms. The analysis of the potential energy distribution shows that these interactions are much weaker than the Pb-O bonds in the layers. The calculated force constants for these bonds vary inversely as a function of their distance and allow one to explain the value of the thermal expansion coefficients in the layers. On the other hand, the abnormally small value of the thermal expansion along the normal direction to the layers, particularly for $\text{PbO } \beta$, may be explained only in assuming the existence of a negative contribution due to a modification of the relative orientation of the dipoles (Pb^{II} -lone pair) situated on two adjacent layers.

I. Introduction

L'importance industrielle des oxydes de plomb, en particulier dans les domaines des batteries électrochimiques, des peintures, et des verres silicatés, est connue depuis bien longtemps. Plus récemment il a été

montré que le monoxyde de plomb PbO , polycristallin, possédait des propriétés photoélectriques d'un intérêt pratique dans le domaine de la télévision (1-3), de la technologie laser (4) et aussi de l'électrophotographie (5). Cependant un certain nombre de propriétés fondamentales de cet oxyde relatives à sa transformation polymorphique, à la nature des liaisons chimiques, au caractère structural en couches et à sa dila-

* Ce travail fait partie de la thèse de Docteur Ingénieur de J. R. Vigouroux (Paris, 1980) financée par la Société Rhône-Poulenc-Industries, France.

tation thermique anormale, sont encore mal élucidées.

Le monoxyde PbO existe sous deux variétés polymorphiques: la litharge PbO α de couleur rouge et le massicot PbO β de couleur jaune. La transformation polymorphique a lieu à $489 \pm 1^\circ\text{C}$ sous la pression atmosphérique. Bien que α soit la variété stable à basse température, on obtient très facilement la variété β au-dessous de la température de transition. Cependant, leur structure étant peu différente, la transformation β (métastable) \rightarrow α (stable) peut être réalisée sous l'action de contraintes extérieures engendrées par un broyage mécanique par exemple.

Les deux variétés α et β de l'oxyde PbO ont des caractéristiques de structures en couches: cristallisation en fines plaquettes, clivage aisé, propriétés de lubrification. . . . Cependant les valeurs relatives de leurs coefficients de dilatation thermique ne sont pas du tout en accord avec ces caractéristiques, en particulier pour PbO β . D'autre part, la cohésion structurale entre les couches est assez particulière pour ces deux composés, elle se fait par l'intermédiaire des paires d'électrons non liés (lone pair) des ions Pb^{II} qui occupent l'espace intercouches et dont le rôle est mal élucidé. Enfin il faut noter que contrairement à ce qui est généralement observé, la phase

basse-température α est plus symétrique (quadratique) que la phase haute-température β (orthorhombique).

Dans le but de mieux comprendre certaines propriétés structurales de ces deux composés et de tenter d'expliquer, en particulier, le caractère "anormal" de leur dilatation thermique, nous avons calculé leur champ de force respectif, à l'aide d'une analyse vibrationnelle, afin de préciser le rôle joué par les paires d'électrons non liés dans la cohésion de ces structures.

II. Structure et dilatation thermique des oxydes PbO α et PbO β

II.1. Structure

L'oxyde PbO α cristallise dans un réseau tétragonal, de groupe spatial $P4/nmm$ (D_{4h}^2) avec $Z = 2$ (6, 7). Sa structure, représentée sur la Fig. 1, est caractérisée par l'existence de couches perpendiculaires à l'axe c , ce qui explique la texture en plaquettes observée pour ce composé. Les couches sont constituées par un plan d'atomes d'oxygène, formant un réseau carré de côté 2,80 Å, les atomes de plomb étant situés alternativement de part et d'autre de ce plan (Fig. 1). Le polyèdre de coordination du plomb Pb^{II} est donc une pyramide régulière à base carrée formée par 4 liaisons Pb-O égales à 2,31 Å (7).

L'oxyde PbO β cristallise dans un réseau orthorhombique de groupe spatial $Pbcm$ (D_{2h}^{11}) avec $Z = 4$ (8, 9). Il se présente sous forme de fines plaquettes perpendiculaires à l'axe a . Sa structure, représentée sur la Fig. 2, est caractérisée par l'existence de chaînes infinies, Pb-O-Pb-O . . . , contenues dans des plans parallèles au plan (a, b) et se déroulant en zig-zag le long de l'axe b . Les longueurs des deux liaisons Pb-O dans une chaînes sont pratiquement égales: 2,214 et 2,223 Å (8). Ces chaînes sont reliées entre elles par des liaisons Pb-O de 2,487 Å constituant ainsi des couches per-

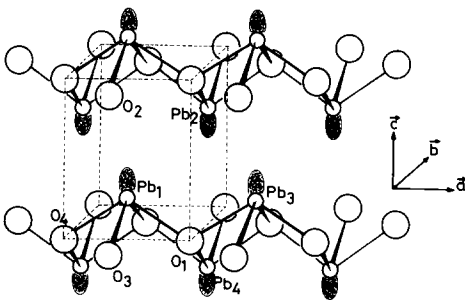


FIG. 1. Structure de PbO α tétragonal ($P4/nmm$); Coordonnées des atomes de Pb: $(\frac{1}{2}, 0, Z)$ et $(0, \frac{1}{2}, \bar{Z})$; Coordonnées des atomes d'O: $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $a = 3.96$, $c = 5.01$ Å; $Z = 0,237$, d'après (7).

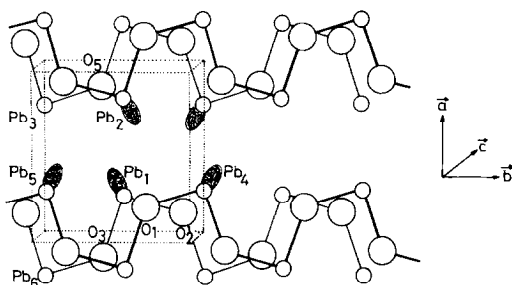


FIG. 2. Structure de PbO β orthorhombique (*Pbcm*); Coordonnées des atomes de Pb et d'O: $\pm(x, y, \frac{1}{2})$, et $(\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2})$; $a = 5,891$, $b = 5,489$, $c = 4,775$ Å; Pb: $x = 0,231$, $y = -0,021$; O: $x = -0,131$, $y = 0,089$, d'après (8).

pendiculaires à l'axe **a** (Fig. 2). Le polyèdre de coordination des atomes de plomb est une pyramide tétragonale irrégulière dont la symétrie est moins élevée que celle observée dans PbO α .

Ce type très particulier de structure en couches, caractérisé par la présence en vis en vis des cations Pb^{II} , est une conséquence de la très forte polarisation de ces cations par les anions O^{2-} , et de l'existence d'une paire d'électrons non liés $6s$ (lone pair) sur les atomes de plomb. Andersson et Åstrom (10) et Galy *et al.* (11) ont montré que ces paires étaient situées dans l'espace inter-couches et qu'elles avaient un rôle stéréochimique comparable à celui d'un atome d'oxygène. Dans PbO β le centre d'une paire serait situé à 1,16 Å de celui d'un atome de plomb (11) de telle sorte que les atomes d'oxygène et les paires formeraient un empilement hexagonal compact très régulier. Dans PbO α cet empilement est plus irrégulier, cependant la distance Pb-paire a pu être estimée à environ 0,90 Å (12), ce qui est notablement plus court que dans PbO β . Ces paires d'électrons ont été schématisées par des lobes sur les Figs. 1 et 2.

La nature des liaisons dans ces deux structures, et en particulier celle entre les couches, a été discutée en détail par Dickens (13, 14). D'après cet auteur la cohésion structurale entre les couches serait assurée par des forces de Van der Waals entre les

atomes de plomb de deux couches adjacentes, par l'intermédiaire des paires d'électrons non liés. De plus l'orientation plus symétrique des paires dans PbO α , par rapport à PbO β , entrainerait une cohésion plus forte entre les couches et expliquerait ainsi le clivage moins facile pour ce composé (14).

II.2. Dilatation thermique

La dilatation thermique des composés ayant une structure en couches est en général beaucoup plus importante dans la direction perpendiculaire aux couches, en raison du caractère plus faible des liaisons entre les couches (du type Van der Waals en général), comme c'est le cas pour le graphite ou V_2O_5 (15). Compte tenu des caractéristiques structurales et texturales de PbO α et PbO β , on pourrait donc s'attendre à observer une dilatation thermique nettement plus forte dans la direction **c** pour PbO α et dans la direction **a** pour PbO β .

Les coefficients principaux de dilatation thermique de ces deux composés ont été déterminés entre 100 et 295K au laboratoire (16) et entre 298 et 873K par Sorrell (17, 18). Entre 100 et 295K la valeur moyenne de la dilatation thermique de PbO α est deux fois plus importante dans la direction **c** perpendiculaire aux couches: $\bar{\alpha}_c = 22,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\bar{\alpha}_a = \bar{\alpha}_b = 10,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (16); par contre, dès 473K la dilatation thermique devient quasi isotrope ($\alpha_a - \alpha_c = 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et elle le reste jusqu'à 900K où $\alpha_c = 29 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_a = \alpha_b = 27,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (18). L'anomalie de dilatation thermique est encore plus marquée pour PbO β , car c'est dans la direction **a** perpendiculaire aux couches structurales que l'on observe la dilatation la plus faible et ceci qu'elle que soit la température: entre 100 et 295K on a $\bar{\alpha}_a = 4,7$, $\bar{\alpha}_b = 7,4$ et $\bar{\alpha}_c = 25,4$ (tous en 10^{-6} K^{-1}) (16) et entre 773 et 873K on a (17) $\bar{\alpha}_a \approx \bar{\alpha}_b = 21,7$ et $\bar{\alpha}_c = 42,4$ (en 10^{-6} K^{-1}). Ce résultat est tout à fait contraire à celui

généralement obtenu pour des structures en couches.

III. Données spectroscopiques et analyse en coordonnées normales

III.1. Données spectroscopiques

A partir de données spectroscopiques de diffusion Raman et d'absorption ir obtenues sur des échantillons polycristallins, Donaldson *et coll.* (19) ont effectué une analyse vibrationnelle des oxydes PbO α et β . Cependant, la non-observation expérimentale de plusieurs fréquences, ainsi qu'une attribution inexacte des modes de vibration ont conduit ces auteurs à déterminer des champs de force très sujets à caution, en particulier pour PbO α pour lequel la cohésion entre couches serait assurée par des "liaisons" Pb-O longues de 4,31 Å.

Une étude expérimentale plus complète, réalisée sur monocristal, a permis à Adams et Stevens (20) d'enregistrer des spectres en lumière polarisée à la fois en ir par réflexion pour les deux oxydes et en diffusion Raman pour PbO α seulement. La taille insuffisante des monocristaux de PbO β n'a pas permis de réaliser des expériences en Raman polarisé pour ce composé.

Lors du calcul du champ de force, nous avons utilisé les données spectroscopiques expérimentales de la référence (20).

III.2. Analyse en coordonnées normales

Le dénombrement théorique des vibrations par la méthode de Bhagavantam et Venkataryvdu (21) conduit pour PbO α à la représentation:

$$\Gamma_{\text{opt.}} = A_{1g} + B_{1g} + 2 E_g + A_{2u} + E_u,$$

(R) (R) (R) (ir) (ir)

$$\Gamma_{\text{ac.}} = A_{2u} + E_u,$$

R = actif en Raman et ir = actif en infrarouge. Soit 4 raies de diffusion Raman et 2 bandes d'absorption ir attendues.

Pour PbO β nous avons:

$$\Gamma_{\text{opt.}} = 4 A_g + 4 B_{1g} + 2 B_{2g} + 2 B_{3g} \\ + 2 A_u + B_{1u} + 3 B_{2u} + 3 B_{3u},$$

(R) (R) (R) (R) (i) (ir) (ir) (ir)

i = inactif. Soit 12 raies de diffusion Raman et 7 bandes d'absorption ir attendues.

L'analyse en coordonnées normales de ces deux composés a été menée en considérant tout le cristal, selon la méthode de Shimanouchi *et al.* (22). Nous avons choisi un champ de force de valence généralisé en introduisant des coordonnées internes d'élongation des liaisons Pb-O et de déformations angulaires O-Pb-O et Pb-O-Pb (Tableaux I et III); en fait, au cours des calculs, nous avons été amenés à introduire en plus certaines interactions.

Les programmes de calcul utilisés sont ceux de Schachtschneider (23), GMAT avec extension au cas du cristal et VSEC. L'ordinateur utilisé est un UNIVAC 1110.

IV. Résultats

IV.1. Etude du composé PbO α

Dans l'hypothèse d'un champ de valence généralisé seules les liaisons Pb-O entre atomes premiers voisins sont à considérer, c'est à dire les liaisons de type Pb(1)-O(1) de 2,31 Å qui engendrent les couches et d'autre part celles du type Pb(1)-O(2) de 4,31 Å qui relie deux couches adjacentes (Fig. 1). Les calculs effectués à partir d'un tel modèle de liaisons montrent que l'ordre de grandeur des fréquences observées ne peut être obtenu pour les modes A_{1g} et E_g qu'en attribuant une valeur élevée à la constante de force de la "liaison Pb(1)-O(2)": 0,9 contre environ 0,5 N cm⁻¹ à la liaison Pb(1)-O(1). Compte tenu des longueurs respectives de ces deux liaisons il est clair qu'un tel modèle ne peut absolument pas convenir et que l'on doit envisager un autre type d'interaction entre les couches.

Dans le modèle de liaisons proposé par Dickens (14), la cohésion entre les couches est assurée par des forces de Van der Waals mettant en jeu les paires d'électrons non liés des atomes Pb^{II}. Ces paires ayant une masse quasi-nulle il n'est pas possible d'en tenir compte dans nos calculs; nous avons donc modélisé les interactions entre couches par des "liaisons" de type Pb(1)—Pb(2) de 3,85 Å (Fig. 1). Nous verrons plus loin la signification que l'on peut donner à la constante de force calculée pour une telle "liaison."

Le Tableau I donne les valeurs calculées des constantes de force et d'interaction. Ces constantes d'interaction de type f_{dd} et f_{DD} ont été introduites au cours du calcul afin d'ajuster les valeurs des fréquences observées et calculées. Les interactions du type f_{dD} entre les liaisons d et D n'ont pas été considérées car les mouvements d'élongation de ces liaisons ne se couplent pas. Le Tableau II présente la comparaison entre fréquences calculées et observées ainsi que la distribution d'énergie potentielle (D.E.P.). L'accord est excellent excepté pour les modes E_g et E_u situés vers 300 cm^{-1} . L'ajustement de ces deux fréquences aux valeurs expérimentales peut être obtenu en introduisant une "liaison" fictive

TABLEAU I

PbO α —DÉFINITION DES COORDONNÉES INTERNES ET VALEURS CALCULÉES DES CONSTANTES DE FORCE ET D'INTERACTION f

Constantes		d (Å)	f (N cm^{-1})
d_1	Pb(1)—O(1)	2,31($\times 4$)	0,55 ₅
d_2	Pb(1)—O(2)	4,31($\times 4$)	0,00
D_1	Pb(1)—Pb(2)	3,85($\times 4$)	0,40
D_2	Pb(1)—Pb(3)	3,96($\times 4$)	0,00
α_1	O(1)—Pb(1)—O(3)	74,6°	0,00
α_2	O(1)—Pb(1)—O(4)	118°	0,00
α_3	Pb(1)—O(1)—Pb(3)	118°	0,02
d_{11}	Pb(1)—O(1)/Pb(1)—O(3)		-0,23
D_{11}	Pb(1)—Pb(2)/Pb(2)—Pb(3)		0,12

TABLEAU II

PbO α —COMPARAISON ENTRE FRÉQUENCES OBSERVÉES (RÉF. (20)) ET CALCULÉES (en cm^{-1}) ET DISTRIBUTION D'ÉNERGIE POTENTIELLE D.E.P.

Modes	fr _{obs.}	fr _{calc.}	D.E.P. (%)
B_{1g}	338,7	338,5	100 d_1
E_g	321,5	306,4	99 $d_1 + 1 D_1$
A_{1g}	146,5	144,8	95 $D_1 + 4 d_1 + 1 \alpha_3$
E_g	81,0	80,1	99 $D_1 + 1 d_1$
E_u	278,0 ^a	305,5	100 d_1
A_{2u}	120,0 ^a	115,6	81 $d_1 + 19 \alpha_3$

^a Valeurs obtenues par transmission ir.

entre les oxygènes O(1) et O(2), la valeur de la constante de force associée étant très faible (0,05 N cm^{-2}). Ce résultat semble indiquer que la "liaison Pb(1)—Pb(2)" introduite dans nos calculs ne rend pas parfaitement compte des interactions réelles entre couches.

IV.2. Etude du composé PbO β

Nous avons procédé comme pour PbO α en choisissant le même type de champ de force lors des premiers calculs; la cohésion de l'édifice tridimensionnel étant assuré par les liaisons Pb—O entre couches. De même que lors de l'étude de PbO α , l'ordre de grandeur de certaines fréquences expérimentales de PbO β ne peut être obtenu qu'en attribuant une valeur élevée, supérieure à 1 N cm^{-1} , à la constante de force des liaisons intercouches. Ce résultat n'a pas de signification compte tenu de la longueur de ces liaisons: 3,81 Å pour la plus courte Pb(1)—O(5) (Fig. 2); de plus il n'est pas possible de séparer les valeurs des fréquences des modes A_g et B_{1g} de plus de 5 cm^{-1} .

Nous avons alors, comme pour PbO α , modélisé les interactions entre couches par des "liaisons Pb—Pb", D_1 et D_2 (Tableau III). D'autre part, deux interactions Pb—Pb ont été considérées dans le plan

TABLEAU III

PbO β —DÉFINITION DES COORDONNÉES INTERNES
ET VALEURS DES CONSTANTES DE FORCE ET
D'INTERACTION f

Constantes		d (Å)	f (N cm ⁻¹)
d_1	Pb(1)—O(1)	2,49(×2)	0,31
d_2	Pb(1)—O(2)	2,21	0,86
d_3	Pb(1)—O(3)	2,22	0,86
d_4	Pb(1)—O(5)	3,81	0,00
D_1	Pb(1)—Pb(2)	3,97(×2)	0,62
D_2	Pb(1)—Pb(3)	4,19(×2)	0,30
D_3	Pb(1)—Pb(4)	3,46(×2)	0,10
D_4	Pb(1)—Pb(5)	3,81(×2)	0,30
α_1	O(1)—Pb(2)—O(1')	144°	0,13
α_2	O(2)—Pb(1)—O(3)	90°,4	0,10
d_{11}	Pb(1)—O(1)/Pb(1)—O(1')		0,09
d_{23}	Pb(1)—O(2)/Pb(1)—O(3)		-0,09
d'_{23}	Pb(6)—O(3)/Pb(1)—O(3)		0,05
d_{12}	Pb(1)—O(1)/Pb(1)—O(2)		0,00
d_{13}	Pb(1)—O(1)/Pb(1)—O(3)		0,00
D_{11}	Pb(1)—Pb(2)/Pb(1)—Pb(2')		0,35

des couches (D_3 et D_4) pour tenir compte d'une orientation des paires d'électrons non liés différente de celle de PbO α , favorisant les interactions dans une même couche (Fig. 2). Après introduction d'interactions de type f_{da} et f_{DD} , nous obtenons pour PbO β le champ de force donné dans le Tableau III. Le Tableau IV présente la comparaison entre fréquences calculées et observées, l'accord y est excellent, ainsi que la D.E.P. Cependant l'attribution des modes A_g et B_{1g} est inversé par rapport à celle proposée par Adams et Stevens (20). Or l'observation de la distribution d'énergie potentielle montre que les modes A_g et B_{3u} d'une part, B_{1g} et B_{2u} d'autre part ont des fréquences très voisines et correspondent au même type de mouvement atomique. Un calcul effectué en imposant l'attribution des modes actifs en Raman proposée par Adams et Stevens entraîne une inversion des modes ir B_{2u} et B_{3u} ; or l'attribution des fréquences ir semble certaine car des expériences de polarisation ont pu être faites.

V. Discussion

V.1. Analyse des résultats spectroscopiques

L'oxyde PbO α présente toutes les fréquences attendues théoriquement. Les schémas de vibration de chaque mode normal sont représentés sur la Fig. 3. Les modes B_{1g} (338,7 cm⁻¹), E_g (321,5 cm⁻¹) et E_u (278 cm⁻¹) correspondent aux mouvements de vibration des liaisons Pb—O dans les couches: ce sont les élongations symétriques et antisymétriques du polyèdre entourant le cation Pb^{II}. Le mode A_{1g} à 146,5 cm⁻¹ correspond à un mouvement inter-couches mettant en jeu les cations Pb^{II} qui vibrent le long de la direction perpendiculaire aux couches. Le mode A_{2u} à 116 cm⁻¹ est un mode de réseau pratiquement pur

TABLEAU IV

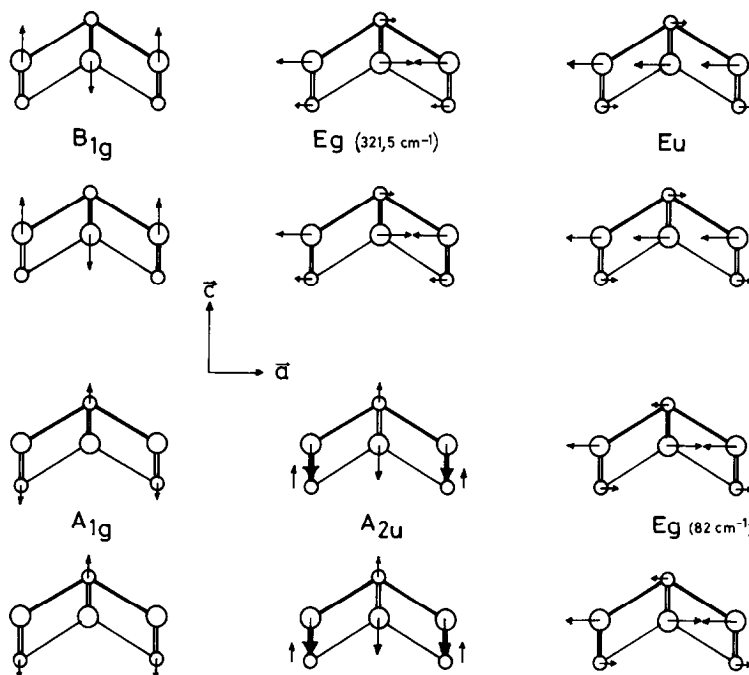
PbO β —COMPARISON ENTRE FRÉQUENCES
OBSERVÉES (D'APRÈS (20)) ET CALCULÉES ET
DISTRIBUTION D'ÉNERGIE POTENTIELLE (SEULES LES
CONTRIBUTIONS SUPÉRIEURES À 6% ONT ÉTÉ
MENTIONNÉES)

Modes		Fréquences (cm ⁻¹)		D.E.P. (%)
a	b	Obs.	Calc.	
B_{1g}	A_g	385	390	45 d_2 + 49 d_3
A_g	B_{1g}	349 ^c	345	54 d_2 + 65 d_3 - 21 d_{23}
A_g	B_{1g}	289	288	41 d_2 + 25 d_3 + 11 d_{23}
B_{1g}	A_g	250	255	47 d_2 + 38 d_3
B_{1g}	$\left\{ \begin{array}{l} B_{2g} \\ B_{3g} \end{array} \right.$	217	$\left\{ \begin{array}{l} 217 \\ 216 \end{array} \right.$	98 d_1
				99 d_1
B_{3g}	A_g	172	167	62 D_1 + 17 D_2 + 11 α_1
A_g	$\left\{ \begin{array}{l} B_{2g} \\ A_g \end{array} \right.$	144	147	87 D_1
				91
B_{3u}	$\left\{ \begin{array}{l} A_g \\ B_{1g} \end{array} \right.$	87	$\left\{ \begin{array}{l} 89 \\ 72 \end{array} \right.$	21 D_3 + 69 D_4
				76 D_2 + 18 α_2
B_{3u}	B_{3u}	52	57	99 D_1
B_{3u}	B_{3u}	392	389	45 d_2 + 49 d_3
B_{2u}	B_{2u}	356	345	52 d_2 + 67 d_3 - 21 d_{23}
B_{2u}	$\left\{ \begin{array}{l} B_{3u} \\ B_{1u} \end{array} \right.$	290	288	44 d_2 + 22 d_3 + 11 d_{23}
				261
B_{1u}	B_{1u}		215	100 d_1
B_{2u}	$\left\{ \begin{array}{l} B_{2u} \\ B_{3u} \end{array} \right.$		120	28 D_2 + 12 D_3 + 39 D_4
				75

^a Attribution selon la Réf. (20).

^b Notre attribution.

^c Valeur de la fréquence à 100K.


 FIG. 3. Schémas de vibration des modes normaux de PbO α .

dans lequel les atomes de plomb et d'oxygène se tradent en sens opposé dans la direction c perpendiculaire aux couches. Enfin, le mode E_g à 82 cm^{-1} est un mode rotationnel autour des directions a et b du cristal.

Les spectres vibrationnels de PbO α sont donc caractérisés par l'existence de deux domaines de fréquences: celui situé vers 300 cm^{-1} et correspondant à l'élongation des liaisons Pb-O et celui situé au-dessous de 150 cm^{-1} où l'on trouve d'une part le mode intercouches et d'autre part les modes dérivés des rotations et des translations.

Dans PbO β , du fait de l'abaissement de symétrie et des deux types de liaisons Pb-O ($d_1 = 2,49\text{ \AA}$ et $d_2 \approx d_3 = 2,20\text{ \AA}$), le nombre de fréquences est beaucoup plus grand et l'on observe une dispersion des fréquences entre 400 et 50 cm^{-1} sans que l'on puisse distinguer, comme pour PbO α , deux domaines distincts. En effet, les mouvements

d'élongation des liaisons d_2 et d_3 se trouvent dans deux domaines de fréquences: $390\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ et $290\text{--}250\text{ cm}^{-1}$, selon que les déplacements des atomes d'oxygène se fassent dans une direction parallèle aux liaisons d_2 et d_3 ou dans une direction perpendiculaire. On peut même noter que les deux plus hautes fréquences à 389 cm^{-1} (B_{3u}) et 385 cm^{-1} (A_g) correspondent à des modes dans lesquels le déplacement des oxygènes entraîne une déformation se propageant le long de la chaîne Pb-O-Pb($d_2\text{--}d_3$). Les mouvements d'élongation des liaisons d_1 ne se manifestent sur les spectres vibrationnels que vers 215 cm^{-1} avec des modes pratiquement purs. Les modes Raman à 171 et 144 cm^{-1} mettent en jeu des mouvements intercouches comparables à celui observé dans PbO α pour la raie à $146,5\text{ cm}^{-1}$. Enfin les modes Raman situés au-dessous de 100 cm^{-1} correspondent, comme pour PbO α , aux librations R_x , R_y , R_z mettant surtout en jeu les interactions Pb---Pb. Les deux

mouvements de plus basses fréquences ir sont dérivés des translations.

Du point de vue du champ de force calculé pour ces deux oxydes, on peut constater (Tableau V) que les valeurs des constantes de force des liaisons $\text{Pb}^{\text{II}}\text{-O}$ sont comparables à celles obtenues lors de l'étude de Pb_3O_4 et SnPb_2O_4 (24). Ces valeurs varient en sens inverse des longueurs de liaison. Par contre les valeurs obtenues pour les constantes de force des interactions $\text{Pb}\text{---}\text{Pb}$ pour les deux oxydes PbO ne sont ni comparables entre elles ni comparables à celles des liaisons $\text{Pb}\text{-O}$. Ces valeurs, rassemblées dans le Tableau VI, ont en effet été calculées sans tenir compte de l'existence de paires d'électrons non liés sur les atomes de plomb Pb^{II} , en modélisant l'interaction quadrupolaire $\text{Pb}\text{-paire}/\text{Pb}\text{-paire}$ par une simple "liaison" $\text{Pb}\text{-Pb}$. Or l'intensité de cette interaction quadrupolaire dépend non seulement de la distance $\text{Pb}\text{---}\text{Pb}$ mais aussi de l'orientation relative des paires. On remarque à cet effet dans le Tableau VI que pour $\text{PbO } \beta$ les constantes d'interaction $\text{Pb}\text{-Pb}$ dans les

TABLEAU V

COMPARAISON DES CONSTANTES DE FORCE CALCULÉES DES LIAISONS $\text{Pb}^{\text{II}}\text{-O}$ DANS DIVERS OXYDES DE PLOMB (LES VALEURS ENTRE () POUR LES OXYDES α ET β SONT CELLES DE LA RÉF. (19))

Composés	Longueur (Å)	f (N cm ⁻¹)
$\text{PbO } \alpha$	2,31 (4)	0,55 (0,47)
$\text{PbO } \beta$	2,21	0,86 (1,05)
	2,22	0,86 (1,05)
	2,49 (×2)	0,31 (0,44)
Pb_3O_4 (24)	2,21 (×2)	0,70
	2,32	0,50
	2,80	0,02
SnPb_2O_4 (24)	2,19 (×2)	0,83
	2,30	0,50
	2,78	0,02

TABLEAU VI

COMPARAISON DES CONSTANTES DE FORCE DES "LIAISONS" $\text{Pb}^{\text{II}}\text{---}\text{Pb}^{\text{II}}$ DANS DIVERS OXYDES DE PLOMB

Composés	Longueur (Å)	f (N cm ⁻¹)
$\text{PbO } \alpha$	3,85 (×4)	0,40
$\text{PbO } \beta$	D_1 3,97 (×2)	0,62
	D_2 4,19 (×2)	0,30
	D_3 3,46 (×2)	0,10
	D_4 3,81 (×2)	0,30
Pb_3O_4 (24)	3,80 (×2)	0,30
SnPb_2O_4 (24)	3,72 (×2)	0,30

couches (D_3 , D_4) sont nettement plus faibles que celles situées entre couches (D_1 , D_2) indépendamment des distances $\text{Pb}\text{---}\text{Pb}$. De même les orientations des paires d'électrons non liés étant différentes dans $\text{PbO } \alpha$ et $\text{PbO } \beta$, on peut difficilement comparer les constantes f_D pour ces deux oxydes.

On peut noter que les déformations angulaires ont des constantes faibles pour ces deux oxydes et n'interviennent presque pas dans la D.E.P.

V.2. Interprétation de la dilatation thermique

Dans le plan des couches la dilatation thermique est isotrope pour $\text{PbO } \alpha$, en raison de la symétrie ($\bar{\alpha}_a = \bar{\alpha}_b = 10,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 100 et 295K); par contre, elle est très anisotrope pour $\text{PbO } \beta$ ($\bar{\alpha}_b = 7,4$ et $\bar{\alpha}_c = 25,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 100 et 295K). La dilatation la plus faible est observée dans la direction **b** d'allongement des chaînes de $\text{PbO } \beta$, ceci est en accord avec le fait que dans cette direction la dilatation est essentiellement due aux liaisons covalentes d_2 et d_3 (Tableau III) ayant la constante de force la plus forte, $f_{d_2} = f_{d_3} = 0,86 \text{ N cm}^{-1}$. Inversement la dilatation la plus forte est ob-

servée dans la direction c de PbO β , direction suivant laquelle les liaisons d_1 sont très faiblement covalentes et ont la constante de force la plus faible: $f_{d_1} = 0,31 \text{ N cm}^{-1}$. Dans PbO α , les liaisons Pb^{II}-O ont un caractère covalent intermédiaire, ce qui se traduit effectivement par un coefficient de dilatation et une constante de force intermédiaires, $f = 0,55 \text{ N cm}^{-1}$.

Dans la direction perpendiculaire aux couches, la dilatation thermique est anormalement faible pour des composés présentant une structure en couches, en particulier pour PbO β ($\bar{\alpha}_c = 4,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 100 et 295K). Cette anomalie ne peut être interprétée à partir des valeurs calculées des constantes de force des interactions Pb---Pb, compte tenu de leur signification. Cependant on peut évaluer l'ordre de grandeur de ces interactions intercouches par rapport aux liaisons Pb-O en se référant aux fréquences mettant en jeu ces deux types de liaisons. L'examen de la D.E.P. des deux oxydes α et β (Tableaux II et IV) montre en effet que les liaisons Pb-O participent globalement aux fréquences supérieures à 215 cm^{-1} , tandis que les interactions Pb-Pb n'apparaissent qu'au-dessous de 175 cm^{-1} , ce qui indique bien que les interactions Pb---Pb entre couches sont bien plus faibles que les liaisons Pb-O dans les couches. A partir des hypothèses simples formulées par Verble *et coll.* (25), on peut de plus évaluer l'ordre de grandeur du rapport des forces de liaisons intracouches aux forces intercouches, il vaut respectivement 15 et 40 pour PbO α et PbO β . Ces valeurs, bien qu'approximatives, montrent que le caractère en couches est plus marqué pour PbO β ce qui est en accord avec l'observation d'un clivage plus facile pour ce composé. Notons que pour les véritables structures en couches, cette valeur est de l'ordre de 100 (25).

Cette relative faiblesse des forces de liaisons intercouches ne permet donc pas d'expliquer la valeur anormalement faible de la

dilatation thermique dans cette direction. L'hypothèse d'une contribution négative à la dilatation, due aux couches elles-mêmes, doit alors être envisagée. Cette contribution serait la conséquence soit d'un rapprochement des atomes de plomb situés de part et d'autre du plan d'oxygènes, soit d'une modification de l'orientation relative des paires d'électrons non liés entre deux couches adjacentes et (ou) d'une diminution de la distance Pb^{II} centre de la paire. La première interprétation a déjà été avancée pour SnO qui est isomorphe de PbO α et dont la dilatation thermique est tout à fait comparable à ce dernier (26); dans ce cas la diminution de la distance Sn—plan d'oxygènes, quand la température s'élève, serait une conséquence élastique de l'interaction répulsive des atomes d'oxygène (26), la distance O-O étant relativement courte ($2,69 \text{ \AA}$, à température ambiante). Cette interprétation, si elle peut s'appliquer à PbO α , bien que les distances O-O soient tout à fait normales pour ce composé ($2,80 \text{ \AA}$), ne peut par contre être appliquée à PbO β pour lequel la distance O-O la plus courte dans le plan des couches est égale à $2,97 \text{ \AA}$. La deuxième interprétation, basée sur une modification de l'orientation et de la position des paires d'électrons, serait plus plausible pour PbO β , d'autant que la délocalisation de la paire par rapport au plomb est plus importante dans ce composé que dans PbO α . Cette modification de l'orientation et de la position des paires, lorsque la température croît, se traduirait alors par une diminution de la distance intercouches.

VI. Conclusion

Le calcul du champ de force des oxydes PbO α et β montre qu'il existe des interactions attractives entre les atomes de plomb en vis à vis sur deux couches adjacentes. Ces interactions sont beaucoup plus faibles que les liaisons Pb-O dans les couches,

comme le montre l'examen de la distribution d'énergie potentielle (D.E.P.) des deux composés. D'autre part, les valeurs des constantes de force des liaisons Pb-O varient en sens inverse de leur longueur, en accord avec ce qui est généralement observé pour ce type de composés iono-covalents.

Les valeurs relatives des coefficients de dilatation thermique de PbO α et PbO β dans le plan des couches sont en bon accord avec les valeurs relatives calculées des constantes de force des liaisons Pb-O. Par contre la dilatation thermique anormale observée dans la direction perpendiculaire aux couches, en particulier pour PbO β , ne peut s'expliquer qu'en supposant l'existence d'une contribution négative qui serait due à une modification, lors de l'élévation de température, de l'orientation relative des dipôles Pb—paire situés sur deux couches adjacentes.

Références

1. L. HEIJNE, P. SHAGEN, ET H. BRUINING, *Nature* **173**, 280 (1954).
2. O. V. GOLOVANOVA, A. I. KLIMIN, ET A. A. MOSTOVSKII, *Sov. Phys. Solid State* **3**, 2234 (1961).
3. E. F. DE HAAN, F. M. KLASSEN, ET P. P. M. SCHAMPERS, *Philips Tech. Rev.* **26**, 49 (1965).
4. YU. V. NABOIKIN, N. L. KROMARENKO, ET V. M. AKOPOV, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **5**, 153 (1966).
5. S. G. GRINISHIN ET YU. CHERKASOV, *Zh. Nauchn. Prikl. Fotogr. Kinematogr.* **7**, 229 (1962).
6. A. BYSTROM, *Ark. Kemi Mineral. Geol. A* **20**, 11 (1945).
7. J. LECIEJEWICZ, *Acta Crystallogr.* **14**, 1304 (1961).
8. M. L. KAY, *Acta Crystallogr.* **14**, 80 (1961).
9. J. LECIEJEWICZ, *Acta Crystallogr.* **14**, 66 (1961).
10. S. ANDERSSON ET A. ÅSTROM, N. B. S. Special Publication 364, Solid State Chemistry, Proceedings of the 5th Material Research Symposium, p. 3 (1972).
11. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSSON, ET A. ÅSTROM, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
12. P. GARNIER, Thèse Doctort d'Etat, Paris (1978).
13. B. DICKENS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1495 (1965).
14. B. DICKENS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1503 (1965).
15. R. S. KRISHNAN, R. SRINIVASAN, ET S. DEVANARAYANAN, "Thermal Expansion of Crystals," Pergamon, New York (1979).
16. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Chim. Phys.* **11-12**, 1711 (1972).
17. C. A. SORRELL, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**(10), 552 (1970).
18. C. A. SORRELL, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**(12), 641 (1970).
19. J. D. DONALDSON, M. T. DONOGHUE, ET S. D. ROSS, *Spectrochim. Acta A* **30**, 1967 (1974).
20. D. M. ADAMS ET D. C. STEVENS, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1096 (1977).
21. S. BHAGAVANTAM ET T. VENKATARYUDU, *Proc. Indian Acad. Sci. A* **9**, 224 (1939).
22. T. SHIMANOUCI, M. TSUBOI, ET T. MIYAZAWA, *J. Chem. Phys.* **35**(5), 1597 (1961).
23. J. H. SCHACHTSCHNEIDER, Shell Development Co., Technical Report 231-64 (1964).
24. J. P. VIGOUROUX, E. HUSSON, G. CALVARIN, ET N. Q. DAO, *Spectrochim. Acta A* **38**, 393 (1982).
25. J. L. VERBLE, T. J. WIETLING, ET P. R. REED, *Solid State Commun.* **11**, 941 (1972).
26. J. PANNETIER ET G. DENES, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 2763 (1980).