

Structure cristalline d'un conducteur métallique bidimensionnel: Le bronze violet de potassium et molybdène $K_{0,9}Mo_6O_{17}$

H. VINCENT AND M. GHEDIRA*

*Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S., B.P. 166, 38042 Grenoble
Cédex, France*

AND J. MARCUS, J. MERCIER, ET C. SCHLENKER

*Groupe des Transitions de Phases, C.N.R.S., B.P. 166, 38042 Grenoble
Cédex, France*

Received June 30, 1982; and in revised form September 16, 1982

Single crystals of the purple bronze $K_{0,9}Mo_6O_{17}$ have been grown by an electrolytic reduction technique. Measurements of the electrical resistivity show that this compound is a quasi two-dimensional metal. A crystal structure determination is used to explain the strongly anisotropic resistivity. $K_{0,9}Mo_6O_{17}$ is found to be trigonal with lattice parameters: $a = 5.538 \text{ \AA}$ and $c = 13.656 \text{ \AA}$; $Z = 1$. The space group is $P\bar{3}$. The K cations are surrounded by 12 oxygen anions which form icosahedral sites. One third of the Mo cations (Mo(1)) occupy tetrahedral sites, while the Mo(2) and Mo(3) cations have octahedral surroundings. The structure can be described as slabs of ReO_3 -type connected by KO_{12} icosahedra. Each slab is built up of 4 layers, parallel to the (001) plane, of Mo(2) and Mo(3) octahedra sharing corners. Two slabs are connected by K icosahedra which share 2 faces with the upper and lower neighboring Mo(3) octahedra. Each K icosahedron is edge linked to 3 upper and 3 lower Mo(1) tetrahedra. Each Mo(1) tetrahedron is itself corner linked to 3 Mo(3) octahedra of the neighboring layer. The deformations of the occupied polyhedra are a good illustration of the Pauling's third rule. There is no Mo(1)-O-Mo(1) bonding, so that the Mo-O-Mo bonding, infinite in the a and b directions, is disrupted in the c direction. The Zachariasen's bond length-bond strength relation has been applied to the Mo-O bonds. The computed effective mean Mo valences are +6 for Mo(1) on tetrahedral sites and about 5.1 and 5.8, respectively, for Mo(2) and Mo(3) on octahedral sites. The $4d$ electrons of Mo atoms are so located in the two-dimensional infinite slabs of octahedra. The conduction band is expected to be an antibonding π^* band resulting from the hybridization of the Mo $4d_{t_{2g}}$ and oxygen p_{π} states. Thus, the structural properties should lead to a very anisotropic Fermi surface and thus, to a quasi two-dimensional electrical conductivity.

Introduction

Des bronzes de métaux alcalins et de molybdène ont été préparés pour la première fois par Wold *et al.* en 1964 (1). Avec le

sodium, ces auteurs ont mis en évidence l'existence du composé monoclinique $Na_{0,9}Mo_6O_{17}$ dont la structure cristalline a été étudiée par Stephenson (2) et plus récemment par Gatehouse *et al.* (3). Avec le potassium, ils ont obtenu deux phases, également monoclinique; l'une rouge de composition $K_{0,35}MoO_3$, l'autre bleue de

* Adresse permanente: Faculté des Sciences et Techniques, Monastir, Tunisie.

formule K_xMoO_3 ($0,28 < x < 0,30$).¹ Graham et Wadsley (4) d'une part, Stephenson et Wadsley (5) d'autre part, ont fait l'étude structurale de ces deux phases. Peu après Bither *et al.* (6) ont préparé sous haute-pression des composés homologues pour la plupart des bronzes de tungstène; les phases cubiques Na_xMoO_3 ($0,90 < x < 0,97$) et K_xMoO_3 ($0,89 < x < 0,93$), la phase quadratique $K_{0,5}MoO_3$, et les composés $Rb_{0,27}MoO_3$ (hexagonal) et $Rb_{0,44}MoO_3$ (orthorhombique).

Quelques années plus tard, Réau *et al.* (7) reprenaient de façon systématique l'étude des bronzes de métaux alcalins et de molybdène. Outre les composés précédemment cités, ils ont mis en évidence de nouveaux composés: Li_xMoO_3 ($0,31 \leq x \leq 0,39$), $Li_{0,9}Mo_6O_{17}$ et $K_{0,85}Mo_6O_{17}$. Les auteurs ont proposé pour chacun de ces bronzes une maille (monoclinique) et un groupe d'espace, mais n'en ont pas établi la structure. Au vue des diagrammes de poudre ils ont proposé pour les deux derniers composés une isomorphie avec $Na_{0,9}Mo_6O_{17}$.

Récemment, nous avons pu obtenir, pour la première fois à notre connaissance, des monocristaux de bonne taille de bronze violet de potassium-molybdène. Les cristaux se présentaient sous la forme de plaquettes pouvant atteindre 5 mm de longueur. L'étude des propriétés physique de ce matériau: conductivité électrique, pouvoir thermoélectrique, susceptibilité magnétique, chaleur spécifique, s'est révélée intéressante (8). En particulier, l'étude de la conductivité électrique en fonction de la température par la méthode des quatre points montre que $K_{0,9}Mo_6O_{17}$ est un conducteur de type métallique bidimensionnel. A 300 K, la résistivité mesurée dans le plan de la plaquette est de l'ordre de $310^{-3} \Omega cm$, alors qu'elle est environ 10^3 fois plus élevée dans la direction perpendiculaire. A basse tem-

pérature, les courbes de résistivité et du pouvoir thermoélectrique présentent une anomalie en-dessous de 120 K que l'on peut interpréter par l'existence d'une onde de densité de charge électronique. Dans ces conditions, la détermination précise de la structure cristalline du bronze violet de potassium-molybdène nous a paru nécessaire pour comprendre les propriétés observées.

Preparation

Les cristaux de $K_{0,9}Mo_6O_{17}$ ont été préparés par électrocristallisation à partir d'un mélange fondu de K_2MoO_4 et MoO_3 répartis selon un rapport molaire de 1 à 4,9. Le mélange placé dans un creuset de platine à l'intérieur d'un four vertical était maintenu à $585^\circ C$, température largement supérieure au point de fusion. Les électrodes de platine plongées dans le bain fondu étaient, pour l'anode, une plaque d'environ $1 cm^2$ et, pour la cathode, un simple fil. Un courant de 40 mA était maintenu constant entre les deux électrodes. La durée de l'électrolyse était comprise entre 20 et 60 min. Les cristaux formés à la cathode avaient l'allure de plaquettes violettes hexagonales, facilement clivables. Leurs dimensions pouvaient atteindre $5 \times 5 \times 1 mm$.

Etude cristallographique

Les clichés de poudre des cristaux broyés, obtenus à l'aide d'une chambre de focalisation (radiation $FeK\alpha$) s'indexent dans une maille hexagonale: $a = 5,538(1)\text{\AA}$, $c = 13,656(2)\text{\AA}$. Aucun dédoublement de raies hkl , correspondant à une déformation monoclinique de la maille, n'est apparu.

Les clichés de diffraction obtenus à partir d'un monocristal, par les méthodes de Buerger et de De Jong-Bouman, ne révèlent également aucun dédoublement des taches, même pour des strates élevées. On ne note

¹ N.B. commas used as decimal points throughout.

pas non plus la présence d'une loi d'extinction systématique. Un examen plus approfondi des intensités des taches de diffraction montre que la symétrie du cristal est en fait trigonale.

Nous avons essayé de tourner une sphère dans un monocristal de K_{0,9}Mo₆O₁₇. Du fait de la grande facilité avec laquelle ces cristaux se clivent perpendiculairement à l'axe *c*, nous n'avons pu obtenir que des disques de faible épaisseur. Un disque de 0,07 mm de rayon et de 0,05 mm d'épaisseur a été placé sur un diffractomètre automatique à 4 cercles Philips. Tous les pics de diffraction situés à l'intérieur d'une demi-sphère d'Ewald, et dont l'angle de Bragg est inférieur à 42° pour la radiation MoK α utilisée, ont été mesurés; 2433 réflexions pour lesquelles la fréquence nette au sommet était supérieure à 2 fois l'écart type de la fréquence brute ont été enregistrées. Les raies faibles étaient mesurées jusqu'à trois fois successivement afin d'améliorer la statistique. Du fait de la faible absorption du cristal ($\mu R_{\max} = 0,35$) nous n'avons pas apporté de correction d'absorption. C'est afin de réduire au minimum cette absorption que nous avons préféré la radiation K α du molybdène à celle de l'argent; AgK α excite en effet la fluorescence du molybdène.

L'étude statistique de Wilson appliquée aux intensités des pics de diffraction, de même que les tests de piézoélectricité, montrent que la structure du composé est centro-symétrique. L'examen des intensités des plans *h0l* et *hhl* excluent sans ambiguïté le groupe d'espace $\bar{P}31m$. Le choix à effectuer entre les groupes $\bar{P}3$ et $\bar{P}3m1$ est plus délicat. La très grande majorité des intensités satisfait aux lois d'équivalence de la classe de Laue $\bar{3}m$; cependant pour certains pics de faible intensité il semble que les intensités des réflexions *hkil* et *h \bar{i} kl* soient différentes et donc seulement compatibles avec la classe $\bar{3}$. Ces différences sont, malgré tout, de l'ordre de la précision des mesures. Nous avons, dans ces condi-

tions, décidé d'affiner la structure dans chacun des groupes. Nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique et de dispersion anormale établis par Cromer et Waber. Le poids affecté à chaque réflexion était égal à $1/\sigma^2$ avec $\sigma = [N + N_1 + N_2 + (0,015(N - N_1 - N_2))^2]^{1/2}$ où *N*, *N*₁, *N*₂ représentent les comptages de la réflexion et du fond continu à gauche et à droite, correctement ajustés.

Les valeurs des paramètres de départ étaient celles proposées par Stephenson pour décrire la structure moyenne de Na_{0,9}Mo₆O₁₇ dans le groupe $\bar{P}3m1$ (2). En effet, ce composé cristallise dans le groupe spatial monoclinique *C2/m* avec $\beta = 90^\circ$. Cependant la présence d'une macle induit une symétrie apparente de Laue $\bar{3}m$, si l'on néglige le dédoublement des taches *hkl* avec *h* et (ou) *k* $\neq 0$. Stephenson a, dans un premier temps, décrit la structure de ce composé dans $\bar{P}3m1$. L'affinement converge et se stabilise pour une valeur encore élevée du résidu pondéré $WR(F) = 0,057$. L'examen des sections de densité électronique, obtenues par synthèse de Fourier différence, montre qu'il n'y a pas d'atome d'oxygène en position *3f*, mais que par contre deux atomes dont la charge correspond à celle de l'oxygène sont situés en position *2d* avec $z \approx 0,5$.

L'affinement obtenu en incluant cette nouvelle position conduit à un modèle beaucoup plus précis. L'accord entre les facteurs de structure observés et calculés est meilleur. La valeur du résidu pondéré $WR(F)$ est égal à 0,037 pour l'affinement effectué dans le groupe $\bar{P}3m1$, et de 0,035 pour celui décrit dans le groupe $\bar{P}3$. Nous avons appliqué le test d'Hamilton (9), (10) pour voir si cet écart était significatif. Le rapport \mathcal{R} des résidus pondérés est de 1,057. Dans le groupe $\bar{P}3m1$ le nombre d'observations indépendantes après calcul de moyenne des taches équivalentes est $n = 575$ pour un nombre $m = 32$ paramètres. Dans le groupe $\bar{P}3$ ces mêmes nombres sont

TABLEAU I
PARAMÈTRES DE POSITION ATOMIQUE

		0	0	$\frac{1}{2}$
K	1b	0	0	$\frac{1}{2}$
Mo(1)	2d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,36791(5)
Mo(2)	2d	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	0,92915(7)
Mo(3)	2c	0	0	0,21957(6)
O(1)	6g	0,1580(7)	0,8428(7)	0,3264(3)
O(2)	6g	0,1632(7)	0,8367(7)	0,8410(3)
O(3)	2d	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	0,4927(6)
O(4)	3e	$\frac{1}{2}$	0	0

$n = 889$ et $m = 40$. La différence du nombre de paramètres est $b = 8$. La fonction $\mathcal{R} b$, $n-m$, α , où $1-\alpha$ représente le niveau de confiance que l'on peut accorder à l'hypothèse de résidu pondéré le plus bas, prend pour valeurs respectivement 1,014 et 1,021 pour 889 et 575 observations lorsque $\alpha = 0,005$. Ces valeurs sont nettement inférieures au rapport $\mathcal{R} = 1,057$ observé; on peut donc considérer que $P\bar{3}$ est le bon groupe d'espace avec une probabilité de 99,5%.

La description de la structure dans le groupe $P\bar{3}$ est d'ailleurs sensiblement plus précise que celle faite dans $P\bar{3}m1$; les écarts types des paramètres de position calculés sont de 20% à 35% plus petits que dans $P\bar{3}$. Lors des derniers cycles d'affinement le taux d'occupation du site de potassium a été libéré; il se stabilise à une valeur $x = 0,95$ (1). La composition du cristal étudié peut donc s'écrire $K_{0,95}Mo_6O_{17}$; composition sensiblement différente de celle proposée par Réau (7) pour les siens. Cependant, compte tenu de l'agitation thermique élevée de l'atome de potassium (voir paragraphe c de la Discussion) et parce que une grande corrélation lie les paramètres de taux d'occupation et d'agitation thermique lors de l'affinement, il convient de ne pas accorder trop d'importance à ce résultat; c'est pourquoi nous écrivons $K_{0,9}Mo_6O_{17}$ tout au long de cet article. Le tableau I donne les paramètres de position de la structure dans le groupe $P\bar{3}$; le tableau II précise la taille et l'orientation des ellipsoïdes de vibration thermique. Le tableau

TABLEAU II
ELLIPSOÏDES D'AGITATION THERMIQUE

	Å	degré/A	degré/B	degré/C
K	0,19	150	30	90
	0,14	60	60	90
	0,08	90	90	0
Mo(1)	0,08	150	30	90
	0,07	90	90	0
	0,06	60	60	90
Mo(2)	0,08	90	90	0
	0,07	150	30	90
	0,06	60	60	90
Mo(3)	0,07	150	30	90
	0,07	90	90	0
	0,06	60	60	90
O(1)	0,15	74	47	80
	0,14	125	72	35
	0,09	140	48	123
O(2)	0,13	110	59	31
	0,12	49	71	95
	0,07	132	37	121
O(3)	0,26	150	30	90
	0,19	60	60	90
	0,06	90	90	0
O(4)	0,12	3	122	88
	0,09	93	124	43
	0,06	89	51	47

des facteurs de structure observés et calculés est déposé au NAPS.²

Discussion

(a) Description de la Structure

Comme le montre le tableau III des distances interatomiques, les cations Mo(1)

² Order from ASIS/NAPS, Microfiche Publications, P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, NY 10163. Remit in advance \$4.00 for microfiche copy or for photocopy, \$7.75 up to 20 pages plus \$0.30 for each additional page. All orders must be prepaid. Institutions and organizations may order by purchase order. However, there is a billing and handling charge for this service of \$15. Foreign orders add \$4.50 for postage and handling, for the first 20 pages, and \$1.00 for additional 10 pages of material. Remit \$1.50 for postage of any microfiche orders.

TABLEAU III
DISTANCES INTERATOMIQUES OBSERVÉES

Isosaèdre K	K-O(1) (×6)	2,811(4)	O(1)-O(1) (×6)	2,618(6)
	K-O(3) (×6)	3,199(0)	O(1)-O(3) (×6)	2,828(7)
Tétraèdre Mo(1)	Mo-O(1) (×3)	1,778(3)	O(1)-O(3) (×6)	3,710(6)
	Mo-O(3) (×1)	1,704(7)	O(1)-O(3) (×6)	3,713(6)
			O(3)-O(3) (×6)	3,204(7)
Octaèdre Mo(2)	Mo-O(2) (×3)	2,028(3)	O(2)-O(2) (×3)	2,826(5)
	Mo-O(4) (×3)	1,869(0)	O(4)-O(4) (×3)	2,769(0)
Octaèdre Mo(3)	Mo-O(1) (×3)	2,101(3)	O(2)-O(4) (×3)	2,707(3)
	Mo-O(2) (×3)	1,771(3)	O(2)-O(4) (×3)	2,707(3)
			O(1)-O(2) (×3)	2,618(6)
			O(2)-O(2) (×3)	2,712(5)
			O(1)-O(2) (×3)	2,755(5)
			O(1)-O(2) (×3)	2,757(5)

(position *2d*) occupent un site tétraédrique, tandis que les cations Mo(2) et Mo(3) (positions *2d* et *2c*) occupent des sites octaédriques. Les cations K (position *1b*) ont 12 voisins oxygène qui constituent des sites icosaédriques.

Cette structure peut être décrite par une succession, suivant l'axe *c*, de feuillets

épais d'octaèdres MoO₆ de type ReO₃, séparés par une couche d'icosaèdres KO₁₂; chaque icosaèdre étant lui-même entouré de 6 tétraèdres MoO₄ (Fig. 1). Un feuillet est constitué de 4 couches d'octaèdres Mo(2)O₆ ou Mo(3)O₆ reliés par des sommets, parallèles au plan (001). Deux feuillets sont reliés par une couche d'icosaèdres KO₁₂ qui partagent chacun une face avec un octaèdre Mo(3)O₆ du feuillet inférieur et une face avec un octaèdre Mo(3)O₆ du feuillet supérieur. Dans la couche, chaque icosaèdre est relié par une arête aux 6 icosaèdres voisins qui l'entourent. Chacun d'eux partage en outre une arête avec 6 tétraèdres Mo(1)O₄. Trois d'entre eux, "pointe en bas" sont reliés par les 3 sommets de leur base à 3 octaèdres Mo(3)O₆ du feuillet supérieur, les trois autres "pointe en haut" sont reliés de la même façon à 3 octaèdres Mo(3)O₆ du feuillet inférieur. L'ensemble respecte la symétrie $\bar{3}$ de la position *1b* du potassium (Fig. 2).

La structure de K_{0,9}Mo₆O₁₇ est donc différente de celle de Na_{0,9}Mo₆O₁₇ décrite par Stephenson (2). Les différences proviennent de la position de l'oxygène O(3). Dans

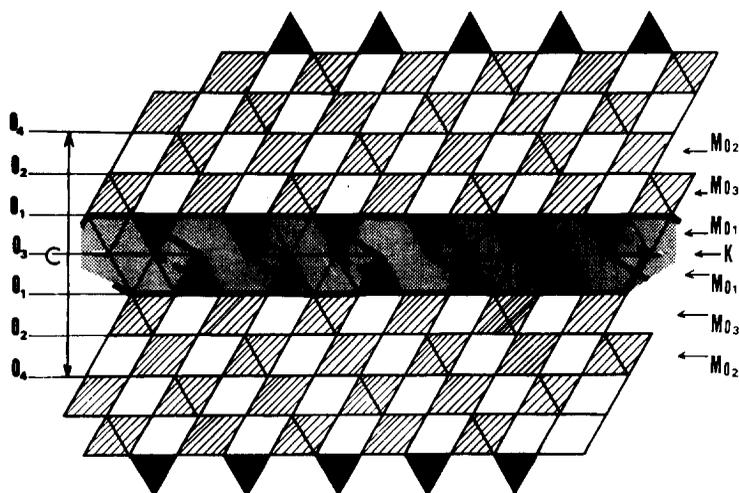


FIG. 1. Structure cristalline idéalisée vue selon l'axe *a*. Seuls les polyèdres occupés sont représentés. Ces polyèdres sont situés, soit dans le plan $(\bar{2}10)$, les octaèdres Mo₂ et Mo₃ et les icosaèdres K sont alors représentés en coupe; soit dans un plan parallèle immédiatement en avant, ces polyèdres sont alors représentés avec leurs faces. Les tétraèdres Mo₁ sont représentés en noir. Les différentes couches d'oxygène sont précisées à gauche.

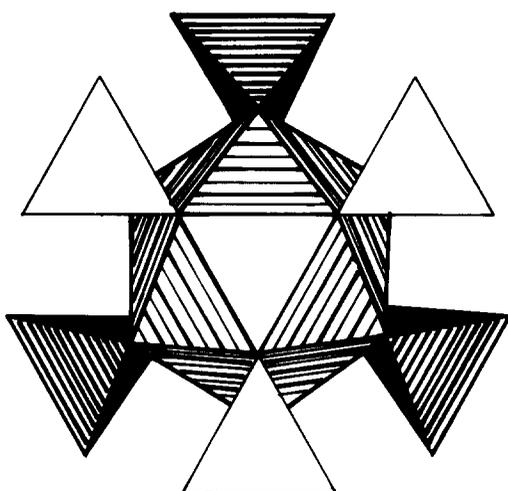


FIG. 2. Environnement de l'icosaèdre K par six tétraèdres Mo_1 .

le bronze de sodium, la position $3f$ de la structure moyenne est occupé statistiquement par 2 atomes d'oxygène avec $x = \frac{1}{2}$, $y = 0$, $Z = \frac{1}{2}$. Dans celui de potassium ces 2 atomes d'oxygène occupent la position $2d$ avec $x = \frac{1}{3}$, $y = \frac{2}{3}$, et $z = 0,493$. La structure moyenne de $Na_{0,9}Mo_6O_{17}$ peut être considérée comme une structure perovskite $A_{1/6}BO_3$, où suivant la direction de l'axe $\bar{3}$, 1 plan sur 6 des sites A est effectivement occupé. Tous les atomes de molybdène ont un environnement octaédrique, et l'atome de sodium a un environnement cuboctaédrique. Suivant l'axe trigonal l'empilement des atomes d'oxygène, des atomes de sodium et de ses lacunes considérés comme un seul type d'atomes est du type cubique faces centrées ABC, ABC, etc.

Dans $K_{0,9}Mo_6O_{17}$ on observe, suivant l'axe $\bar{3}$, le même type d'empilement, sauf pour la couche d'atomes d'oxygène de cote $z \sim \frac{1}{2}$ qui subit une rotation de 30° autour de l'axe trigonal en même temps qu'un certain écartement des atomes pour venir se placer au-dessus ou au-dessous des lacunes (Fig. 3). On observe l'empilement ABCDBC, ABCDBC, etc. L'empilement à ce niveau est moins compact. L'atome de potassium

prend un environnement icosaédrique et l'atome de molybdène Mo(1) possède maintenant un voisinage tétraédrique. Cette diminution de la coordinaence de l'atome Mo(1) est a rapprocher de celle proposée par Stephenson pour le même atome Mo(1) du bronze de sodium. En effet, pour expliquer la déformation monoclinique de $Na_{0,9}Mo_6O_{17}$, Stephenson a fait l'hypothèse, sans pouvoir la vérifier, de l'établissement d'un ordre oxygène/lacune d'oxygène sur le site $3f$ de la structure moyenne. Cet ordre, descriptible dans le groupe monoclinique $C2/m$, conduit à une coordinaence 5 de l'atome de molybdène Mo(1).

Il est également intéressant de rapprocher cette structure du bronze de potassium de celles des deux formes monoclinique et orthorhombique de l'oxyde Mo_4O_{11} déterminée par Kihlberg (11). Dans ce composé on observe aussi des feuilletts épais de 3 couches d'octaèdres MoO_6 de type ReO_3 séparés ici par une couche de tétraèdres MoO_4 . Les tétraèdres relient deux feuilletts d'octaèdres par leurs sommets.

Dans les polymolybdates de césium $Cs_2Mo_5O_{16}$ et $Cs_2Mo_7O_{22}$ étudiés par Gatehouse (12), on observe aussi un arrangement structural constitué de feuilletts d'octaèdres de molybdène MoO_6 reliés par des couches de polyèdres de césium. Ce-

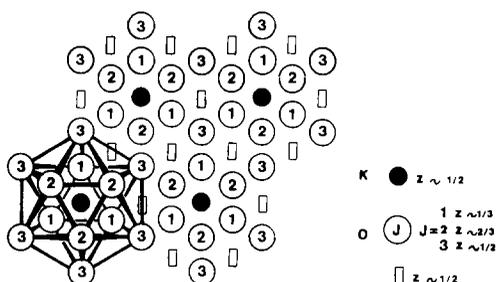


FIG. 3. Projection selon l'axe c d'une couche d'icosaèdres K idéalisés. Les petits rectangles donnent la position, ici inoccupée, de la couche d'atomes d'oxygène correspondant à un empilement hexagonal compact, tel que celui de $Na_{0,9}Mo_6O_{17}$.

pendant l'agencement des feuilletés où certains octaèdres sont reliés par des arêtes ainsi que l'environnement très irrégulier des atomes de césium, font que les structures de ces composés sont très différentes de celle du bronze étudié ici.

(b) Déformations des polyèdres occupés

La structure de K_{0,9}Mo₆O₁₇ est une bonne illustration de la 3ème règle de Pauling concernant la déformation des polyèdres occupés due aux forces de répulsion électrostatique (13).

On observe à l'intérieur du tétraèdre et des octaèdres de molybdène un décentrage des cations en direction des cations voisins de charge moins élevée. Ainsi dans le tétraèdre Mo(1)O₄ on observe 3 liaisons longues Mo(1)–O(1) de 1,778 Å et une liaison courte Mo(1)–O(3) de 1,704 Å. Cet écart correspond à un rapprochement suivant Oz de Mo(1) du plan des cations K⁺ et à un éloignement du plan des cations Mo(3) (voir Fig. 1). De même dans l'octaèdre Mo(3)O₆ les 3 liaisons courtes Mo(3)–O(2) de 1,771 Å opposées aux 3 liaisons longues Mo(3)–O(1) de 2,101 Å correspondent à un rapprochement de Mo(3) du plan des cations Mo(2) de charge moyenne moins élevée, par rapport au plan des cations Mo(1) de charge moyenne plus élevée (voir partie d)). La même remarque peut être faite au sujet de l'octaèdre Mo(2)O₆ ou l'opposition des 3 liaisons courtes Mo(2)–O(4) de 1,869 Å aux 3 liaisons longues Mo(2)–O(2) de 2,028 Å correspond à un rapprochement des plans voisins de cations Mo(2) entre eux, et à un éloignement de ceux de Mo(3) de charge moyenne intermédiaire.

En liaison avec le phénomène de décentrage des cations, le raccourcissement des distances oxygène–oxygène correspondant aux arêtes partagées entre polyèdres voisins occupés, apparaît aussi très nettement (voir Tableau III). La distance O(1)–O(1) de 2,618 Å qui est celle des 3 arêtes de la face partagée entre l'icosaèdre KO₁₂ et

l'octaèdre Mo(3)O₆ voisin, s'oppose, par exemple aux distances: O(1)–O(1) = 2,920 Å, O(2)–O(2) = 2,712 et O(1)–O(2) = 2,755 ou 2,757 Å des arêtes non partagées de cet octaèdre. De même la distance O(3)–O(3) = 3,204 Å de l'arête partagée entre deux icosaèdres voisins, ou la distance O(1)–O(3) = 2,828 Å de l'arête commune à l'icosaèdre et au tétraèdre Mo(1)O₄, s'oppose aux distances O(1)–O(3) = 3,710 ou 3,713 Å des autres arêtes non partagées de l'icosaèdre. Toutes les déformations observées montrent bien le caractère fortement ionique du composé. Il est possible cependant que les contraintes d'ajustement entre polyèdres de taille différente jouent un rôle important comme dans les olivines (14).

(c) Agitation Thermique

Le Tableau II donne l'orientation des ellipsoïdes d'agitation thermique. L'agitation thermique des atomes de molybdène semble normale et relativement isotrope. Tous les atomes Mo ont leur plan de principales vibrations parallèles au plan (110). Par contre l'agitation thermique de l'atome de potassium est élevée et très anisotrope. Son plan de principales vibrations est le plan (002). Il en est de même pour l'atome d'oxygène O(3), proche voisin du potassium et situé à peu près dans le même plan (002). Cet oxygène dont l'agitation est environ double de celle des autres n'appartient pas à la charpente des octaèdres de molybdène. Vraisemblablement sa position dépend étroitement de la présence ou de l'absence d'un atome K dans le site puisque ce dernier est partiellement occupé. Le facteur d'agitation thermique élevé des atomes K et O(3) traduit certainement le désordre atome K/lacune du site icosaédrique et, peut être le saut possible du cation K⁺ d'un site à l'autre dans le plan (002). L'étude de la conductivité ionique, actuellement en cours, permettra de préciser cette hypothèse.

TABLEAU IV
FORCES DE LIAISON s_i ET CHARGES EFFECTIVES
DES IONS^a

	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	M ^{ν+}
Mo(1)	(×1) 1,406 (×3)		(×1) 1,779 (×1)		6,0
Mo(2)		(×1) 0,634 (×3)		(×2) 1,052 (×3)	5,1
Mo(3)	(×1) 0,503 (×3)	(×1) 0,437 (×3)			5,8
K	(×1) 0,124 (×6)		(×3) 0,026 (×6)		0,9
O ^{x-}	2,0	2,1	1,9	2,1	

^a Les multiplicités des forces de liaison s_i (M–O) et s_i (O–M) sont indiquées entre parenthèses respectivement à droite et au-dessus de leurs valeurs. La charge effective des cations M^{ν+} est obtenue en effectuant $\sum_i s_i$ horizontalement, celle des anions O^{x-} en effectuant cette sommation verticalement.

L'agitation thermique des autres atomes d'oxygène est à peu près normale et très anisotrope. Celle de l'atome O(1) qui appartient aussi à l'environnement icosaédrique est sensiblement plus élevée, probablement pour la même raison que précédemment. Les atomes O(1) et O(2) ont leur plan de vibrations principales approximativement parallèles au plan ($\bar{1}$ 1 0), c'est-à-dire perpendiculaire au plan de vibrations principales des atomes de molybdène. L'atome O(4) constitue un peu un cas à part. Son agitation moyenne est relativement plus faible, et il vibre principalement suivant la direction de l'axe **a**.

(d) Répartition des électrons 4d des ions Mo et conductivité électronique

Zachariasen a développé une méthode de calcul des forces de liaison entre anions et cations proches voisins, où est prise en compte l'anisotropie des forces de liaison (15). Cette méthode appliquée au composé étudié avec les valeurs D_1 de 1,885 pour le molybdène et 2,286 pour le potassium conduit aux forces de liaison s_i et aux charges effectives V_i de tous les ions, relatés dans le Tableau IV. Les valeurs des valences moyennes calculées sont tout à fait acceptables.

Elles confirment l'occupation partielle des sites de potassium, et précisent la répartition des électrons 4d des cations Mo. Le cation Mo(1) en site tétraédrique est à l'état Mo⁶⁺, tandis que les cations Mo(2) et Mo(3) en site octaédrique ont respectivement la charge moyenne +5,1 et +5,8. Ce sont ces cations qui échangent des électrons par l'intermédiaire des atomes d'oxygène dans des liaisons de type Mo–O–Mo. Ces transferts électroniques dans le plan des feuillettes d'octaèdres se traduisent par l'existence d'une bande de conduction hybridée construite sur les états 4d des atomes de molybdène et les états 2p des atomes d'oxygène. Dans la direction perpendiculaire au plan des feuillettes, les transferts électroniques sont bloqués au niveau des plans de molybdène Mo(1) comme le montre leur charge +6. En effet, suivant cette direction, de tels transferts ne pourraient se faire que dans des liaisons du type Mo(3)–O–Mo(1)–O–O–Mo(1)–O–Mo(3) dont les intégrales correspondantes doivent être extrêmement faibles. En conséquence la bande de conduction du matériau et sa surface de Fermi sont extrêmement anisotropes, et la conductivité électrique observée est quasi bidimensionnelle.

Comme le montre la charge effective +5,1 des cations Mo(2) situés de part et d'autre du plan (001) les électrons 4d sont en grande partie localisés autour de ce plan. L'étude de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique à basse température révèle un comportement explicable par l'apparition d'une onde de densité de charge. L'étude du bronze violet de potassium à basse température par diffraction des rayons X et des neutrons est en cours.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Monsieur M. Marezio pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour la critique constructive qu'il a bien voulu apporter à ce texte.

References

1. A. WOLD, W. KUNNMANN, R. J. ARNOTT, AND A. FERRETTI, *Inorg. Chem.* **3**, 545 (1964).
2. N. C. STEPHENSON, *Acta Crystallogr.* **20**, 59 (1966).
3. B. M. GATEHOUSE, *Chem. Commun.* **13**, (1971).
4. J. GRAHAM AND A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **20**, 93 (1966).
5. N. C. STEPHENSON AND A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **18**, 241 (1965).
6. T. A. BITHER, J. L. GILLSON, AND H. S. YOUNG, *Inorg. Chem.* **5**, 1559 (1966).
7. J. M. REAU, C. FOUASSIER, AND P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **1**, 326 (1970).
8. R. BUDER, J. DEVENYI, J. DUMAS, J. MARCUS, J. MERCIER, C. SCHLENKER, AND H. VINCENT, *J. Phys. (Paris) Lett.* **43**, L-59 (1982).
9. W. C. HAMILTON, *Acta Crystallogr.* **18**, 502 (1965).
10. W. C. HAMILTON, "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, p. 285, Kynoch Press, Birmingham, England (1974).
11. L. KIHLBORG, *Ark. Kemi* **21**, 365 (1963).
12. B. M. GATEHOUSE, *J. Less-Common Metals* **36**, 53 (1974).
13. L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1960).
14. H. VINCENT, E. F. BERTAUT, W. H. BAUR, AND R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr.* **B32**, 1749 (1976).
15. W. H. ZACHARIASEN, *J. Less-Com. Metals* **62**, 1 (1978).