

50.376

1971

74

n° d'ordre: 247

50376

1971

74

# THESE

*présentée*

A L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES

ET TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le titre de*

DOCTEUR TROISIÈME CYCLE

(CHIMIE STRUCTURALE)



*par*

*Paul Dhamelincourt*

ETUDE STRUCTURALE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

DE COMPOSES CRISTALLISES DE L'ION  $PBr_4^+$



Thèse soutenue le 10 Mai 1971 devant la Commission d'Examen

M. DELHAYE

J. HEUBEL

D. THOMAS

President

Examineurs

UNIVERSITE DE LILLE  
FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE,  
FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG,  
ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. le Doyen DEFRETIJN René	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LIEBAERT	I.U.T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAMEZ Michel	I.U.T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

## PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENADOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C.U.E.E.P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

## PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

## MAITRES DE CONFERENCE (et Chargés des fonctions)

M. ABBAR	I.U.T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques

M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
Mme MORIAMEZ-BOULLET Claude	I.U.T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Bernard	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE Louis	C.S.U. Valenciennes
M. POVY Jean Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectrique
M. ROOS Philippe	I.U.T. Lille
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. BEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Raman de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur M.DELHAYE.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'attention qu'il a toujours portée à mon travail et la sollicitude avec laquelle il m'a guidé .

Je remercie très vivement Messieurs les Professeurs J.HEUBEL et D.THOMAS pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce mémoire.

Je voudrais également remercier Madame CRUNELLE, Maître-Assistante, pour l'aide bienveillante qu'elle m'a apportée dans la réalisation de ce travail.

Je ne puis citer toutes les personnes, qui par leurs conseils ou leur aide pratique m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'elles en soient ici particulièrement remerciées.

## Sommaire

	Pages
Introduction.	
Chapitre I : Préparation des échantillons .....	1
I.A. Préparation et purification du pentabromure de phosphore..	3
I.B. Préparation de l'heptabromure de phosphore.....	4
I.C. Préparation du chloropentabromoiodure de phosphore.....	5
I.D. Préparation de la forme ionique du trifluorodibromure de phosphore .....	5
Chapitre II : Spectres de vibration des cristaux .....	6
II.A. Dynamique des réseaux cristallins.....	7
II.A.1 - Equation des mouvements d'un cristal vibrant.	
II.A.2 - Expression des solutions.	
II.A.3 - Conditions aux limites.	
II.A.4 - Expression de l'énergie phonons.	
II.A.5 - Courbe de dispersion des phonons d'un cristal ionique.	
II.B. Propriétés de symétrie des cristaux et théorie des groupes	15
II.B.1 - Rappels	
a. Notion de groupe.	
b. Isomorphisme.	
c. Sous groupe - sous groupe invariant.	
d. Groupe facteur.	
II.B.2 - Groupe spatial infini d'un réseau cristallin	
II.B.3 - Groupe facteur d'un cristal.	
II.B.4 - Groupe ponctuel cristallographique.	
II.B.5 - Groupe de site.	
II.B.6 - Groupe "moléculaire".	
II.B.7 - Groupe $C(\vec{K})$ du vecteur d'onde $\vec{K}$ .	
II.C. Application de la théorie des groupes au dénombrement des modes normaux de vibration d'un cristal .....	19
II.C.1 - Conditions normales d'excitation.	
II.C.2 - Méthodes de dénombrement.	
a. Méthode de Bhagavantham et Venkatarayudu.	
b. Méthode du site de Halford.	
II.D. Conclusions .....	26

Chapitre III. Appareillage .....	28
III.A. Choix du spectromètre .....	29
III.B. Choix de la source .....	29
III.C. Platines de transfert .....	31
III.C.1 - Platine cryostat .	
III.C.2 - Platine pour solide à température ambiante.	
III.C.3 - Platine pour étude à haute température.	
III.D. Conclusion .....	32
 Chapitre IV. Interprétation des spectres Raman - Discussion .	
IV.A. Pentabromure et heptabromure de phosphore.....	33
IV.A.1 - Structure cristalline et dénombrement des modes normaux de vibration .....	33
IV.A.2 - Interprétation des spectres Raman et attribution des modes normaux de vibration .....	34
IV.A.2a: Caractérisation des modes internes.	
IV.A.2b: Caractérisation des modes externes.	
IV.A.2c: Réorientation des ions dans le cristal de $\text{PBr}_5$ .	
IV.A.2d: Attribution des modes normaux et con- clusion .....	39
IV.B. Etude du chloropentabromoiodure de phosphore.....	40
IV.B.1 - Hypothèses structurales .....	41
IV.B.2 - Résultats et discussion .....	42
IV.B.2a : Interprétation du spectre de vibrations internes.	
IV.B.2b: Spectre des vibrations externes.	
IV.B.3 - Conclusion .....	43
IV.C. Etude de la forme ionique du trifluorodibromure de phos- phore .....	44
IV.C.1 - Etude du composé à l'état dissous.	
IV.C.2 - Résultats et discussion .....	45
 Chapitre V. Caractérisation par spectrométrie Raman de composés mixtes contenant l'ion $\text{PBr}_4^+$ .....	48
V.A. Mise en évidence et étude de bromures mixtes de phosphore et de tantale .....	49
V.A.1 - Préparation des échantillons et étude par spectro- métrie Raman.	
V.A.2 - Résultats et discussion.	
 Conclusion .....	53
Bibliographie.	

# **INTRODUCTION**

Le but de ce travail était l'étude des dérivés halogénés du phosphore V par spectrométrie Raman. Une recherche bibliographique approfondie nous a montré que si les dérivés chlorés avaient fait l'objet de très nombreux travaux, il n'existait par contre sur les dérivés bromés qu'une seule étude effectuée par GERDING et NOBEL relative au pentabromure de phosphore.

Après une mise au point concernant la forme moléculaire du pentachlorure de phosphore (qui a fait l'objet du travail de D.E.A.), nous nous sommes proposés d'étudier plus en détail ces dérivés bromés. La plupart de ceux-ci sont des solides ioniques et nous avons orienté notre choix sur ceux du type  $\text{PBr}_4^+ \text{A}^-$ , c'est-à-dire contenant l'ion  $\text{PBr}_4^+$  associé à divers anions monoatomiques ou polyatomiques.

Ce choix a pour conséquence essentielle, d'une part de pouvoir interpréter plus aisément les spectres de vibration, grâce à la présence d'un ion commun et d'autre part, de se faire une idée de la perturbation de cet ion (fonction de la séparation des oscillations primitivement dégénérées) dans les composés étudiés.

# **CHAPITRE I**

## **PREPARATION DES ECHANTILLONS**

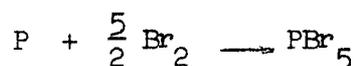
Les substances étudiées ont été préparées au laboratoire.

Nous décrivons dans ce chapitre les méthodes de synthèse utilisées, ainsi que les techniques de préparation.

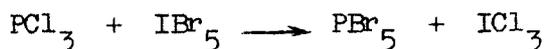
I.- A. Préparation et Purification du Pentabromure de Phosphore . -

Connu depuis 1826, ce composé peut être préparé de trois façons :

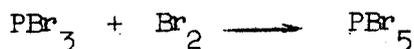
. Par addition du brome sur le phosphore selon la réaction (1) :



. Par action du trichlorure de phosphore sur le pentabromure d'iode (2) :



. Par action du brome sur le tribromure de phosphore (1) :



Nous avons éliminé les deux premières réactions, car l'une est violente et l'autre conduit à un mélange de constituants difficilement séparables. La troisième, par contre, donne lieu théoriquement à la formation d'un produit pur. Le pentabromure de phosphore étant la substance de base pour la synthèse d'autres composés, il nous fallait disposer d'une quantité importante de ce produit. N'ayant trouvé dans la littérature aucune méthode de préparation satisfaisante nous avons donc, après de nombreux essais, mis au point une méthode simple permettant l'obtention du produit pur avec un rendement de l'ordre de 95 % .

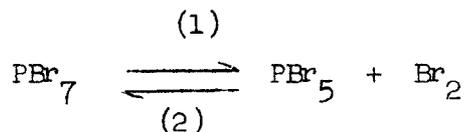
Nous distillons directement dans le ballon réacteur, environ 100g de tribromure de phosphore (Prolabo) auquel nous ajoutons lentement et sous courant d'azote sec 60 g de brome (Carlo Erba) (Fig.1). La dissolution du composé obtenu dans le chlorure de méthylène à l'ébullition et sous reflux, suivie d'un refroidissement lent, élimine totalement l'heptabromure de phosphore qui se forme toujours, lors de l'addition du brome sur le tribromure de phosphore (Fig.2).

Le pentabromure de phosphore recristallisé est finalement lavé plusieurs fois au chlorure de méthylène, séché par balayage d'azote sec, puis sublimé lentement vers 40°C sous une pression de 10 mm de mercure (Fig.2).

/ I.B - Préparation de l'Heptabromure de Phosphore (Fig.3) . - /

Il s'obtient par addition lente de brome à une solution saturée de pentabromure de phosphore dans le sulfure de carbone, sous atmosphère sèche, jusqu'à début de précipitation. La solution ainsi obtenue est alors légèrement chauffée jusqu'à dissolution complète du précipité puis un refroidissement lent de celle-ci laisse apparaître des cristaux rouges de  $\text{PBr}_7$ . Ces cristaux, stables en présence de la solution, se décomposent rapidement lorsque l'on veut éliminer le solvant par pompage ou sous courant d'azote sec.

Nous avons finalement résolu le problème en éliminant le solvant sous une tension de vapeur de brome tel. que l'équilibre :



reste déplacé dans le sens (2). Les cristaux sont ensuite directement

# Préparation de PBr<sub>5</sub>

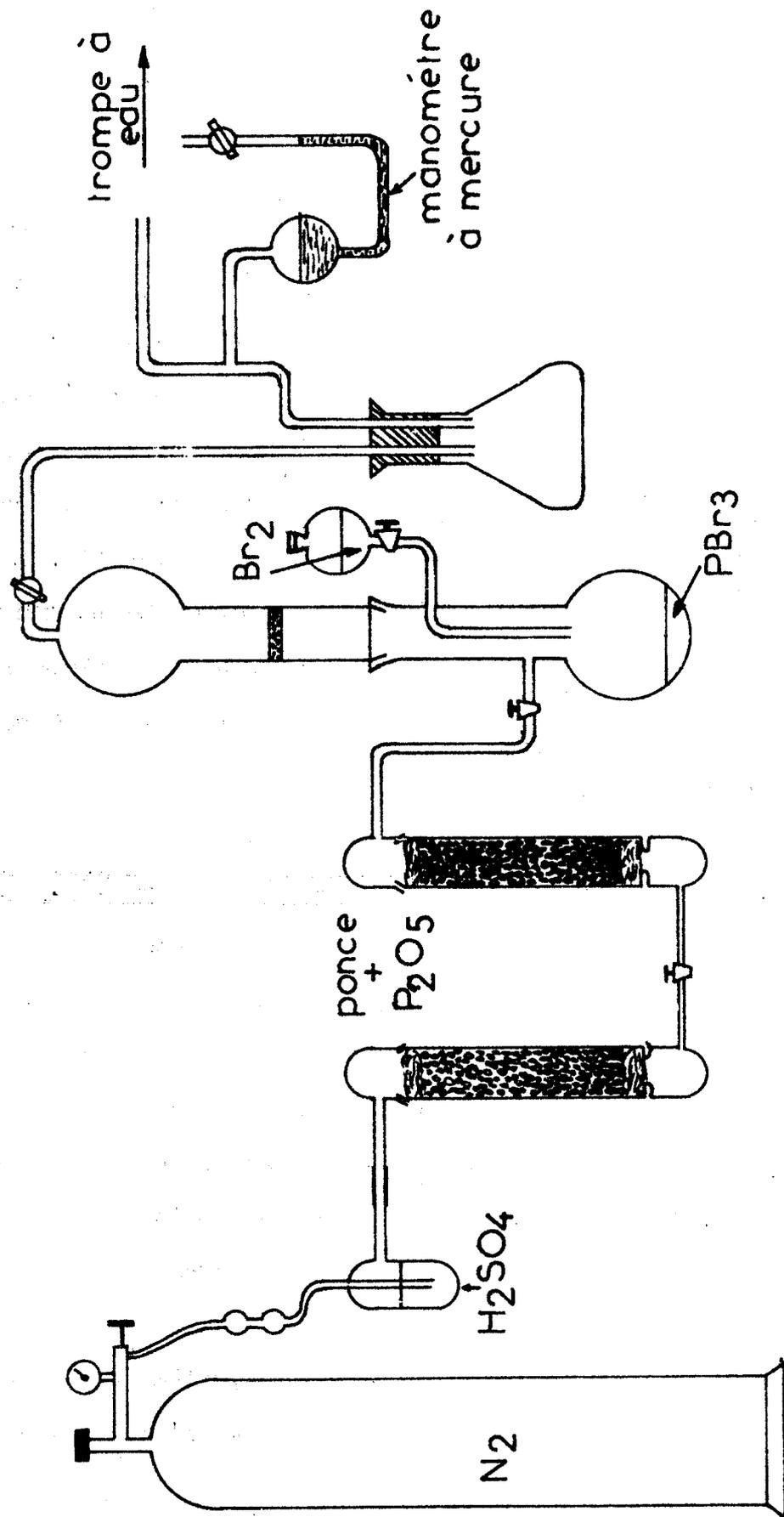


fig:1

# Purification de PBr5

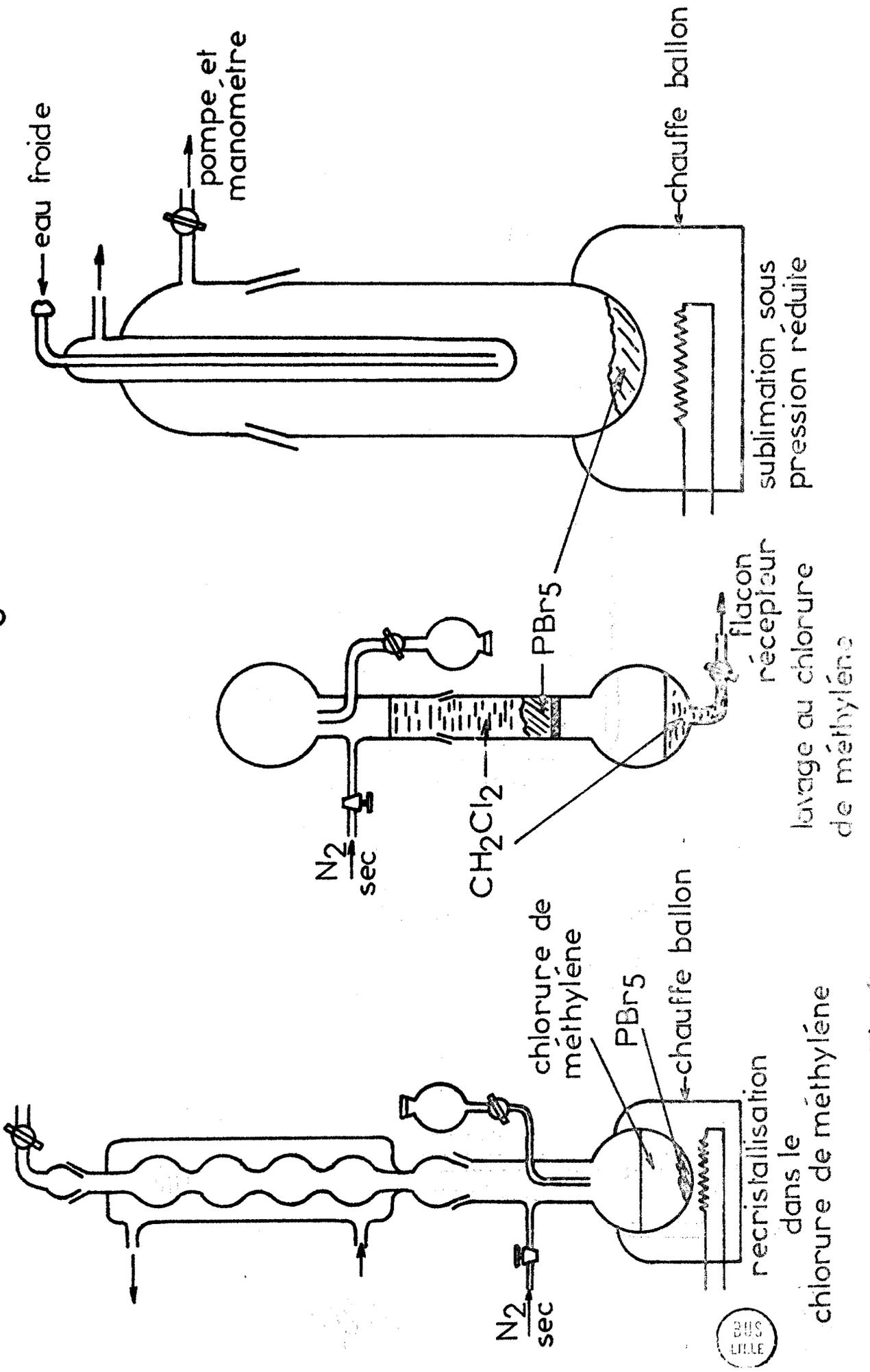


Fig. 2

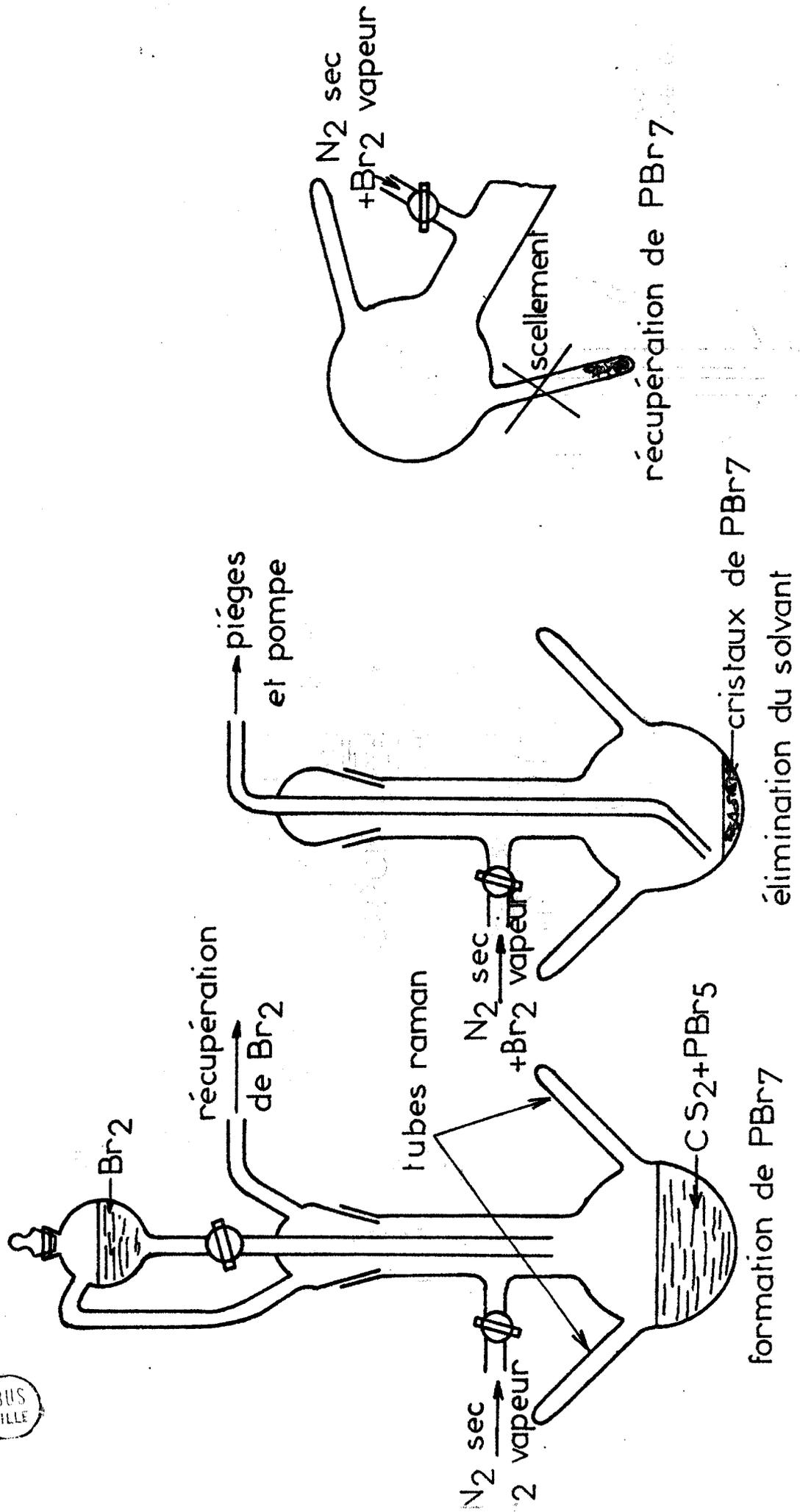
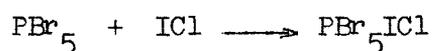


Fig:3 Préparation de PBr<sub>7</sub>

introduits dans des tubes en verre Pyrex de 4 mm de diamètre, utilisés comme cellules Raman.

I. - C - Préparation du Chloropentabromiodure de Phosphore (Fig.4) . -

$\text{PBr}_5\text{ICl}$  est préparé selon NUSYKA et SIALKOV (3) par action du chlorure d'iode (Carlo Erba) sur le pentabromure de phosphore en suspension dans le tétrachlorure de carbone anhydre suivant la réaction :

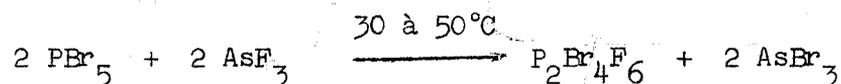


Nous avons utilisé un montage plus élaboré, permettant d'effectuer toutes les opérations sous azote sec.

Une recristallisation, suivie de l'élimination sous vide de l'excès de solvant permet l'obtention de fines aiguilles rouges. Le produit ainsi formé est ensuite transféré en boîte sèche dans des tubes Raman.

I. - D - Préparation de la Forme Ionique du Trifluorodibromure de Phosphore. -

Ce composé s'obtient par fluoration du pentabromure de phosphore en suspension dans le tétrachlorure de carbone anhydre selon la réaction (4) :



Nous procédons comme précédemment pour préparer et purifier le composé obtenu, mais comme le trifluorure d'arsenic est un produit hydrolysable qui attaque le verre, nous devons le préparer avant chaque réaction de synthèse.

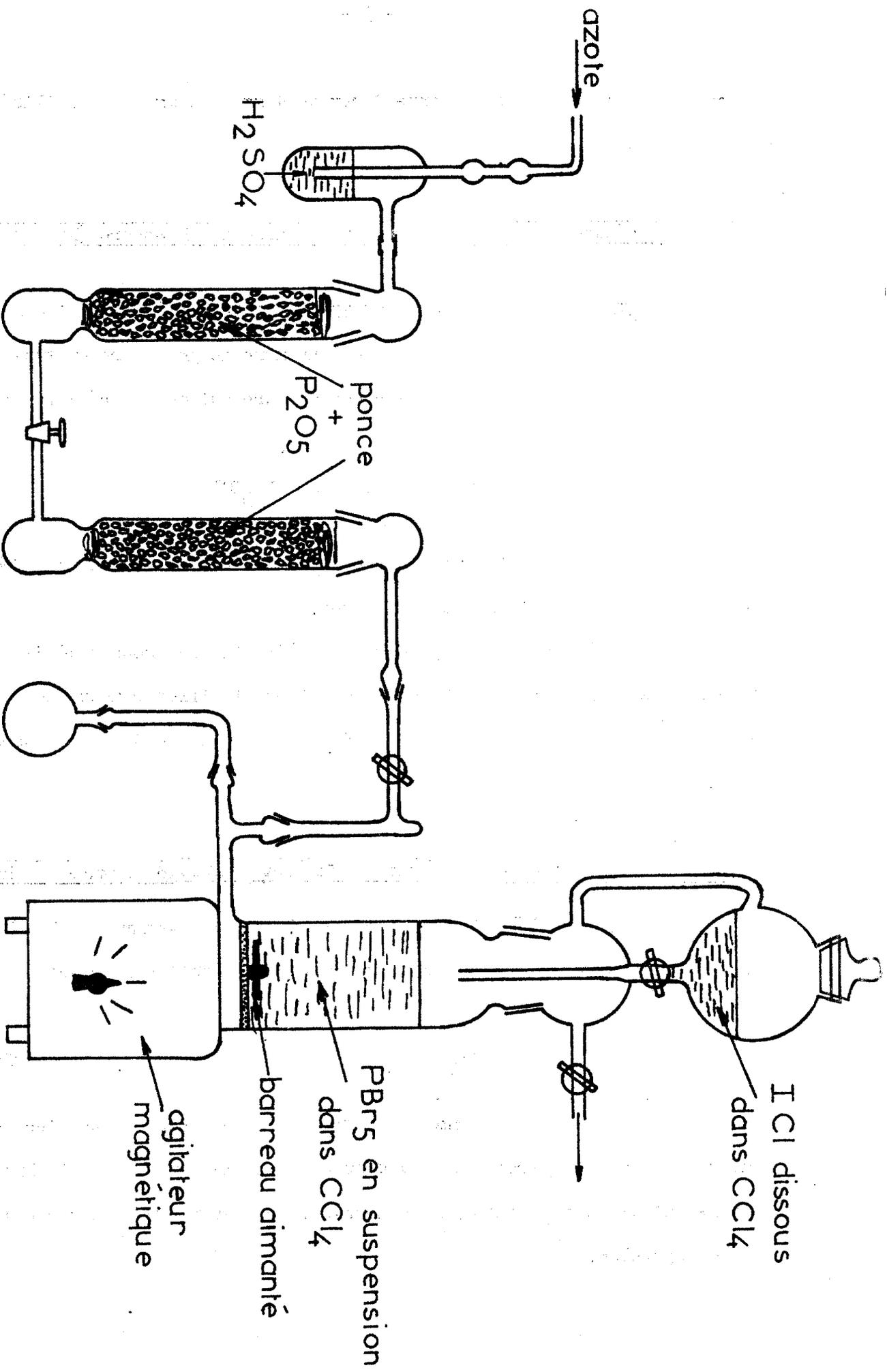


Fig:4 Préparation de  $\text{PBr}_5 \text{ICl}$

## **CHAPITRE II**

### **SPECTRES DE VIBRATION DES CRISTAUX**

Le développement complet de la théorie des réseaux cristallins n'entre pas dans le cadre de ce travail, aussi dans ce chapitre nous nous proposons plutôt d'en exposer les fondements et les principaux résultats, puis de montrer comment le Chimiste, à l'aide de la théorie des groupes, pourra les utiliser dans l'interprétation des spectres de vibration et la détermination de structures.

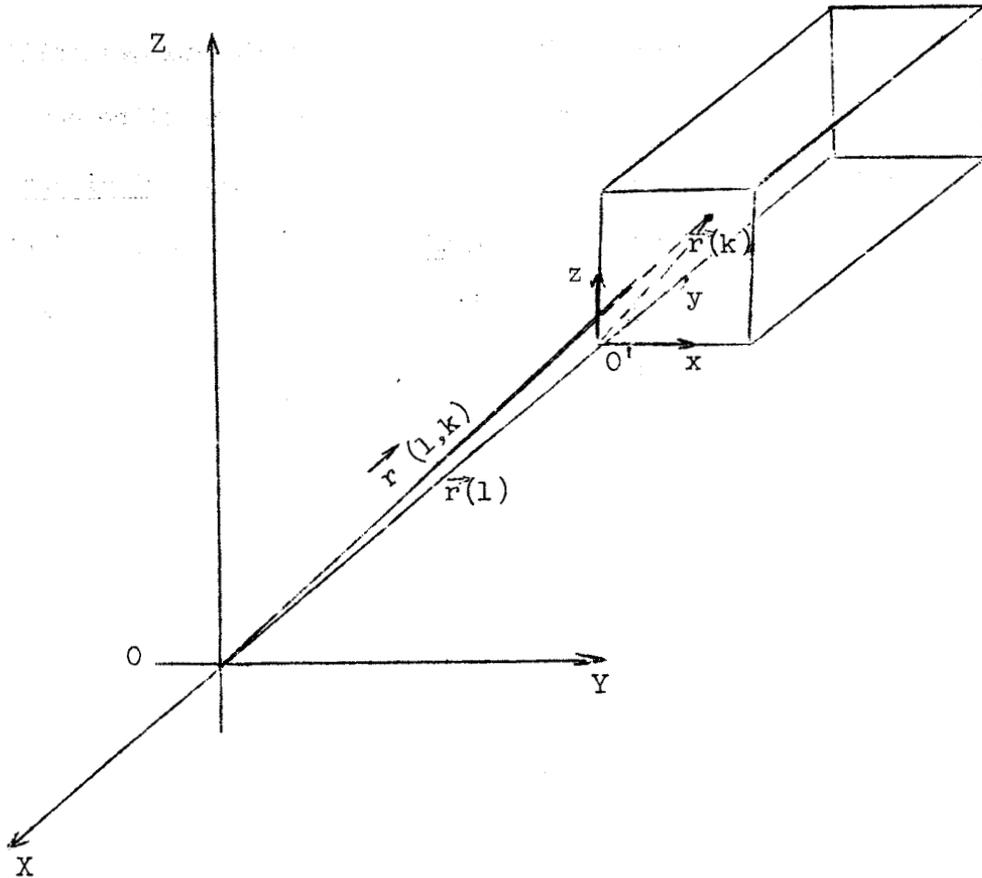
II. A - Dynamique des Réseaux Cristallins . -

II.A.1 - Equation des mouvements d'un cristal vibrant (5) :

Soit un cristal constitué de  $N$  mailles, chaque maille contenant  $n$  atomes. La position d'un atome de ce cristal est habituellement repérée par son rayon vecteur  $\vec{r}(l, k)$  :

$$\vec{r}(l, k) = \vec{r}(l) + \vec{r}(k)$$

où  $\vec{r}(l)$  repère la  $n^{\text{ième}}$  maille et  $\vec{r}(k)$  le  $k^{\text{ième}}$  atome de cette maille.



Un tel cristal possède donc  $3n N$  degrés de liberté caractérisés chacun par deux indices  $l$  ( $0 \leq l \leq N$ ) et  $k$  ( $1 \leq k \leq 3n$ ). Au cours d'un mouvement, les déplacements considérés comme petits sont les variables du système.

Appelons :  $U_x(1, k) = d\vec{r}(1, k)$  et  $U_y = d\vec{r}(1', k')$  les déplacements des atomes  $k$  et  $k'$  situés respectivement dans les mailles  $1$  et  $1'$ .

L'énergie cinétique du cristal s'écrit donc :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{1, k, x} m_k \cdot \dot{U}_x(1, k) \quad \text{avec} \quad \dot{U}_x(1, k) = \frac{\partial}{\partial t} U_x(1, k)$$

Puisque par hypothèse le cristal est stable et que les déplacements des atomes par rapport à leur position d'équilibre sont faibles, on écrira l'énergie potentielle sous la forme d'un développement en série:

$$\phi = \phi_0 + \sum_{1, k, x} \left( \frac{\partial \phi}{\partial U_x(1, k)} \right)_0 \cdot U_x(1, k) + \frac{1}{2} \sum_{1, k, x} \sum_{1', k', y} \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial U_x(1, k) \cdot \partial U_y(1', k')} \right)_0 \cdot U_x(1, k) \cdot U_y(1', k') + \dots$$

dans lequel par un choix convenable de l'origine du potentiel le terme  $\phi_0$  s'annule.

Le terme  $\sum_{1, k, x} \left( \frac{\partial \phi}{\partial U_x(1, k)} \right)_0$  est également nul, car l'origine des déplacements est précisément l'état d'équilibre.

Finalement l'énergie potentielle limitée au terme du second degré s'écrit :

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{1, k, x} \sum_{1', k', y} \phi_{xy}(1, k, 1', k') \cdot U_x(1, k) \cdot U_y(1', k')$$

où :  $\phi_{xy}(1, k, 1', k') = \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial U_x(1, k) \cdot \partial U_y(1', k')} \right)_0$

représente la constante d'interaction entre les atomes  $k$  et  $k'$ .

La connaissance de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle conduit alors à l'équation de LAGRANGE du système décrivant les  $3n$  N mouvements du cristal :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{U}_x(1,k)} \right) - \frac{\partial L}{\partial U_x(1,k)} = 0 \text{ avec } L = T - \Phi$$

Soit en explicitant la valeur de L :

$$m_k \left[ \frac{\partial^2}{\partial t^2} U_x(1,k) \right] + \sum_{1',k',y} \Phi_{xy}(1,k,1',k') U_y(1',k') = 0$$

Afin de résoudre cette équation, nous devons chercher des solutions de la forme :

$$U_x(1,k) = U_x(k, \vec{K}) e^{i \left[ 2\pi \vec{K} \cdot \vec{r}(1,k) - \omega(\vec{K}) \cdot t \right]}$$

et

$$U_y(1',k') = U_y(k', \vec{K}) e^{i \left[ 2\pi \vec{K} \cdot \vec{r}(1',k') - \omega(\vec{K}) \cdot t \right]}$$

c'est-à-dire sous forme d'ondes planes monochromatiques de pulsation  $\omega$  et de vecteur d'onde  $\vec{K}$ . ( $|\vec{K}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ ). C'est un vecteur dirigé suivant la normale aux plans d'onde. Reportant ces solutions dans l'équation des mouvements, on obtient un système homogène et linéaire de  $3n$  équations fonctions du vecteur d'onde  $\vec{K}$  :

$$\omega^2(\vec{K}) \cdot U_x(k, \vec{K}) = \frac{1}{m_k} \sum_{k',1'} \Phi_{xy}(1,k,1',k') e^{i 2\pi \vec{K} \left[ \vec{r}(1',k') - \vec{r}(1,k) \right]} U_y(k', \vec{K})$$

Soit en posant :

$$D_{xy}(k,k', \vec{K}) = \frac{1}{m_k} \sum_{1'} \Phi_{xy}(1,k,1',k') e^{i 2\pi \vec{K} \left[ \vec{r}(1',k') - \vec{r}(1,k) \right]}$$

$$\sum_{k'=1}^{3n} D_{xy}(k, k', \vec{K}) \cdot U_y(k', \vec{K}) - \omega^2(\vec{K}) \cdot U_x(k, \vec{K}) = 0$$

$\sum_{k'} D_{xy}(k, k', \vec{K})$  s'appelle la matrice dynamique du cristal. Elle est indépendante de la maille choisie.

### II.A.2 - Expression des solutions :

Le système d'équations mis sous cette forme va nous permettre de tirer quelques conclusions importantes.

Pour chaque valeur de  $\vec{K}$ , le système n'aura de solutions non triviales ( $\omega = 0$ ) que pour les  $3n$  racines annulant le déterminant :

$\left| D_{xy}(k, k', \vec{K}) - \delta_{kk'} \omega^2 \right|$ . Autrement dit les  $3n$  N fréquences propres du réseau se regroupent suivant les  $3n$  branches (composées de  $N$  point chacune) d'une fonction du vecteur d'onde  $\vec{K}$ . Cette fonction  $\omega = \Omega(\vec{K})$  est appelée relation de dispersion.

Le déphasage entre mailles est représenté par le facteur de phase

$$\varphi = \left| \frac{\vec{K}}{2\pi} \right|$$

Lorsque  $\varphi$  s'annule, toutes les mailles vibrent en phase. Pour  $\varphi \neq 0$  les mailles voisines effectuent alors des mouvements de translation d'ensemble qui correspondent à la propagation d'ondes sonores longitudinales dans le cristal.

Enfin la valeur  $\vec{K} = 0$  reportée dans le système d'équations fait apparaître trois fréquences nulles. En conséquence les  $3$  branches correspondant à ces fréquences nulles pour  $\vec{K} = 0$  sont appelées branches acoustiques et les  $3n-3$  autres branches sont dites optiques.

II.A.3 - Conditions aux limites :

Les cristaux ayant des dimensions finies, il est nécessaire de définir des conditions aux limites. Considérant que les interactions à longue distance sont faibles et que les phénomènes de surface n'intéressent qu'un très petit nombre d'atomes, on montre que les vibrations d'un cristal s'identifient aux vibrations d'une maille géante de mêmes dimensions, taillée dans un cristal théoriquement infini. Ceci est inclus dans les "conditions de FÖRN-VON KARMAN" pourvu que cette maille soit suffisamment grande. Ces conditions s'écrivent :

$$e^{2\pi i \vec{K}_1 \cdot N_1 \vec{a}_1} = e^{2\pi i \vec{K}_2 \cdot N_2 \vec{a}_2} = e^{2\pi i \vec{K}_3 \cdot N_3 \vec{a}_3} = 1$$

où  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  représentent les vecteurs de base du réseau cristallin et  $N_1 \vec{a}_1, N_2 \vec{a}_2, N_3 \vec{a}_3$  les arêtes du cristal étudié. Cette relation exprime sous forme mathématique que la translation  $N_1 \vec{a}_1 + N_2 \vec{a}_2 + N_3 \vec{a}_3$  ne se différencie pas de la translation  $\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3$  d'où la notion importante de cristal cyclique, qui va permettre de définir  $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$  valeurs de  $\vec{K}$ .

En effet, les conditions de FÖRN de la forme :

$$e^{2\pi i \vec{K}_j \cdot N_j \vec{a}_j} = 1$$

impliquent immédiatement l'égalité :

$$\vec{K}_j \cdot N_j \vec{a}_j = n_j \quad \text{avec } n_j = 0, 1, 2 \dots (N_j - 1)$$

égalité qui introduit alors tout naturellement le réseau réciproque défini par  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij}$  ; ( $i, j = 1, 2, 3$  et  $\vec{b}_j$  étant les vecteurs unitaires du réseau réciproque) dans lequel, elle s'écrit :

$$\vec{K} = \sum_{j=1}^3 \frac{n_j}{N_j} \vec{b}_j$$

En conséquence l'espace des vecteurs d'onde  $\vec{K}$  se limite à la première zone de Brillouin du réseau réciproque. (En fait seule l'étude de la demi-zone est nécessaire car  $\omega(\vec{K}) = \omega(-\vec{K})$ ). Rappelons que la première zone de Brillouin est une cellule unité restant invariante par rapport au groupe ponctuel du réseau ( $\mathcal{G}$ ) (voir I.B.4).

#### II.A.4 - Expression de l'énergie :

Pour déterminer l'énergie d'un cristal vibrant il est nécessaire de résoudre l'équation de SCHRÖDINGER. Nous commençons donc par mettre l'onde sous une forme propre à être traitée en mécanique ondulatoire, soit :

$$U_x(l, k) = \frac{1}{\sqrt{N m_k}} \sum_{q=1}^{3n} e_{q, (l, k, \vec{K})} \cdot Q(q, \vec{K}) \quad e^{i 2\pi \vec{K} \cdot \vec{r}(l, k)}$$

où  $Q(q, \vec{K})$  sont les coordonnées normales décrivant les  $3n$  modes normaux de vibration et  $e_{q, (l, k, \vec{K})}$  sont les composantes des  $3n$  vecteurs propres ortho-normés associés à chaque valeur de  $\vec{K}$ . L'hamiltonien du système  $H = T + \mathcal{V}$  écrit dans le système des coordonnées normales se trouve alors sous forme diagonale, forme convenable pour passer en mécanique quantique. Pour cela on remplace  $\frac{\partial}{\partial t} Q(q, \vec{K}) = \dot{Q}(q, \vec{K})$  par un opérateur s'appliquant à la fonction d'onde :  $\dot{Q}(q, \vec{K}) = -i \hbar \frac{\partial}{\partial Q(q, \vec{K})}$  pour obtenir l'équation de SCHRÖDINGER du cristal :

$$H\Psi = \frac{1}{2} \sum_{q=1}^{3n} \left( -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q^2(q, \vec{K})} + \omega^2(\vec{K}) \cdot Q^2(q, \vec{K}) \cdot \Psi \right) = E \Psi$$

La résolution de cette équation par les méthodes d'approximation usuelles conduit à l'expression de l'énergie correspondant à chaque mode normal :

$$E_{Q(q, \vec{K})} = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{Q(q, \vec{K})}$$

et montre que les échanges d'énergie entre cristaux et rayonnement se font par quanta.

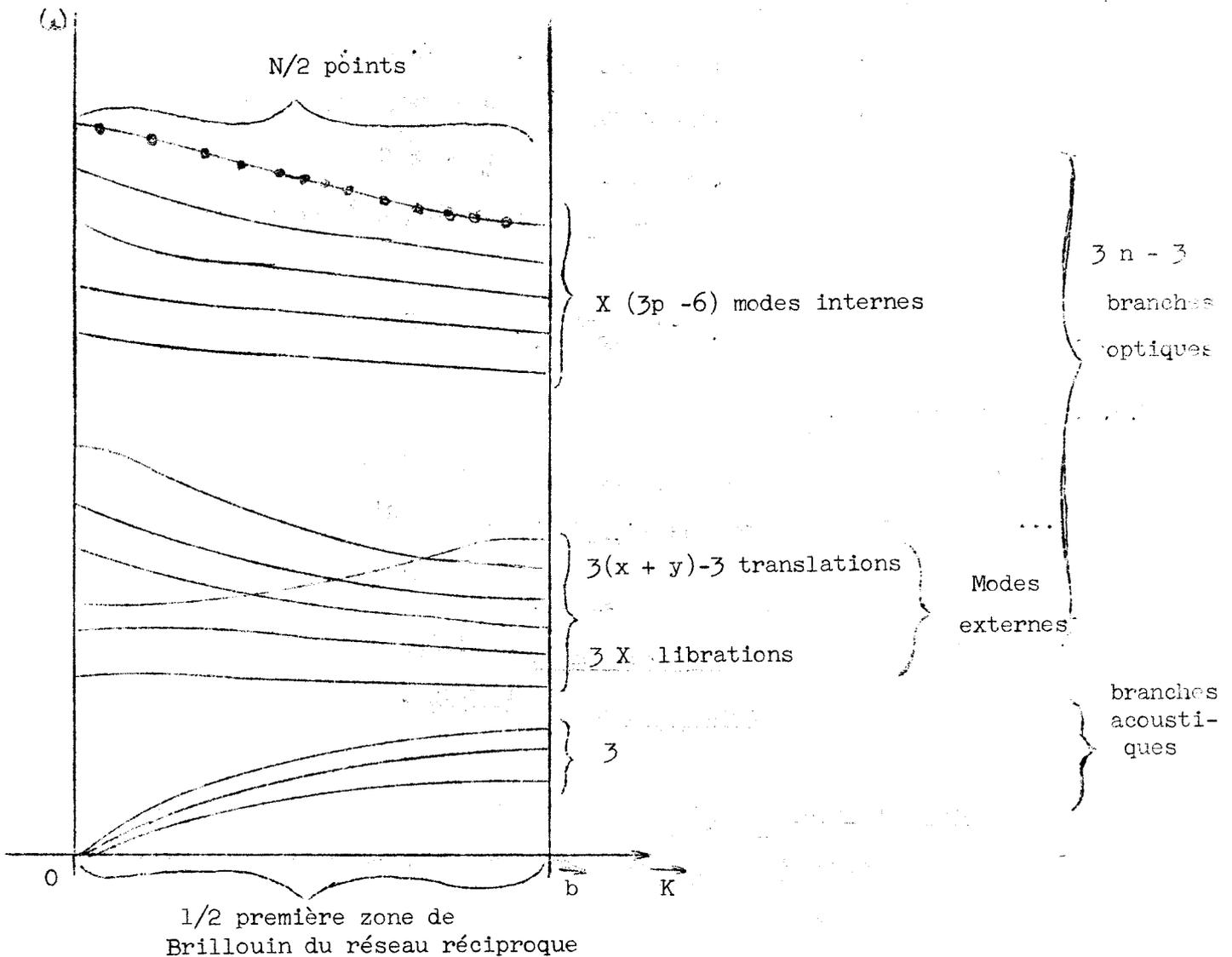
Par analogie avec les ondes électromagnétiques, ces quanta d'énergie associés aux ondes longitudinales et transversales se propageant dans les cristaux sont appelés PHONONS.

#### II.A.5 - Courbe de dispersion caractéristique d'un cristal ionique contenant des ions polyatomiques et monoatomiques :

Les ions polyatomiques peuvent avec une bonne approximation être considérés comme des ensembles rigides relativement bien individualisés effectuant des mouvements de vibration, de rotations empêchées autour de leurs axes d'inertie (pivotements ou librations) (7), (8) et des mouvements de translation. Ce sont ces divers mouvements qui par couplage engendrent les vibrations du cristal. Comme en général les forces interioniques externes sont faibles devant les forces intraioniques, les fréquences correspondantes sont alors suffisamment différentes pour permettre la distinction entre vibrations internes provenant de couplages entre les vibrations fondamentales des ions polyatomiques et vibrations externes résultant de couplages entre pivotements (ions polyatomiques) et couplages entre translations (ions polyatomiques et monoatomiques).

En conséquence, lors de l'étude des cristaux ioniques (les mêmes raisonnements sont applicables également aux cristaux moléculaires) contenant des ions polyatomiques, il conviendra de distinguer entre modes internes et externes de vibration dans la mesure où ces modes seront suffisamment bien séparés.

Afin d'illustrer ceci, nous donnons sous la forme d'un schéma, l'allure de la courbe de dispersion des phonons d'un cristal ionique dont les  $n$  atomes de la maille sont répartis en  $X$  ions polyatomiques (à  $p$  atomes chacun) et  $Y$  ions monoatomiques.



. - II.B - Propriétés de Symétrie des Cristaux et Théorie des Groupes . -

(9), (10), (11), (12).

II.B.1 - Quelques rappels mathématiques :

III.B.1.a - Notion de groupe -

Un groupe est un ensemble  $G$ , muni d'une loi de composition, c'est-à-dire d'un procédé, qui a deux éléments quelconques de l'ensemble fait correspondre un troisième élément de cet ensemble, satisfaisant aux trois conditions suivantes :

. Associativité :  $x \cdot (y \cdot z) = (x \cdot y) \cdot z$

. Existence d'un élément neutre (ou unité) :  $E$

$$E \cdot x = x \cdot E \quad \forall x \in G$$

. Existence d'un inverse pour chaque élément  $y$  noté  $y^{-1}$  tel que :

$$y \cdot y^{-1} = y^{-1} \cdot y = E$$

II.B.1.b - Isomorphisme :

Deux groupes  $G$  et  $G'$  sont simplement isomorphes si à chaque élément  $x, y, z, \dots$  de  $G$  correspond un élément  $x', y', z' \dots$  de  $G'$ , tel que :

$$x \cdot y = z \Rightarrow x' \cdot y' = z'$$

Ceci montre que deux groupes simplement isomorphes ont même table de multiplication et par suite même table de caractères.

II.B.1.c - Sous-groupe - sous-groupes invariants -

On appelle sous-groupe de  $G$  une partie  $H$  du groupe  $G$  jouissant des deux propriétés suivantes :

.  $x \in H$  et  $y \in H \Rightarrow x \cdot y \in H$

.  $H$ , étant muni de la même loi de composition que  $G$ , est un groupe.

Un sous-groupe H et G est invariant si ce sous-groupe joue le rôle d'élément unité pour le groupe constitué des éléments (H), x.(H), y.(H)...  $\forall x, y \dots G$ .

### II.B.1d - Groupe facteur -

F est le groupe facteur de G par rapport au sous-groupe invariant

H si l'on peut écrire :

$$G = F \cdot H = H \cdot F$$

on le désigne par :

$$F = G/H$$

### II.B.2- Groupe spatial infini d'un réseau cristallin :

Soit O un point quelconque du réseau choisi comme origine, P et P' deux points équivalents de ce réseau.

On peut passer du vecteur  $\vec{OP} = \vec{r}$  au vecteur  $\vec{OP}' = \vec{r}'$  par une relation du type  $\vec{r}' = \alpha \vec{r} + \vec{t}$ , où  $\alpha$  est une matrice de rotation et  $\vec{t}$  un vecteur translation ; relation qui peut encore s'écrire :  $\vec{r}' = S \cdot \vec{r}$  en explicitant l'opération de symétrie  $S(\alpha, \vec{t})$  faisant correspondre les points équivalents P et P'.

La structure d'un réseau cristallin peut donc se reproduire à l'infini par un ensemble d'opérations de symétrie qui amènent chaque atome en recouvrement d'un atome équivalent, les points à l'infini s'échangeant entre eux.

Ces opérations sont de 22 types et sont divisées en deux catégories.

- . Les opérations de première espèce qui comprennent :
  - . L'identité notée  $1$
  - . Les translations
  - . Les rotations notées  $2, 3, 4, 6$  suivant l'ordre
  - . Les déplacements hélicoïdaux notés  $2_1, 3_1, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ .
  
- . Les opérations de seconde espèce qui sont le produit d'une opération de première espèce par l'inversion, c'est-à-dire :
  - . L'inversion elle-même notée  $\bar{1}$
  - . Le miroir (ou symétrie par rapport à un plan) noté  $m$
  - . Le glissement (produit d'un miroir par une translation noté  $a, b, c, n$  ou  $d$ , suivant la direction de translation.)
  - . Les rotations-inversions, notées  $\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ .

On montre alors qu'il existe entre toutes ces opérations les relations (associativité, élément neutre, etc...) qui confèrent à l'ensemble de ces opérations une structure de groupe .

C'est le groupe spatial infini  $G$  associé au réseau cristallin. Il existe 230 groupes spatiaux distincts.

### II.B.3 - Groupe facteur :

Un cristal est constitué par la répétition d'une maille au moyen de trois translations indépendantes (appelées translations primitives) formant un sous-groupe invariant  $\Gamma$  de  $G$ . On peut donc considérer le groupe  $G$  comme le produit du sous-groupe  $\Gamma$  par le groupe facteur  $F = G/\Gamma$ .

Les opérations du groupe facteur font apparaître les axes hélicoïdaux et les plans de glissement du cristal.

#### II.B.4 - Groupe ponctuel cristallographique :

Les rotations propres ou impropres qui permettent, dans le cristal, de passer d'une direction à une direction équivalente sont les éléments du groupe ponctuel cristallographique. Il n'en existe que 32. Le groupe facteur et le groupe ponctuel cristallographique sont simplement isomorphes.

#### II.B.5 - Groupe de site :

Prenons un point du cristal situé sur un, ou à l'intersection de plusieurs éléments de symétrie. L'ensemble des opérations associées à ces éléments laissent le point invariant et forme un groupe dit "groupe de site" (ou groupe de position). Si le point est choisi d'une manière quelconque le groupe se réduit à l'opération identité et on parle alors de position générale dans le cristal.

D'une manière imagée, on peut dire que le groupe de site rend compte de la symétrie du cristal vue d'un point particulier du cristal.

Le groupe de site est ponctuel et isomorphe d'un sous-groupe du groupe facteur.

#### II.B.6 - Groupe "moléculaire" :

Le groupe "moléculaire" définit la symétrie qu'aurait une molécule ou un ion placé en un point du cristal en faisant abstraction de toute interaction. Dans la plupart des cas, il se confond avec le groupe de la molécule isolée.

Le groupe de site est un sous-groupe du groupe moléculaire.

### II.B.7 - Groupe $C(\vec{K})$ du vecteur $\vec{K}$ :

Le groupe du vecteur d'onde  $\vec{K}$  est l'ensemble des opérations de symétrie du groupe spatial  $G$  qui transforment le vecteur d'onde  $\vec{K}$  en lui-même ou en un vecteur équivalent du réseau réciproque.

En fait, il n'est pas nécessaire de considérer le groupe  $C(\vec{K})$  tout entier, car comme pour  $G$  il suffit de considérer le groupe facteur  $F(\vec{K})$  de  $C(\vec{K})$ . C'est finalement par l'analyse de ce groupe facteur que nous pourrons dénombrer et classer les modes normaux de vibration d'un cristal.

### II.C - Application de la Théorie des Groupes au Dénombrement des Modes Normaux de Vibration d'un Cristal . -

Pour un vecteur d'onde  $\vec{K}$  quelconque de la première zone de Brillouin du réseau réciproque, le groupe  $C(\vec{K})$  se réduit à l'identité et la théorie des groupes n'est plus d'aucun secours. Par contre, le groupe  $C(\vec{K})$  pour les points de haute symétrie de la zone comprendra plusieurs éléments et la théorie des groupes rendra service.

En particulier le point où  $\vec{K} = 0$ , centre de la zone, est très intéressant. En effet pour ce point particulier, le groupe facteur  $F(\vec{K})$  de  $C(\vec{K})$  s'identifie au groupe facteur  $F$  de  $G$  du cristal.

#### II.C.1 - Conditions normales d'excitation :

Comme nous l'avons vu la spectroscopie des cristaux met en jeu l'interaction photon-phonon (13).

Dans les conditions normales d'excitation, c'est-à-dire si la perturbation d'origine optique reste faible (ce qui exclut l'effet Raman stimulé), le processus à un phonon est prépondérant.

L'interaction de deux ou plusieurs phonons avec un photon est alors faible, surtout si on observe les spectres à basse température.

Nous nous limiterons donc à une brève description du processus de premier ordre en spectroscopie d'absorption et de diffusion.

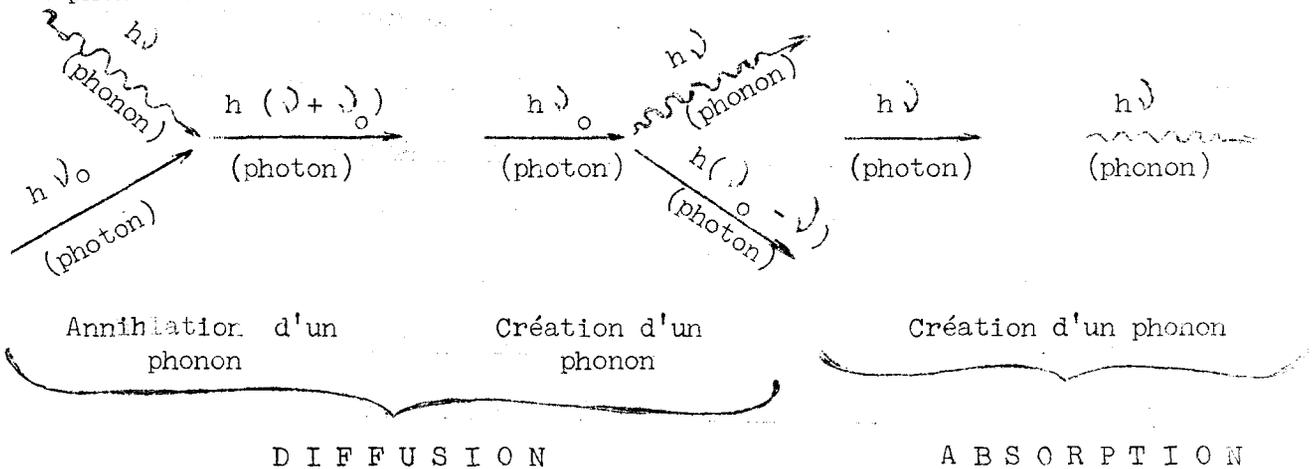
Remarque : Le processus à deux ou plusieurs phonons sera caractérisé par la présence de très faibles raies de combinaison additive ou soustractive, selon qu'il s'agira de combinaisons additives ou soustractives de phonons. Ce processus est dû à la présence de termes anharmoniques dans l'expression de l'énergie potentielle.

. En spectroscopie de diffusion, l'énergie perdue ou gagnée par un photon sert à créer ou annihiler un phonon dans le cristal.

. En spectroscopie d'absorption, par contre, seul le processus de création d'un phonon à partir du photon absorbé intervient.

Le schéma suivant résume ces interactions dans le processus à

un phonon :



Remarque : En diffusion lorsque l'interaction met en jeu un mode optique, le phénomène est appelé diffusion Raman et lorsqu'elle met en jeu un mode acoustique, il s'agit de la diffusion Brillouin.

Lors de ces interactions la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement conduit à écrire :

$$\begin{array}{l}
 E_0 = E_{\text{phonon}} \\
 \vec{K}_{\text{photon}} = \vec{K}_{\text{phonon}}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} E_0 = E_{\text{phonon}} \\ \vec{K}_{\text{photon}} = \vec{K}_{\text{phonon}} \end{array}} \right\} \text{ en absorption}$$
  

$$\begin{array}{l}
 E = E_0 + E_{\text{phonon}} \\
 \vec{K}_{\text{photon incident}} = \vec{K}_{\text{photon diffusé}} + \vec{K}_{\text{phonon}}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} E = E_0 + E_{\text{phonon}} \\ \vec{K}_{\text{photon incident}} = \vec{K}_{\text{photon diffusé}} + \vec{K}_{\text{phonon}} \end{array}} \right\} \text{ en diffusion}$$

La conservation de l'énergie a pour conséquence immédiate que les nombres d'onde des phonons annihilés ou créés correspondent aux modes normaux actifs du cristal.

Pour la majorité des cristaux, ces nombres d'onde sont au maximum de l'ordre de  $100$  à  $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  et les vecteurs d'onde ( $|\vec{K}| = 2\pi/\lambda$ ) associés de l'ordre de  $6.10^2$  à  $6.10^3\ \text{cm}^{-1}$ . Comparés aux dimensions de la première zone de Brillouin ( $\sim 3.10^8\ \text{cm}^{-1}$  pour une maille de  $10\ \text{Å}$ ) dans laquelle ils sont situés, ces vecteurs d'onde sont toujours très petits et leur extrémité reste située au voisinage extrême du centre de la zone.

Avec une bonne approximation, nous pouvons les considérer comme nuls ( $\vec{K} = 0$ ). Autrement dit, en infrarouge et en Raman, on n'observera que les vibrations pour lesquelles toutes les mailles du cristal vibrent en phase.

### II.C.2 - Méthodes de dénombrement :

Puisque toutes les mailles vibrent en phase, l'analyse de la maille élémentaire (ou réduite dans le cas où cette dernière est multiple) est suffisante pour rendre compte des vibrations observées.

Pour un vecteur d'onde nul, le groupe facteur  $\vec{F}(K)$  de  $C(K)$  s'identifie au groupe facteur  $F$  du groupe spatial et toutes les méthodes de dénombrement seront donc basées sur l'analyse du groupe facteur du groupe spatial.

Nous nous limitons à la description des deux principales méthodes de dénombrement que nous utiliserons.

. - II.C. 2a : Méthode de BHAGAVANTAM et VENKATARAYUDU (14) -

Cette méthode dans son fondement est rigoureusement la même que celle utilisée pour le dénombrement des modes normaux de vibration d'une molécule isolée.

La seule différence est que l'on devra dénombrer un nombre d'atomes ou d'édifices polyatomiques de la maille laissés invariants (\*) par les opérations du groupe facteur.

Le nombre des modes normaux de vibration est donné par :

$$N_K = \frac{1}{g} \sum_j n_j \chi_K^{(R)} \cdot \chi_j^{*(R)}$$

où :  $g$  est l'ordre du groupe facteur,

$n_j$  le nombre d'opérations de la classe  $j$ ,

$\chi_K^{(R)}$  caractères des représentations irréductibles,

$\chi_j^{*(R)}$  caractères des diverses espèces de symétrie tirés de la table des caractères du groupe ponctuel isomorphe du groupe facteur.

\* Le terme invariant est ici pris au sens large. Il signifie qu'un atome ou un édifice sur lequel agit une opération de symétrie conserve la même position ou occupe une position équivalente dans la maille.

Les valeurs de  $\chi_K^{(R)}$  sont les suivantes :

- Nombre total de modes normaux de vibration :

$$\chi_K^{(R)} = \omega_R \left( \pm 1 + 2 \cos \frac{2 K \pi}{n} \right)$$

avec  $\omega_R$  nombre d'atomes laissés invariants par les opérations du groupe facteur.

- Modes acoustiques :

$$\chi_K^{(R)} [A] = \pm 1 + 2 \cos \frac{2 K \pi}{n}$$

- Modes externes de translation :

$$\chi_K^{(R)} [T] = (\omega_R(s) - 1) \left( \pm 1 + 2 \cos \frac{2 K \pi}{n} \right)$$

avec  $\omega_R(s)$  nombre de groupes polyatomiques et monoatomiques laissés invariants.

- Modes externes de libration :

$$\chi_K^{(R)} [L] = (\omega_R(s-n) - 1) \left( \pm 1 + 2 \cos \frac{2 K \pi}{n} \right)$$

avec  $\omega_R(s-n)$  nombre de groupes polyatomiques laissés invariants.

La détermination du nombre d'atomes ou d'édifices laissés invariants par les diverses opérations de symétrie du groupe facteur, quoique plus délicate que pour une molécule isolée est cependant facilitée par les deux considérations suivantes :

- Les axes hélicoïdaux et les plans de glissement ne laissent aucun atome ou édifice invariant.
- Tout atome ou édifice placé dans un site cristallographique donné est laissé invariant par l'ensemble des opérations qui constitue le groupe de site et par conséquent également par l'ensemble des opérations du groupe facteur qui constitue un sous-groupe isomorphe du groupe de site. Cette dernière considération permet de formuler l'expression conduisant au nombre d'atomes ou d'édifices laissés invariants par une classe d'opérations R du groupe facteur :

$$\omega_R = \frac{N_S \times n_j^S}{n_j^F}$$

où  $N_S$  représente le nombre d'atomes ou d'édifices placés dans les sites S,  $n_j^S$  est le nombre d'opérations contenues dans la classe j des opérations R du groupe de site.

$n_j^F$  est le nombre d'opérations contenues dans la classe j des opérations R du groupe facteur.

• - II.C.2b : Méthode du site de HALFORD (15) :

Cette méthode est la plus intéressante car elle permet d'établir la corrélation entre le spectre du cristal et celui des molécules ou des ions qui le constituent.

Le principe de cette méthode est le suivant :

- Dénombrement des modes internes :

La molécule ou l'ion considéré comme "isolé" possède une certaine symétrie définie par son groupe moléculaire. A l'intérieur du cristal la symétrie réelle de cette molécule ou de cet ion est celle de son centre de

gravité. Elle est définie par le groupe de site et les vibrations doivent dès lors se classer par rapport aux éléments de symétrie de ce groupe. En particulier un abaissement de symétrie lors du passage du groupe moléculaire au groupe de site se traduira par un éclatement des modes primitivement dégénérés et une levée des interdictions formulées par les règles de sélection. C'est l'effet de site.

Cet éclatement qui rend compte de la perturbation apportée par le champ cristallin aux molécules ou ions du cristal est souvent important (de l'ordre de quelques  $\text{cm}^{-1}$  à plusieurs dizaines de  $\text{cm}^{-1}$ , selon l'importance de cette perturbation).

La corrélation entre le groupe moléculaire et le groupe de site permet de prévoir quel sera l'effet de site sur une molécule ou un ion du cristal.

L'ensemble des vibrations de tous les ions ou molécules de même espèce se couple ensuite de façon symétrique et antisymétrique par rapport aux éléments de symétrie de la maille pour donner les modes internes de vibration du cristal. C'est l'effet de couplage.

Cet effet directement lié aux forces de rappel intermoléculaires ou interioniques est toujours très faible (séparation des composantes de l'ordre de quelques  $\text{cm}^{-1}$  au maximum).

La corrélation entre le groupe ponctuel isomorphe du groupe facteur et le groupe de site permet de déterminer l'effet de couplage.

L'ensemble de ces deux corrélations réunies sous la forme d'un diagramme (diagramme de corrélation) permet à partir du dénombrement des modes normaux de vibration de la molécule ou de l'ion "isolé" d'effectuer le dénombrement des modes internes de vibration du cristal.

- Dénombrement des modes externes :

Nous avons vu que les ions polyatomiques ou molécules considérés comme rigides effectuent des mouvements de pivotement (librations) et de translation, les ions monoatomiques n'effectuant que des mouvements de translation.

Ces mouvements déterminés par la symétrie du site occupé se couplent également de façon symétrique et antisymétrique par rapport aux éléments de symétrie de la maille, pour donner les modes externes de vibration du cristal.

Le dénombrement de ces modes externes s'effectuera donc en utilisant la corrélation entre le groupe ponctuel isomorphe du groupe facteur et le groupe de site.

Les modes normaux de translation comprendront les trois modes acoustiques inactifs que l'on éliminera.

Les diagrammes de corrélation, base de la méthode de HALFORD, s'établissent à partir de tableaux de corrélation qui se trouvent dans divers ouvrages en particulier dans (16). Cependant il faut être très prudent dans leur emploi car le choix des axes et des plans ne suit pas les conventions adoptées par les cristallographes.

. - II.D. Conclusion . -

L'étude de la dynamique des réseaux cristallins montre combien le problème des cristaux est complexe. Les solutions sont fonction des positions qu'occupent dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque, les vecteurs d'onde  $\vec{K}$  des ondes longitudinales et transversales se propageant dans le cristal. Cependant, dans les conditions normales d'excitation ces vecteurs d'onde restent localisés au centre de la zone de

Brillouin ( $\vec{K} \sim 0$ ) qui est un point de haute symétrie. La théorie des groupes est alors d'un grand secours et conduit au dénombrement des modes normaux de vibration par analyse du groupe facteur, lorsque la structure cristalline est connue.

Deux méthodes sont plus particulièrement utilisées :

. La méthode du site de HALFORD :

Bien que très élégante, elle reste cependant d'un emploi délicat.

. La méthode de BHAGAVANTHAM et VENKATARAYUDU :

Elle est d'un emploi plus sûr quoique longue. Mais elle ne permet pas d'accéder directement aux modes internes de vibration (contrairement à la méthode précédente qui permet ainsi de rapprocher le spectre du cristal de celui des ions ou des molécules qui le constituent.

Ces deux méthodes sont donc complémentaires et leur emploi simultané évite toute erreur dans le dénombrement.

Dans une première partie du chapitre IV nous étudierons les spectres Raman des composés  $PBr_5$  et  $PBr_7$ , dont la structure cristalline est connue. Ces deux méthodes vont donc nous permettre de comparer les résultats expérimentaux aux prévisions théoriques et nous tenterons alors de donner une attribution de ces spectres.

Dans une seconde partie nous développerons le point de vue inverse. C'est-à-dire que, à partir du spectre d'un composé dont la structure cristalline n'est pas connue, nous essayerons soit de confirmer ( $PBr_5ICl$ ) soit de formuler des hypothèses ( $P_2Br_4F_6$ ) sur la nature du système cristallin.

## **CHAPITRE III**

### **APPAREILLAGE**

Pour être complète, l'étude des cristaux suppose :

- . L'observation des effets de site et de couplage sur les vibrations internes (c'est-à-dire être capable de séparer des raies qui dans la plupart des cas sont seulement voisines de quelques  $\text{cm}^{-1}$ ).
- . L'observation des vibrations externes qui peuvent être de très basse fréquence.
- . La possibilité d'effectuer des mesures de polarisation sur un monocristal.

### III.A. - Choix du Spectromètre . -

Pour répondre à ces besoins, le spectromètre utilisé devra posséder les qualités essentielles suivantes :

- Un taux de lumière parasite très faible pour l'observation des raies de basse fréquence.
- Un pouvoir de résolution (résolvance) aussi élevé que possible (ou une dispersion réciproque aussi faible que possible) pour l'observation des effets de site et de couplage.
- Un détecteur sensible dans le domaine d'étude associé à un circuit électronique permettant l'obtention d'un excellent rapport signal/bruit.

Nous avons donc choisi un monochromateur double "Coderg" (Fig.5) équipé de réseaux à 1800 traits/mm (au lieu de 1200 traits/mm du modèle classique) permettant ainsi des études à résolution plus grande.

La détection est assurée par un photomultiplicateur à cathode trialcaline S 20 dont la sensibilité maximale vers 4 200 Å, s'étend de 3 000 Å à 8 000 Å. Un système de refroidissement et de striction magnétique du détecteur (Fig.6) améliore sensiblement le rapport signal/bruit (17), (18).

### III.B. - Choix de la Source . -

Les lasers continus à gaz ou à vapeur métallique et les lasers à solides quasi-continus sont des sources bien adaptées à la spectrométrie Raman ; ils offrent un choix de radiations excitatrices dans tout le domaine du visible.

Nous avons donc préalablement cherché à déterminer quelles seraient la ou les sources les mieux adaptées à notre problème. Pour cela, en fonction des lasers disponibles, nous avons considéré : (tableau I)

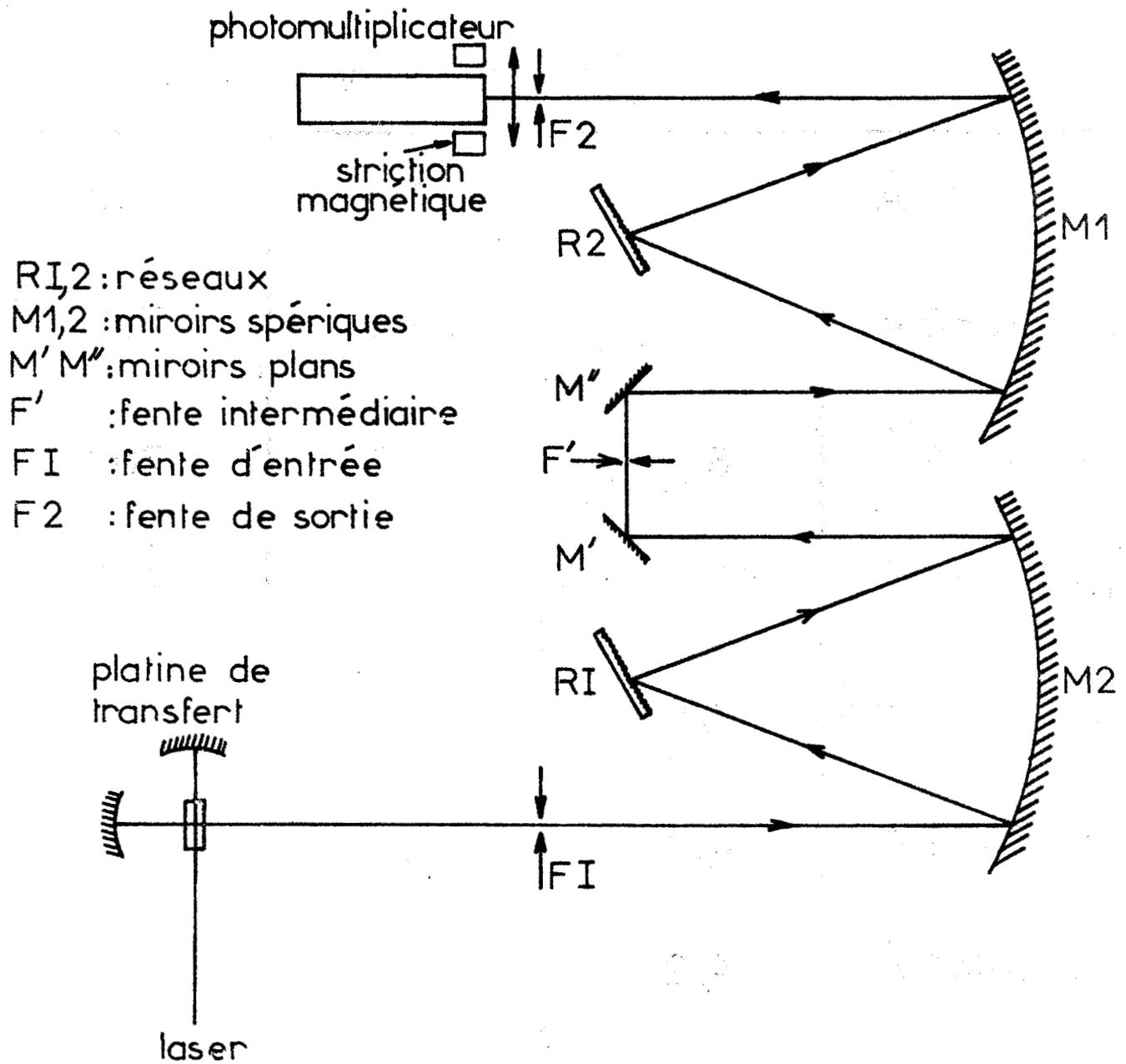


Fig: Schéma optique du spectromètre

Principales raies excitatrices	Figure de mérite relative du spectromètre	Dispersion réciproque du spectromètre ( $\text{cm}^{-1} \text{ mm}$ )	Puissance fournie par le laser (mw)
Argon 4579 Å	5,15	20,9	50
Argon 4880 Å	6,05	18,3	700
Argon 5145 Å	8,22	16,2	700
Krypton 5682 Å	10	12,9	240
Hélium-néon 6328 Å	7,09	10,1	160
Krypton 6471 Å	5,65	9,8	300
Rubis 6943 Å	4,20	8,0	1000

Tableau: I



- La figure de mérite relative du spectromètre en fonction de la longueur d'onde pour une puissance constante fournie à l'échantillon et une même résolution.
- La nécessité de rechercher la meilleure résolution possible, tout en conservant un rapport signal/bruit satisfaisant.
- La puissance des sources.

La figure de mérite est donnée par la formule :

$$F \sim \frac{P}{\lambda^4} \times l^2(\lambda) \times E^2(\lambda) \times S(\lambda)$$

avec :

- P : puissance utile fournie à l'échantillon,
- $\frac{1}{\lambda^4}$  : facteur de diffusion moléculaire,
- $l(\lambda)$  : largeur de la fente d'entrée et de sortie à afficher pour maintenir une même résolution quelque soit la longueur d'onde.
- $E(\lambda)$  : efficacité des réseaux,
- $S(\lambda)$  : sensibilité du détecteur.

Les résultats obtenus en fonction des différentes raies excitatrices sont donnés dans le tableau I dans lequel nous avons fixé arbitrairement à 10, la valeur maximale de la figure de mérite. Le tableau montre que la figure de mérite est maximum pour la raie jaune 5 682 Å du laser à Krypton. Cependant, après essais, nous avons finalement choisi de travailler dans le rouge pour les raisons suivantes :

- Les spectres des composés étudiés se sont avérés suffisamment intenses et nous avons pu ainsi obtenir une résolution plus grande.
- Certaines substances, de couleur rouge foncé ( $PBr_7$ ,  $PBr_5ICl$ ) trop absorbantes dans le jaune se détruisent rapidement, malgré une étude à basse température.

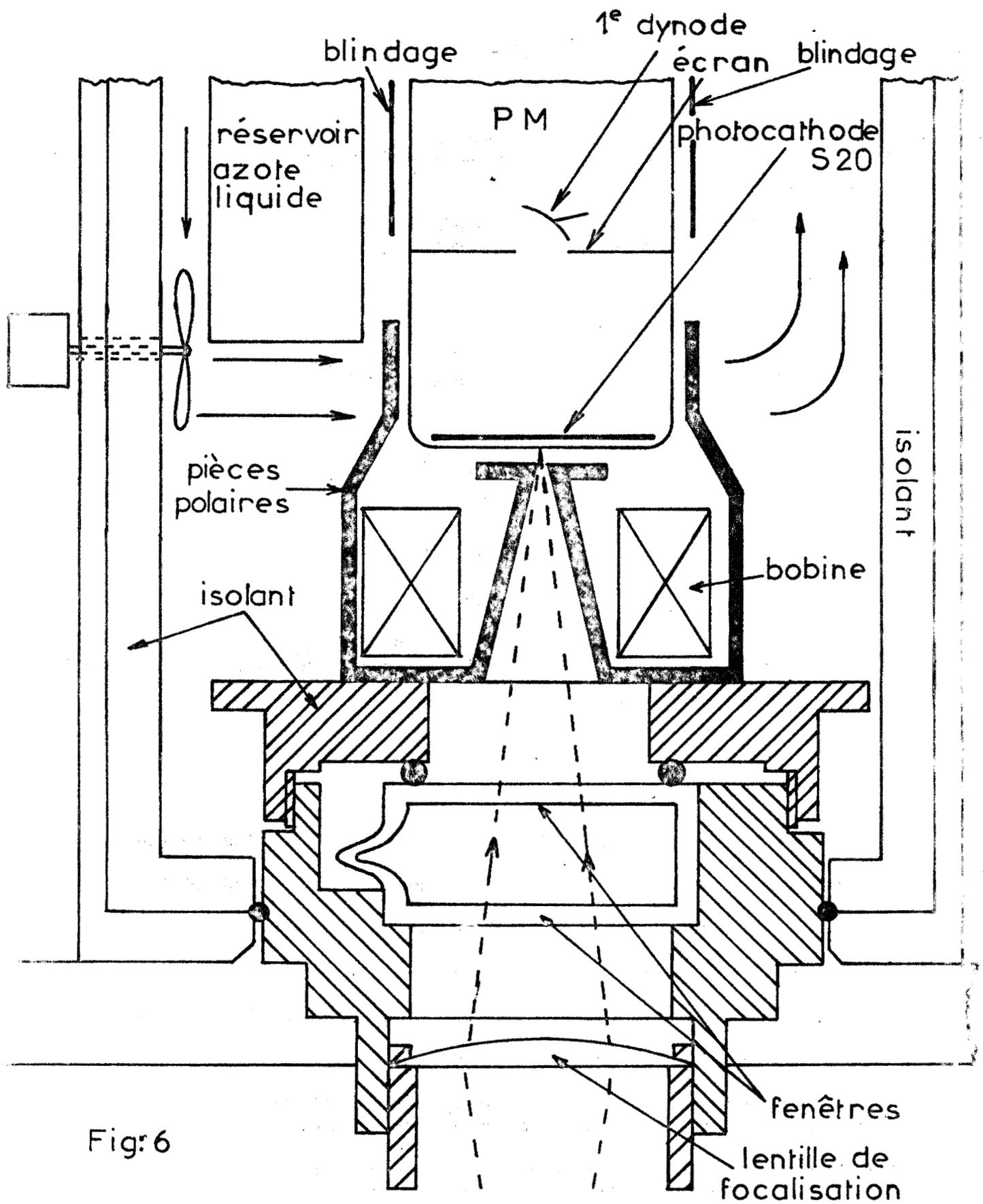


Fig:6

Système de refroidissement et de striction  
 magnétique du photomultiplicateur

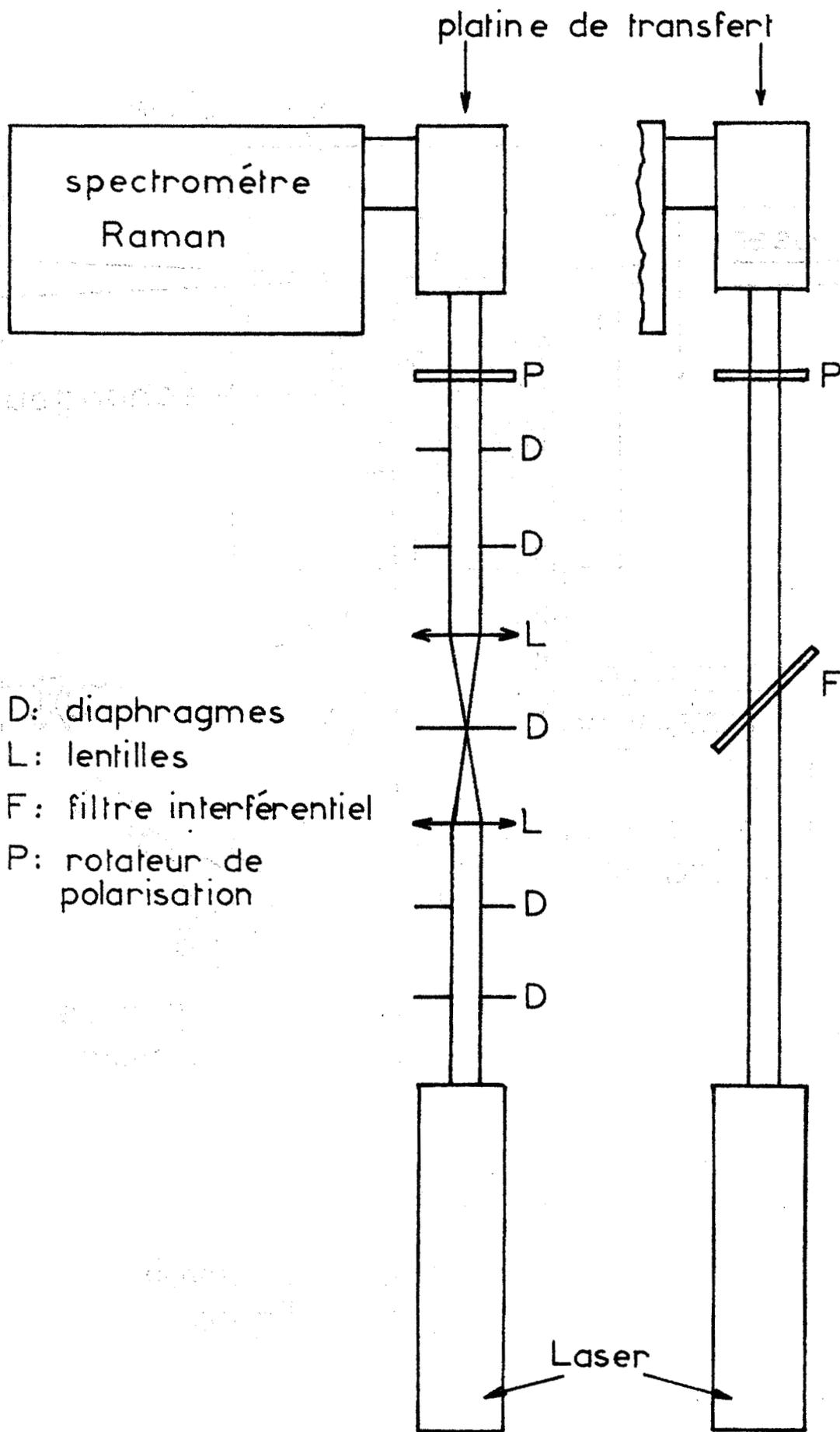


Fig: Schéma des filtres

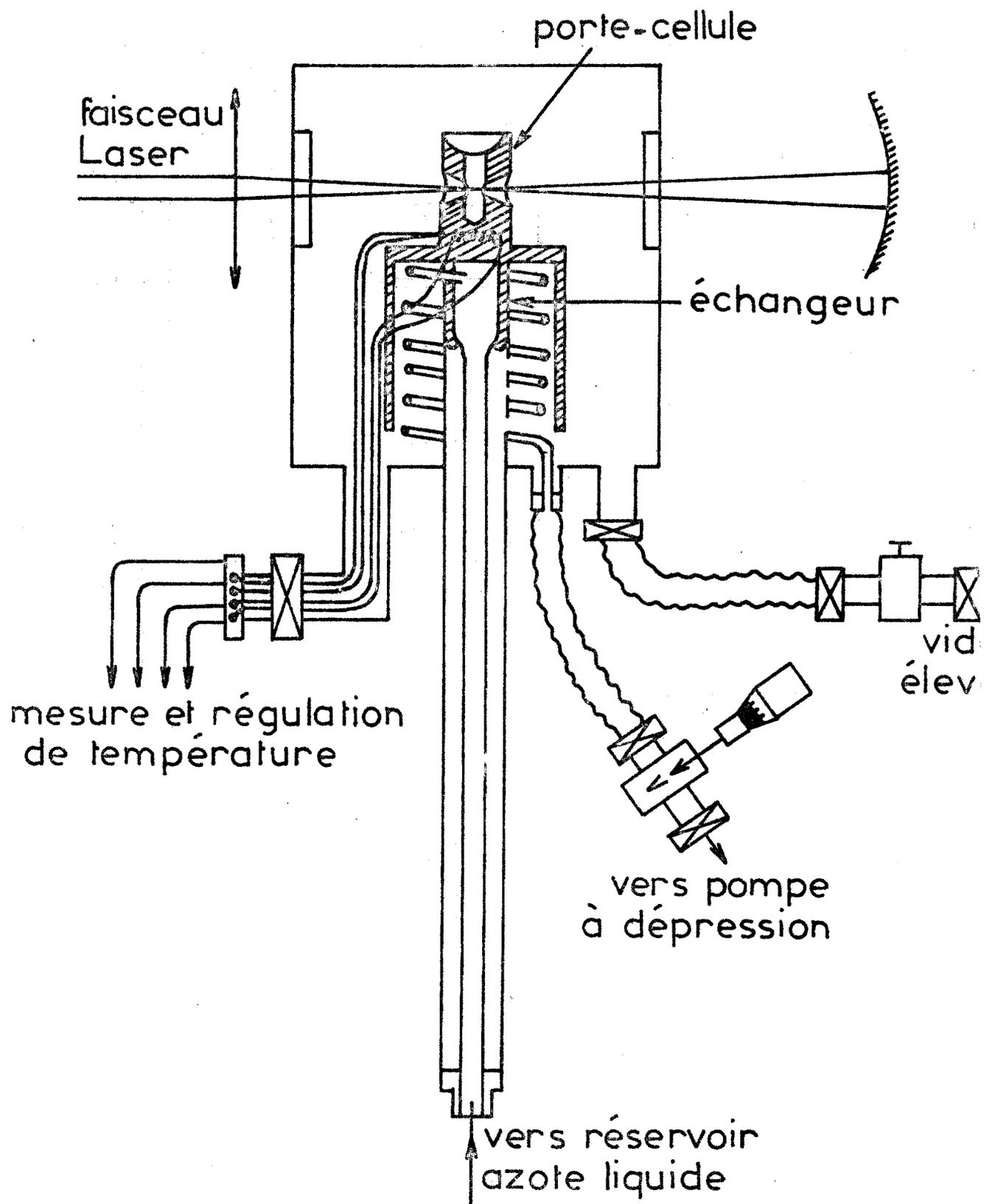


Fig:

Cryostat



Nous nous sommes finalement limités aux raies  $6\ 328\ \text{\AA}$  de l'Hélium-Néon et  $6\ 471\ \text{\AA}$  du Krypton, car le Rubis possède de fortes bandes de fluorescence au voisinage de la raie stimulée  $6\ 943\ \text{\AA}$ .

Les lasers à gaz émettent également de nombreuses raies non stimulées dues au plasma très gênantes lors des études à l'état solide. Elles sont éliminées ou fortement diminuées par filtrage. Nous utilisons soit un filtre interférentiel, soit un filtre spatial (Fig.7).

### III.C. - Platines de Transfert . -

Dans le cadre de notre étude nous avons utilisé trois platines de transfert permettant l'étude des échantillons entre  $77^{\circ}\text{K}$  et  $600^{\circ}\text{K}$ . Ces platines ont un rôle très important car elles doivent maintenir la focalisation optimale du faisceau laser sur l'échantillon (19) et transférer le maximum de lumière diffusée vers la fente d'entrée du monochromateur.

#### III.C.1 - Platine cryostat (Fig.8) :

Elle permet des études entre  $77^{\circ}\text{K}$  et la température ambiante. Le cryostat, réalisé à partir d'une "tête" Coderg, comporte un échangeur thermique placé sous vide, dans lequel circule le fluide cryogénique (azote liquide).

Un dispositif de régulation permet d'obtenir une précision sur la température de l'ordre du degré absolu.

Les cuves utilisées sont de simples tubes cylindriques en verre Pyrex de 4 mm de diamètre (volume utile environ  $20\ \mu\text{l}$ ).

# Platine pour échantillons solides à température ambiante

## Schéma de principe

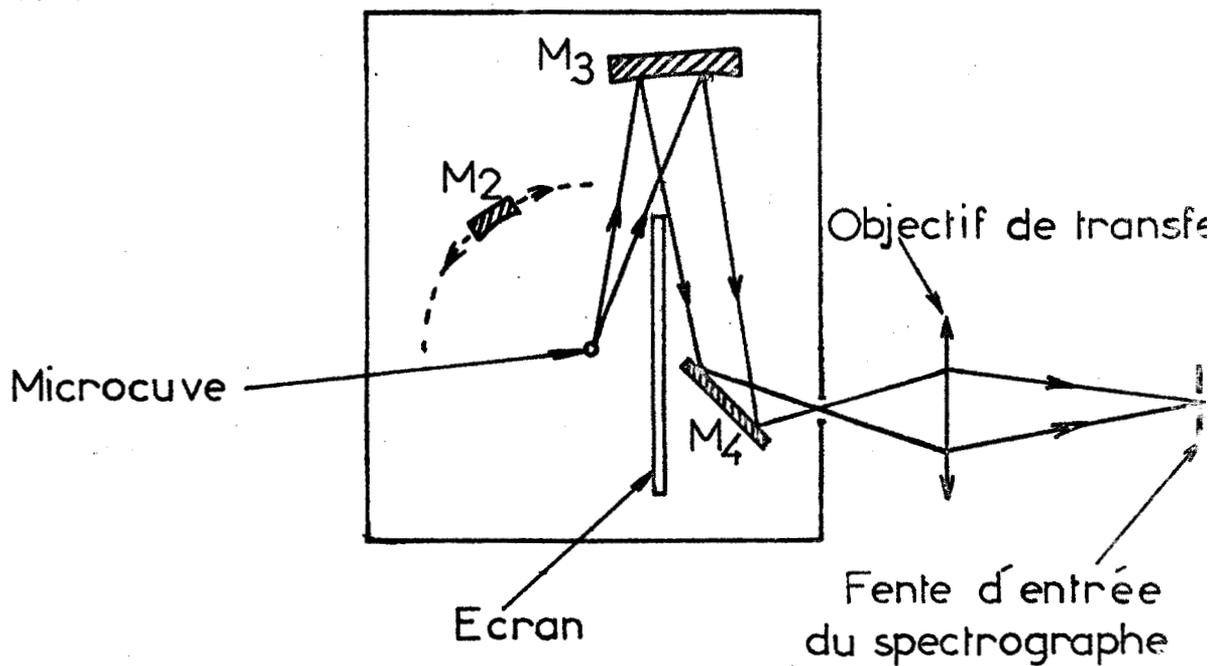
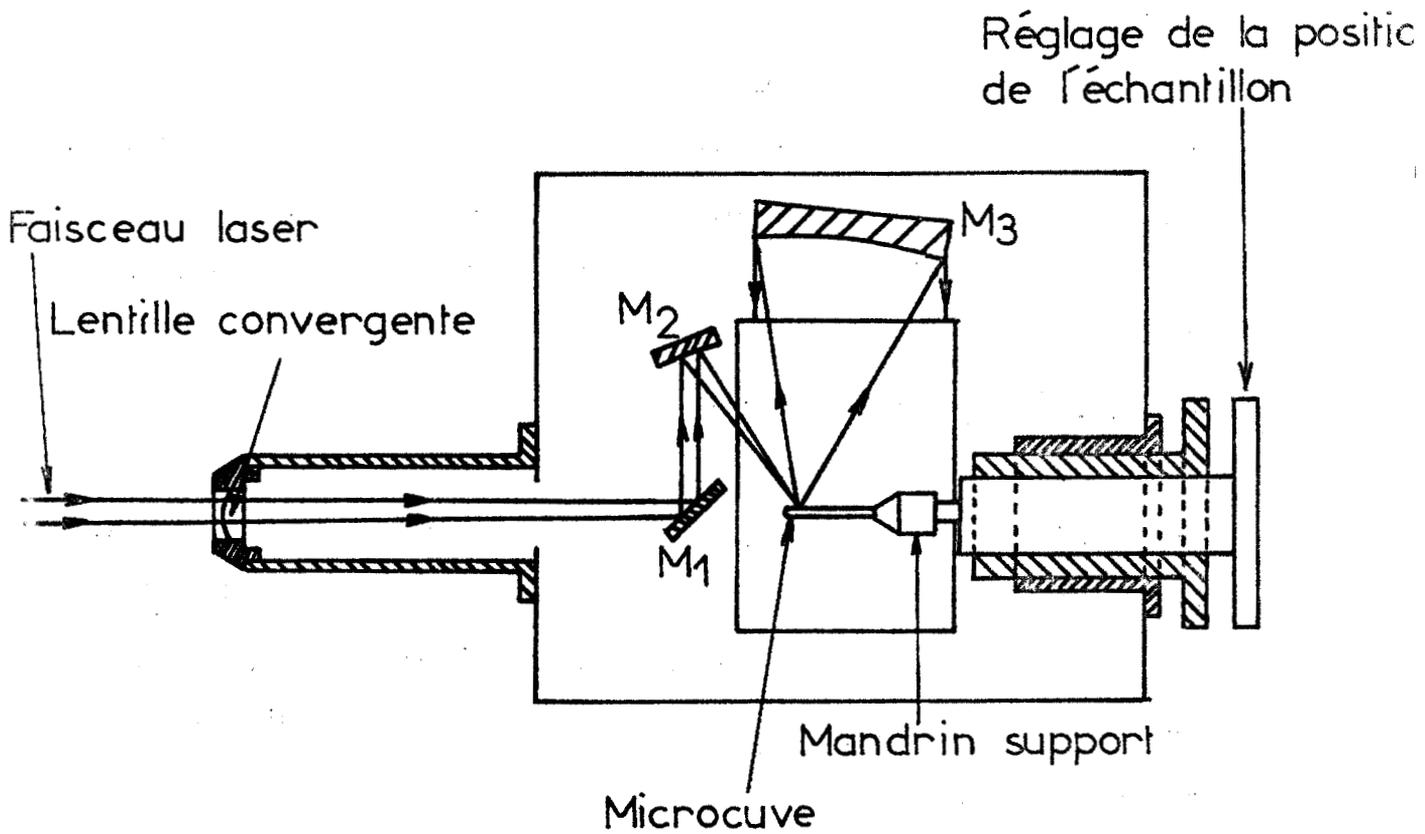


Fig:

III.C.2 - Platine pour solides à température ambiante (Fig.9) :

Nous avons utilisé une platine Coderg "P<sub>2</sub>" dont le porte-échantillons a été amélioré (20). Deux miroirs mobiles M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub> associés à un support pour microcuves réglable permettent une optimisation rapide de l'éclairage des échantillons. Ce support admet des tubes en Pyrex de tout diamètre jusque 6 mm.

III.C.3 - Platine pour étude à haute température (Fig.10) :

Nous avons utilisé une platine Coderg pour liquide "P<sub>0</sub>" sur laquelle un four a été adapté. Le système de régulation commande une résistance chauffante noyée dans un cylindre d'aluminium recevant des microcuves de 4 mm de diamètre (volume utile 20  $\mu$ l). Quatre fenêtres percées dans ce cylindre permettent l'illumination et l'extraction de la lumière diffusée.

Trois boutons de commande extérieurs assurent le centrage précis du faisceau laser dans l'échantillon.

. - III.D. - Conclusion . -

Afin d'obtenir les spectres Raman dans de bonnes conditions nous avons employé un spectromètre performant muni de platines de transfert adaptées à chaque étude et avons choisi les sources de manière à réaliser le meilleur compromis possible entre la puissance de ces sources, l'instabilité des composés étudiés, la résolution maximum, et la sensibilité du détecteur.

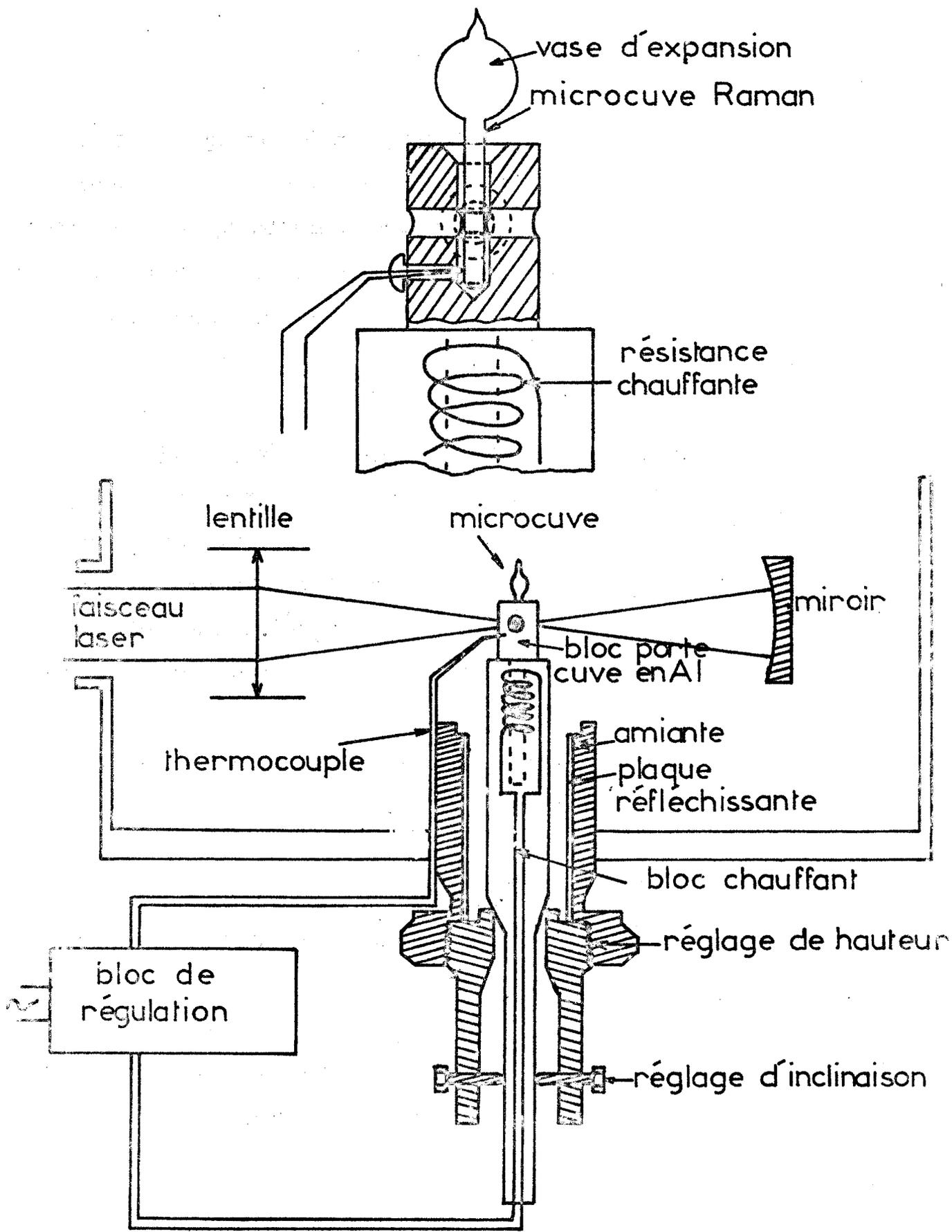


Fig: Platine chauffante

## **CHAPITRE IV**

### **INTERPRETATION DES SPECTRES RAMAN**

#### **DISCUSSION**

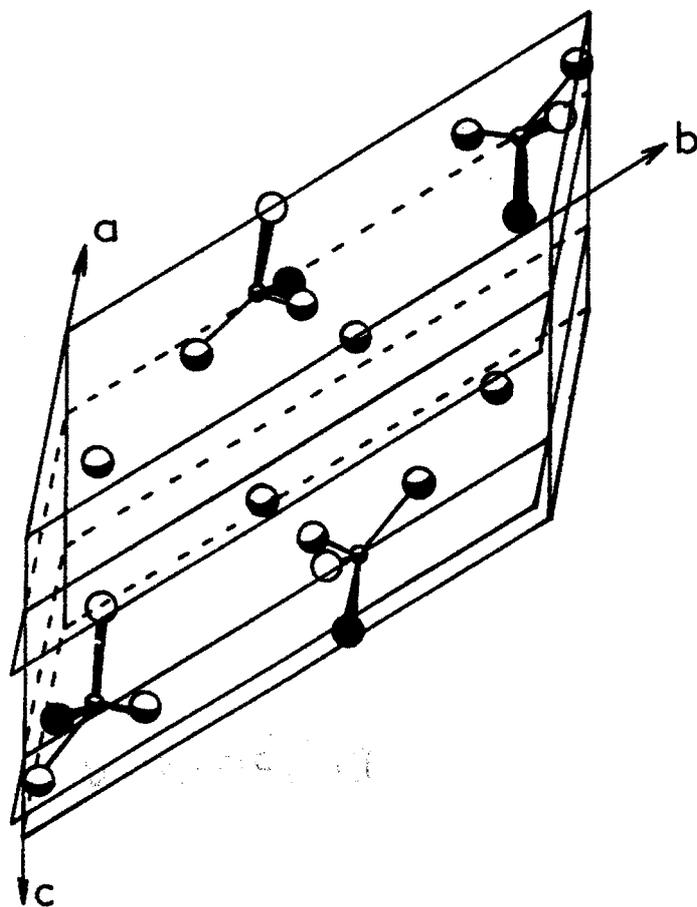


Illustration de la structure de  $\text{PBr}_5$

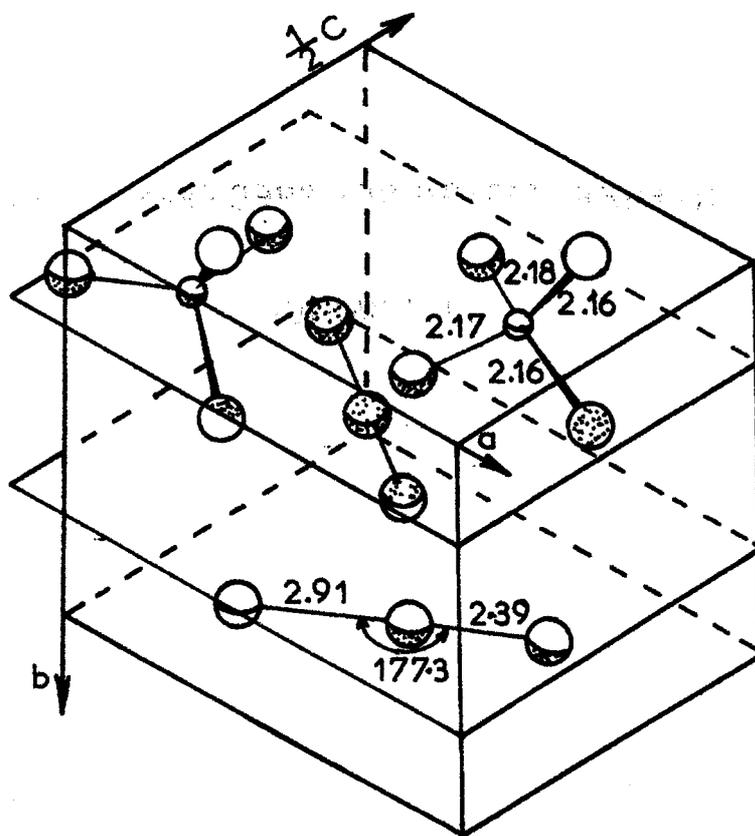


Fig:11 Illustration de la structure de  $\text{PBr}_7$

. - IV. A - Pentabromure et Heptabromure de Phosphore . -

Formé des ions  $\text{PBr}_4^+$  et  $\text{Br}^-$  pour  $\text{PBr}_5$  (21),  $\text{PBr}_4^+$  et  $\text{Br}_3^-$  pour  $\text{PBr}_7$  (22), ces deux composés nous ont permis d'accéder aux vibrations internes et externes des ions  $\text{PBr}_4^+$  dans la maille. Nous proposons, grâce à l'apport de mesures de polarisation sur un petit monocristal de  $\text{PBr}_5$ , une attribution complète des spectres Raman de ces deux composés.

IV.A.1 - Structure cristalline et dénombrement des modes normaux de vibration :

$\text{PBr}_5$  et  $\text{PBr}_7$  cristallisent respectivement dans les groupes d'espace orthorhombiques  $\text{Pbcm}$  ( $D_{2h}^{11}$ ) (21) et  $\text{Pnma}$  ( $D_{2h}^{16}$ ) (22), avec quatre motifs dans la maille (Fig.11).

Pour  $\text{PBr}_5$  les quatre atomes de phosphore, deux atomes de brome de chaque ion  $\text{PBr}_4^+$  et les quatre ions  $\text{Br}^-$  sont en position (4d) situés dans des sites  $C_s$ .

Les huit atomes de brome restants, en position (8e), sont dans des sites  $C_1$ .

En conséquence, pour chaque ion.  $\text{PBr}_4^+$ , le seul élément de symétrie commun avec le cristal est un plan  $\sigma_{xy}$ , (symétrie de site  $C_s$ ). Les plans éléments de symétrie des ions  $\text{PBr}_4^+$  sont les plans  $(001)_{1/4}$  et  $(001)_{3/4}$  du cristal.

Pour  $\text{PBr}_7$ , les quatre atomes de phosphore, deux atomes de brome de chaque ion  $\text{PBr}_4^+$  et les trois atomes de chaque ion  $\text{Br}_3^-$ , sont situés dans des sites  $C_s$  (position 4c).

Les huit atomes de brome restants, en position (8d), sont situés dans des sites  $C_1$ . Les seuls éléments de symétrie communs au cristal et aux ions ( $\text{PBr}_4^+$ ,  $\text{Br}_3^-$ ) étant les plans  $\sigma_{xz}$  :  $(010)_{1/4}$ ,  $(010)_{3/4}$ , ceci



# PBR5

# PBR7

$\mathcal{D}_{2h}^{11}$	1	2 <sub>1</sub>	2 <sub>2</sub>	2 <sub>3</sub>	$\bar{1}$	m	c	b
$\mathcal{D}_{2h}$	E	$\sigma_{2(z)}$	$\sigma_{2(y)}$	$\sigma_{2(x)}$	i	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
P	4	0	0	0	0	4	0	0
Br	20	0	0	0	0	12	0	0
$\omega_R$	24	0	0	0	0	16	0	0
$\omega_R^{(s)}$	8	0	0	0	0	8	0	0
$\omega_R^{(s)-1}$	7	1	1	1	1	7	1	1
$\omega_R^{(s-n)}$	4	0	0	0	0	4	0	0
$\chi_k^R(\text{total})$	72	0	0	0	0	16	0	0
$\chi_k^R [T]$	21	1	1	1	1	3	7	1
$\chi_k^R [L]$	12	0	0	0	0	4	0	0

$\mathcal{D}_{2h}^{16}$	1	2 <sub>1</sub>	2 <sub>2</sub>	2 <sub>3</sub>	$\bar{1}$	a	m	n
$\mathcal{D}_{2h}$	E	$\sigma_{2(z)}$	$\sigma_{2(y)}$	$\sigma_{2(x)}$	i	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_y$
P	4	0	0	0	0	0	4	0
Br	28	0	0	0	0	0	20	0
$\omega_R$	32	0	0	0	0	0	24	0
$\omega_R^{(s)}$	8	0	0	0	0	0	8	0
$\omega_R^{(s)-1}$	7	1	1	1	1	1	7	1
$\omega_R^{(s-n)}$	8	0	0	0	0	0	8	0
$\chi_k^R(\text{total})$	96	0	0	0	0	0	24	0
$\chi_k^R [T]$	21	1	1	1	3	1	7	1
$\chi_k^R [L]$	24	0	0	0	0	0	8	0

Tableau:II Dénombrément des modes normaux selon la méthode de Bagavamtham et Venkatarayudu

montre que les ions  $\text{PBr}_4^+$  et  $\text{Br}_3^-$  ont même symétrie de site  $C_s$ . A partir de ces données, nous prévoyons pour chacun des composés quel sera le nombre et l'espèce des modes normaux de vibration. Pour cela nous donnons dans le tableau (II), les éléments nécessaires au dénombrement selon la méthode de BHAGAVANTHAM et VENKATARAYUDU et dans les tableaux (III) et (IV), les diagrammes de corrélation correspondant aux ions  $\text{PBr}_4^+$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{Br}_3^-$  (méthode du site de HALFORD). Nous vérifions alors que les deux méthodes conduisent aux mêmes résultats (tableau V) confirmant ainsi le choix des plans ( $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{xz}$ ) utilisés lors de l'établissement des diagrammes de corrélation. Enfin, à partir de ceux-ci, nous donnons dans le tableau (VI) la prévision des effets de site et de couplage attendus pour chacun des composés.

#### IV.A.2 - Interprétation des spectres Raman et attribution des modes normaux de vibration :

La complexité des spectres Raman obtenus (Fig.12, 13, 14), donne une idée de la difficulté du problème. En particulier de 0 à  $200 \text{ cm}^{-1}$  apparaissent dans une même région, des raies correspondant à certains modes internes et celles correspondant aux modes externes de translation et de libration.

Afin de pouvoir distinguer entre tous ces modes, nous avons suivi l'évolution du spectre de  $\text{PBr}_5$  en fonction de la température et comparé les spectres des deux composés à la température de l'azote liquide (la fragilité de  $\text{PBr}_7$  ne permettant aucune étude au-dessus de  $150^\circ\text{K}$ ).

Groupe moléculaire	Groupe de site	Groupe facteur	Activité
$\text{PBr}_4^+$ Td	Cs ( $\sigma_{xy}$ )	$D_{2h}$	
$\nu_1$ A <sub>1</sub>	A' ( $T_x, T_y, R_z$ )	Ag	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$\nu_2$ E	A' ( $T_x, T_y, R_z$ )	B <sub>1g</sub>	$\alpha_{xy}$
	A' ( $T_x, T_y, R_z$ )	B <sub>2g</sub>	$\alpha_{zx}$
	A' ( $T_x, T_y, R_z$ )	B <sub>3g</sub>	$\alpha_{zy}$
$\nu_3, \nu_4$ F <sub>2</sub>	A'' ( $T_z, R_x, R_y$ )	A <sub>u</sub>	—
	A'' ( $T_z, R_x, R_y$ )	B <sub>1u</sub>	T <sub>z</sub>
	A'' ( $T_z, R_x, R_y$ )	B <sub>2u</sub>	T <sub>y</sub>
	A'' ( $T_z, R_x, R_y$ )	B <sub>3u</sub>	T <sub>x</sub>

Tableau III

Diagramme de corrélation de  $\text{PBr}_5$

Groupe moléculaire	Groupe de site	Groupe facteur	Activité
$\text{PBr}_4^+$			
$T_d$	$C_s(\sigma_{xz})$	$D_{2h}$	
$\nu_1 A_1$	$A'$	$A_g$	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$\nu_2 E$	$(T_x, T_z, R_y)$	$B_{1g}$	$\alpha_{xy}$
$\nu_3, \nu_4 F_2$	$A''$	$B_{2g}$	$\alpha_{zx}$
$\nu_5, \nu_6, \nu_7, \nu_8 G_g$	$A''$	$B_{3g}$	$\alpha_{zy}$
$\nu_9, \nu_{10} G_g$	$A''$	$A_u$	—
$\nu_{11} G_g$	$A''$	$B_{1u}$	$T_z$
$\nu_{12} G_g$	$A''$	$B_{2u}$	$T_y$
$\nu_{13} G_g$	$A''$	$B_{3u}$	$T_x$



Tableau IV

Diagramme de corrélation de  $\text{PBr}_7^-$

Modes normaux	PBr <sub>5</sub>					PBr <sub>7</sub>				Activité	
	Nombre total des modes normaux	Modes acoustiques	vibrations externes		vibrations internes	Nombre total des modes normaux	Modes acoustiques	vibrations externes			vibrations internes
			translations	librations				translations	librations		
A <sub>g</sub>	11	0	4	1	6	15	0	4	2	9	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
B <sub>1g</sub>	11	0	4	1	6	9	0	2	4	3	$\alpha_{xy}$
B <sub>2g</sub>	7	0	2	2	3	15	0	4	2	9	$\alpha_{xz}$
B <sub>3g</sub>	7	0	2	2	3	9	0	2	4	3	$\alpha_{yz}$
A <sub>u</sub>	7	0	2	2	3	9	0	2	4	3	—
B <sub>1u</sub>	7	1	1	2	3	15	1	3	2	9	$\mu_x$
B <sub>2u</sub>	11	1	3	1	6	9	1	1	4	3	$\mu_y$
B <sub>3u</sub>	11	1	3	1	6	15	1	3	2	9	$\mu_z$

Dénombrement des modes normaux

PBr<sub>5</sub>PBr<sub>7</sub>

Ion libre	Effet de site	Effet de couplage		Ion libre	Effet de site	Effet de couplage	
		Raman	Infra rouge			Raman	Infra rouge
PBr <sub>4</sub> <sup>+</sup>				PBr <sub>4</sub> <sup>+</sup>			
$\nu_1$ A <sub>1</sub>	A'	Ag+B <sub>1g</sub>	B <sub>2u</sub> +B <sub>3u</sub>	$\nu_1$ A <sub>1</sub>	A'	Ag+B <sub>2g</sub>	B <sub>1u</sub> +B <sub>3u</sub>
$\nu_2$ E	A'+A''	Ag+B <sub>1g</sub> , B <sub>2g</sub> +B <sub>3g</sub>	B <sub>2u</sub> +B <sub>3u</sub> , B <sub>1u</sub>	$\nu_2$ E	A'+A''	Ag+B <sub>2g</sub> , B <sub>1g</sub> +B <sub>3g</sub>	B <sub>1u</sub> +B <sub>3u</sub> , B <sub>2u</sub>
$\nu_3$ $\nu_4$ } F <sub>2</sub>	2A+A''	2(Ag+B <sub>1g</sub> ), (B <sub>2g</sub> +B <sub>3g</sub> )	2(B <sub>2u</sub> +B <sub>3u</sub> ), B <sub>1u</sub>	F <sub>2</sub>	2A'+A''	2(Ag+B <sub>2g</sub> ), B <sub>1g</sub> +B <sub>3g</sub>	2(B <sub>1u</sub> +B <sub>3u</sub> ), B <sub>2u</sub>
—	T <sub>x</sub> , T <sub>y</sub> , R <sub>z</sub>	Ag+B <sub>1g</sub>	B <sub>2u</sub> +B <sub>3u</sub>		T <sub>x</sub> , T <sub>y</sub> , R <sub>z</sub>	Ag+B <sub>2g</sub>	B <sub>1u</sub> +B <sub>3u</sub>
—	T <sub>z</sub> , R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub>	B <sub>2g</sub> +B <sub>3g</sub>	B <sub>1u</sub>		T <sub>y</sub> , R <sub>x</sub> , R <sub>z</sub>	B <sub>1g</sub> +B <sub>3g</sub>	B <sub>2u</sub>
Br <sup>-</sup>	T <sub>x</sub> , T <sub>y</sub>	Ag+B <sub>1g</sub>	B <sub>2u</sub> +B <sub>3u</sub>	Br <sup>-</sup>		Ag+B <sub>2g</sub>	B <sub>1u</sub> +B <sub>3u</sub>
	T <sub>z</sub>	B <sub>2g</sub> +B <sub>3g</sub>	B <sub>1u</sub>	$\nu_1, \nu_2, \nu_3$ A'	A'	Ag+B <sub>2g</sub>	B <sub>1u</sub> +B <sub>3u</sub>
					T <sub>x</sub> , T <sub>z</sub> , R <sub>y</sub>	Ag+B <sub>2g</sub>	B <sub>1u</sub> +B <sub>3u</sub>
					T <sub>y</sub> , R <sub>x</sub> , R <sub>z</sub>	B <sub>1g</sub> +B <sub>3g</sub>	B <sub>2u</sub>

Tableau: VI Prévision des effets de site et de couplage pour PBr<sub>5</sub> et PBr<sub>7</sub>



- IV. A. 2a - Caractérisation des modes internes :

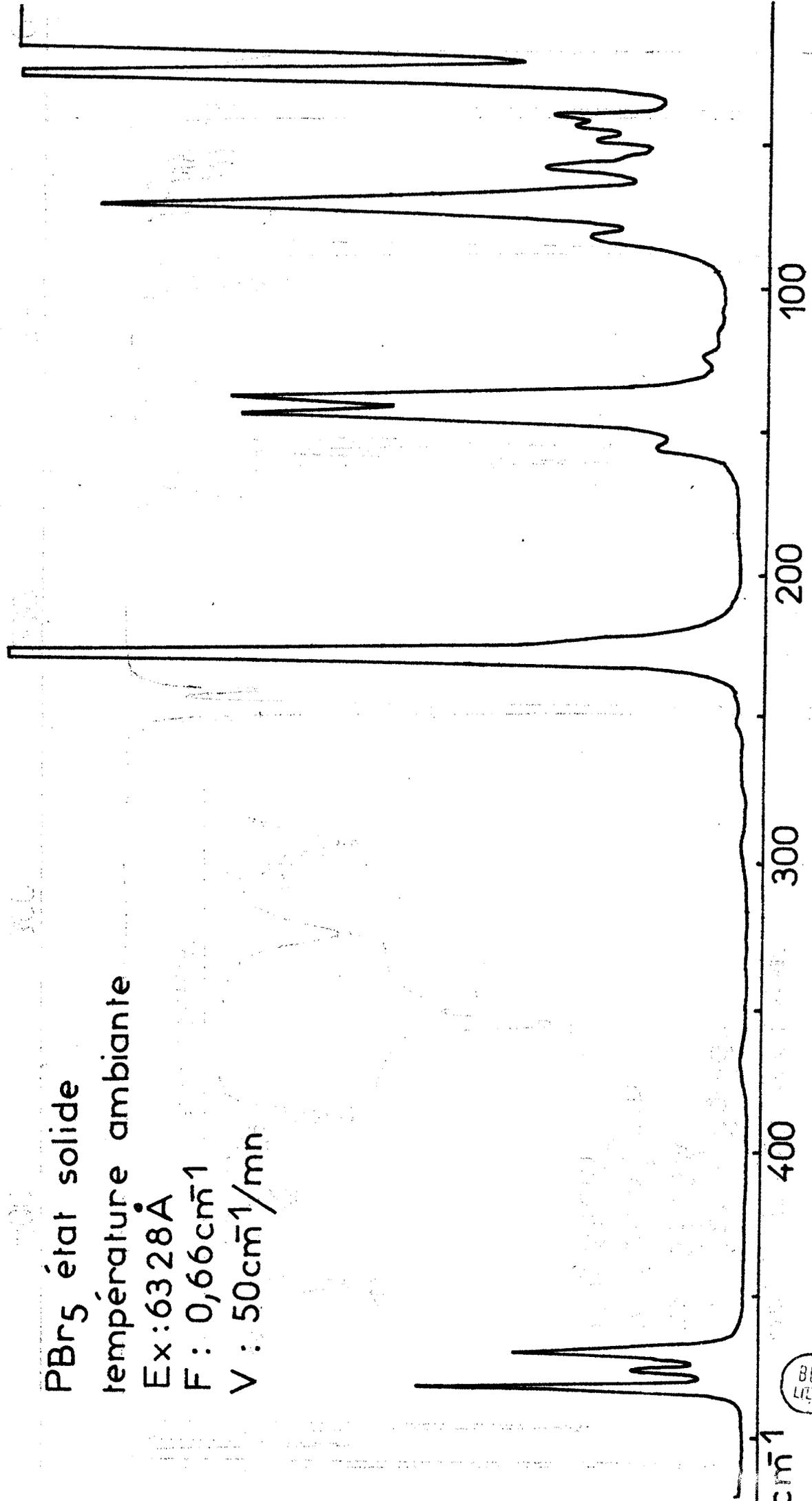
L'affinement important des raies à froid (Fig.13, 14), autorise l'obtention de spectres bien résolus dont la comparaison permet l'attribution immédiate des vibrations internes des ions  $\text{PBr}_4^+$ . Celles-ci apparaissent vers  $70 \text{ cm}^{-1}$ ,  $140 \text{ cm}^{-1}$ ,  $230 \text{ cm}^{-1}$  et  $470 \text{ cm}^{-1}$  dérivant respectivement des vibrations :  $\nu_2(\text{E})$ ,  $\nu_4(\text{F}_2)$ ,  $\nu_1(\text{A}_1)$  et  $\nu_3(\text{F}_2)$  de l'ion considéré comme non perturbé de symétrie  $\mathcal{C}_d$ .

L'observation de l'effet de site sur les oscillations primitivement dégénérées ( $\nu_2$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$ ) de  $\text{PBr}_4^+$  dans le spectre de  $\text{PBr}_5$  comme dans celui de  $\text{PBr}_7$  confirme cette attribution. Les raies nouvelles vers  $250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $150 \text{ cm}^{-1}$  et  $90 \text{ cm}^{-1}$  du spectre de  $\text{PBr}_7$  sont alors attribuables aux vibrations fondamentales des ions  $\text{Br}_3^-$  ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ).

Nous remarquons un effet de couplage important pour les raies provenant de modes totalement symétriques des ions ( $223 - 229$  et  $229,5 - 232 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\nu_1 \text{ PBr}_4^+$  respectivement dans  $\text{PBr}_5$  et  $\text{PBr}_7$  ;  $248 - 251$ ,  $150 - 154$  et  $90 - 93 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_3 \text{ Br}_3^-$ ), alors qu'il est trop faible pour être observé pour celles provenant de modes non totalement symétriques ( $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  et  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  pour l'ion  $\text{PBr}_4^+$  respectivement dans  $\text{PBr}_5$  et  $\text{PBr}_7$ ) ou incomplètement observé ( $470 - 472$ ,  $475,5 - ?$ ,  $482 - 484 \text{ cm}^{-1}$ ) pour les raies provenant du mode primitivement triplement dégénéré  $\nu_3$  de l'ion  $\text{PBr}_4^+$  dans  $\text{PBr}_5$ .

Néanmoins, l'observation, même incomplète de ces effets de couplage, permet de confirmer sans ambiguïté possible des groupes d'espace orthorhombiques pour les composés  $\text{PBr}_5$  et  $\text{PBr}_7$ . Enfin, dans les spectres de  $\text{PBr}_5$  apparaissent des bandes faibles vers  $116$ ,  $250$ ,  $303$  et  $370 \text{ cm}^{-1}$  que nous attribuons à un processus de second ordre. Nous n'observons dans le domaine étudié que des raies de combinaison alors que KIEFER (23) a

PBr<sub>5</sub> état solide  
température ambiante  
Ex: 6328 Å  
F: 0,66 cm<sup>-1</sup>  
V: 50 cm<sup>-1</sup>/mn



BUS  
LILLE

Fig:12

Fig: 13

PBr<sub>5</sub> ETAT SOLIDE

T: Azote liquide

Ex: 6328Å

V: 50cm<sup>-1</sup>/mn

F: 0,66cm<sup>-1</sup>

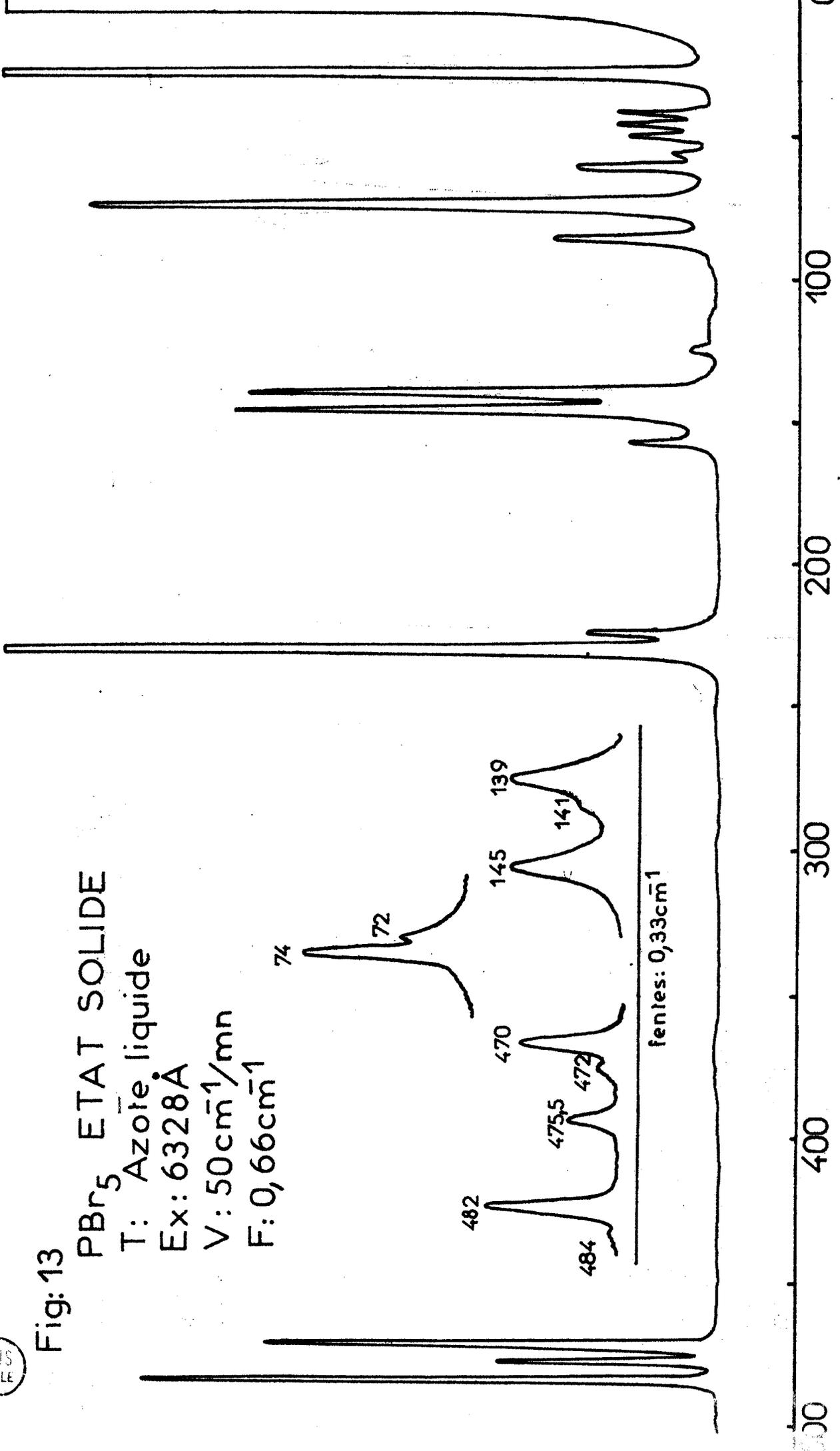
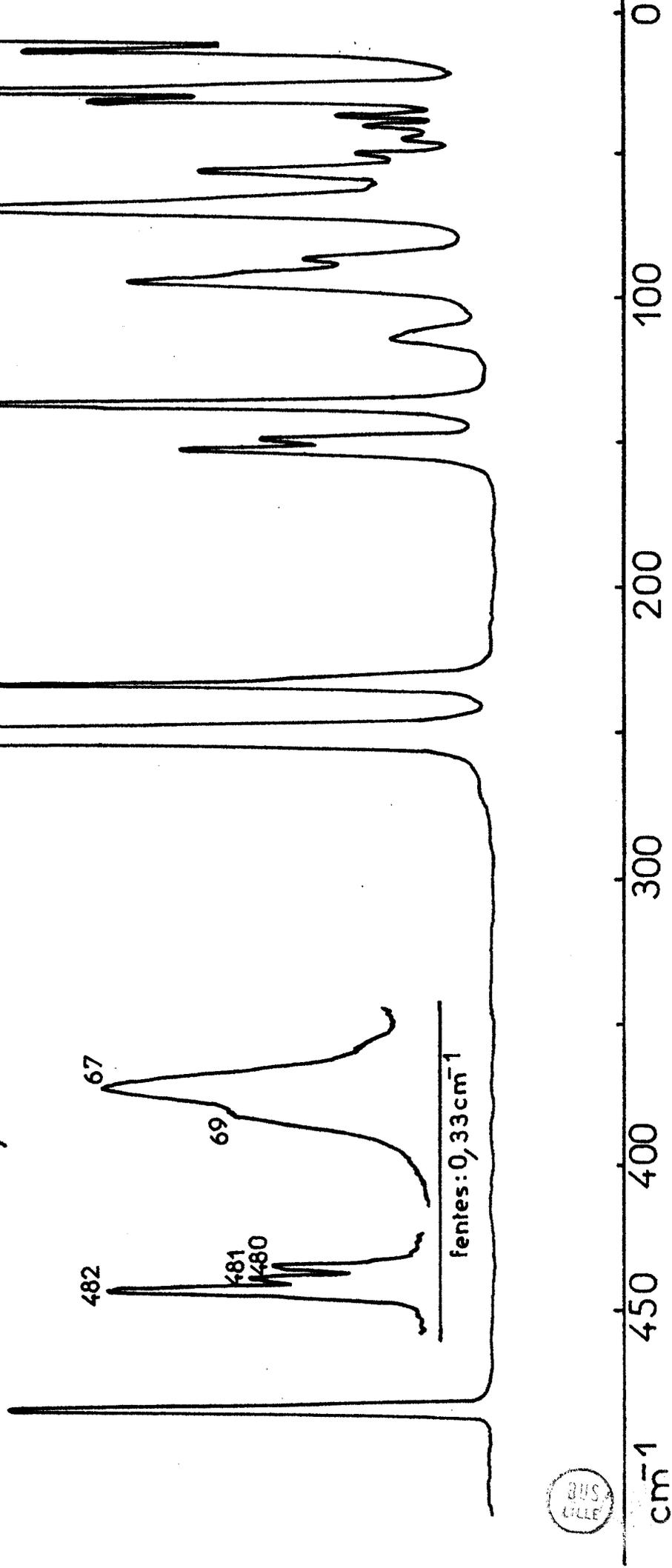


Fig:14 PBr<sub>7</sub> état solide  
température azote liquide  
Ex: 6328Å  
F: 0,66cm<sup>-1</sup>  
V: 50cm<sup>-1</sup>/mn



récemment observé des harmoniques vers  $950 \text{ cm}^{-1}$  ( $2\sqrt{3}$ ) sans toutefois donner une attribution complète du spectre enregistré.

- IV. A. 2b : Caractérisation des modes externes :

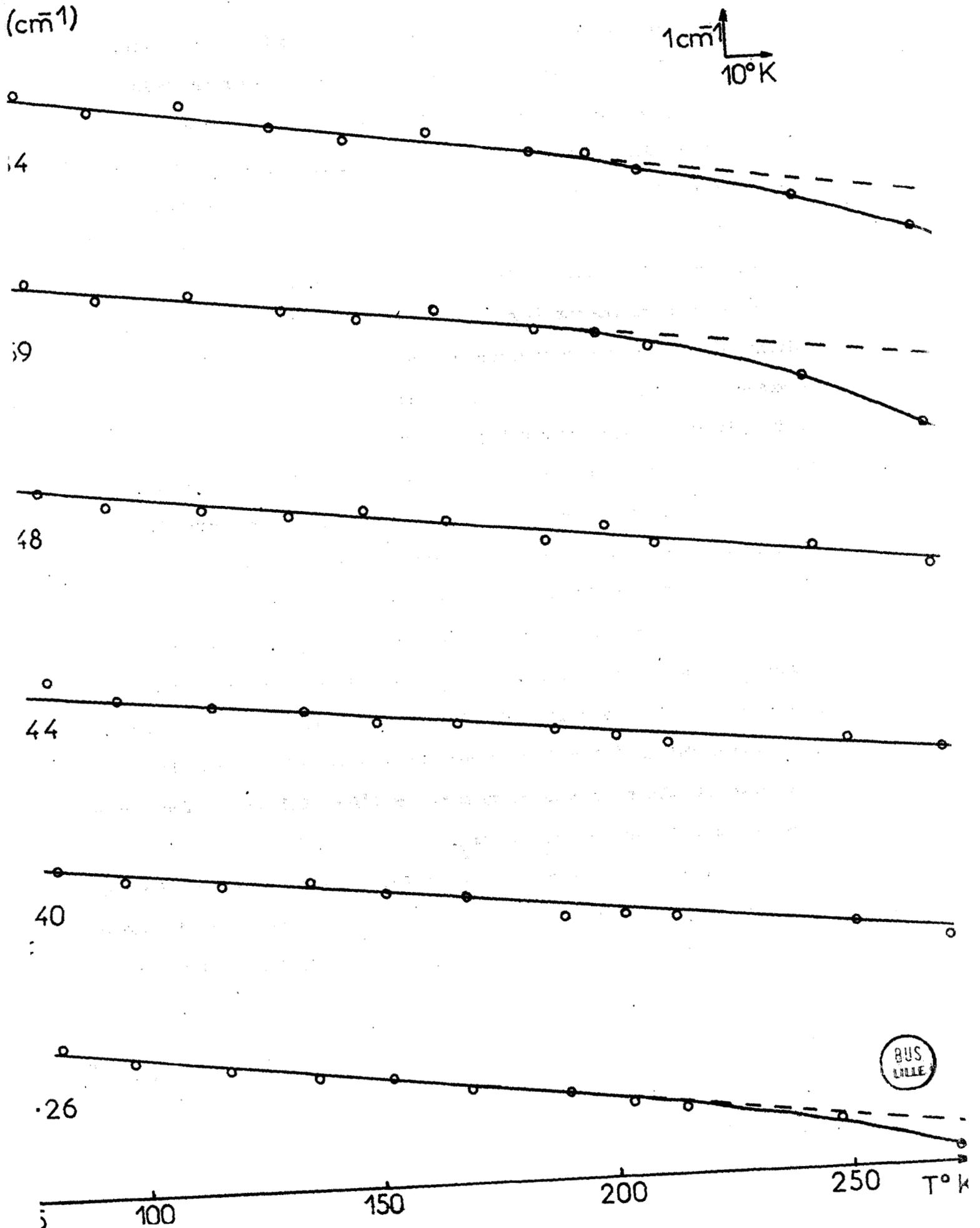
L'étude du spectre Raman en fonction de la température permet de séparer les modes de vibration externes qui dépendent assez fortement de la température des modes de vibration internes qui n'en dépendent pratiquement pas. Cette étude, conduite sur le pentabromure de  $83^\circ\text{K}$  à  $291^\circ\text{K}$ , montre que seules six raies glissent en fréquence de façon notable confirmant l'attribution des modes internes établie au paragraphe précédent.

Nous avons reporté sur la figure 15, la variation des nombres d'onde Raman de ces raies en fonction de la température. Cette figure montre qu'une relation du type  $\Delta\bar{\nu}_i = a_i - b_i T$ , proposée par ICHISHIMA (24) pour des cristaux moléculaires organiques, rend bien compte du phénomène observé dans l'intervalle de température étudié, sauf vers  $200^\circ\text{K}$ , où l'on observe une décroissance plus marquée des fréquences pour trois de ces raies. Les mouvements de libration étant en général beaucoup plus affectés par la température que ceux de translation, nous avons attribué ces trois raies aux mouvements de pivotement de l'ion  $\text{PBr}_4^+$  (27, 60, et  $85 \text{ cm}^{-1}$ ). Les raies 41, 44 et  $49 \text{ cm}^{-1}$  sont alors attribuables à des mouvements de translation de ces mêmes ions, puisque toutes ces raies (pivotement et translation) se retrouvent dans le spectre de  $\text{PBr}_5$  comme dans celui de  $\text{PBr}_7$ .

Nous n'avons enregistré que six raies Raman pour les douze modes externes correspondants aux mouvements des ions  $\text{PBr}_4^+$ . Ceci indique un effet de couplage faible sur ces mouvements, conduisant à l'observation de doublets non résolus du type  $(A_g + B_{1g})$ ,  $(B_{2g} + B_{3g})$  pour  $\text{PBr}_5$  et  $(A_g + B_{2g})$ ,  $(B_{1g} + B_{3g})$  pour  $\text{PBr}_7$ .

Fig:15

# Evolution des modes externes en fonction de la température



Il faut remarquer que cette attribution peut être discutable, car l'ion  $\text{PBr}_4^+$  étant assez peu déformé nous devrions observer trois fréquences de pivotement assez voisines si toutefois les forces de rappel sont du même ordre de grandeur (cristal isotrope). Afin de confirmer ces résultats obtenus lors de l'étude en fonction de la température nous avons effectué des mesures de polarisation sur de petits monocristaux de  $\text{PBr}_5$  obtenus par sublimation lente. L'éclairement, selon deux directions du vecteur électrique de certains cristaux ayant grossi suivant un de leur axe cristallographique (Fig.16) a permis l'obtention de mesures de polarisation (tableau VII) qui, bien que partielles, nous ont cependant donné le moyen de distinguer entre les doublets ( $A_g + B_{1g}$ ) et ( $B_{2g} + B_{3g}$ ) non résolus pour toutes les raies à température ambiante.

Le tableau de corrélation (tableau III) montre que pour les vibrations nous devons attendre deux raies d'espèce ( $B_{2g} + B_{3g}$ ) et une d'espèce ( $A_g + B_{1g}$ ) tandis que pour les translations, une doit être d'espèce ( $B_{2g} + B_{3g}$ ) et les deux autres d'espèce ( $A_g + B_{1g}$ ). Les mesures de polarisation que nous avons faites en bon accord avec ces prévisions confirment définitivement l'attribution proposée pour les modes externes. La fréquence faible ( $27 \text{ cm}^{-1}$ ) d'un des pivotements (celui autour de l'axe perpendiculaire au plan de symétrie de l'ion) indique une forte anisotropie des cristaux de  $\text{PBr}_5$  et  $\text{PBr}_7$ .

Pour ce dernier composé nous attribuons les raies 29, 34, 55, 112 et  $117 \text{ cm}^{-1}$  aux modes externes correspondant aux mouvements de pivotement et de translation des ions  $\text{Br}_3^-$  sans toutefois les distinguer, faute d'une étude en fonction de la température ou de mesures de polarisation.

(\*)  $\vec{E}$  incident // et  $\vec{E}$  incident  $\perp$  représentent les directions du vecteur champ électrique de l'onde incidente par rapport à celle d'observation.

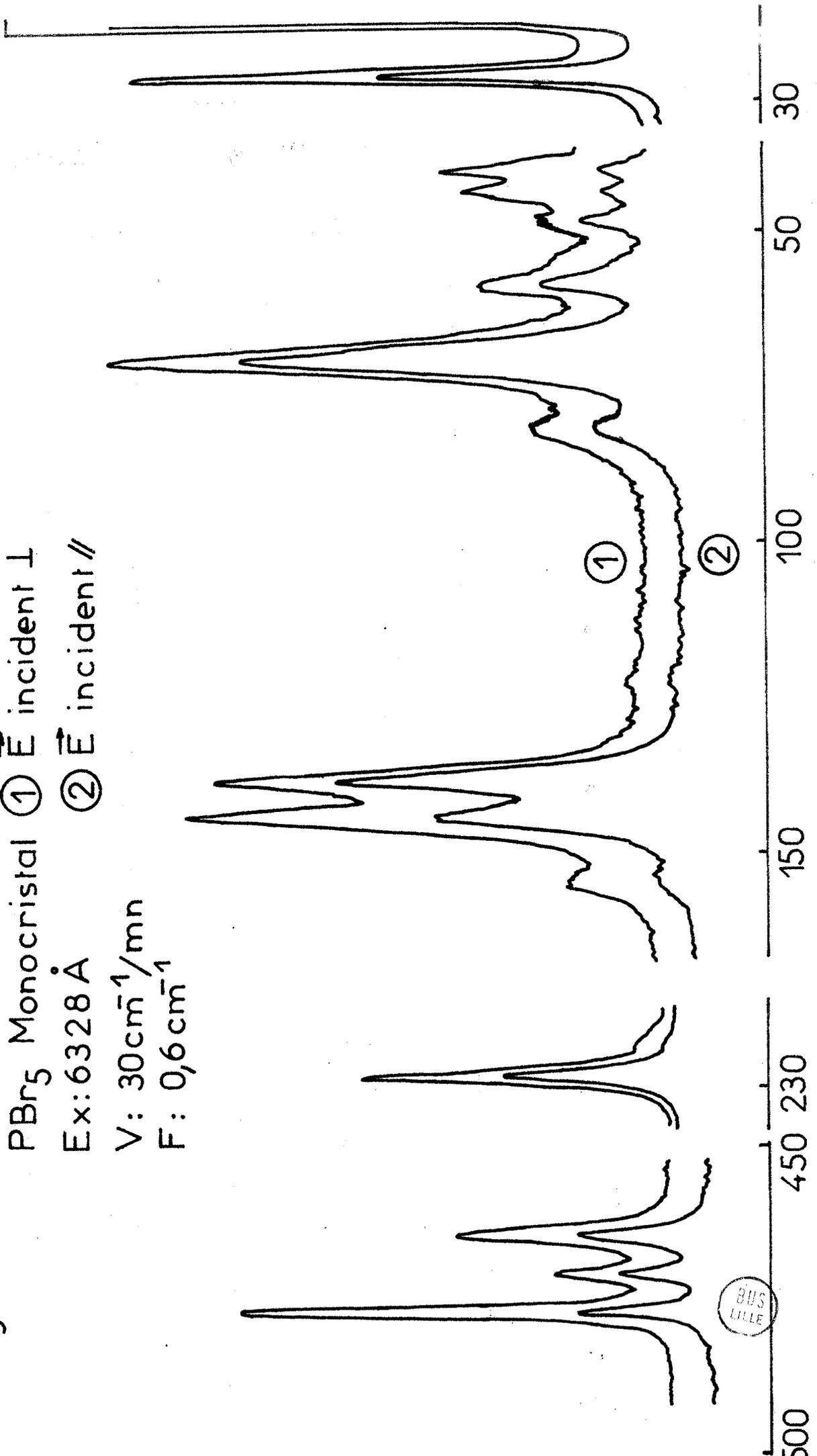
Fig: 16

PBr<sub>5</sub> Monocrystal ①  $\vec{E}$  incident  $\perp$

Ex: 6328 Å ②  $\vec{E}$  incident  $\parallel$

V: 30 cm<sup>-1</sup>/mn

F: 0,6 cm<sup>-1</sup>



PBr<sub>5</sub> Monocristal

$\Delta\bar{\nu}$	E incident $\perp$	E incident $\parallel$	Attribution
27	50	27	Ag + B <sub>1g</sub>
41	2,8	1	Ag + B <sub>1g</sub>
44	2,4	0,9	Ag + B <sub>1g</sub>
49	1	1,5	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>
55	—	—	—
60	2,4	2,4	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>
72	} 10	8 {	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>
74			Ag + B <sub>1g</sub>
85	1,9	1,9	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>
116	—	—	—
125	0,2	~0	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>
139	8,5	7	B <sub>g</sub> + B <sub>3g</sub>
141	—	—	Ag + B <sub>1g</sub>
145	9,2	5	Ag + B <sub>1g</sub>
155	1,7	0,7	Ag + B <sub>1g</sub>
223	4	~0	Ag
229	30	18	B <sub>1g</sub>
470-472	4,3	2,6	Ag + B <sub>1g</sub>
475,5	2	2	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>
482 484	8	2,7	Ag + B <sub>1g</sub>



Tableau: VII

- IV. A. 2c : Réorientation des ions dans le cristal de  $\text{PBr}_5$  :

Si l'agitation thermique est suffisamment grande, les ions peuvent se réorienter dans le réseau cristallin autour de leur axe de plus faible moment d'inertie. Cette réorientation se traduit sur le spectre par un élargissement des raies de libration correspondantes. Puisque la probabilité de réorientation croît exponentiellement en fonction de la température, les largeurs de raies à mi-hauteur seront de la forme

(25) :

$$(\Delta \bar{\nu})_{1/2} = A e^{-\frac{U_R}{RT}}$$

$U_R$  étant la barrière de potentiel empêchant la réorientation des ions. Nous avons donc étudié en fonction de la température la largeur à mi-hauteur des raies de libration des ions  $\text{PBr}_4^+$  de  $\text{PBr}_5$ , la fragilité de  $\text{PBr}_7$  excluant malheureusement toute étude analogue de ce composé. Pour cela nous avons tenu compte de la fonction d'appareil du spectromètre et dans ce but nous avons utilisé la relation suivante calculée par Mme CONSTANT (26), dans le cas d'un profil lorentzien pour la raie Raman (27) et d'un profil triangulaire pour la fonction d'appareil.

$$\Delta \bar{\nu}_v = \Delta \bar{\nu}_{ex} \left[ 1 - \frac{2}{3} \frac{\left( \frac{\Delta \bar{\nu}_a}{\Delta \bar{\nu}_{ex}} \right)^2}{1 - \frac{4}{3} \left( \frac{\Delta \bar{\nu}_a}{\Delta \bar{\nu}_{ex}} \right)^2} \right]$$

où  $\Delta \bar{\nu}_v$  est la largeur vraie de la raie Raman,  $\Delta \bar{\nu}_{ex}$  la largeur mesurée expérimentalement et  $\Delta \bar{\nu}_a$  la largeur de la fonction d'appareil déterminée à partir d'une raie d'émission du Néon.

Cette relation peut encore se mettre sous la forme :

$$\Delta \bar{\nu}_v = \Delta \bar{\nu}_{ex} - x \Delta \bar{\nu}_a$$

où  $x$  est une fonction complexe du rapport  $\Delta \bar{\nu}_a / \Delta \bar{\nu}_{ex}$  que nous reportons Fig.17. Les largeurs de raies à mi-hauteur ainsi corrigées sont données sur la Fig.18. Cette dernière montre que la largeur de ces raies varie linéairement en fonction de la température et que les courbes  $(\Delta \bar{\nu})_{1/2} = f(T)$  extrapolées pour  $T = 0^\circ K$  convergent vers l'origine généralisant ainsi les observations effectuées par BAZHULIN (28), (29), (30), (31) pour des cristaux organiques. Nous observons que la courbe représentant la largeur de raie à mi-hauteur de la raie de fréquence la plus élevée, correspondant donc au moment d'inertie le plus faible, prend bien l'allure exponentielle attendue. Dans le but de déterminer la valeur de la barrière de réorientation nous avons porté sur la figure 19,  $\log(\Delta \bar{\nu})_{1/2}$  en fonction de  $1/T$ . Nous obtenons une droite dont la pente conduit à la valeur 0,73 Kcalories. A cette valeur assez petite de la barrière de réorientation doit correspondre une énergie réticulaire faible du cristal de  $PBr_5$  et par conséquent, on doit s'attendre à une faible température de fusion. Effectivement ce composé fond vers  $50^\circ C$  en se décomposant (Fig.20).

#### IV.A.2d - Attribution des modes normaux et Conclusion . -

Les résultats obtenus et l'attribution des modes normaux de vibration des cristaux de  $PBr_5$  et  $PBr_7$  sont résumés dans le tableau VIII. Ces résultats donnent une idée de la perturbation apportée par le champ cristallin (de symétrie  $C_s$ ) aux ions dans le cristal. Celle-ci étant fonction de la séparation des oscillations primitivement dégénérées, on constate que

Fig: 17

Courbe de correction  $\Delta \bar{V}_v = \Delta \bar{V}_{ex} + x \Delta \bar{V}_a$

profil lorentzien

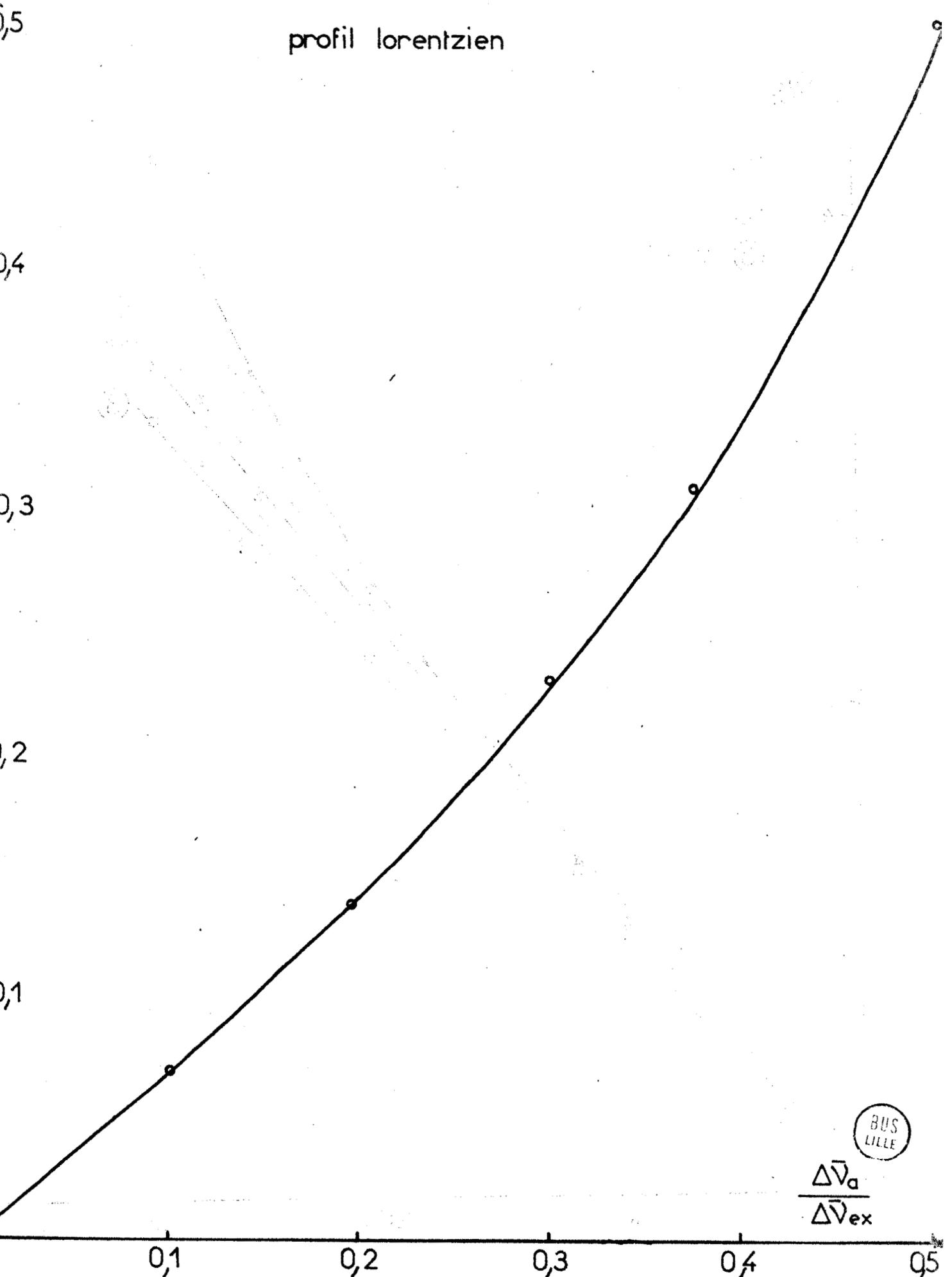


Fig:18

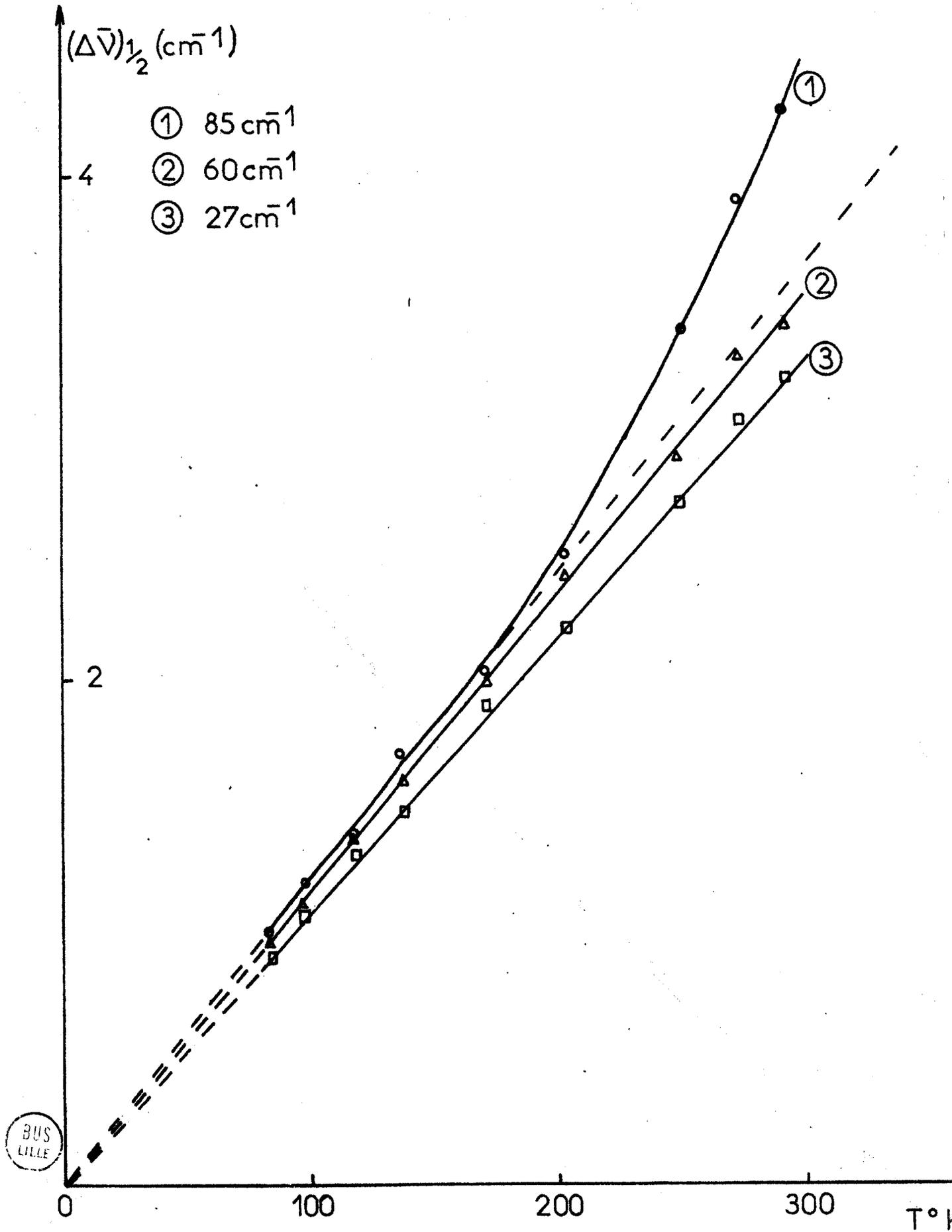


Fig: 19

$\log (\Delta \bar{V})_{1/2}$

0,6

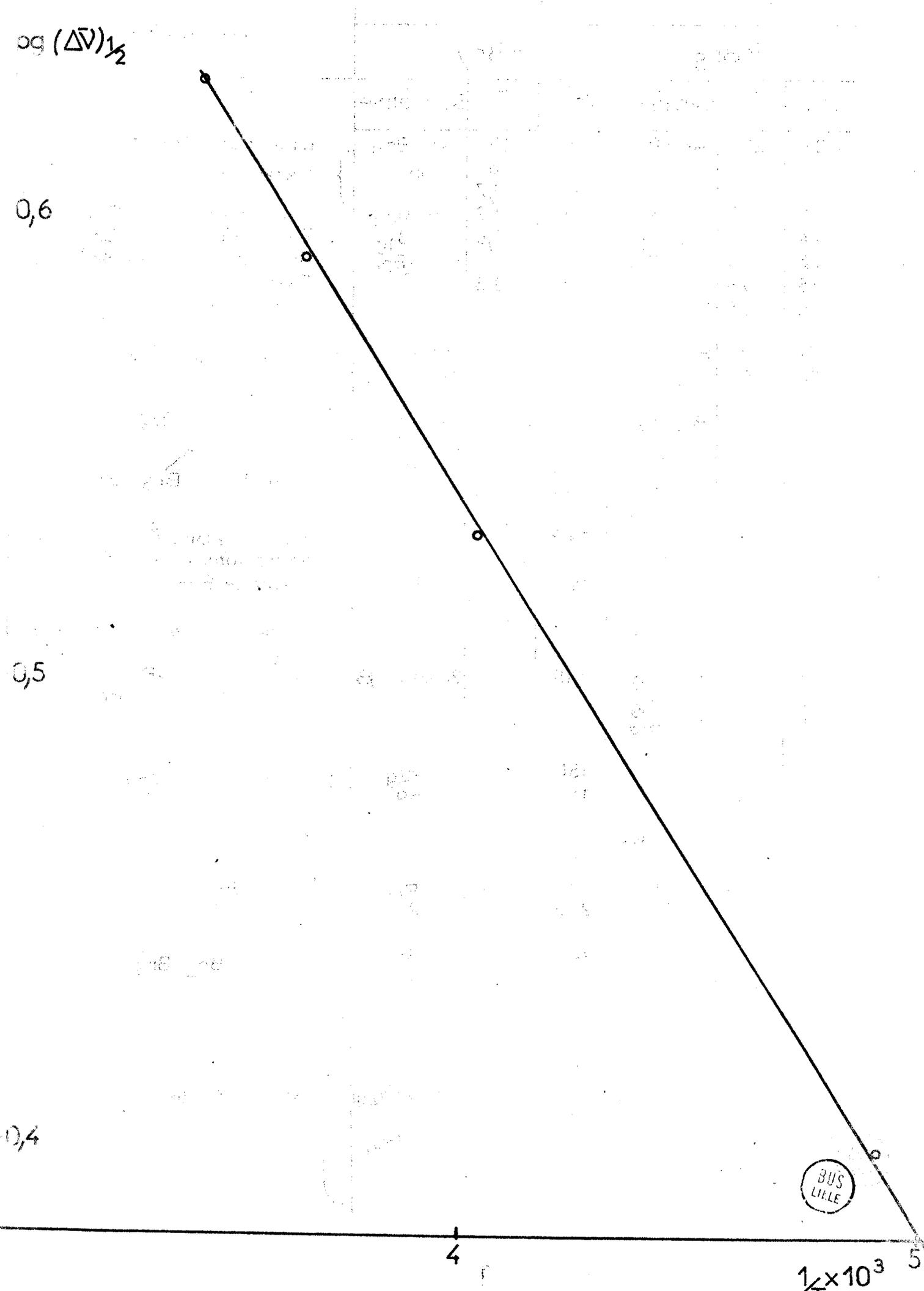
0,5

0,4

4

$1 \times 10^3$

5



# Echantillons polycristallins

PBr <sub>5</sub>			PBr <sub>7</sub>			Attribution
$\Delta\bar{V}$	I	symétrie	$\Delta\bar{V}$	I	symétrie	
27	20	Ag + B <sub>1g</sub>	26	20	Ag + B <sub>2g</sub>	Libration PBr <sub>4</sub> <sup>+</sup> Externes Br <sub>3</sub> <sup>-</sup>
			29	6	?	
			34	1,7	?	Translation PBr <sub>4</sub> <sup>+</sup> - PBr <sub>4</sub> <sup>+</sup> Translation PBr <sub>4</sub> <sup>+</sup> - PBr <sub>4</sub> <sup>+</sup>
41	1,5	Ag + B <sub>1g</sub>	40	1,2	Ag + B <sub>2g</sub>	
44	1,5	Ag + B <sub>1g</sub>	43	0,8	Ag + B <sub>1g</sub>	Translation PBr <sub>4</sub> <sup>+</sup> - PBr <sub>4</sub> <sup>+</sup> Externe Br <sub>3</sub> <sup>-</sup>
49	1,3	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>	50	1	B <sub>1g</sub> + B <sub>3g</sub>	
55	0,6	?	55	3,5	?	Libration PBr <sub>4</sub> <sup>+</sup>
60	2,5	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>	59	—	B <sub>1g</sub> + B <sub>3g</sub>	
72	3	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>	67	10	Ag + B <sub>2g</sub>	} $\delta_d$ Br — P — Br
74	10	Ag + B	69	2	B <sub>1g</sub> + B <sub>3g</sub>	
85	2,5	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>	85	2	B <sub>1g</sub> + B <sub>3g</sub>	Libration PBr <sub>4</sub> <sup>+</sup>
			90	4	B <sub>2g</sub>	} $\delta_d$ Br <sub>1</sub> — Br <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> <sup>-</sup>
			93	7	Ag	
			112	1	?	Externe Br <sub>3</sub> <sup>-</sup> ? combinaisons possibles $\sqrt{74+41} = ?$ $\sqrt{74+44} = ?$
116	T.f	?	117	—	?	
125	0,3	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>				combinaison probable $74+49=123$
139	7	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>	135	10	2(Ag + B <sub>2g</sub> ) / (B <sub>1g</sub> + B <sub>3g</sub> )	} $\delta_d$ Br — P — Br
141	1	Ag + B <sub>1g</sub>				
145	7	Ag + B <sub>1g</sub>				} $\nu_s$ Br <sub>1</sub> — Br <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> <sup>-</sup>
			150	3	B <sub>2g</sub>	
			154	5	Ag	?
155	1	Ag + B <sub>1g</sub>				} $\nu_s$ P — Br
223	1,3	B <sub>1g</sub>	229,5	3	B <sub>2g</sub>	
229	30	Ag	232	10	Ag	} $\nu_s$ Br <sub>1</sub> — Br <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> <sup>-</sup>
			248	2	B <sub>2g</sub>	
			251	35	Ag	
470	6	Ag				} $\nu_d$ P — Br
472	1	B <sub>1g</sub>	480	3	2(Ag + B <sub>2g</sub> )	
475,5	3	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>	481	2		} $\nu_d$ P — Br
482	0,4	B <sub>1g</sub>	482	10	B <sub>1g</sub> + B <sub>3g</sub>	
484	8	Ag				



la perturbation apportée à l'ion  $\text{PBr}_4^+$  est très faible dans  $\text{PBr}_7$  (séparation des composantes de quelques  $\text{cm}^{-1}$ ) tandis qu'elle est beaucoup plus importante dans  $\text{PBr}_5$  (séparation de l'ordre de  $10 \text{ cm}^{-1}$ ). Ceci s'explique très bien en se rappelant que les forces de perturbation apportées à un ion par son entourage n'existent qu'entre ions au contact et que ces forces en  $e^{-r/r_0}$  pour les cristaux ioniques varient beaucoup avec la distance entre ions voisins.

La figure (11) montre que pour  $\text{PBr}_5$  les ions  $\text{PBr}_4^+$  et  $\text{Br}^-$  se trouvent dans les mêmes plans alors que pour  $\text{PBr}_7$ , les ions  $\text{PBr}_4^+$  et  $\text{Br}_3^-$  sont situés dans des plans différents.

Les distances entre ions voisins, plus courtes dans  $\text{PBr}_5$  que dans  $\text{PBr}_7$  sont responsables de la perturbation plus importante des ions  $\text{PBr}_4^+$  observée dans le cas du pentabromure de phosphore.

En ce qui concerne les ions  $\text{Br}_3^-$  BRENEMAN et WILLETT (22) ont montré lors de leur étude en rayons X que ces derniers faiblement liés par liaisons électrostatiques (Fig.21) forment des chaînes orientées selon l'axe a. Ceci explique l'effet de couplage important que nous observons sur les vibrations fondamentales des ions  $\text{Br}_3^-$  (de l'ordre de  $3 \text{ cm}^{-1}$ ), effet qui est supérieur à l'effet de site mis en évidence sur les raies de l'ion  $\text{PBr}_4^+$ .

#### IV. B - Etude du Chloropentabromoiodure de Phosphore . -

$\text{PBr}_5\text{ICl}$  n'ayant fait l'objet d'aucune étude structurale, il nous a semblé intéressant d'entreprendre son étude, afin de confirmer la forme ionique de ce composé, puis d'obtenir des renseignements sur sa structure.



PBr5 fondü (t:100°C)  
Ex: 6328Å  
V: 100cm<sup>-1</sup> mn  
F: 2cm<sup>-1</sup>

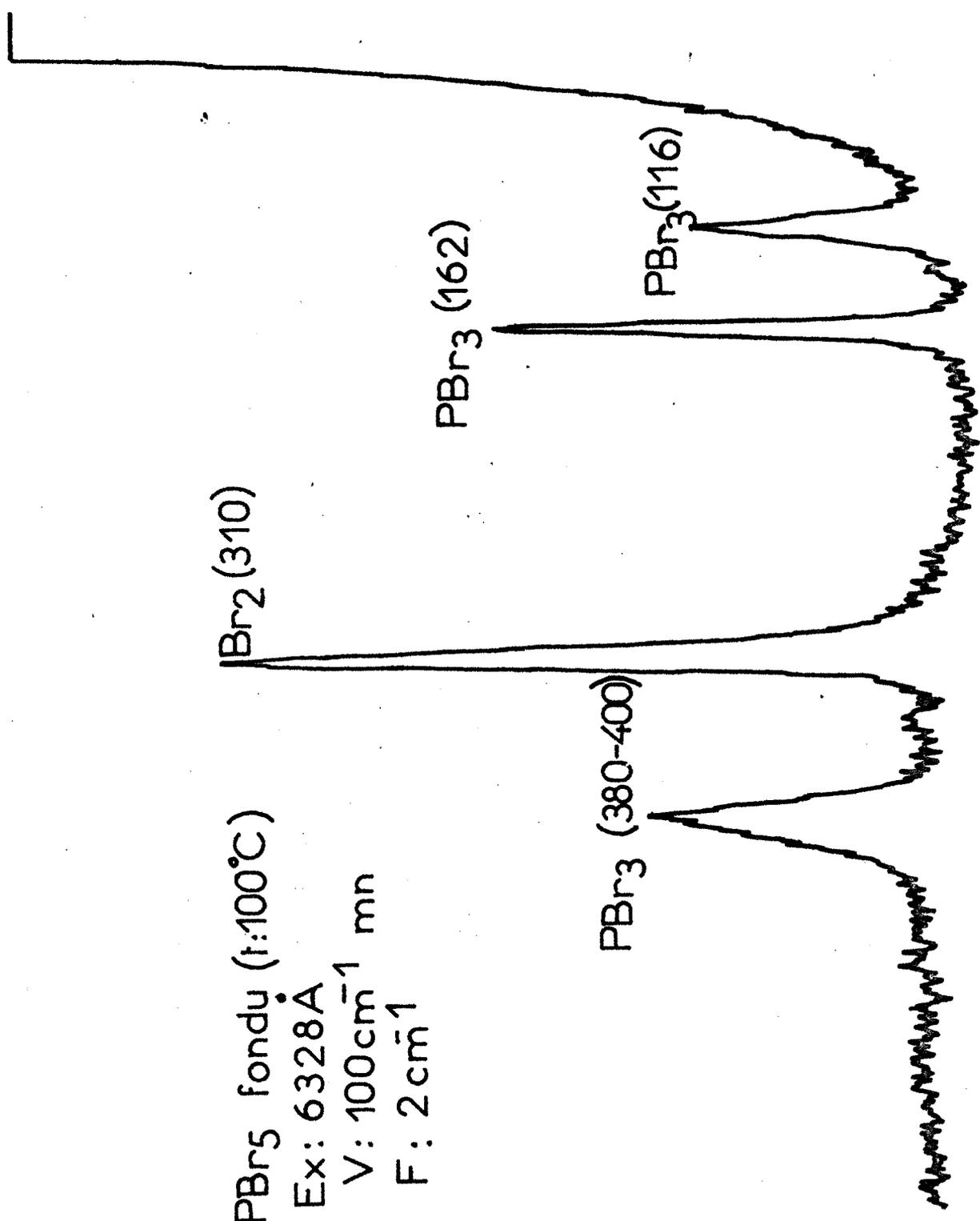


Fig: 20

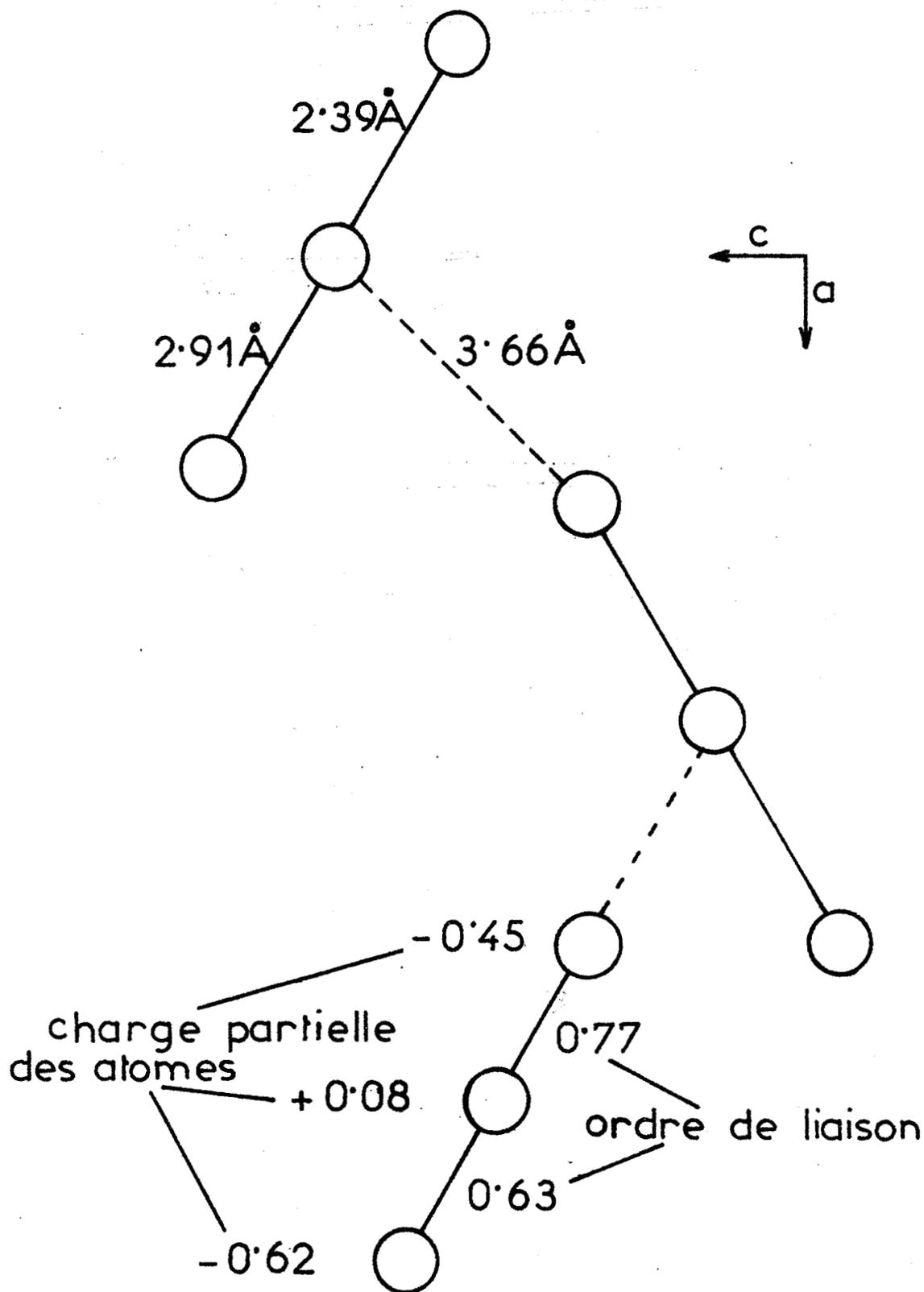
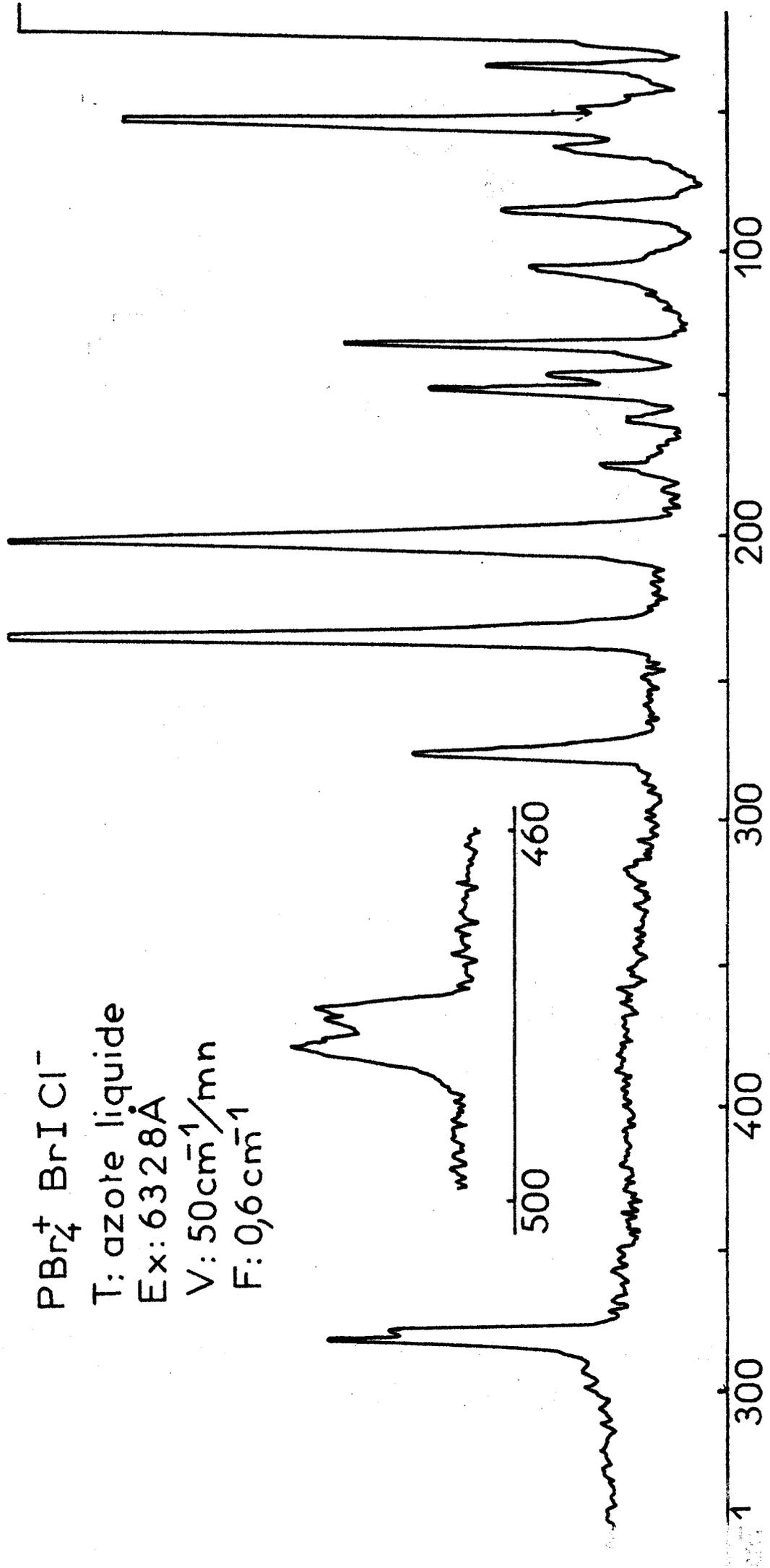


Fig: 21 Longueurs et ordres des liaisons des ions  $\text{Br}_3^-$

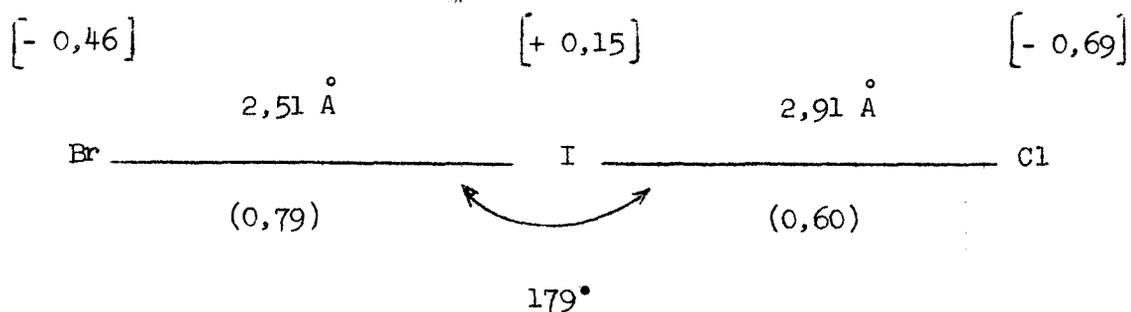
Fig: 22

$PBr_4^+ BrI Cl^-$   
T: azote liquide  
Ex: 6328Å  
V:  $50 cm^{-1}/mn$   
F:  $0,6 cm^{-1}$



IV.B.1 - Hypothèses structurales . -

La présence des raies caractéristiques de l'ion  $\text{PBr}_4^+$  dans les spectres obtenus à la température de l'azote liquide (l'extrême fragilité du complexe ayant nécessité l'utilisation du cryostat) (Fig.22) permet de confirmer la structure ionique de  $\text{PBr}_5\text{ICl}$ . Ne disposant d'aucunes données cristallographiques pour ce composé, nous avons pris comme hypothèse qu'il devait avoir même structure que  $\text{NH}_4\text{IBrCl}$ . Pour cela, nous nous sommes basés sur le fait que tous les polyhalogénures tels que  $\text{CsI}_3$ ,  $\text{CsBr}_3$ ,  $\text{CsI}_2\text{Br}$ ,  $\text{CsIBr}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{IBrCl}$ ,  $\text{PBr}_7$  etc... sont isomorphes et cristallisent dans le groupe d'espace orthorhombique  $\text{Pnma}$  (32), (33). Les ions se trouvent dans les plans  $(010)1/4$ ,  $(010)3/4$  et  $\text{Br-I-Cl}$  est dissymétrique quasi-linéaire. Nous donnons sur la figure suivante une illustration de la structure de cet ion dans  $\text{NH}_4\text{IBrCl}$ .



Les chiffres entre parenthèses représentent les ordres de liaison et ceux entre crochets les charges partielles des atomes ; ces grandeurs ont été calculées pour une stabilité maximum de l'ion (34).

Dans l'hypothèse d'une structure orthorhombique ( $\text{PBr}_7$  et  $\text{PBr}_5\text{ICl}$  isomorphes) l'analyse du groupe facteur permet de prévoir le nombre et l'espèce des vibrations internes et externes des ions (tableaux II), ainsi que les effets de site et de couplage (tableau IX).



Ion PBr <sub>4</sub> <sup>+</sup> à l'état libre	Effet de site	Effet de couplage
$\nu_1 : A_1$	$A'$	$A_g + B_{2g}$
$\nu_2 : E$	$A' + A''$	$A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$
$\nu_3, \nu_4 : F_2$	$2A' + A''$	$2A_g + B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g}$
	$T_x, T_z$	$A_g + B_{2g}$
	$R_y$	$A_g + B_{2g}$
	$R_x, R_z$	$B_{1g} + B_{3g}$
	$T_y$	$B_{1g} + B_{3g}$

Ion BrICl <sup>-</sup> à l'état libre	Effet de site	Effet de couplage
$\nu_1, \nu_3 : \Sigma^+$	$A'$	$A_g + B_{2g}$
$\nu_2 : \Pi$	$A' + R_z$	$(A_g + B_{2g}) + (A_g + B_{2g})$ déformation rotation
	$T_x, T_z$	$A_g + B_{2g}$
	$R_y$	$A_g + B_{2g}$
	$R_x, R_z$	$B_{1g} + B_{3g}$

TABLEAU IX

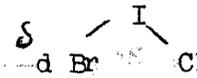
IV. B-2 . Résultats et Discussion . -

Dans le tableau X, figurent en parallèle, les résultats enregistrés pour  $\text{PBr}_7$  et  $\text{PBr}_5\text{ICl}$ , ainsi que l'attribution des modes normaux que nous proposons.

IV. - B .2a : Interprétation du spectre de vibrations internes :

Remarquons tout d'abord que pour la majorité des raies, nous obtenons le nombre de composantes prévues dans l'hypothèse envisagée.

L'effet de site bien net sur les vibrations correspondant aux modes  $\nu_2(\text{E})$  et  $\nu_3(\text{F}_2)$  de l'ion  $\text{PBr}_4^+$  non perturbé est par contre, comme dans le cas de  $\text{PBr}_7$ , très difficilement observable sur la vibration d'espèce  $\nu_4(\text{F}_2)$  de ce même ion.

Les raies ( $106 - 109 \text{ cm}^{-1}$ ), ( $146 - 150 \text{ cm}^{-1}$ ), ( $202 - 205 \text{ cm}^{-1}$ ) sont attribuables à l'ion  $\text{Br-I-Cl}^-$ . Les ordres de liaisons calculés et les longueurs trouvées expérimentalement ( $\text{NH}_4\text{IBrCl}$ ) montrent que la liaison I-Br a un caractère covalent plus marqué et une énergie plus grande que la liaison I-Cl. La géométrie de l'ion  $\text{Br-I-Cl}$  étant vraisemblablement très voisine dans les composés  $\text{NH}_4\text{IBrCl}$  et  $\text{PBr}_5\text{ICl}$ , la raie  $205 \text{ cm}^{-1}$  doit alors correspondre à la vibration de valence symétrique  $\nu_s(\text{I-Br})$ . L'absence d'effet isotopique sur cette raie est en faveur de cette attribution. Les fréquences dues aux vibrations de déformation  $\delta_d$   et de valence symétrique  $\nu_s(\text{I-Cl})$  sont alors respectivement  $106$ , et  $144 \text{ cm}^{-1}$ . L'épaulé-ment observé pour chacune des raies indique un couplage important entre ces ions. Si nous comparons les ions  $\text{Br}_3^-$  (Fig.21) et  $\text{Br-I-Cl}^-$  (charge partielle des atomes, longueurs et ordres de liaison) nous constatons qu'il existe une grande analogie entre eux et de ce fait il est probable que les ions  $\text{BrICl}^-$  forment également des chaînes par liaisons électrostatiques

$\overbrace{\Delta \bar{\nu}}^{\text{PBr}_7}$		I	ATTRIBUTION	$\overbrace{\text{PBr}_5\text{I Cl}}$				
$\Delta \bar{\nu}$				I	$\Delta \bar{\nu}$			
26		20	Libration $\text{PBr}_4^+$	1	23			
29		6	Externes	$\text{Br-I-Cl}^-$	2	31		
34		1,7					0,6	33
-					1	36		
40		1,2	Translations $\text{PBr}_4^+$		-	41		
43		0,8					-	45
50		1					0,6	50
55		3,5	Externes	$\text{Br I Cl}^-$	2,5	55		
59		.	Libration $\text{PBr}_4^+$		0,6	64		
67	10	} $\delta_d \text{Br} \begin{matrix} \text{P} \\ \text{Br} \end{matrix} (\nu_2) (A_g + B_{2g}), (B_{1g} + B_{3g})$	Libration $\text{PBr}_4^+$	$\delta_d \text{Br} \begin{matrix} \text{P} \\ \text{Br} \end{matrix}$	0,4	84		
69	2						0,9	87
85	2						?	?
90	4	} $\delta_d \text{Br}_2 \begin{matrix} \text{Br}_1 \\ \text{Br}_3 \end{matrix}$	$A_g, B_{2g}$	$\delta_d \text{Br} \begin{matrix} \text{I} \\ \text{Cl} \end{matrix}$	0,8	106		
93	7						0,4	109
112	1	} Externes $\text{Br}_3$ ?				-		
117	-							
135	10	} $\delta_d \text{Br} \begin{matrix} \text{P} \\ \text{Br} \end{matrix} (\nu_4) (2 A_g + B_{2g}), (B_{1g} + B_{3g})$	$\delta_d \text{Br} \begin{matrix} \text{P} \\ \text{Br} \end{matrix}$	1,8	1,8	133		
							?	0,7
150	3	} $\nu_s \text{Br}_1\text{-Br}_3$	$A_g, B_{2g}$	$\nu_s \text{I-Cl}$	0,2	146		
154	5						1,5	150
				$\text{I Br}_2^-$	-	160		
				$\nu_s \text{I.Br}$	0,8	202		
					4,5	205		
229,5	3	} $\nu_s \text{P-Br}$	$(\nu_1) A_g, B_{2g}$	$\nu_s \text{P-Br}$	2	236		
232	10						10	238
248	3	} $\nu_s \text{Br}_1\text{-Br}_2$			-	275		
251	35							
479	3	} $\nu_d \text{P-Br} (\nu_3) 2(A_g + B_{2g}), (B_{1g} + B_{3g})$		$\nu_d \text{P-Br}$	11	479		
481	2						12	480
482	10						13	483
							-	485

TABLEAU X



et sont ainsi fortement couplés. L'effet de couplage observé ( $3 \text{ cm}^{-1}$ ) exactement du même ordre que pour les ions  $\text{Br}_3^-$ , est en faveur de cette analogie entre ions  $\text{Br}_3^-$  et  $\text{Br-I-Cl}^-$ .

Signalons enfin que l'examen des différents spectres enregistrés indique la présence d'ions  $\text{IBr}_2^-$  ( $160 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{ICl}_2^-$  ( $278 \text{ cm}^{-1}$ ) (35), provenant de la formation de cristaux mixtes lors de la recristallisation.

#### IV. - B. 2b : Spectre des vibrations externes -

Les seules forces de rappel qui interviennent pour fixer les fréquences des oscillations externes sont les forces interioniques dont la fonction potentiel est déterminée essentiellement par la géométrie du cristal.

Les masses des ions  $\text{Br}_3^-$  et  $\text{Br-I-Cl}^-$  étant pratiquement les mêmes, l'étude des spectres de vibration externe s'avère alors très intéressante puisqu'elle va nous permettre de comparer, tout au moins de façon qualitative, les champs de force des cristaux de  $\text{PBr}_7$  et  $\text{Br}_5\text{ICl}$ .

La similitude des spectres de basse fréquence (tableau Y) des deux composés ne peut s'expliquer que par une équivalence des champs de force.

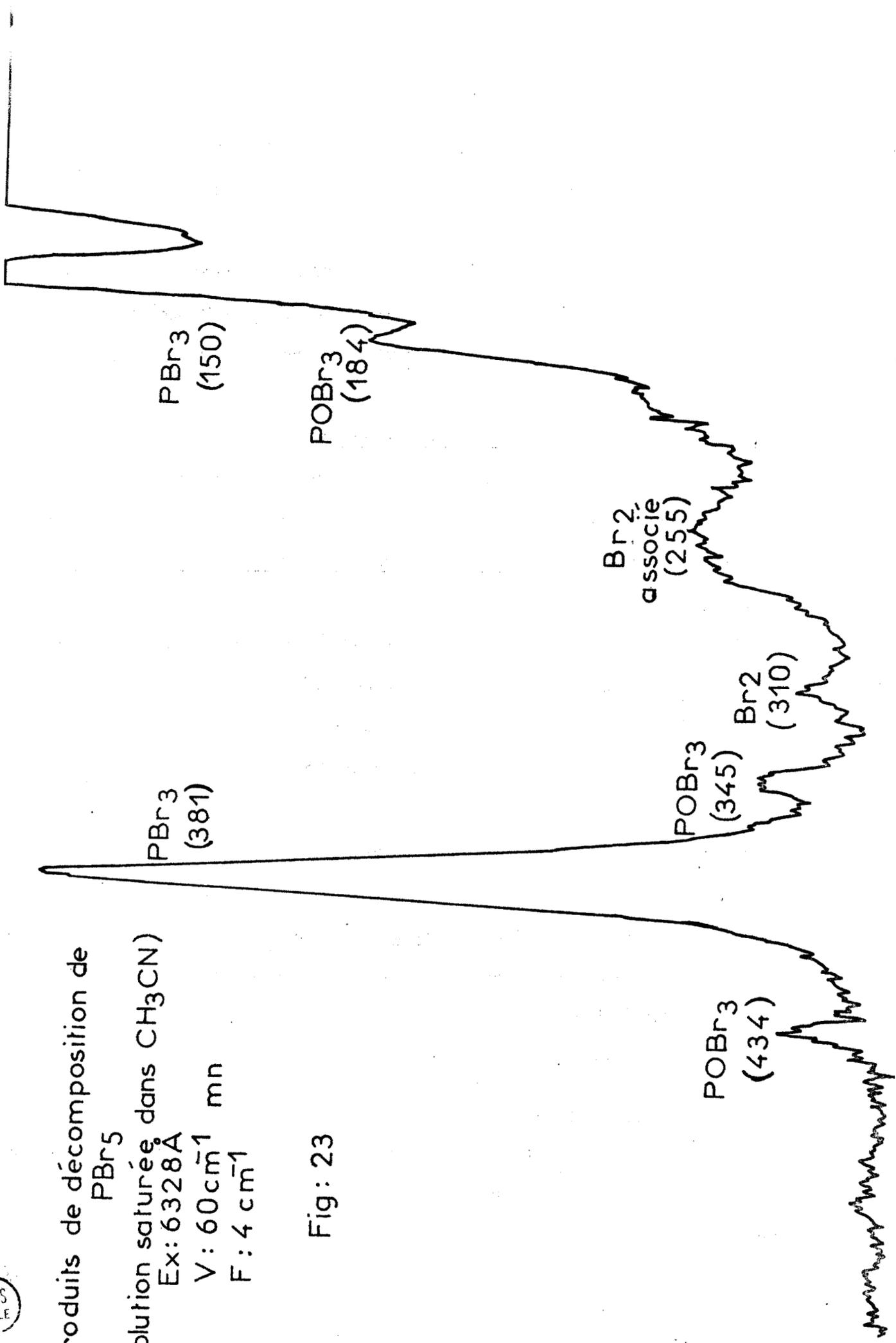
Elle constitue ainsi un argument solide en faveur de l'isomorphisme des cristaux d'une part et de l'analogie très étroite existant entre ions  $\text{Br}_3^-$  et  $\text{Br-ICl}^-$  d'autre part (analogie que nous avons déjà envisagée au paragraphe précédent).

#### IV. - B. 3 - Conclusion . -

Bien que nos résultats ne permettent pas d'exclure de façon absolue d'autres hypothèses structurales, nous pensons toutefois, en raison des arguments présentés, pouvoir retenir la structure orthorhombique ( $\text{Pnma}$ ) pour le complexe  $\text{PBr}_5\text{ICl}$ .

Produits de décomposition de  
PBr<sub>5</sub>  
(solution saturée dans CH<sub>3</sub>CN)  
Ex: 6328A  
V: 60 cm<sup>-1</sup> mn  
F: 4 cm<sup>-1</sup>

Fig: 23



IV. - C. Etude de la Forme Ionique du Trifluorodibromure de Phosphore . -

Le trifluorodibromure de phosphore existe sous deux formes isomères (4) : une forme moléculaire  $\text{PBr}_2\text{F}_3$  et une forme ionique  $\text{PBr}_4^+$ ,  $\text{PF}_6^-$  que nous désignerons par  $\text{P}_2\text{Br}_4\text{F}_6$ .

Bien que la forme moléculaire ait fait l'objet de très nombreux travaux dont la mise au point est donnée dans (36), il n'existait, par contre, que très peu d'études de la forme ionique (37). Aucune en particulier n'avait pour but l'étude structurale par spectrométrie.

Nous avons donc entrepris cette étude afin, tout d'abord de confirmer l'existence d'un ions  $\text{PBr}_4^+$  dans un tel composé et ensuite de formuler des hypothèses structurales sur la nature du système cristallin. En effet, pour le complexe  $\text{PBr}_5\text{ICl}$ , nous avons déjà une excellente base de départ en ce sens que tous les polyhalogénures du type  $\text{A}^+\text{XYZ}^-$  sont isomorphes et cristallisent dans le système orthorhombique. Par contre, pour  $\text{P}_2\text{Br}_4\text{F}_6$ , nous ne disposons d'aucune donnée nous permettant de formuler, à priori, des hypothèses sur le système cristallin de ce composé.

IV.C.1 - Etude du composé à l'état dissous :

$\text{P}_2\text{Br}_4\text{F}_6$  se dissout facilement dans les solvants polaires et se décompose rapidement dans les solvants peu polaires (ce qui est en faveur d'une structure ionique). Contrairement à  $\text{PBr}_5$  qui se décompose instantanément aussi bien dans les solvants peu polaires que polaires (exemple Fig.23),  $\text{P}_2\text{Br}_4\text{F}_6$  ne se détruit que très lentement dans les solvants polaires pour donner  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{Br}_2$  et  $\text{PF}_5$ . Nous avons donc pu enregistrer les spectres Raman de ce composé dissous dans l'acétonitrile et le nitrométhane

Remarque : Aucune raie attribuable à l'ion  $\text{PBr}_4^+$  n'apparaît dans les spectres Raman du pentabromure de phosphore en solution dans les différents solvants alors que les raies caractéristiques des produits de décomposition  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{Br}_2$  sont parfaitement visibles.

Fig: 24  $P_2Br_4F_6$  solide  
( $PBr_4^+ PF_6^-$ )

T: Azote liquide  
Ex: 6328 Å  
V:  $60\text{ cm}^{-1}/\text{mn}$   
F:  $0,5\text{ cm}^{-1}$

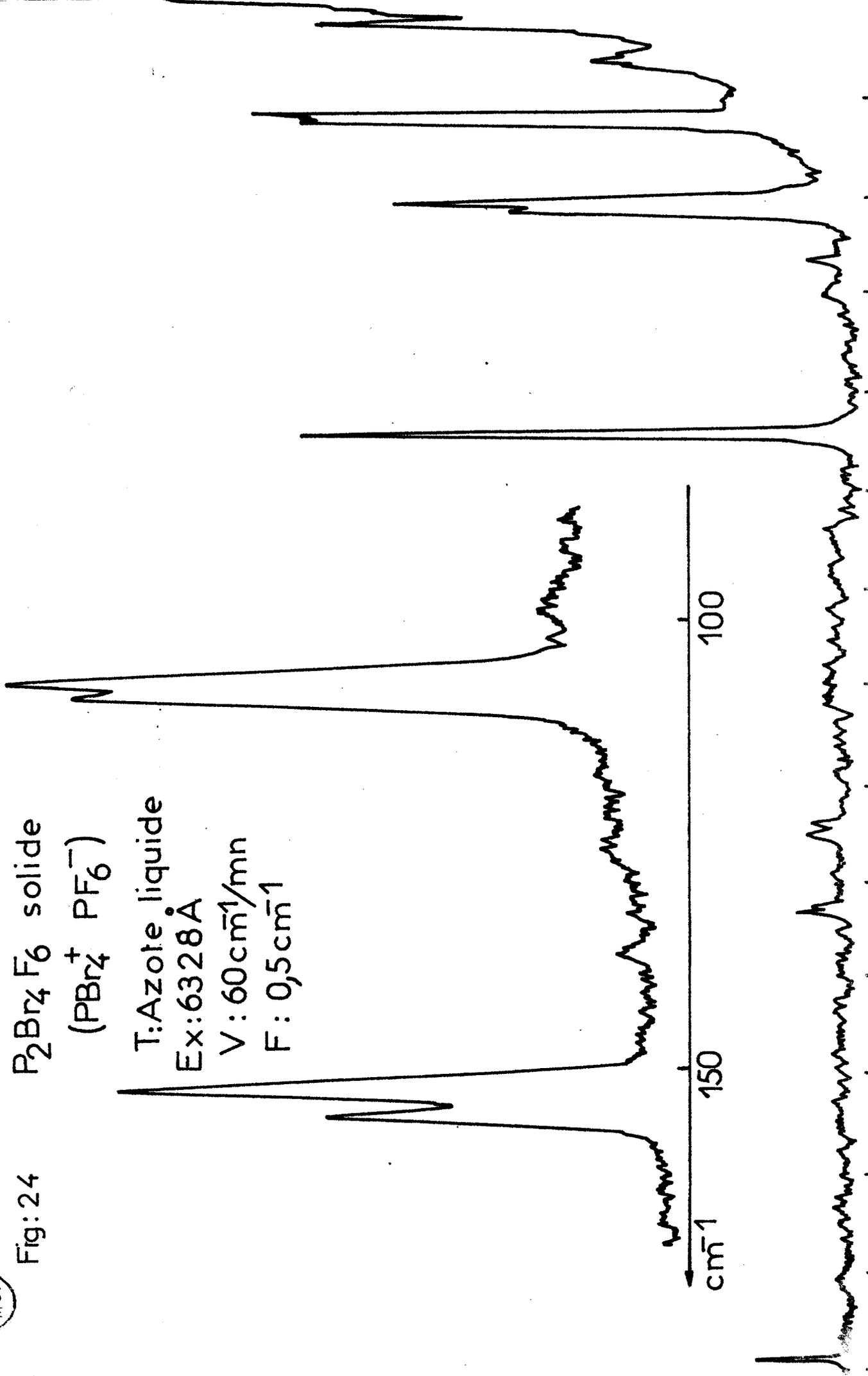
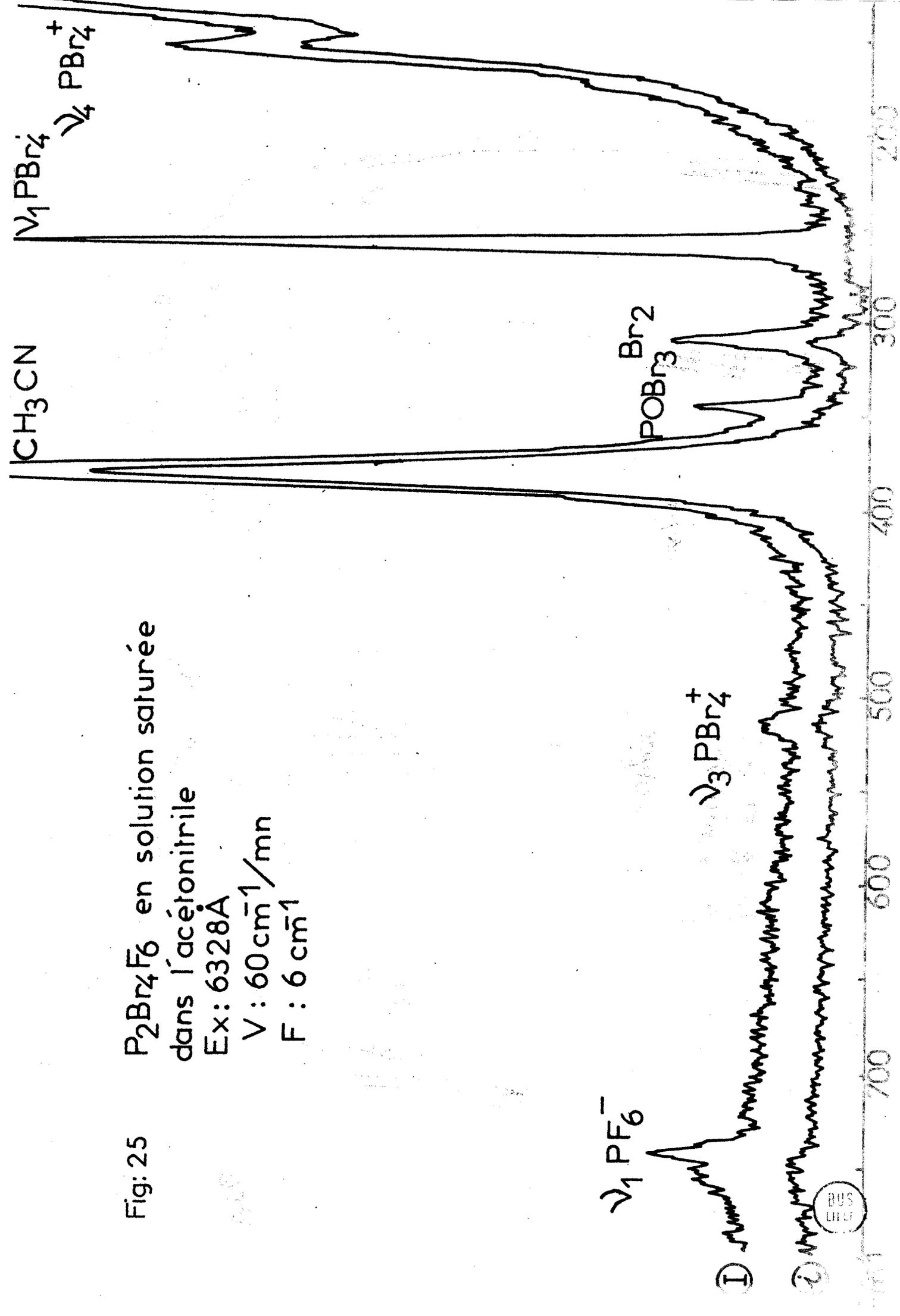


Fig: 25  $P_2Br_4F_6$  en solution saturée  
 dans l'acétonitrile  
 Ex: 6328Å  
 V:  $60\text{ cm}^{-1}/\text{mn}$   
 F:  $6\text{ cm}^{-1}$



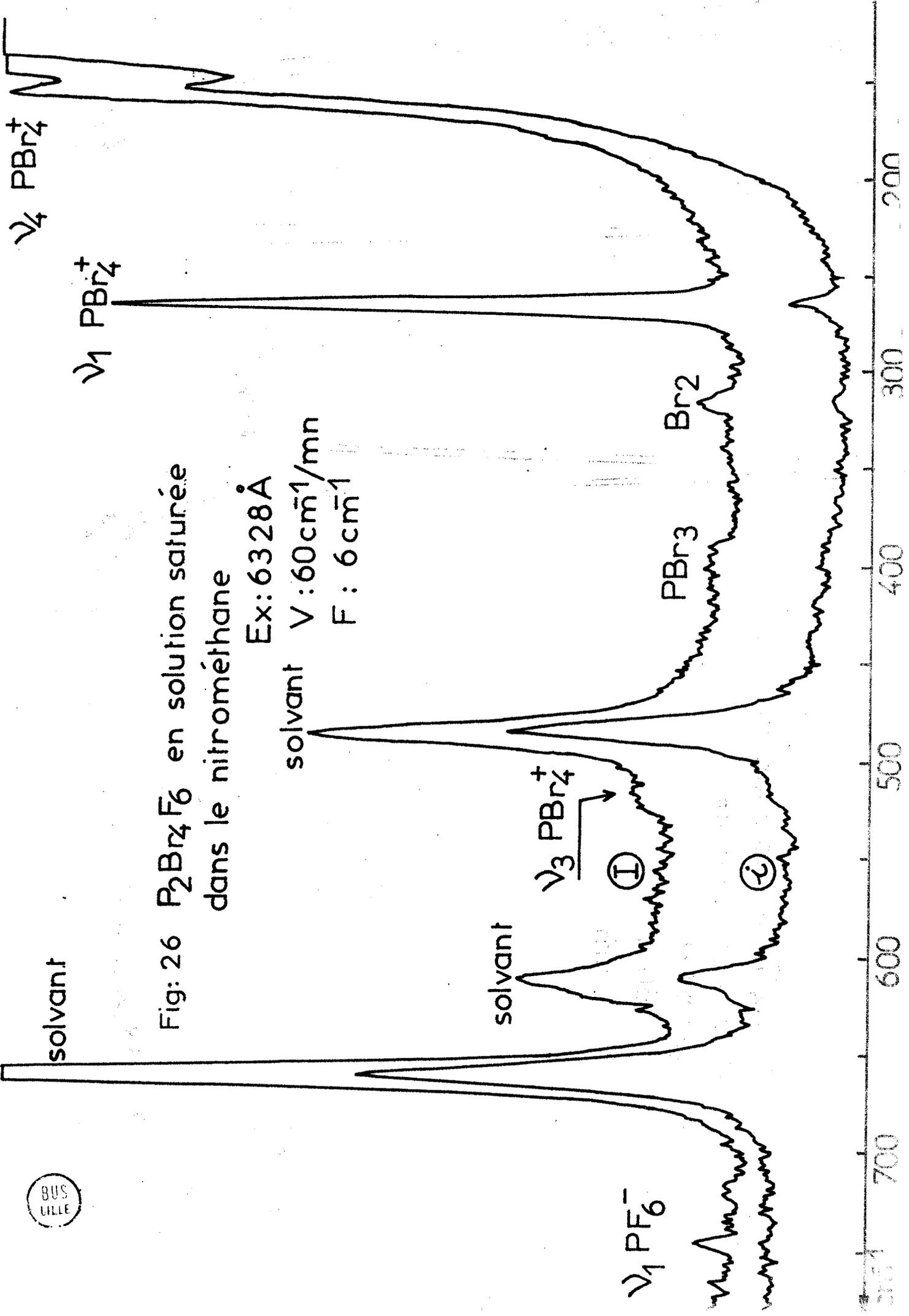


Fig: 26  $P_2Br_4F_6$  en solution saturée dans le nitrométhane

Ex:  $6328 \text{ \AA}$

solvant  $V: 60 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$

F:  $6 \text{ cm}^{-1}$

IV.C.2 - Résultats et discussion :

L'étude des spectres Raman permet de confirmer que  $P_2Br_4F_6$  est composé des ions  $PBr_4^+$  et  $PF_6^-$  aussi bien dans l'état solide (Fig.24) que dissous dans les solvants polaires (Fig.25 et 26).

La confirmation d'une forme ionique pour ce composé ainsi que l'attribution des modes normaux que nous donnons dans le tableau XI\* en regard des résultats obtenus, est basée sur les faits expérimentaux suivants :

1°. - Les raies 744, 572 et 474  $cm^{-1}$  que nous observons dans le spectre du solide ont des fréquences très proches de celles observées pour l'ion  $PF_6^-$  dans le composé  $KPF_6$  (38), (751  $cm^{-1}$   $\nu_1$ , 580  $cm^{-1}$   $\nu_2$  et 477  $cm^{-1}$   $\nu_3$ ), ce qui prouve l'existence d'un ion  $PF_6^-$  dans le composé étudié.

2°. - Les mesures du taux de dépolarisation, effectuées sur les spectres des solutions, permettent de confirmer que les raies intenses vers 154, 265 et 514  $cm^{-1}$  sont attribuables respectivement aux modes  $\nu_4$ ,  $\nu_1$  et  $\nu_3$  de l'ion  $PBr_4^+$ .

Enfin la comparaison des spectres obtenus pour les solutions et la poudre polycristalline nous autorise à attribuer la raie 108  $cm^{-1}$  au mode  $\nu_2$  de ce même ion.

Le composé  $P_2Br_4F_6$  n'ayant fait l'objet d'aucune étude cristallographique il nous a semblé que la comparaison des résultats obtenus pour l'ion  $PBr_4^+$  dans  $P_2Br_4F_6$  avec ceux obtenus pour ce même ion dans  $PBr_5$  et  $PBr_7$  (composés pour lesquels la structure cristalline est connue)

\* Le tableau XI est rejeté en fin de chapitre.

Tableau XII

$\text{PBr}_4^+$ ( $\text{PBr}_5$ )	$\text{PBr}_4^+$ ( $\text{PBr}_7$ )	$\text{PBr}_4^+$ ( $\text{P}_2\text{Br}_4\text{F}_6$ )	T: 77°K
$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	Attribution
I	I	I	
72	67	107	$\left. \begin{array}{l} \nu_2 \\ \nu_3 \end{array} \right\} \delta_d \text{ Br}-\text{Br}$
74	69	109	
139	—	153	$\left. \begin{array}{l} \nu_4 \\ \nu_5 \end{array} \right\} \delta_d \text{ P}-\text{Br}$
141	135	156	
145	—	—	
229	232	270	$\nu_1 \quad \nu_s \text{ P}-\text{Br}$
470	480	510	$\left. \begin{array}{l} \nu_3 \\ \nu_6 \end{array} \right\} \nu_d \text{ P}-\text{Br}$
475,5	481	510	
484	482	—	

pouvait constituer une première approche du problème (tableau XII).

D'après ce tableau, nous constatons une symétrie différente de l'ion  $\text{PBr}_4^+$  dans le composé  $\text{P}_2\text{Br}_4\text{F}_6$  et une augmentation importante des fréquences de vibration de cet ion. En particulier la fréquence  $\nu_1 (\nu_s^{\text{P-Br}})$  a subi un glissement d'environ  $40 \text{ cm}^{-1}$  montrant ainsi un accroissement de la force des liaisons P-Br. Ceci pourrait expliquer la stabilité en solution de l'ion  $\text{PBr}_4^+$ .

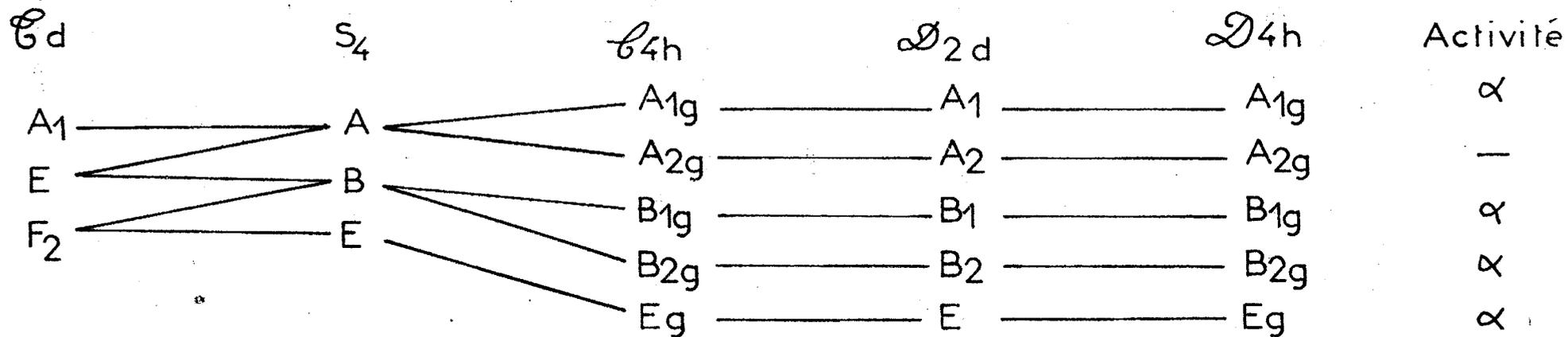
La symétrie plus élevée de cet ion ainsi que le glissement observé pour les fréquences de vibration indiquent un changement total du système cristallin de  $\text{P}_2\text{Br}_4\text{F}_6$  par rapport aux composés précédemment étudiés ( $\text{PBr}_5$ ,  $\text{PBr}_7$  et  $\text{PBr}_5 \cdot \text{I}(\text{I})$ ). Grâce à l'affinement important des raies à basse température autorisant l'observation de l'effet de site sur les raies des ions  $\text{PBr}_4^+$  et  $\text{PF}_6^-$  nous pouvons formuler quelques hypothèses sur la nature du réseau cristallin de  $\text{P}_2\text{Br}_4\text{F}_6$ .

L'éclatement en deux composantes des fréquences doublement et triplement dégénérées des ions suggère immédiatement une structure tétragonale pour ce composé. En effet puisque le groupe de site doit être un sous-groupe du groupe moléculaire, l'éclatement en deux composantes ne peut s'expliquer que par les groupes de site  $D_{2d}$  ou  $S_4$  pour l'ion  $\text{PBr}_4^+$  et  $D_{2d}$ ,  $C_{2v}$  ou  $C_4$  pour l'ion  $\text{PF}_6^-$ . Les tables internationales de cristallographie (12) indiquent alors que les seuls groupes de point isomorphes des groupes facteurs des groupes d'espace compatibles avec ces sites sont les groupes  $C_{4h}$ ,  $D_{2d}$ , ou  $D_{4h}$  (système tétragonal). Les ions  $\text{PBr}_4^+$  seraient alors situés dans des sites  $S_4$  pour le groupe  $C_{4h}$  et  $S_4$  ou  $D_{2d}$  pour les groupes  $D_{2d}$  et  $D_{4h}$ . Les ions  $\text{PF}_6^-$  occuperaient des sites  $C_4$  pour le groupe  $C_{4h}$  et  $C_4$  ou  $D_{2d}$  pour les groupes  $D_{2d}$  et  $D_{4h}$ .

L'absence d'effet de couplage (toujours important) sur la vibration  $\nu_1$  de l'ion  $\text{PBr}_4^+$  ne permet malheureusement pas, comme le montre le

Tableau XIII

Hypothèse d'un site  $S_4$  pour l'ion  $PBr_4^+$



Hypothèse d'un site  $D_{2d}$  pour l'ion  $PBr_4^+$

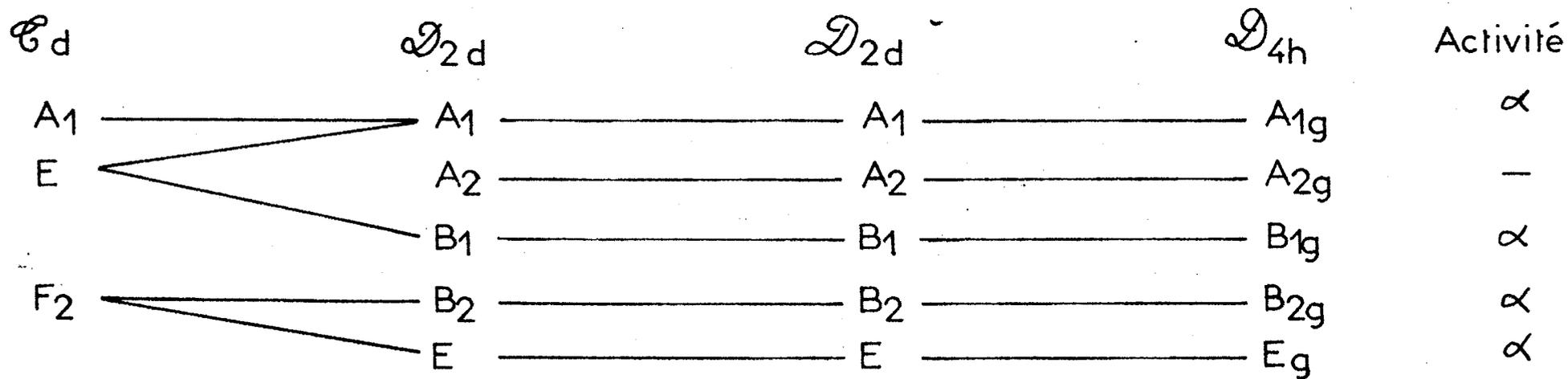


tableau XIII de conclure quant à la nature des sites occupés par cet ion. C'est ainsi que dans l'hypothèse d'un site  $S_4$  la vibration provenant du couplage antisymétrique ( $A_2$  ou  $A_{2g}$ ) est inactive, tandis que dans celle d'un site  $D_{2d}$ , le couplage n'existe pas (groupe  $D_{2d}$ ) ou alors seule la vibration provenant du couplage symétrique est active en Raman (groupe  $D_{4h}$ ). La présence ou l'absence d'un tel effet sur une des composantes provenant des vibrations de déformation  $\nu_2$  et de valence assymétrique  $\nu_3$  permettrait par contre de conclure, mais il est à craindre qu'il soit trop faible pour être observé même s'il existe effectivement.

En ce qui concerne les raies attribuables à l'ion  $PF_6^-$  elles sont trop peu intenses pour apporter des renseignements supplémentaires. D'ailleurs nous n'avons pas pu observer les modes devenant visibles en Raman par levée d'interdiction (changement de symétrie de l'ion).

En conclusion, bien que nos résultats ne permettent pas d'aboutir à la structure précise de  $P_2Br_4F_6$ , ils permettent cependant d'avancer la structure tétragonale pour ce composé à l'état solide et nous pensons qu'il est probablement isomorphe du pentachlorure de phosphore à l'état solide ( $PCl_4^+$ ,  $PCl_6^-$ ) (39) car comme le montre le tableau suivant, les spectres Raman de ces composés présentent une grande analogie (40).

$PCl_4^+$	$PBr_4^+$	$PCl_6^-$	$PF_6^-$
$\nu_1$ 460	$\nu_1$ 270		
$\nu_2$ 179-182	$\nu_2$ 107-109	$\nu_1$ 354	$\nu_1$ 745
$\nu_3$ 642- ?	$\nu_3$ 510-514	$\nu_2$ 264-273	$\nu_2$ 572- ?
$\nu_4$ 252-255	$\nu_4$ 153-156	$\nu_5$ 240-243	$\nu_5$ 474-476



# **CHAPITRE V**

**CARACTERISATION PAR SPECTROMETRIE RAMAN**

**DE COMPOSES MIXTES CONTENANT L'ION  $\text{PBr}_4^+$**

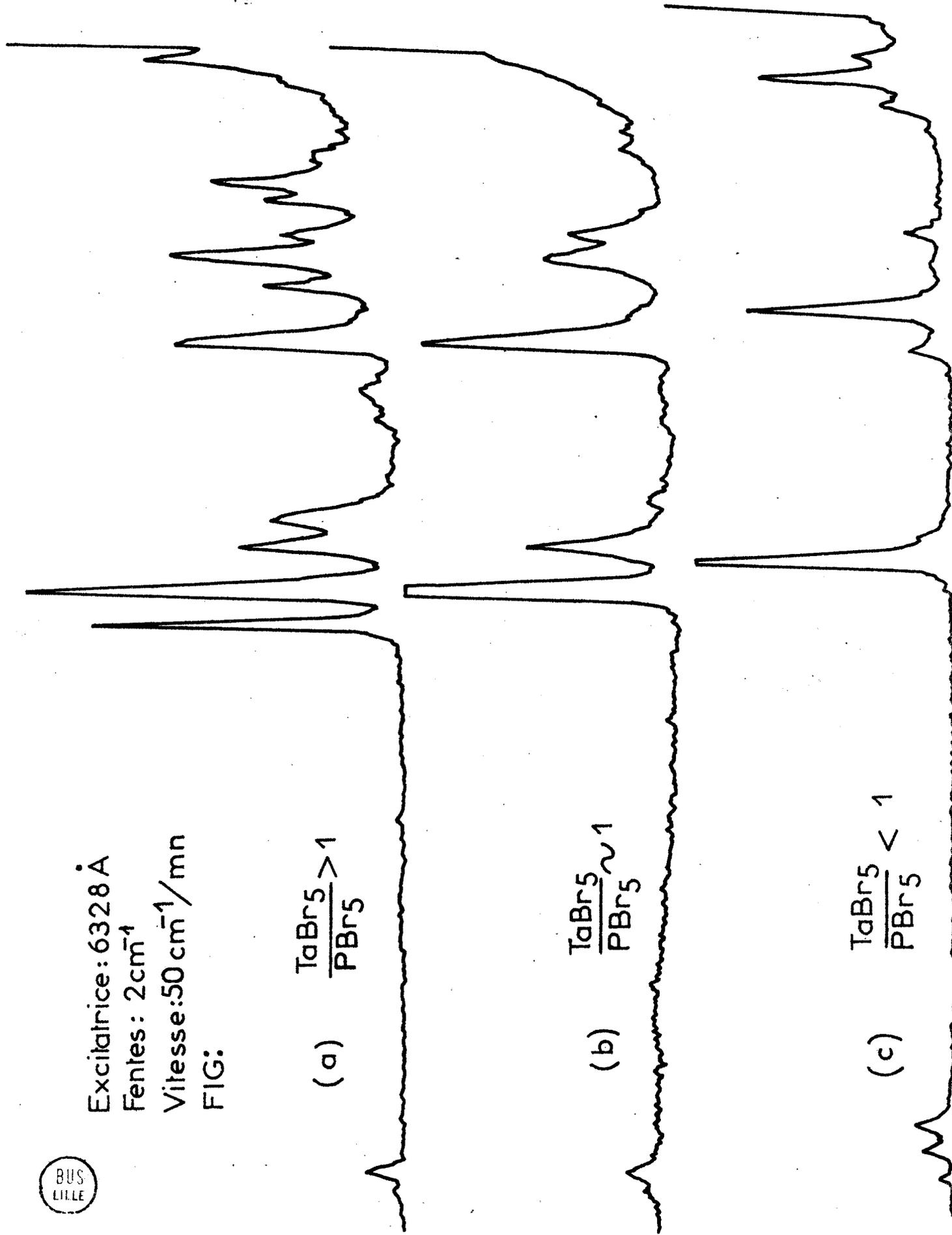
En raison de la tendance particulière de l'ion  $\text{PBr}_4^+$  à s'associer à divers anions il nous a semblé intéressant d'essayer de mettre en évidence des composés mixtes du type  $\text{PBr}_4^+$ ,  $\text{AX}_n^-$  où A est un élément autre que le phosphore.

Excitatrice: 6328 Å  
Fentes: 2 cm<sup>-1</sup>  
Vitesse: 50 cm<sup>-1</sup>/mn  
FIG:

(a)  $\frac{\text{TaBr}_5}{\text{PBr}_5} > 1$

(b)  $\frac{\text{TaBr}_5}{\text{PBr}_5} \sim 1$

(c)  $\frac{\text{TaBr}_5}{\text{PBr}_5} < 1$



V.A - Mise en Evidence et Etude de Bromures Mixtes de Phosphore et de Tantale .-

La mise en évidence d'un chlorure mixte de phosphore et de tantale ayant été faite par spectrométrie (41) nous avons alors pensé pouvoir caractériser par la même voie son homologue bromé. Ce travail effectué en collaboration avec J.C.MERLIN (42) nous a finalement conduit à envisager l'existence de deux bromures mixtes du phosphore et du tantale.

V.A.1 - Préparation des échantillons et étude par spectrométrie Raman :

Plusieurs échantillons ont été préparés par réaction en phase solide des deux composés  $PBr_5$  et  $TaBr_5$ . La fusion dans des tubes scellés ( $300^\circ C$ ) de mélanges intimes des deux substances en proportions variables donne après refroidissement lent une série de solides dont la couleur varie du jaune au brun suivant les proportions initiales des constituants. Les spectres Raman sont ensuite enregistrés directement en utilisant les tubes réacteurs comme cellules Raman. La source utilisée est un laser He-Ne délivrant une puissance de 100 mW au niveau de l'échantillon.



V.A.2 - Résultats et discussion :

Les spectres obtenus (Fig.27) peuvent se classer en trois catégories suivant les valeurs du rapport :

$$\frac{\text{nombre de moles de } TaBr_5}{\text{nombre de moles de } PBr_5}$$



(a) $TaBr_5/PBr_5 > 1$		(b) $TaBr_5/PBr_5 \sim 1$		(c) $TaBr_5/PBr_5 < 1$	
$\bar{\nu}$ $cm^{-1}$	I	$\bar{\nu}$ $cm^{-1}$	I	$\bar{\nu}$ $cm^{-1}$	I
				29	0,9
				39	3,5
42	0,2			50	0,7
-69(*)	0,9	69	0,6		
		96	0,3		
106	2	106	2	106	0,9
116(*)	5,5	116	3	116	0,3
134	0,3	134	0,3	134	5
148	5,5	148	6		
				151	0,9
172	1				
		174	0,1		
216	0,3	216	0,6		
236	4	236	4	236	0,2
		242	0,3	242	10
254	10	254	10		
				476	0,9
				487	0,7
496	1	496	1		
				499	0,3
503	0,2	503	0,3		

(\*)  $\longrightarrow$  raies dont l'intensité est perturbée par une raie de  $TaBr_5$



TABLEAU

$\text{TaBr}_5/\text{PBr}_5 > 1$  . - On observe, superposé à celui de  $\text{TaBr}_5$  (43) un spectre que l'on ne peut attribuer à  $\text{PBr}_5$  (spectre a).

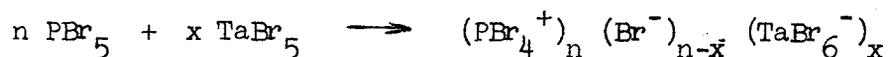
$\text{TaBr}_5/\text{PBr}_5 \sim 1$  . - Les raies nouvelles présentes dans le spectre (a) sont observées dans le spectre (b) avec une grande intensité.

$\text{TaBr}_5/\text{PBr}_5 < 1$  . - Le spectre enregistré (spectre (c)) ne contient aucune des raies attribuables aux composés  $\text{PBr}_5$  et  $\text{TaBr}_5$ . Les raies intenses qui le composent, différentes de celles du spectre (a) n'apparaissent que très faiblement dans le spectre (b).

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau XIV. Le nombre et la position des raies observées dans les spectres obtenus permettent de caractériser les ions  $\text{PBr}_4^+$  et  $\text{TaBr}_6^-$  (44).

=====

Les fréquences attribuables à l'ion  $\text{PBr}_4^+$ , différentes dans les spectres (b) et (c) nous conduisent à envisager les deux types de structure possibles. Dans le cas où le mélange est riche en  $\text{PBr}_5$  (c) une partie des ions  $\text{Br}^-$  provenant de  $\text{PBr}_5$  réagirait sur  $\text{TaBr}_5$  pour former des ions  $\text{TaBr}_6^-$  selon la réaction :



La reproductibilité des spectres indique que les valeurs n et x sont bien définies.

Dans le cas où le mélange est équimoléculaire ou riche en TaBr<sub>5</sub>, la totalité des ions Br<sup>-</sup> de PBr<sub>5</sub> réagirait pour donner :



et le composé ainsi obtenu serait constitué seulement des ions PBr<sub>4</sub><sup>+</sup> et TaBr<sub>6</sub><sup>-</sup>.

Nous donnons dans le tableau suivant les fréquences caractéristiques des ions et leur attribution :

$(\text{PBr}_4^+)_n (\text{Br}^-)_{n-x} (\text{TaBr}_6^-)_x$		$\text{PBr}_4^+ , \text{TaBr}_6^-$	
$\text{PBr}_4^+$ (cm <sup>-1</sup> )	$\text{TaBr}_6^-$ (cm <sup>-1</sup> )	$\text{PBr}_4^+$ (cm <sup>-1</sup> )	$\text{TaBr}_6^-$ (cm <sup>-1</sup> )
39 $\nu_2(\text{E})$			
	106 $\nu_5(\text{F}_{2g})$	116 $\nu_2(\text{E})$	106 $\nu_5(\text{F}_{2g})$
151 $\nu_4(\text{F}_2)$		148 $\nu_4(\text{F}_2)$	
154 $\nu_4(\text{F}_2)$			174 $\nu_2(\text{E}_g)$
	- $\nu_2(\text{E}_g)$		236 $\nu_1(\text{A}_{1g})$
	236 $\nu_1(\text{A}_{1g})$	254 $\nu_1(\text{A}_1)$	
242 $\nu_1(\text{A}_1)$			
476 $\nu_3(\text{F}_2)$		496 $\nu_3(\text{F}_2)$	
487 $\nu_3(\text{F}_2)$		503 $\nu_3(\text{F}_2)$	
499 $\nu_3(\text{F}_2)$			

Nous remarquons un éclatement important des modes primitivement dégénérés de l'ion  $\text{PBr}_4^+$  dans le composé  $(\text{PBr}_4^+)_n (\text{Br}^-)_{n-x} (\text{TaBr}_6^-)_x$  ce qui indique une distorsion très forte de cet ion.

Afin d'obtenir des renseignements supplémentaires sur la structure de ces composés nous nous proposons de poursuivre ce travail en isolant ces composés et en étudiant leurs spectres Raman à haute résolution.

## **CONCLUSION**

Dans une première partie, nous avons exposé l'essentiel des résultats de la dynamique des réseaux cristallins et montré ainsi comment la théorie des groupes permet de dénombrer les modes normaux de vibration d'un cristal dont la structure est connue.

L'étude de la dynamique des réseaux cristallins indiquant également la valeur et l'ordre de grandeur des phénomènes observables nous a permis de préciser les qualités requises par une installation de spectrométrie Raman dans le cas de l'étude de composés cristallisés. En fonction de ces qualités et de l'instabilité de certaines substances analysées nous avons pu choisir l'ensemble sources - spectromètre le mieux adapté à notre problème.

Dans une seconde partie, nous avons étudié les composés  $\text{PBr}_5$  et  $\text{PBr}_7$  dont la structure cristalline est connue. La comparaison des résultats expérimentaux et des prévisions théoriques nous a permis de confirmer les groupes d'espace orthorhombiques de ces deux composés ; et à partir d'une étude des spectres de  $\text{PBr}_5$  en fonction de la température ainsi que de mesures de polarisation sur un monocristal, nous proposons une attribution complète des spectres Raman de ces deux composés. Nous avons pu également mettre en évidence la réorientation, en fonction de la température, des ions  $\text{PBr}_4^+$  dans les cristaux de  $\text{PBr}_5$ . Nous avons ensuite considéré le problème inverse, c'est-à-dire que nous avons essayé à partir des spectres Raman de composés dont la structure n'est pas connue, de formuler des hypothèses sur la nature de leur système cristallin. Ainsi pour  $\text{PBr}_5\text{ICl}$

nous proposons une attribution des spectres enregistrés sur la base d'une structure orthorhombique pour ce composé et pour  $P_2Br_4F_6$  nous suggérons, en raison de l'éclatement en deux composantes des modes primitivement dégénérés des ions, une structure tétragonale.

Enfin nous nous sommes intéressé à la propriété qu'ont les ions  $PBr_4^+$  de s'associer à divers anions et nous avons pu ainsi mettre en évidence l'existence de deux composés mixtes du phosphore et du tantale. Nous pensons pouvoir utiliser cette propriété pour étudier toute une série de composés mixtes par spectrométrie Raman et l'étude d'un dérivé bromé du phosphore et du bore est actuellement en cours.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- (1) Balard Ann.Ch.Phys. 2, 32, p.337 (1826).
- (2) Gladstone Phys.Mag. 3, 35, p.345 (1849).
- (3) I.D.Nusyka et A.Scalkov Dokl.Akad.Nauk. S.S.S.R., 83,  
p.415 (1952).
- (4) L.Kolditz et A.Feltz Anorg.Allgem.Chem., 293, p.147,  
(1957).
- (5) M.Born et K.Huang "Dynamical Theory of Lattice Vibrations"  
Oxford Univeristy Press (1954).
- (6) L.Brillouin Ann.Phys., 17, 88 (1922).
- (7) A.Kastler et A.Rousset C.R.Acad.Sci., 212, 645 (1941).
- (8) A.Kastler et A.Rousset J. de Phys et Le Rad., 2, 49 (1941).
- (9) A.Schoenflies "Krystallsystem und Krystallstruktur"  
B.F. Teubneur, Leipzig (1891).
- (10) H.Schoenflies "Theorie der Kristallstruktur"  
Berlin (1932).
- (11) W.H.Zalhariassen "Theory of X-Rays diffraction in  
crystals" Wiley and Sons, New-York  
(1945).
- (12) International tables of X-Rays Crystallography. Vol.1. "Symmetry groups" Kynch Press  
Birmingham (1965).
- (13) W.Cochran "Phonons". R.W.H.Stevenson. Editor  
Oliver and Boyd (1966).
- (14) S.Bhagavantham et T.Venkatarayudu Proc.Indian.Acad.Sci., A9, p.224  
(1939).
- (15) R.S.Haldford J.Chem.Phys., 14, 8 (1946).
- (16) E.B.Wilson, J.C.Decius, P.C.Cross "Molecular Vibrations" Mac Graw Hill  
New-York (1955).
- (17) R.Facon et J.Wrobel Bull.Soc.Chim.Fr., 9, p.13 (1968).
- (18) F.Wallart Thèse Lille (1970).
- (19) M.Delhaye et M.Migeon C.R.Acad.Sc. Paris. 262, p.702(1966).
- (20) M.Deporcq-Stramains et R.Demol G.A.M.S. 5, p.243 (1969).
- (21) M.Van Driel et MacGillavry Rec.Trav.Chim. Pays-Bas, 62, p.167  
(1943).
- M.Van Direl Thèse, Amsterdam (1943).
- (22) G.L.Breneman et R.D.Willet Acta crystallogr., 23, 467 (1967).
- (23) W.Kiefer Thèse Munich (1970).
- (24) I.Ichishima J.Chem.Soc. Japan, 71, 332 (1951).
- (25) A.V.Rakov Opt. i Spektr. 10, 713 (1961).
- (26) M.Constant-Flodrops Communication personnelle.
- (27) R.A.Cowley Proc.Phys.Soc., 84, 281 (1964).

- (28) P.A.Bazhulin et A.A.Rakhimov Soviet.Phys.Solid.St.8, p.1719 (1967).
- (29) P.A.Bazhulin et A.A.Rakhimov Soviet.Phys.Solid.St.7, p.1681 (1966).
- (30) P.A.Bazhulin, A.Rakov et A.A.Rakhimov Opt. i, Specktr.16, 1027 (1964).
- (31) P.A.Bazhulin et A.A.Rakhimov Soviet. Phys.Solid St.7 p.69(1965).
- (32) T.Migghelsen et A.Vos Acta Cryst. , 22, 812 (1967).
- (33) J.E.Davies et E.K.Nunn Chem.Comm., 23 p.1374 (1969).
- (34) E.H.Wiebenga et D.Kracht Inorg.Chem. 8, 738 (1969).
- (35) A.G.Maki et R.Forneris Spectrochim. Acta, 23, p.867(1967).
- (36) J.A.Salthouse et T.C.Waddington Spectrochim. Acta, 4, n°23, p.1969 (1967).
- (37) W.Wieker et A.Grimmer Z.Naturforsch., 11, n°21,p.1103-1104 (1966).
- (38) G.M.Deguin et A.C.Rutenberg Inorg.Chem., 12, n°6, p.2212(1967).
- (39) D.Clark, H.M.Powell et A.F.Wells J.Chem.Soc., p.642 (1942).
- (40) K.Livingston, G.A.Ozin et V.Fawcett J.Chem.Soc., 18, p.2840-41(1969).
- (41) P.Reich et H.Preiss Z.Chem., 7, p.115 (1967).
- (42) M.Delhaye, P.Dhamelincourt et J.C.Merlin C.R.Acad.Sc.Paris (B),272, p.461 (1971).
- (43) J.C.Merlin et M.B.Delhaye-Buisset C.R.Acad.Sc.Paris(B),272 p.53(1971).
- (44) I.R.Beattie, T.R.Gilson et G.A.Ozin J.Chem.Soc.G.B.,11, p.2765-2771 (1968).

