

Composes isomorphes $MeX_2O_4E_2$

I. Etude vibrationnelle de $MnSb_2O_4$ entre 4 et 300 K: champ de force et tenseur élastique

R. CHATER*, J. R. GAVARRI,* ET F. GENET

Laboratoire de Chimie-Physique, Centre Scientifique et Polytechnique, Université Paris XIII, 93430 Villetaneuse et U.A. au CNRS N° 453, Ecole Centrale, 92290 Châtenay Malabry, France

Received July 22, 1985; in revised form November 22, 1985

A vibrational study of the tetragonal antimony oxides (Mn, Ni, Zn) $Sb_2O_4E_2$ in which E is a lone pair has been carried out using Raman and infrared spectroscopy between 4 and 300 K. A force field calculation has been performed using previous results (J. P. Vigouroux *et al.*, *Spectrochim. Acta A* **38**, 393, 1982) and a new structural evolution approach using models and results of X-ray and neutron diffraction experiments (R. Chater and J. R. Gavarrì, *J. Solid State Chem.* **59**, 123, 1985). This approach delivers mean force constants F_a, F_c , elastic constants C_{ij} , and Grüneisen parameters. Using these results it has been possible to propose initial force constants which have been refined. For $MnSb_2O_4$ the following results are obtained: (1) In MnO_6 octahedra, the six Mn—O bond force constants are about 60 N m^{-1} . (2) In SbO_3E tetrahedra, the three Sb—O force constants are about 200 N m^{-1} while O—Sb—O angle force constants are in the range $50\text{--}70 \text{ N m}^{-1}$. (3) SbE \cdots SbE interactions are evaluated in the three Mn, Zn, Ni isomorphous compounds: the interaction is strongly connected with the Sb—Sb distances found in these structures. It is shown that the force field calculation is in agreement with the results of the structural evolution approach: the values $F_a = 49 \text{ N m}^{-1}$, $F_c = 70 \text{ N m}^{-1}$ can be compared qualitatively with the various averaged force constants. © 1986 Academic Press, Inc.

Introduction

Divers travaux concernant les propriétés physiques et structurales des oxydes mixtes de formule générale MeX_2O_4 ($Me = Pb^{IV}, Sn^{IV}, X = Pb^{2+}$ ou $Me = Ni^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}; X = Sb^{3+}, As^{3+}$) ont été entrepris depuis plusieurs années (1-9). Jusqu'à ce jour, seuls les oxydes Pb_3O_4 et $SnPb_2O_4$ ont fait l'objet d'études spectroscopiques, IR et Raman sur poudre (10). L'étude vibrationnelle de l'antimonite de manganèse a donc été entreprise afin de proposer un

champ de force permettant de caractériser les diverses liaisons, en s'appuyant sur les résultats des précédentes études d'évolution structurale en fonction de la température. Nous utiliserons, en particulier les valeurs de dilatations de liaisons et les valeurs de constantes élastiques C_{ij} (Pa) que nous avons obtenues indirectement à partir de modèles (8, 9).

I. Rappels

a. Structure. L'antimonite de manganèse $MnSb_2O_4$ cristallise dans le système quadratique. Les paramètres de la maille à 300

* Address correspondence to: Ecole Centrale, 92290 Châtenay-Malabry, France.

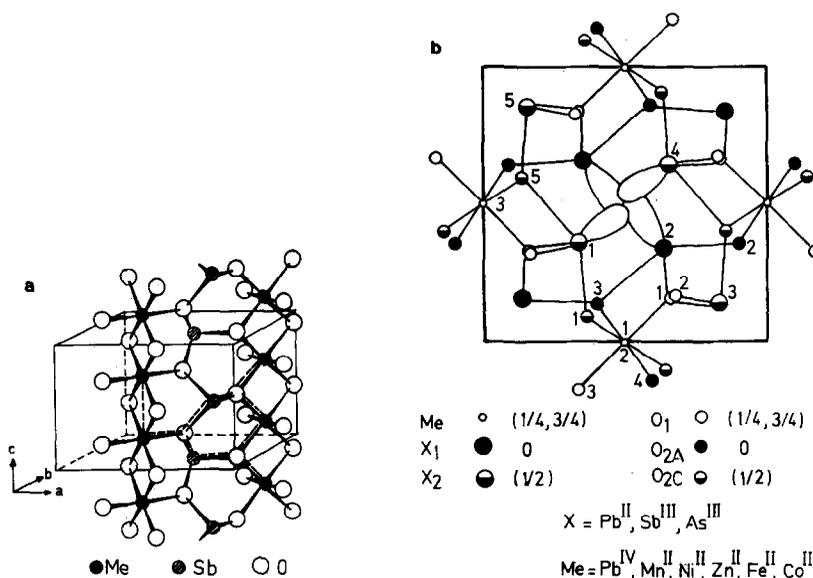


FIG. 1. (a) Structure de MnSb_2O_4 : agencements des octaèdres $[\text{MnO}_6]$ et des tétraèdres $[\text{SbO}_3\text{E}]$. (b) Projection de la structure quadratique de MnSb_2O_4 dans le plan (a, b). Les paires "E" sont représentées par des lobes.

K sont $a = 8,7145 \text{ \AA}$, $c = 6,0011 \text{ \AA}$, le groupe spatial est $P4_2/mbc$ (D_{4h}^{13}). La maille contient 4 unités formulaires.

La Fig. 1a représente la structure de MnSb_2O_4 et la Fig. 1b la projection de cette structure sur le plan (a, b).

Cette structure peut être décrite à partir de chaînes d'octaèdres MnO_6 ayant en commun une arête, qui se développent suivant l'axe c. Chaque octaèdre est formé de 4 liaisons $\text{Mn}-\text{O}_2$ et de 2 liaisons $\text{Mn}-\text{O}_1$. Ces chaînes sont reliées entre elles par des liaisons $\text{Sb}-\text{O}$ dont 4 liaisons $\text{Sb}-\text{O}_1$ et 2 liaisons $\text{Sb}-\text{O}_2$. On note la présence de colonnes "vides" parallèles à l'axe c formées par des ions en contact direct. Le polyèdre de coordination des ions Sb^{III} est un tétraèdre irrégulier; chaque Sb^{III} possède une paire d'électrons non liée qui pour certains auteurs (12, 13) joue un rôle stéréochimique comparable à celui d'un atome d'oxygène. Si l'on tient compte de cette paire E, les ions Sb^{III} sont situés au centre de tétraèdres irréguliers O_3E d'où la notion

d'entité SbO_3E , constituant des chaînes dans $\text{MnSb}_2\text{O}_4\text{E}_2$.

b. *Évolution structurale.* Les récentes études d'évolution structurale (6, 8, 9) réalisées principalement par diffraction de neutrons sur échantillons polycristallins, ont permis d'accéder simultanément aux grandeurs suivantes:

- dilatations de liaisons ($\text{Mn}-\text{O}$, $\text{Sb}-\text{O}$);
- constantes élastiques $C_{11} + C_{12}$, C_{13} , C_{33} (Pa);
- constantes de Grüneisen anisotropes (γ_a, γ_c);
- températures de Debye anisotropes (θ_a, θ_c) qui donnent les fonctions chaleurs spécifiques anisotropes C_a, C_c . A partir de potentiels de paires simplifiés, les dilatations de liaisons ont été interprétées et ont en particulier permis la définition *a priori* d'une échelle de constantes de force. Quant aux grandeurs "macroscopiques" liées à la maille comme par exemple les fonctions "dilatation" $\alpha(T)$, elles ont été entièrement

interprétées à partir des relations de Grüneisen appliquées au domaine 5–300 K:

$$\alpha_a(T) = V^{-1}\{(s_{11} + s_{12})\gamma_a C_a(T) + s_{13}\gamma_c C_c(T)\}$$

$$\alpha_c(T) = V^{-1}\{2s_{13}\gamma_a C_a(T) + s_{33}\gamma_c C_c(T)\}.$$

Pour MnSb_2O_4 , par exemple, ces fonctions "dilatations" calculées $\alpha(T)$ ont été adaptées aux fonctions observées $\alpha^{\text{obs}}(T)$ entre 5 et 300 K en utilisant deux relations supplémentaires issues d'une modélisation propre aux structures $\text{MeX}_2\text{O}_4\text{E}_2$:

$$\chi_a = s_{11} + s_{12} + s_{13} \text{ et } \chi_c = 2s_{13} + s_{33}$$

où χ_a et χ_c sont des compressibilités anisotropes calculées d'après un modèle physique et utilisant les constantes de force moyennes F_a , F_c obtenues à partir des températures de Debye expérimentales θ_a , θ_c . Les méthodes d'analyse d'évolution structurale ont ainsi permis le calcul préalable de grandeurs élastiques en l'absence de toute étude sur monocristaux.

Les grandeurs obtenues pour MnSb_2O_4 sont les suivants: $s_{11} + s_{12} = 1,09 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$; $s_{13} = -0,42 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$; $s_{33} = 1,27 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$; $\gamma_a = 0,50$; $\gamma_c = 0,56$; $F_a = 49,1 \text{ N/m}$; $F_c = 70,2 \text{ N/m}$; $\chi_a = 0,68 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$; $\chi_c = 0,45 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$; $\chi_0 = 2\chi_a + \chi_c = 1,81 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. Les présentes valeurs résultent d'une légère modification de notre modèle initial (8): le nombre de liaisons effectives correspond à 48 liaisons chimiques et 28 liaisons d'interaction complémentaires soit 76 liaisons par maille qui se décomposent en 22 liaisons suivant **a** et 32 liaisons suivant **c**.

II. Partie expérimentale

Echantillon

La synthèse hydrothermale de l'antimonite de manganèse a été entreprise afin d'obtenir des monocristaux de tailles suffisantes, en faisant réagir dans une solution HF 5%, à 500°C et sous pression de 1000 bars, le mélange stoechiométrique $\text{MnO} +$

Sb_2O_3 , pendant une quinzaine de jours. Des cristaux verts clairs ont été obtenus sous forme d'aiguilles irrégulières de dimensions maximales: $2 \times 0,1 \times 0,1 \text{ mm}$. La majeure partie du produit synthétisé est obtenue sous forme d'un mélange polycristallin.

L'identification des phases est effectuée par analyse radiocristallographique, ce qui nous a permis de déterminer que le mélange était constitué en majorité de MnSb_2O_4 , de Sb_2O_3 et MnO se trouvant en faible quantité (<10%). Les cristaux ont été sélectionnés pour les analyses spectroscopiques.

Spectroscopie Raman

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre CODERG à triple monochromateur et d'une source laser à argon ionisé dont la puissance est variable et peut atteindre 400 mW; les raies excitatrices employées avaient pour longueur d'onde $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ et $\lambda = 4880 \text{ \AA}$. Les spectres aux basses températures ont été enregistrés en utilisant un cryostat à circulation d'hélium ou d'azote.

Spectroscopie d'absorption infra-rouge

Les spectres d'absorption infra-rouge ont été enregistrés avec un spectromètre Perkin-Elmer 580, pour la gamme de fréquences comprises entre 4000 et 200 cm^{-1} . Les échantillons étaient sous forme de poudre finement broyée et dispersée dans KBr ou ICs puis pastillée sous pression (5 tonnes environ). Les spectres infra-rouge, dans le domaine 50–200 cm^{-1} , ont été enregistrés à l'aide d'un interféromètre à transformation de Fourier "POLYTEC FIR 30." Les échantillons étaient dispersés dans des films de polyéthylène.

III. Résultats expérimentaux

La Fig. 2 représente les spectres de diffusion Raman des composés MnSb_2O_4 , NbSb_2O_4 . Les spectres d'absorption infra-rouge se trouvent rassemblés sur la Fig. 3.

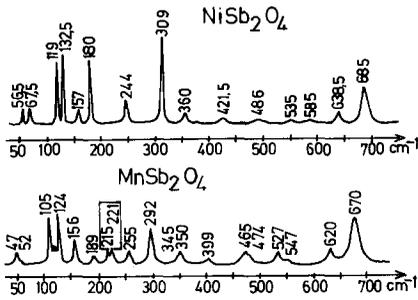


FIG. 2. Spectres Raman de MnSb_2O_4 et de son isomorphe NiSb_2O_4 à $T = 300$ K. On remarque l'analogie entre certaines fréquences et les intensités associées.

Nous pouvons constater que les spectres de diffusion Raman (Fig. 2) et d'absorption infra-rouge (Fig. 3) des composés étudiés, sont pratiquement identiques pour les raies situées à des fréquences supérieures à 300 cm^{-1} . Ces résultats montrent que les cations Mn^{2+} , Ni^{2+} , ne jouent qu'un faible rôle sur les fréquences observées supérieures à 300 cm^{-1} ; par conséquent celles-ci peuvent être attribuées aux seuls mouvements des atomes d'antimoine et d'oxygène.

Le Tableau I donne les fréquences Raman observées pour MnSb_2O_4 à 4, 77, 300 K, ainsi que les valeurs des fréquences infra-rouge observées pour MnSb_2O_4 à 300 K.

Toutefois à basse température, les spectres étant mieux résolus, plusieurs informations complémentaires ont été obtenues (présence de doublets par exemple).

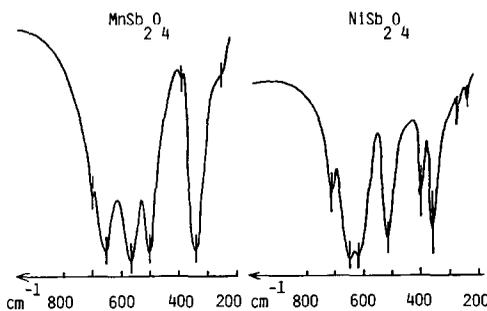


FIG. 3. Spectres d'absorption infra-rouge de MnSb_2O_4 et NiSb_2O_4 à $T = 300$ K.

Aucune expérience de polarisation n'a pu être réalisée faute de monocristaux de taille suffisante. Les attributions sont donc *a priori* particulièrement délicates. Afin de compenser ce manque d'information, nous bénéficions cependant des résultats acquis pour des composés isomorphes de MnSb_2O_4 , soit au cours d'études antérieures pour Pb_3O_4 et SnPb_2O_4 (10), soit au cours d'études actuelles relatives à NiSb_2O_4 et ZnSb_2O_4 .

Interprétation

Dénombrement des modes de vibration. Le dénombrement des modes de vibration

TABLEAU I
FRÉQUENCES VIBRATIONNELLES DE MnSb_2O_4

I	Raman			IR 300 K
	4 K	77 K	300 K	
TF	671	671	670	680
M	621	621	620	647
f	548,5	548	547	569
M	528,5	528	527	495
M	475	474	473,5	385
M	467	466	465	340
f	400	399	398,5	250
m	350	350	350	198 ^a
m	346	346	345	170 ^a
F	293,5	293	292	134 ^a
M	256	255	254,5	96,5 ^a
m/f	225	222	221	79 ^a
f	215	215	215	
f/m	191,5	191	189	
M	157	156	155,5	
MF	125,5	125	124	
f	119,5	119	118	
f	114	112	112	
M/F	107	106	105	
m	52,5	52	52	
m	48	48	47	

Note. La similitude des spectres vibrationnels permet une attribution fiable de divers modes (Fig. 2). (1) fréquences élevées (670,620): liaisons Sb—O; (2) basses fréquences (47,52,155): interactions diverses mettant en jeu en majorité des ions Sb.

^a Valeurs obtenues par spectroscopie infra-rouge lointain.

du cristal ($\mathbf{k} = \mathbf{C}$) dans le groupe D_{4h}^{13} ($Z = 4$) est le suivant:

$$\Gamma_{op} = 5A_{1g} + 7A_{2g} + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 9E_g$$

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

$$+ 3A_{1u} + 4A_{2u} + 5B_{1u} + 3B_{2u} + 12E_u$$

(i) (IR) (i) (i) (IR)

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

avec R = actif en Raman

IR = actif en infra-rouge

i = inactif.

On s'attend à trouver donc 26 raies de diffusion Raman et 16 bandes d'absorption infra-rouge.

Analyse en coordonnées normales

Choix des coordonnées internes: champ de force.

Nous avons utilisé les 20 jeux de coordonnées internes (Tableau II) choisis antérieurement lors de l'étude de Pb₃O₄ et SnPb₂O₄ de manière à décrire le mieux possible la structure en introduisant toutes les liaisons et tous les angles entre liaisons adjacentes. En particulier nous avons introduit l'interaction Sb—Sb dans le plan perpendiculaire à l'axe c , pour tenir compte de la présence et du rôle que joue la paire d'électrons non liée. Cette interaction dépend nécessairement des distances Sb—Sb qui diffèrent d'une structure à l'autre, comme le montre le paragraphe V.2.

IV. Hypothèses de base pour le calcul du champ de force

Lors de l'étude vibrationnelle de Pb₃O₄ et SnPb₂O₄, Vigouroux *et al.* (10) ont proposé une analyse des spectres vibrationnels de ces 2 composés isomorphes et un champ de force mettant en évidence d'une part, la différence de raideurs dans les liaisons chimiques d'un même composé et d'autre part le fait que les octaèdres $Me^{IV}O_6$ sont plus rigides dans Sn^{IV}Pb^{II}O₄ qu'ils ne le sont dans Pb₃O₄.

TABLEAU II
DÉFINITION DES COORDONNÉES INTERNES

Coordonnées d'élongation			
Me(1)—O ₂ (1)	$d_1(2,13)$		
Me(1)—O ₁ (1)	$d_2(2,21)$		
Sb(1)—O ₂ (1)	$D_1(1,95)$		
Sb(2)—O ₁ (2)	$D_2(2,01)$		
Sb(2)—O ₂ (3)	D_3		
Sb(1)—Sb(4)	$D_4(4,25)$		
Coordonnées de déformation angulaire			
O ₁ (1)—Sb(2)—O ₁ (2)	γ_3	O ₁ (1)—Me(1)—O ₂ (3)	α_1
O ₂ (3)—Sb(2)—O ₂ (2)	γ_2	O ₁ (1)—Me(1)—O ₂ (1)	α_2
O ₁ (1)—Sb(2)—O ₂ (3)	γ_4	O ₂ (3)—Me(1)—O ₂ (4)	α_3
O ₁ (1)—Sb(2)—O ₂ (2)	γ_1	O ₂ (1)—Me(1)—O ₂ (3)	α_4
Sb(2)—O ₁ (1)—Sb(3)	β_1	Me(1)—O ₂ (1)—Sb(1)	ϵ_1
Me(1)—O ₂ (1)—Me(2)	δ	Me(3)—O ₂ (5)—Sb(5)	ϵ_2
Sb(1)—O ₂ (5)—Sb(5)	β_2	Me(1)—O ₁ (1)—Sb(2)	ϵ_3
Coordonnées d'interaction			
O ₂ (3)—Me(1)/Me(1)—O ₂ (4)	d_{11}	Me(1)—O ₂ (1)/Me(1)—O ₂ (3)	d_{11}
Me(1)—O ₂ (1)/Me(1)—O ₂ (4)	d_{11}	Me(1)—O ₁ (1)/Me(1)—O ₁ (3)	d_{22}
Sb(2)—O ₁ (1)/Sb(3)—O ₁ (1)	D_{22}	Sb(1)—O ₁ (1)/Sb(1)—O ₁ (2)	D_{22}
Me(3)—O ₂ (5)/Sb(5)—O ₂ (5)	$d_1 D_1$	Me(1)—O ₂ (3)/Me(1)—O ₁ (1)	$d_1 d_2$

Note. Nous désignons l'atome de manganèse par *Me*. Les distances interatomiques sont entre parenthèses. La numérotation des atomes est représentée dans la Fig. 1.

D'après nos récents résultats d'évolution structurale concernant les isomorphes $Me^{II}Sb_2O_4$ (8, 9), les liaisons $Me^{2+}-O$ sont plus longues que les liaisons $Sb^{3+}-O$ et la différence de charge entre Me^{2+} et Sb^{3+} laisse prévoir que les liaisons $Sb-O$ sont nettement plus fortes que les liaisons $Me^{2+}-O$. Ainsi les calculs de dilatation thermique ont montré (Tableau IV) que les liaisons $Me-O_1$ (d_2) se dilatent beaucoup plus que les liaisons $Me-O_2$ (d_1): on leur attribue des constantes de forces moins élevées ($d_1 > d_2$). Par contre les liaisons $Sb-O_2$ (D_1) se dilatent plus que les liaisons $Sb-O_1$ (D_2) qui pourtant présentent des distances plus longues. Leur constante de force est donc *a priori* plus faible ($D_1 < D_2$). De ce fait, les liaisons D_2 sont attendues comme les plus rigides de la structure $MeSb_2O_4$. Un résultat totalement différent avait été obtenu dans le cas des isomorphes SnPb₂O₄ et Pb₃O₄ (Tableau III).

L'affinement du champ de force dépend non seulement du choix initial des coordonnées internes, mais aussi du jeu initial de

TABLEAU III

CONSTANTES DE FORCE ET D'INTERACTION CALCULÉES POUR Pb_3O_4 ET $SnPb_2O_4$ (10), ET $MnSb_2O_4$ (PRÉSENT TRAVAIL), ET LES VALEURS INITIALES CONCERNANT LES ISOMOPHES $MeSb_2O_4$

<i>f</i>	Valeurs initiales pour les composés $MeSb_2O_4^a$			Constantes de force et d'inter- action calculées pour $MnSb_2O_4$	
	Pb_3O_4 ($N\ cm^{-1}$)	$SnPb_2O_4$ ($N\ cm^{-1}$)	($N\ cm^{-1}$)	($N\ cm^{-1}$)	($N\ cm^{-1}$)
$fd_1 (Me-O_2)$	1,57	1,95	0,50	fd_1	0,703
$fd_2 (Me-O_1)$	0,70	1,08	0,40	fd_2	0,525
$fD_1 (Sb-O_2)$	0,50	0,50	1,60	fD_1	1,700
$fD_2 (Sb-O_1)$	0,70	0,83	2,00	fD_2	2,00
fD_3	0,02	0,02	0,01	fD_3	0,01
$fD_4 (Sb-Sb)$	0,30	0,30	0,05	fD_4	0,05
$f\bar{\gamma} (O-Sb-O)$	0,20	0,20	0,50	$f\gamma_1$	0,70
$f\alpha_1 (O-Me-O)$	0,25	0,25	0,20	$f\gamma_2$	0,01
$f\alpha_2 (O-Me-O)$	0,35	0,60	0,20	$f\gamma_3$	0,50
$f\alpha_3 (O-Me-O)$	0,25	0,25	0,20	$f\gamma_4$	0,01
$f\alpha_4 (O-Me-O)$	0,25	0,25	0,20	$f\alpha_1$	0,30
$f\beta (Sb-O-Sb)$	0,10	0,10	0,40	$f\alpha_2$	0,45
$f\delta (Mn-O-Mn)$	0,20	0,20	0,20	$f\alpha_3$	0,35
$f\epsilon (Mn-O-Sb)$	0,10	0,10	0,30	$f\alpha_4$	0,15
$fd_{d_1} O_2(3)Me(1)/Me(1)-O_2(4)$	0,30	0,30	0,10	$f\beta_1$	0,30
$fd_{d_1}' Me(1)-O_2(1)/Me(1)-O_2(4)$	-0,05	0,07	0,10	$f\delta$	0,30
$fd_{d_1}'' Me(1)-O_2(1)/Me(1)-O_2(3)$	0,17	0,31	0,10	$f\beta_2$	0,01
$fd_{d_2} Me(1)-O_1(1)/Me(1)-O_1(3)$	0,20	0,38	0,10	$f\bar{\epsilon}$	0,30
$fDD_2 Sb(2)-O_1(1)/Sb(3)-O_1(1)$	-0,10	-0,10	-0,30	fd_{d_1}	-0,13
$fd_{1D_1} Me(3)-O_2(5)/Sb(5)-O_2(5)$	-0,18	-0,18	-0,15	fd_{d_1}'	0,11
$fd_{1d_2} Me(1)-O_2(3)/Me(1)-O_1(1)$	-0,07	-0,07	-0,20	fd_{d_1}''	0,11
				fd_{d_2}	0,025
				fDD_2	-0,10
				fd_{1D_1}	-0,10
				fd_{1d_2}	-0,10

^a Ce jeu initial de constantes de force est postulé après avoir respecté (1) les inégalités entre constantes de forces (2) les rapports de valeurs, issus de l'échelle précalculée puis modifiée en tenant compte des résultats acquis sur Pb_3O_4 et $SnPb_2O_4$.

constantes que l'on décide d'affiner. Les inégalités précédentes doivent être complétées par une échelle calculée a priori de valeurs de constantes de forces principales. Ces constantes de forces de liaisons sont évaluées à partir d'un calcul élémentaire utilisant un potentiel de paires simplifié et des hypothèses de répartition de charges; le modèle tient compte des dilatations locales expérimentales obtenues à partir des mesures par diffraction de neutrons (1).

Le Tableau V présente les valeurs moy-

ennes des constantes de forces suivant les directions **a** et **c**, calculées pour $MnSb_2O_4$, $NiSb_2O_4$, $ZnSb_2O_4$ à partir des analyses d'évolution structurale (1-9). Le Tableau VI rappelle les hypothèses et les résultats qui découlent de l'adaptation de modèles simplifiés de potentiels de paires. Ces résultats ont été ensuite mis à l'échelle à partir notamment des valeurs moyennes des constantes de force F_a et F_c obtenues à partir des études d'évolution structurale par diffraction de neutrons.

TABLEAU IV
DISTANCES INTERATOMIQUES À 300 K ET
DILATATIONS THERMIQUES ENTRE 5–300 K DE
MnSb₂O₄ (RÉF. (8))

Nature de liaison	Distances (Å)	Dilatation (10 ⁻⁶ K ⁻¹) (5–300 K)
Mn–O ₁	2,214	29
Mn–O ₂	2,132	–0,3
Sb–O ₁	2,013	–3,2
Sb–O ₂	1,953	13,9
O ₂ (0)–O ₂ (0)	3,030	–8,5
Mn(¼)–Mn(¾)	3,0005	7,5
O ₁ (¼)–O ₁ (¾)	3,0005	7,5

TABLEAU V
CONSTANTES DE FORCES ET CONSTANTES
ÉLASTIQUES CALCULÉES (RÉF. (1, 8))

	MnSb ₂ O ₄	NiSb ₂ O ₄	ZnSb ₂ O ₄
F _a (N/m)	49,10	52,06	41,38
F _c (N/m)	70,20	78,76	87,36
C ₁₁ + C ₁₂ (10 ¹¹ Pa)	1,21	1,30	1,12
C ₁₃ (10 ¹¹ Pa)	0,39	0,47	0,40
C ₃₃ (10 ¹¹ Pa)	1,04	1,07	1,09

Ainsi le jeu initial de constantes de force est défini en tenant compte (voir Tableau III).

(1) Des inégalités entre constantes de forces déduites de l'étude de l'évolution structurale.

(2) Des rapports de ces constantes issues de l'échelle précalculée à partir d'un potentiel de paires, puis modifiée en tenant en

compte des résultats acquis sur Pb₃O₄ et SnPb₂O₄ (10) et des valeurs F_a et F_c (8).

L'ensemble de ces considérations impose que les liaisons les plus courtes dans un octaèdre Me^{IV}O₆(Pb₃O₄, SnPb₂O₄) sont *a priori* les moins rigides tandis que dans un octaèdre Me^{II}–O₆ ce sont les liaisons les plus longues Me^{II}–O₁ qui ont les constantes de force les plus faibles.

Détermination du champ de force

Lors de notre calcul de champ de force,

TABLEAU VI
ADAPTATION D'UN MODÈLE DE POTENTIEL DE PAIRES U(r) = Ar^{-m} + Br⁻¹ AVEC B = 1/4πε₀ · βZZ' (REF. (1))

Composés	Liaisons et charges	Valeurs de β optimisée ^a	f ^{calc} × 10 ^{2b} (Nm ⁻¹)	α ^{calc} × 10 ^{-6b} K ⁻¹	α ^{obs} × 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Me ⁴⁺ Pb ₂ O ₄ (X–O ₁ covalentes)	Pb(+4)–O ₂ (–2)	0,30	4,22	4,5	0 ± 8
	Sn(+4)–O ₂ (–2)	0,30	4,82	4,3	3,8 ± 5
	Pb(+4)–O ₁ (–¾)	0,30	1,50	13,3	8 ± 5
	Sn(+4)–O ₁ (–¾)	0,30	1,71	12,7	12 ± 5
	Pb(+¾)–O ₂ (–2)	0,30	0,59	28,7	17 ± 10
Me ²⁺ Sb ₂ O ₄ (Me–O ₂ covalentes)	Ni(+¾)–O ₁ (–2)	0,30	0,85	23,4	13 ± 6
	Zn(+¾)–O ₁ (–2)	0,30	0,71	26,9	30 ± 8
	Mn(+¾)–O ₁ (–2)	0,30	0,68	26,0	29 ± 5
	Sb(+3)–O ₁ (–2)	0,30	4,14	5,5	0 ± 5
	Sb(+3)–O ₂ (–¾)	0,30	2,34	10,0	14 ± 5

^a β est calculé en adaptant les α^{calc} aux α^{obs} pour chaque famille MePb₂O₄ et MeSb₂O₄; compte-tenu des erreurs expérimentales une valeur unique de β a été utilisée. En outre, l'optimisation prend en compte une valeur de m située entre 5 et 7.

$$b f^{calc} = U'' = 230,4 \times 10^{-30} (m - 1)\beta ZZ'/r^3; \alpha^{calc} = - \left(\frac{k_B}{2r} \times \frac{U'''}{(U'')^2} \right) = \frac{m + 4}{2r^2 f} k_B.$$

nous avons utilisé les programmes GMAT et VSEC de Schachtshneider (14) et Bates (15) basés sur la méthode de Shimanouchi (16), qui permettent d'accéder aux valeurs des constantes de force dans un cristal, et qui ont été utilisés par Vigouroux et Huson, dans l'analyse des composés Pb_3O_4 et $SnPb_2O_4$ (10).

Les affinements sont réalisés à partir des principes suivants:

—Nous ne cherchons pas à obtenir un affinement valable au cm^{-1} près, compte tenu de l'incertitude de certaines raies des spectres, de la complexité de la structure et surtout des choix faits lors de la définition des diverses interactions.

—Lors des premiers essais, nous n'affinons d'abord que les fréquences les plus

élevées correspondant aux élongations, les autres constantes étant bloquées. Après un premier affinement, l'expérience montre que les raies de basses fréquences sont également à peu près ajustées; il suffit alors de jouer sur les constantes de déformation angulaire pour parfaire l'affinement.

Précisons que la solution donnant le meilleur accord entre fréquences observées et fréquences calculées n'est pas unique *a priori*. Ainsi le choix du champ de force retenu pourra être justifié par sa transférabilité aux composés les plus proches de $MnSb_2O_4$ c'est-à-dire $NiSb_2O_4$ et $ZnSb_2O_4$ et sa validité sera confirmée par le bon accord avec les résultats expérimentaux; cette étude est en cours.

Les Tableaux VII et VIII présentent le

TABLEAU VII
COMPARAISON ENTRE FRÉQUENCES CALCULÉES ET FRÉQUENCES OBSERVÉES ET DEP POUR $MnSb_2O_4$
EN SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN

$MnSb_2O_4$			
f observées (cm^{-1})	f calculées (cm^{-1})	Mode	DEP
671	671	B_{1g}	$90D_2 + 6\epsilon_3$
621	639	E_g	$84D_2 + 6\epsilon_3 + 5d_2/D_2$
548	555	A_{1g}	$12d_1 + 63D_1 + 5\epsilon_1 + 5d_1/D_1$
528	530	B_{1g}	$5d_1 + 72D_2 + 6\epsilon_1 + 5d_1/D_1$
474	477	A_{1g}	$21d_2 + 47D_2 + 8\gamma_1 + 6\alpha_3 + 11\beta_1 + 5\epsilon_3$
466	469	E_g	$33d_2 + 32D_2 + 10\gamma_1 + 8\beta_1 + 5d_1/D_1$
399	403	E_g	$77d_1 + 5\gamma_1$
350	358	E_g	$60d_1 + 10D_2 + 12\gamma_1$
346	350	A_{1g}	$38d_1 + 5D_1 + 14\gamma_1 + 5\alpha_1 + 10\alpha_2 + 7\alpha_3 + 6\delta + 12\epsilon_3$
293	301	B_{1g}	$33d_1 + 26\gamma_1 + 8\alpha_1 + 7\alpha_3 + 6\delta + 14\epsilon_2 - 2d_1D_1$
255	259	B_{1g}	$5\gamma_1 + 46\gamma_3 + 31\alpha_2 + 8\alpha_3 + 7\alpha$
222	227	E_g	$25d_2 + 25D_2 + 12\alpha_1 + 11\alpha_2 + 20\epsilon_1$
215	221	B_{1g}	$28d_1 + 6\gamma_1 + 12\gamma_3 + 5\alpha_1 + 20\alpha_3 + 17\delta + 18\epsilon_3$
191	197	E_g	$6d_1 + 5D_2 + 18\gamma_1 + 5\alpha_1 + 4\alpha_2 + 17\alpha_4 + 24\epsilon_2$
156	144	A_{1g}	$11d_2 + 29D_2 + 8D_4 + 29\gamma_1 + 5\alpha_2 + 6\beta_1$
125	136	E_g	$6d_1 + 6D_2 + 30\gamma_1 + 37\alpha_2$
119	124	E_g	$19D_2 + 16\gamma_1 + 5\alpha_1 + 5\alpha_2 + 14\alpha_4 + 14\alpha_4 + 16\beta_1$
112	108	B_{1g}	$11d_1 + 11D_1 + 4D_2 + 7\gamma_1 + 11\gamma_3 + 6\alpha_1 + 7\alpha_2 + 11\epsilon_2 + 22\epsilon_3$
106	98	A_{1g}	$4d_1 + 23d_2 + 18D_1 + 5\alpha_1 + 8\alpha_2 + 6P_1 + 7\epsilon_1 + 17\epsilon_2$
52	54	E_g	$5d_1 + 20\alpha_1 + 6\alpha_4 + 11\epsilon_1 + 27\epsilon_2 + 17\epsilon_3$
48	47	B_{1g}	$51D_4 + 10\epsilon_2 + 23\epsilon_3$

TABLEAU VIII
 COMPARAISON ENTRE FRÉQUENCES CALCULÉES ET FRÉQUENCES OBSERVÉES ET DEP POUR MnSb_2O_4
 EN SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRA-ROUGE

MnSb_2O_4			
f observées (cm^{-1})	f calculées (cm^{-1})	Mode	DEP
700–680	677,7	E_u	$85D_2$
647	632	A_{2u}	$87D_2$
569	{ 564	E_u	$21d_1 + 54D_1$
	{ 540	E_u	$12d_1 + 65D_1$
495	496,7	E_u	$29d_2 + 37D_2$
385	370	E_u	$41d_1 + 15D_1$
340	{ 363	E_u	$38d_1 + 5D_1 + 10D_2$
	{ 345	A_{2u}	$48d_1 + 11\gamma_1 + 21\gamma_3 + 13\epsilon_2$
250	253	E_u	$16\alpha_2 + 53\alpha_3$
198 ^a	{ 194	E_u	$11d_1 + 34d_2 + 9D_1 + 16D_2 + 9\gamma_1$
	{ 186	A_{2u}	$40\gamma_1 + 43\alpha_2 + 6\epsilon_3$
170 ^a	163	E_u	$7d_1 + 12D_1 + 18\gamma_1 + 13\gamma_3 + 20\epsilon_2 + 11\epsilon_3$
134 ^a	130	E_u	$16D_1 + 24\gamma_1 + 12\beta_1 + 7\alpha_1 + 10\epsilon_2$
96,5 ^a	{ 99	A_{2u}	$28\alpha_1 + 14\alpha_2 + 9\epsilon_1 + 17\epsilon_2 + 21\epsilon_3$
	{ 91	E_u	$24d_2 + 16\gamma_1 + 18\epsilon_2 + 11\epsilon_3$
79 ^a	78,8	E_u	$7D_1 + 16\alpha_1 + 11\alpha_2 + 12\epsilon_1 + 28\epsilon_3$

^a I. R. Pointain.

jeu de fréquences calculées et observées pour MnSb_2O_4 et la distribution d'énergie potentielle (DEP). Nous n'avons retenu que les contributions supérieures à 5%. L'accord entre fréquences observées et calculées est tel que $1/N \sum (\Delta\nu_i/\nu_i)$ est de l'ordre de 2,7% en moyenne.

Ainsi les résultats du calcul d'affinement des fréquences actives en diffusion Raman et en absorption infra-rouge nous ont fait adopter en définitive le champ de force défini dans le Tableau III.

V. Discussion

(1) Champ de force

Les constantes de force affinées confirment donc les données d'évolution structurale préalables portant sur MnSb_2O_4 .

Le rapport moyen des rigidités des liaisons Sb—O (moyennes) et Me—O est de l'ordre de: $f_D/f_d = 3$.

Les angles les plus rigides sont bien les angles impliquant des ions Sb^{3+} ; ces angles

(γ_1 et γ_3) correspondent à des liaisons courtes ($< 2 \text{ \AA}$) et des constantes f_D fortes.

Les angles les moins rigides sont les angles des octaèdres: le rapport f_γ/f_α est de l'ordre de 2, ce qui témoigne d'interactions angulaires entre orbitales Me—O assez faibles mais qui contribuent fortement à certaines DEP. Remarquons que le rapport f_α/f_d vaut environ $\frac{1}{2}$ alors que le rapport f_γ/f_D vaut environ $\frac{1}{3}$: cela correspond à des formes d'orbitales et des distributions électroniques très différentes entre octaèdres MeO_6 et tétraèdres SbO_3E , ce qui est prévisible *a priori*.

En outre, on observe que f_γ est supérieur à $f_\beta, f_\epsilon, f_\delta$ ce qui s'explique bien par le fait que les interactions mettent en jeu des angles centrés sur de petits ions Sb^{3+} à forte densité électronique, alors que les interactions $f_\beta, f_\epsilon, f_\delta$ dépendent peu des ions liés à l'atome central; ceci est un résultat logique puisqu'il s'agit d'interactions entre orbitales "oxygène," c'est-à-dire entre orbitales électroniques peu denses, issues d'un atome d'oxygène.

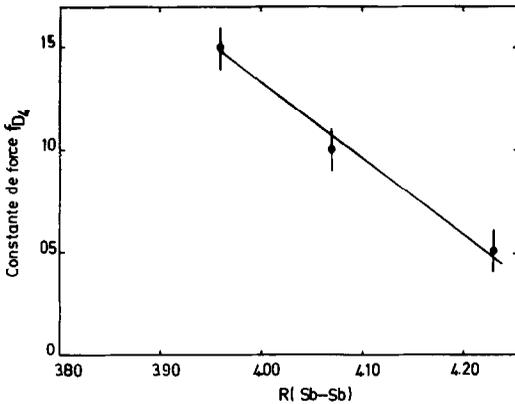


FIG. 4. Variation de l'interaction Sb—Sb en fonction des distances observées dans MnSb₂O₄, ZnSb₂O₄, NiSb₂O₄.

Les interactions entre liaisons sont aussi dans des rapports compatibles avec ceux issus des valeurs de constantes élastiques classiques:

$$f_{(d4)}/f_d \sim \frac{1}{6}, f_{(D/D)}/f_D \sim \frac{1}{6}.$$

Les rapports de constantes élastiques classiques que l'on peut observer pour des composés cubiques du type MnO, NiO où existent les octaèdres MnO₆, ou NiO₆ sont de l'ordre de

$$\frac{C_{12}}{C_{11}} \sim \frac{C_{44}}{C_{11}} \sim \frac{0,8}{2,5} \sim \frac{1}{3}.$$

(2) Interaction Sb—Sb

L'ensemble des constantes de force ayant été ainsi affiné, une fréquence reste fortement dépendante (50%) de l'interaction Sb—Sb dans le plan horizontal (f_{D4}). Cette interaction s'explique par la présence de paires d'électrons non liées qui jouent le rôle de dipôles Sb³⁺—E. Dans chacun des trois composés MnSb₂O₄, NiSb₂O₄, ZnSb₂O₄, cette fréquence ne peut être adaptée qu'avec des valeurs bien définies, et distances d'un composé à l'autre, de la constante f_{D4} . Ainsi on obtient les valeurs suivantes:

Composés	ν (cm ⁻¹)	Distance Sb—Sb (Å)	$f_{(D4)}$ (10 ² N/m)
NiSb ₂ O ₄ ^a	67,5	3,96	0,15
ZnSb ₂ O ₄ ^a	57	4,07	0,10
MnSb ₂ O ₄	48	4,23	0,05

^a Les valeurs caractérisant NiSb₂O₄ et ZnSb₂O₄ sont extraites d'affinements partiels.

La Fig. 4 permet de constater sans ambiguïté la relation entre f_{D4} et la distance Sb—Sb d'interaction lorsque l'on passe d'un composé à l'autre.

Cette dernière constatation renforce notre conviction concernant l'existence de telles interactions dans les isomorphes $MeSb_2O_4$. Dans le cas de Pb₃O₄ et SnPb₂O₄ où les distances Pb—Pb sont respectivement de 3,8 et 3,72 Å, Vigouroux *et al.* (10) évaluent les coefficients f_{D4} à 0,3010² N/m. Dans PbO α , des interactions analogues dues aux paires E ont été évaluées sans ambiguïté à 0,4010² N/m (11).

Remarquons toutefois que dans le cas des composés $MeSb_2O_4E_2$, l'ordre de grandeur le plus élevé (0,15 N/m), qui est trouvé pour NiSb₂O₄, reste dans le domaine des faibles interactions. Par contre, dans le cas de Pb₃O₄ et PbO α , il s'agirait de liaisons dipôle-dipôle comparables à certaines liaisons Pb^{II}—O.

Le mécanisme d'interaction dipolaire suivant peut être proposé: le paire E permet de définir un "dipôle" Sb^{+ δ} —E^{- δ} ($\delta = 2$) interagissant avec le dipôle voisin Sb^{+ δ} —E^{- δ} ; trois paramètres définissent l'interaction résultante: la distance R_{Sb-Sb} imposée par la structure, l'orientation (angle ϕ) de l'axe Sb—E par rapport au vecteur \mathbf{R} , la distance Sb—E qui est de l'ordre de 1 Å (12, 13).

Pour $\phi = 0$, l'interaction est purement répulsive, pour $\phi = 90^\circ$, le potentiel est négatif. Chaque structure impose une configuration propre; en outre les déplacements électroniques qui correspondent à un pompage, sont différents suivant les ions Me^{2+}

engagés; par conséquent, l'orientation ϕ et la distance Sb—E dépendent vraisemblablement de l'entourage ionique, ce qui permet de comprendre les variations importantes de f_{D4} lorsque l'on passe de NiSb_2O_4 à MnSb_2O_4 : en effet on constate que les f_{D4} sont dans le rapport 3 alors que la distance Sb—Sb ne varie que de 5%.

(3) *Relation entre constantes de force affiniées et constantes F_a et F_c déterminées par évolution structurale*

Rappelons que pour MnSb_2O_4 , les constantes de forces moyennes obtenues par diffraction de neutrons sont telles que $F_a = 0,510^2 \text{ N/m}$ et $F_c 0,710^2 \text{ N/m}$. Ces valeurs nous ont permis de calibrer le jeu initial de constantes de force.

Si les angles étaient infiniment rigides, les valeurs de F_a et F_c avec $F_a < F_c$ pourraient s'expliquer à partir des dispositions des liaisons suivantes:

—dans le plan **a, b**, les liaisons fortes D et faibles d se trouvent en série et $\langle f_a \rangle^{-1}$

$$= \frac{1}{N} \sum f^{-1}.$$

—le long de l'axe **c** les liaisons fortes et faibles se trouvent en parallèle et $\langle f_c \rangle$

$$= \frac{1}{N} \sum f_i.$$

On en déduit donc approximativement des constantes de force telles que $\langle f_a \rangle$ est effectivement inférieure à $\langle f_c \rangle$; $\langle f_a \rangle \sim 0,65 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$ et $\langle f_c \rangle \sim 0,79 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$; pour comparaison rappelons que l'on a obtenu $F_a(\text{neutron}) = 0,49 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$, $F_c(\text{neutron}) = 0,70 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$. Compte-tenu des raideurs angulaires correspondant à des constantes de 0,3 (O—Me—O) à 0,7 (O—Sb—O) 10^2 N m^{-1} et compte-tenu d'une distribution quasi isotrope d'angles, on peut donc conclure à un bon accord numérique entre les valeurs F_a et F_c obtenues par diffraction de neutrons et l'ensemble du jeu de constantes de forces, obtenu par spectrométrie Raman et infra-rouge.

(4) *Constantes de forces et constantes élastiques*

Le Tableau VI donne les constantes élastiques C_{ij} obtenues d'après les modèles d'évolution structurale.

Lors de l'étude des constantes élastiques C_{ij} des isomorphes MeSb_2O_4 , nous avons établi que les rapports C_{13}/C_{33} , $C_{13}/C_{11} + C_{12}$ valent environ $\frac{1}{3}$. Ces rapports ne donnent bien sûr qu'une indication moyenne de l'importance des interactions à 90° . Toutefois on peut remarquer que l'ensemble des interactions (autres qu'angulaires) $f_{dd'}$, $f_{DD'}$, f_{dD} sont au minimum de l'ordre de 8% des constantes de force d'élongation fortes (pour les f_{DD}), et peuvent atteindre 25% dans les cas de constantes faibles. Les rapports "macroscopiques" C_{13}/C_{33} , $C_{13}/(C_{11} + C_{12})$ reflètent donc bien l'ensemble de ces ordres de grandeur "microscopiques." Il y a donc une bonne cohérence entre les résultats de calculs issus des études d'évolution structurale et ceux issus des études vibrationnelles.

(5) *Déplacements de fréquence entre 4 et 300 K*

L'analyse des déplacements de chaque fréquence montre que systématiquement:

—des déplacement très faibles, inférieurs à 1 cm^{-1} , sont associés à des DEP contenant plus de 50% des liaisons fortes (D), ces liaisons ayant des dilatations faibles,

—certaines fréquences se déplacent davantage (1 à 2 cm^{-1}) et correspondent à des contributions f_a ou f_d assez importantes; rappelons que les liaisons d ont des dilatations importantes.

—une seule fréquence se déplace de manière importante: la bande à 221 cm^{-1} à 300 K passe à 222 cm^{-1} à 77 K , et 225 cm^{-1} à 4 K (17): le déplacement anormalement important entre 77 et 4 K a été attribué à la transition magnétique qui porte essentiellement sur une modification des distributions

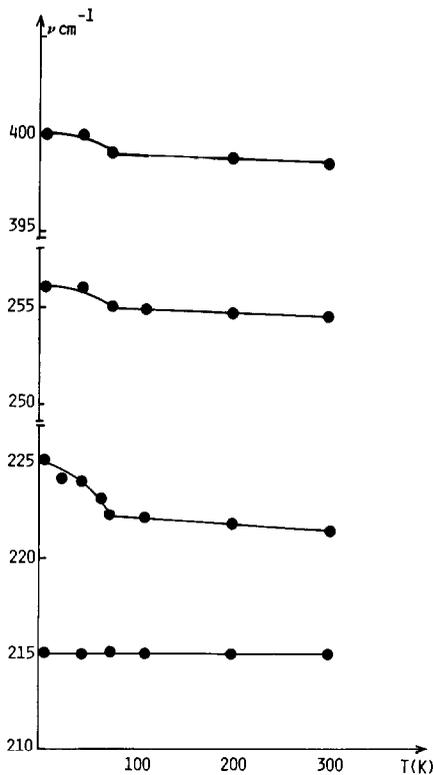


FIG. 5. Variation de fréquence liée aux modes vibrationnels dans les octaèdres MnO_6 ; le changement se situe au voisinage de la température de Néel $T_N(\text{Mn}) = 60 \pm 5$ K.

électroniques dans les octaèdres MnO_6 (Fig. 5): or cette fréquence est caractérisée par une DEP (25% $d_2 + 23\%$ α) qui est donc liée aux octaèdres.

Conclusion

Il y a en fait une convergence entre trois démarches:

—Après affinement, le jeu de constantes de force établi à partir du choix initial de coordonnées internes est en bon accord avec les résultats d'évolution structurale qui ont permis de calculer les constantes de force macroscopiques F_a et F_c .

—Le jeu de constantes de force ainsi établi est en accord au moins qualitatif avec

les constantes élastiques C_{ij} calculées en utilisant d'une part les valeurs des dilata-tions et d'autre part un modèle de calcul de compressibilité.

—Les compressibilités étant connues, il a été possible de définir des constantes de Grüneisen anisotropes, γ_a , γ_c de l'ordre de 0,40 à 0,60; or, entre 4 et 300 K, les déplacements de fréquence sont très faibles: un calcul simple ($\gamma_i = (v/\omega)(d\omega/dv) = -(1/\alpha_i\omega_i)(d\omega_i/dT)$) donne une constante de Grüneisen moyenne inférieure à 1 ce qui confirme les valeurs initialement calculées.

Remerciements

Cette étude a pu être menée à terme grâce aux travaux initiaux de J. P. Vigouroux (C.E.A. de Saclay) de E. Husson (Ecole Centrale, Châtenay-Malabry) qui nous ont en outre fait bénéficier de toute leur expérience. Nous remercions aussi G. Lucazeau (Université Paris XIII) pour tous ses conseils et son aide lors des expériences de spectroscopie et de la rédaction du manuscrit. Nos remerciements s'adressent aussi à P. Portes pour son aide technique.

Références

1. J. R. GAVARRI, *J. Solid State Chem.* **43**, 12 (1982); *C.R. Acad. Sci. Paris*, 292 (1981).
2. J. R. GAVARRI, J. P. VIGOUROUX, ET G. CALVARIN, *J. Solid State Chem.* **36**, 81 (1981).
3. J. R. GAVARRI ET D. WEIGEL, *Acta Crystallogr. Sect. A* **38**, 195 (1982).
4. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **16**, 55 (1976).
5. J. R. GAVARRI, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **14**, 91 (1975).
6. J. R. GAVARRI, G. CALVARIN, ET B. CHARDON, *J. Solid State Chem.* **47**, 132 (1983).
7. J. R. GAVARRI ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **49**, 14 (1983).
8. R. CHATER ET J. R. GAVARRI, *J. Solid State Chem.* **59**, 123 (1985).
9. R. CHATER, J. R. GAVARRI, A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **60**, 78 (1985).
10. J. R. VIGOUROUX, Thèse 3ème cycle à Paris VI (1982); J. P. VIGOUROUX, E. HUSSON, G. CALVARIN, ET N. Q. DAO, *Spectrochim. Acta A* **38**, 393 (1982).
11. J. R. VIGOUROUX, G. CALVARIN, ET E. HUSSON, *J. Solid State Chem.* **45**, 343 (1982).

12. S. T. ANDERSON ET A. ASTRÖM, *Sol. St. Chem. Proceed. 10th Mat. Res. Symp.* (1972).
13. J. GALY, G. MEUNIER, S. T. ANDERSON, ET A. ASTRON. *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
14. J. H. SCHACHTSCHNEIDER, Shell Development Company, Technical Report, pp. 231–264 (1964).
15. J. B. BATES, *J. Chem. Phys.* **56**, 1910 (1972).
16. T. SHIMANOUCI, M. TSUBOI, ET T. MIYAZAWA, *J. Chem. Phys.* **35**, 1957 (1961).
17. J. R. GAVARRI, R. CHATER, ET F. GENET, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **21** (1984).