

N^o d'ordre : 434

50376
1978
97

50376
1978
97

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Bertin de BETTIGNIES

ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN
DE L'AMMONIAC ET DE SOLUTIONS
DANS L'AMMONIAC LIQUIDE



soutenue le 20 Novembre 1978 devant la commission d'examen

Messieurs

M. DELHAYE
M. BECART
J. CORSET
J.E. GRIFFITHS
G. LEPOUTRE
F. WALLART

Président
Examineur

Rapporteurs

B.U. LILLE 1



D 030 103463 9

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique

M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTCUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mme MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. JACOB Gérard	Informatique
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LEGRAND Denise	Algèbre
Mme LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mme PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. RIETSCH François	Chimie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

M^{lle} SPIK Geneviève
M. STERBOUL François
M. TAILLIEZ Roger
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. WALLART Francis
M^{me} ZINN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Informatique
Biologie
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Chimie
Algèbre

A mon Père

A ma Femme

A Etienne et Laurence

Monsieur le Professeur Delhaye, directeur du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (L P2631) m'a fait entrer dans son laboratoire et m'a procuré les meilleures conditions pour découvrir la recherche scientifique et en faire. Il a toujours suivi mon travail avec bienveillance, je lui exprime ma très profonde gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur Bécart, directeur de l'Institut Universitaire de Technologie A de Lille et du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury.

Monsieur le Professeur Lepoutre, directeur du Laboratoire d'étude des surfaces et interfaces (L A 253) m'a souvent accueilli dans son laboratoire et a toujours prêté une grande attention à ce travail. Sa disponibilité, ainsi que celle de ses collaborateurs, m'a été très profitable. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Monsieur Griffiths, de Bell Laboratories, Professeur associé de l'Université de Paris VI, m'a fait l'honneur de juger ce mémoire après m'avoir fait de judicieuses suggestions au cours de nos nombreuses discussions. Je lui en suis très reconnaissant.

Monsieur Corset, Maître de Recherche au C N R S, a été, par ses travaux en infrarouge, à l'origine de ce travail. Il s'y est toujours intéressé et m'a fait connaître les exigences et la rigueur de la recherche. Qu'il soit assuré de mes sincères remerciements.

Monsieur Wallart a dirigé mes débuts au laboratoire. Il m'a aidé dans l'élaboration de ce mémoire, après m'avoir fait bénéficier de son expérience. Qu'il veuille bien trouver ici mes remerciements amicaux.

Certaines parties de ce travail ont été réalisées au laboratoire de Monsieur le Professeur Lagowski de l'Université du Texas à Austin (Texas USA) et dans celui de Monsieur le Professeur Koehler de la Texas Christian University à Fort Worth (Texas USA). Qu'il me soit permis de les remercier ici, eux et leurs principaux collaborateurs, les Docteurs P F Rusch, J H Roberts, K R Plowman, J W Lundeen et Y T Taylor, pour m'avoir chaleureusement accueilli dans leurs laboratoires durant plusieurs périodes et m'avoir procuré leurs programmes de calcul.

Mes remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont apporté leur aide et plus particulièrement à M G de Backer et à J P Lelieur du laboratoire d'étude des surfaces et interfaces, à J P Delaisse et J M Hayet du Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Information, à M. Constant-Flodrops, P Dhamelincourt et J C Merlin du laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman avec lesquels une excellente et amicale collaboration s'est développée et maintenue tout au long de ce travail.

La réalisation pratique de ce mémoire n'aurait pas été possible sans la coopération efficace de J P Labaye pour les figures, le soin et la patience de Mademoiselle Maupied de Madame Bruggeman et surtout de Madame Descamps pour la dactylographie, et enfin l'aide du service de l'imprimerie de l'I.U.T. Que tous en soient remerciés.

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION.....	2
 <u>PREMIÈRE PARTIE : ETUDE DE L'AMMONIAC PAR</u> <u>SPECTROMÉTRIE RAMAN</u>	
INTRODUCTION.....	6
CHAPITRE I : ETUDE DU SPECTRE RAMAN DE L'AMMONIAC DANS LES DIFFERENTS ETATS PHYSIQUES.....	10
CHAPITRE II : ETUDE DU SPECTRE RAMAN DE L'AMMONIAC TRI- DEUTERIE DANS LES DIFFERENTS ETATS PHYSIQUES.....	34
CHAPITRE III : ETUDE DU SPECTRE RAMAN DES MONODEUTERIOAMMONIAC ET DIDEUTERIOAMMONIAC LIQUIDE.....	52
CHAPITRE IV : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION SUR LE SPECTRE RAMAN DE L'AMMONIAC EN SOLUTION.....	69
CONCLUSION.....	93

DEUXIÈME PARTIE : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN
DE QUELQUES SELS DISSOUS DANS
L'AMMONIAC LIQUIDE

INTRODUCTION..... 95

CHAPITRE I : ETUDE DE QUELQUES NITRATES ALCALINS
EN SOLUTION DANS L'AMMONIAC 97

CHAPITRE II : ETUDE DE QUELQUES THIOCYANATES ALCALINS
EN SOLUTION DANS L'AMMONIAC 113

CHAPITRE III : ETUDE DE QUELQUES HALOGENURES ALCALINS
EN SOLUTION DANS L'AMMONIAC 128

CONCLUSION..... 155

TROISIÈME PARTIE : ETUDE DE QUELQUES SOLUTIONS MÉTAL-
AMMONIAC ET DE LEUR PRODUIT DE DÉ-
COMPOSITION PAR SPECTROMÉTRIE RAMAN

INTRODUCTION..... 157

CHAPITRE I : ETUDE DU SPECTRE RAMAN DE QUELQUES AMIDURES	160
CHAPITRE II : ETUDE DE QUELQUES SOLUTIONS METAL-AMMONIAC.....	175
CONCLUSION.....	190
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	192
ANNEXE 1 : CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	195
ANNEXE 2 : L'APPAREILLAGE SPECTROSCOPIQUE.....	197
ANNEXE 3 : PRINCIPES DU CALCUL DE DECONVOLUTION ET DU MODELE DES OSCILLATEURS COUPLES.....	204
BIBLIOGRAPHIE.....	213

- INTRODUCTION -

L'ammoniac liquide, malgré les difficultés que présente sa manipulation, est un solvant très utilisé (1) (2). Il permet de dissoudre de nombreux composés organiques et minéraux. Ses propriétés très basiques peuvent faciliter certaines réactions. Sa constante diélectrique faible favorise la formation d'aggrégats ioniques.

Cependant, c'est sa capacité de solubiliser les métaux qui lui confère un caractère plus particulier depuis la découverte de cette propriété par Weyl en 1864 (103). De ce fait, l'ammoniac, et les solutions de sels et de métaux dans l'ammoniac, ont fait l'objet d'études par toutes les méthodes physiques faisant appel aux propriétés électriques, magnétiques ou optiques de ces solutions (3-9). Les solutions de métaux sont à priori très intéressantes pour plusieurs raisons que nous allons préciser. A très faible concentration de métal, elles sont considérées comme conte-

nant, outre le cation métallique, l'électron solvaté ; elles offrent ainsi quelques analogies avec les cristaux possédant des centres F. A forte concentration, ces solutions métal-ammoniac acquièrent des propriétés magnétiques et électriques similaires à celles des métaux purs. Entre ces deux domaines, se trouve une troisième zone où l'on observe la transition non métal-métal. Dans ces solutions une approche thermodynamique (32) a montré que le lithium pouvait avoir un nombre de solvatation de 7 comme le potassium tandis que pour le sodium le nombre serait de 6,5. Des mesures électrochimiques ont conclu à la tétracoordination du lithium et à l'hexacoordination des autres métaux (34) en solution diluée.

Cependant, à cause de leur absorption élevée dans le visible, la spectroscopie vibrationnelle a été peu utilisée pour étudier la structure des solutions métal-ammoniac.

En spectroscopie de vibration, les premiers spectres complets de l'ammoniac liquide ont été réalisés par Demidenkova et Sherba en absorption infrarouge (3) et par Kinumaki et Aida en diffusion Raman (4). Plus récemment, Corset (5) a fait une étude détaillée de l'ammoniac dissous, liquide pur et solvant de sels minéraux par absorption infrarouge.

Si dans ce cas, l'ammoniac est fortement absorbant, il s'avère qu'en diffusion Raman son spectre est peu intense. C'est un solvant qui est très favorable pour étudier par cette méthode les espèces en solutions.

Ce travail a été entrepris dans un triple but. Il fallait lever les ambiguïtés existant dans le spectre Raman de l'ammoniac pur. Les résultats structuraux déjà obtenus en spectroscopie d'absorption infrarouge (5) demandaient à être complétés. Enfin, il semblait possible d'étudier plus précisément les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide.

Lorsque nous avons commencé ce travail, aucune étude par spectrométrie Raman n'avait été publiée sur l'ammoniac depuis 1954 (4, 63). En même temps que nos travaux (10, 14, 17), d'autres étaient réalisés sur les ammoniacs deutériés et quelques solutions de sels (60, 61, 62). Par la suite, de nouvelles équipes abordèrent le problème de la structure de l'ammoniac et des solutions dans l'ammoniac par spectrométrie Raman (15, 20, 21). Ainsi s'est développé autour de ce sujet un certain nombre de travaux qui ont fait l'objet de quelques controverses (11, 12, 23-30, 52, 53, 64). Ce mémoire apparaît donc comme le dernier d'une série de travaux menés d'abord indépendamment puis en étroite collaboration entre plusieurs laboratoires (18, 19, 31).

Dans une première partie, nous proposons une interprétation complète et cohérente du spectre Raman de l'ammoniac dans les différents états physiques (10). Nous confrontons nos résultats avec le modèle mathématique proposé par Wang (11) et modifié par Koehler (12) ainsi qu'avec celui réalisé en même temps par Rusch (13), Plowman (15) et Gardiner (16, 23). Nous utilisons ces modèles pour interpréter le spectre Raman des ammoniacs deutériés (17) et des solutions d'ammoniac dans des solvants organiques (18, 19). Nous montrons que le premier, cohérent avec notre interprétation,

doit être le plus proche de la réalité.

La seconde partie de ce travail a été centrée sur les perturbations introduites dans le spectre Raman de l'ammoniac liquide par la présence de sels alcalins, les nitrates, thiocyanates, bromures et iodures des métaux de la colonne I A, tous susceptibles de former avec le solvant des ions solvatés et des paires d'ions entre cations et anions. Nos résultats et conclusions sont parfois en désaccord avec les travaux récents publiés sur ce sujet par Lundeen (20), Smith (21), Koehler (22), Gardiner (23), Lagowski (25, 26), Gans et Gill (27-30) et leurs collaborateurs.

Dans la dernière partie de ce mémoire, nous présentons les résultats obtenus pour quelques amidures métalliques après la décomposition totale des solutions de métaux correspondants. Enfin nous étudions les spectres réalisés avec quelques solutions métal-ammoniac (31, 32), diluées et concentrées.

Pour pouvoir enregistrer les spectres de ces différents échantillons, nous avons réalisé plusieurs configurations pour le compartiment porte-échantillon du spectromètre. Les montages nous ont permis d'apporter une réponse partielle au problème de la structure des solutions métal-ammoniac. Nous pensons avoir contribué par le présent travail à une meilleure connaissance de l'ammoniac en tant que solvant.

- 1ÈRE PARTIE -

ÉTUDE DE L'AMMONIAC PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

INTRODUCTION

La molécule d'ammoniac a fait l'objet de nombreux travaux en absorption infrarouge comme en diffusion Raman. Bien que ce travail concerne essentiellement l'état liquide, il est nécessaire de comparer nos résultats dans les différents états physiques avec ceux qui ont été publiés dans la littérature.

Au chapitre I, nous analyserons successivement le spectre Raman de l'ammoniac :

- à l'état gaz, pour pouvoir par la suite le comparer avec celui de l'ammoniac dissous,

- dans la phase solide, afin d'étudier ultérieurement ceux des solutions de sels et des ammoniacates,
- à l'état liquide.

Dans ce dernier cas, nous insisterons plus particulièrement sur l'évolution du spectre en fonction de la température et nous envisagerons les deux modèles qui ont été utilisés pour décrire le spectre observé dans la zone des vibrations de valence. Notre modèle considère que l'on est en présence d'une résonance de Fermi (67) et que les variations de cette dernière avec la température pouvait rendre compte du profil des spectres. Schwartz et Wang (11) puis Lundeen et Koehler (12), utilisant un couplage (68) de deux oscillateurs, ont vérifié par le calcul que ce modèle rendait effectivement compte des spectres. En même temps, Lagowski et ses collaborateurs (25, 26, 27) proposaient de décomposer cette partie du spectre en quatre bandes dont trois polarisées. Nous avons également utilisé ce modèle pour déconvoluer les spectres observés (18) comme Gardiner et coll. (16).

En fait, dans cette région du spectre, on peut s'attendre à observer 2 raies polarisées correspondant aux modes ν_1 et $2 \nu_4^o$ d'espèce A_1 , en résonance de Fermi. On observe en infrarouge deux raies intenses relatives aux modes $2 \nu_4^2$ et ν_3 d'espèce E qui pourraient être en résonance également. Ces raies correspondent à des couplages intramoléculaires. Par contre, l'élargissement des raies, et plus particulièrement de la ν_2 , provient des couplages intermoléculaires par pont hydrogène. Dans l'ammoniac liquide, ces deux types de couplage existent.

Une étude similaire est faite dans le chapitre II pour la molécule isotopique totalement deutérée.

Le chapitre III se rapporte à l'étude des molécules partiellement deutérées pour lesquelles les couplages intramoléculaires observés dans les premiers chapitres disparaissent.

Enfin le dernier chapitre de cette première partie est consacré à l'évolution du spectre de l'ammoniac en fonction de sa concentration dans quelques solvants. Les modèles présentés dans le premier chapitre sont utilisés ici pour décrire les spectres et sont discutés.

Notre première hypothèse, améliorée par Schwartz et Wang (11), et Lundeen et Koehler (12) paraît être la plus proche de la réalité physique. La quatrième bande polarisée de Lagowski et coll. (25-27) semble provenir du fait que l'on suppose les raies parfaitement symétriques.

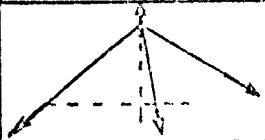
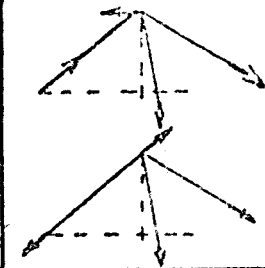

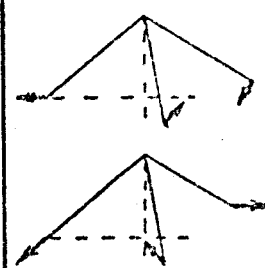
AX ₃ (C _{3v})			AX ₂ Y (C _s)	
vibrations	types	modes	types	modes
	A ₁ P	v ₁	A' P	v' ₁
	E dp	v ₃	A' P	v' ₃
			A dp	v'' ₃
	A ₁ P	v ₂	A' P	v' ₂
	E dp	v ₄	A' P	v' ₄
			A'' dp	v'' ₄

Fig. 1 : Vibrations et mode de vibration des molécules pyramidales AX₃ et AX₂ Y



- CHAPITRE I -

ÉTUDE DU SPECTRE RAMAN DE L'AMMONIAC
DANS LES DIFFÉRENTS ÉTATS PHYSIQUES

I.1 - L'AMMONIAC GAZ

A l'état gazeux, la molécule d'ammoniac est pyramidale et appartient au groupe de symétrie C_{3v} . Elle possède donc six modes fondamentaux (figure 1) correspondant à deux vibrations d'espèce A_1 et deux d'espèce E doublement dégénérées, toutes actives en absorption infrarouge et en diffusion Raman.

Depuis les travaux de Amaldi et Placzek (35), de Lewis et Houston (36) et de Cumming et Welsh (37), l'ammoniac n'a guère fait l'objet de nouvelles études en spectroscopie Raman. En absorption infrarouge les travaux de Benedict et Plyler (38) restent la référence usuelle. Après les travaux de Corset (5) nous n'avons relevé que des études théoriques sur les calculs

des niveaux d'énergie (39), la structure à priori du dimère (40, 41) et le calcul de la barrière de potentiel d'inversion (42). Par diffraction des électrons, Bastiensen et Beagley (43) ont déterminé les paramètres de la molécule d'ammoniac avec une précision moins bonne que Benedict et Plyler (Tableau I). Shimanouchi et ses collaborateurs (44) ont calculé un champ de force harmonique qui rend bien compte des fréquences expérimentales en phase gaz.

Sur le tableau II, nous avons porté les fréquences observées pour l'ammoniac gazeux sous une pression de 700 torrs. Nous avons enregistré également le spectre du gaz en équilibre avec le liquide à 295 K. La différence principale vient évidemment de l'intensité des raies qui augmente avec la pression de vapeur (11 bars).

Le doublet correspondant au mode d'inversion de la molécule est parfaitement résolu à basse pression ; ses deux composantes ne sont plus identiques et s'élargissent lorsque la pression augmente.

Nous n'avons pas observé la vibration antisymétrique de déformation ν_4 à basse pression. Sous la pression d'équilibre, une bande très faible apparaît vers 1640 cm^{-1} . En absorption infrarouge, cette bande est observée à 1627 cm^{-1} ; d'après la valeur que nous attribuons en phase gaz à l'harmonique $2 \nu_4$, la vibration fondamentale doit avoir une fréquence voisine de 1623 cm^{-1} , ce qui est en accord avec la fréquence infrarouge.

- TABLEAU I -

Paramètres des molécules NH_3 et ND_3
d'après Benedict et Plyler (38)

	NH_3		ND_3	
	calc.	obs.	calc.	obs.
$I_B \text{ g.cm}^2$	$2,8088 \cdot 10^{-40}$		$5,4131 \cdot 10^{-14}$	
$I_C \text{ g.cm}^2$	$4,4141 \cdot 10^{-40}$		$8,7963 \cdot 10^{-40}$	
$R_{\text{N-H}} \text{ \AA}$	1,0124		1,0108	
α	$106^\circ 40$		$106^\circ 42$	
β	$67^\circ 52$		$67^\circ 53$	
f_r	6,4668			
f_{rr}	- 0,0096			
f_α	0,5457			
$f_{\alpha\alpha}$	- 0,0704			
$f_{r\alpha}$	0,1622			
ν_1	3340	3336	2415	2420
ν_2	963	950	739	748
ν_3	3345	3344	2562	2564
ν_4	1626	1626	1192	1191

Les valeurs des fréquences observées proviennent des spectres infrarouges.

Les constantes de forces sont en mdyn \AA^{-1} et les fréquences en cm^{-1} .
Elles ont été calculées par Shimanouchi (44).



- TABLEAU II -

Fréquences de vibration de l'ammoniac gazeux

	Raman	Présent travail		Infrarouge
	Amaldi Placzek (35)	700 torrs	11 bars	Benedict Plyler (38)
ν_2	933 964	933 964	932 958	932,5 968,3
ν_4			1640	1626
2 ν_4	3219 (a)	3225	3221	3216
ν_1	3334	3335	3334	3336
ν_3	3444 (b)	3450	3450	3344

(a) réf. 36 ; (b) réf. 37

1.2 - L'AMMONIAC SOLIDE

A l'état solide la structure de l'ammoniac a été déterminée par rayons X (45, 46, 47) et par diffraction des neutrons (48). Elle appartient au groupe d'espace cubique T₄ (P2₁3) avec quatre molécules par maille. A 77 K, le paramètre de cette maille est $a = 5,084 \text{ \AA}$, la distance interatomique dans la molécule est $1,005 \pm 0,023 \text{ \AA}$ et l'angle HNH est compris entre 106° et 111° .

Le dénombrement des modes de vibration pour un tel cristal (fig. 2) prévoit :

- pour les translations : $A + E + 3 F$,
- pour les librations : $A + E + 3 F$,
- pour les modes internes : $2 A + 2 E + 6 F$.

En diffusion Raman tous ces modes sont actifs tandis que seuls ceux d'espèce F seront actifs en infrarouge. De plus, ces mêmes modes F peuvent eux-mêmes éclater en une composante optique longitudinale et deux composantes optiques transversales.

Mode de vibration	Groupe moléculaire	Groupe de site	Groupe d'espace
$\nu_1 \nu_2 T_z$ R_z	A_1	A	A
	A_2		
$\nu_3 \nu_4$ $R_x R_y$ $T_x T_y$	E	E	E F

The diagram shows the correlation of vibrational modes between different symmetry groups. In the 'Groupe moléculaire' column, modes are labeled A₁, A₂, and E. In the 'Groupe de site' column, they are labeled A and E. In the 'Groupe d'espace' column, they are labeled A, E, and F. Lines connect the modes: A₁ connects to A in the site group and A in the space group; A₂ connects to A in the site group and F in the space group; E connects to E in the site group and both E and F in the space group.

Fig. 2 : Diagramme de corrélation pour l'ammoniac

Le spectre infrarouge de l'ammoniac a été réalisé par Reding et Hornig (49) à 83 K. D'autres auteurs ont publié leurs résultats à différentes températures entre 77 et 191 K. Bromberg et coll. (50) ont publié récemment la liste chronologique de ces travaux.

Par spectroscopie Raman, les premiers résultats furent également publiés par Reding et Horning (51) ; plus récemment, Binbrek et Anderson (52) après Pine, Glassbrenner et Dresselhaus (53) ont refait l'attribution complète de toutes les raies observées. Nos résultats expérimentaux sont en excellent accord avec les leurs comme le montre le tableau III dans lequel nous avons porté l'attribution de Anderson. Ce dernier, comme Pine, a estimé qu'il analysait un pseudo-monocristal ; pour notre part, nous avons préféré enregistrer le spectre d'un solide polycristallin afin de pouvoir comparer nos résultats avec les spectres d'ammoniacates solides que nous présentons dans la seconde partie. La différence essentielle entre un monocristal et un polycristal, étudiés à la même température, provient des variations d'intensité des raies. Dans le cas du polycristal, on n'observe que la valeur moyenne de l'intensité et on ne peut faire de mesure de polarisation.

I.3 - L'AMMONIAC LIQUIDE

L'ammoniac liquide a fait l'objet d'études par diffraction de rayons X (54) et par absorption infrarouge. Dans ce dernier domaine, depuis les travaux de Corset (5), seuls Buback et ses collaborateurs (55) ont étudié l'influence de la température et de la pression sur les vibrations de valence, menant ces travaux en parallèle avec ceux qu'ils faisaient en diffusion Raman (56).

- TABLEAU III -

Fréquences de vibration de l'ammoniac solide

Référence	(52)	(53)	(51)	
Attribution	80 K	180 K	191 K	80 K
translation A	107	96	99	105
E	137	126	129	136
F				
F				
libration F, R _Z	260	281	284	260
A, R _Z	298			297
E, R _{XY}		332	325-375	(330)
F, R _{xy}	358		386	357
		412		
F, R _{LO^{xy}}	426		430-462	425
				485
v ₂ { F, T _O	1057	1057	1048	1055
A	1072	1066	1058	
				1074
F, L _O	1079	1075		
v ₄ { F	1637	1630		1632
E	1679	1673		1676
combinaison ou v ₄	1882	1875		1860
v ₁ A	3204	3207 (E, v ₃)	3160-3330	3205
2 v ₄	3243	3235 (F, v ₃)		
		3273 (A, v ₁)		3270
v ₃ { F, E	3369,5	3305 (F, v ₁)		3372
		3370		
			3375	
F, L _O	3383			3382



A l'état liquide, l'ammoniac a été étudié par diffusion Raman dès 1929 par Daure (57), mais malgré d'autres travaux (58,59), l'attribution complète du spectre Raman n'a été proposée que beaucoup plus tard par Kinumachi et Aida (4).

La figure 3 représente les spectres infrarouge et Raman de l'ammoniac liquide sous pression à la température ordinaire. Bien que l'on attende quatre vibrations dont deux polarisées, toutes actives en absorption infrarouge et en diffusion Raman, on observe, comme pour le gaz, cinq raies dont trois polarisées.

Les raies observées ici à 1045 cm^{-1} et à 1638 cm^{-1} , correspondant respectivement à celles relevées en infrarouge à 1032 cm^{-1} et 1628 cm^{-1} sont attribuées sans ambiguïté aux vibrations ν_2 et ν_4 .

Par contre, l'attribution des raies entre 3200 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} a suscité quelques travaux (60, 61, 62), en particulier en fonction de la densité (63), de la température (10) et de la pression (56), les maxima observés en absorption infrarouge et en diffusion Raman ne coïncidant pas. Lagowski et ses collaborateurs (25, 26, 64) ont proposé, ainsi que Gardiner et collaborateurs (16), un modèle à quatre bandes pour expliquer cette différence. Schwartz et Wang (11), puis Lundeen et Koehler (12) ont donné un formalisme mathématique à un autre modèle que nous appellerons modèle d'oscillateurs couplés. Nous envisagerons ces deux modèles en étudiant l'influence de la température sur le spectre Raman de l'ammoniac.

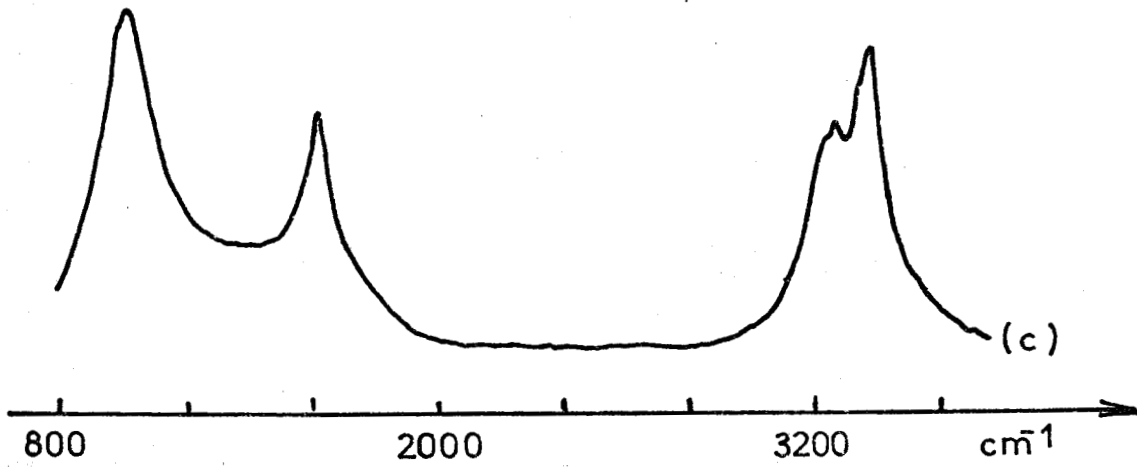
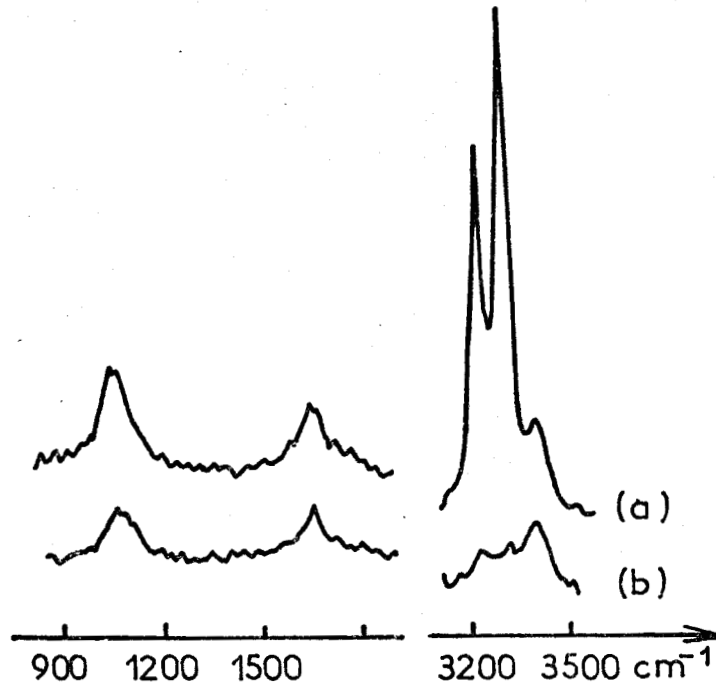


Fig. 3 : Spectre de l'ammoniac à 25°

a) composante I_{\parallel} du spectre Raman

b) composante I_{\perp} du spectre Raman

c) spectre infrarouge (d'après Corset (5))



I.4 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES VIBRATIONS DE DEFORMATION

La vibration ν_2 correspond au mode de déformation angulaire symétrique de la molécule d'ammoniac. A l'état gazeux, on observe en absorption infrarouge comme en diffusion Raman deux raies distantes de 30 cm^{-1} environ. Ce dédoublement a été expliqué par l'inversion de la molécule (65) et l'écart entre ces deux raies permet de calculer l'énergie de la barrière du potentiel d'inversion : 31 cm^{-1} (66). Quand on passe du gaz sous faible pression au gaz en équilibre avec le liquide, nous avons signalé plus haut que l'on observe toujours deux raies (tableau II) mais que le doublet n'est plus symétrique comme le montre la figure 4. Seule la raie à 958 cm^{-1} a pratiquement doublé sa largeur à mi-hauteur tandis que l'intensité crête des deux raies augmente de la même valeur avec la pression.

Lorsque l'on passe à l'état liquide, on observe une bande de 84 cm^{-1} de largeur à mi-hauteur. Cette bande partiellement polarisée reste dissymétrique quelle que soit la température (fig. 5). Smith (21) comme Kinumachi et Aida (4) avait déjà noté cette asymétrie. Pour Plowman (15) la composante parallèle varie en fréquence de 1045 à 1070 cm^{-1} entre 300 et 196°K tandis que la composante anisotrope glisse de 1057 à 1079 cm^{-1} .

Nous avons porté sur la figure 6 et le tableau IV ces valeurs ainsi que les nôtres pour cette gamme de température. Aux incertitudes de mesures près, les courbes semblent tendre vers une même valeur : 1071 cm^{-1} lors de la solidification ; on voit qu'au fur et à mesure que la température diminue, la raie se dépolarise. Les essais que nous avons pu faire

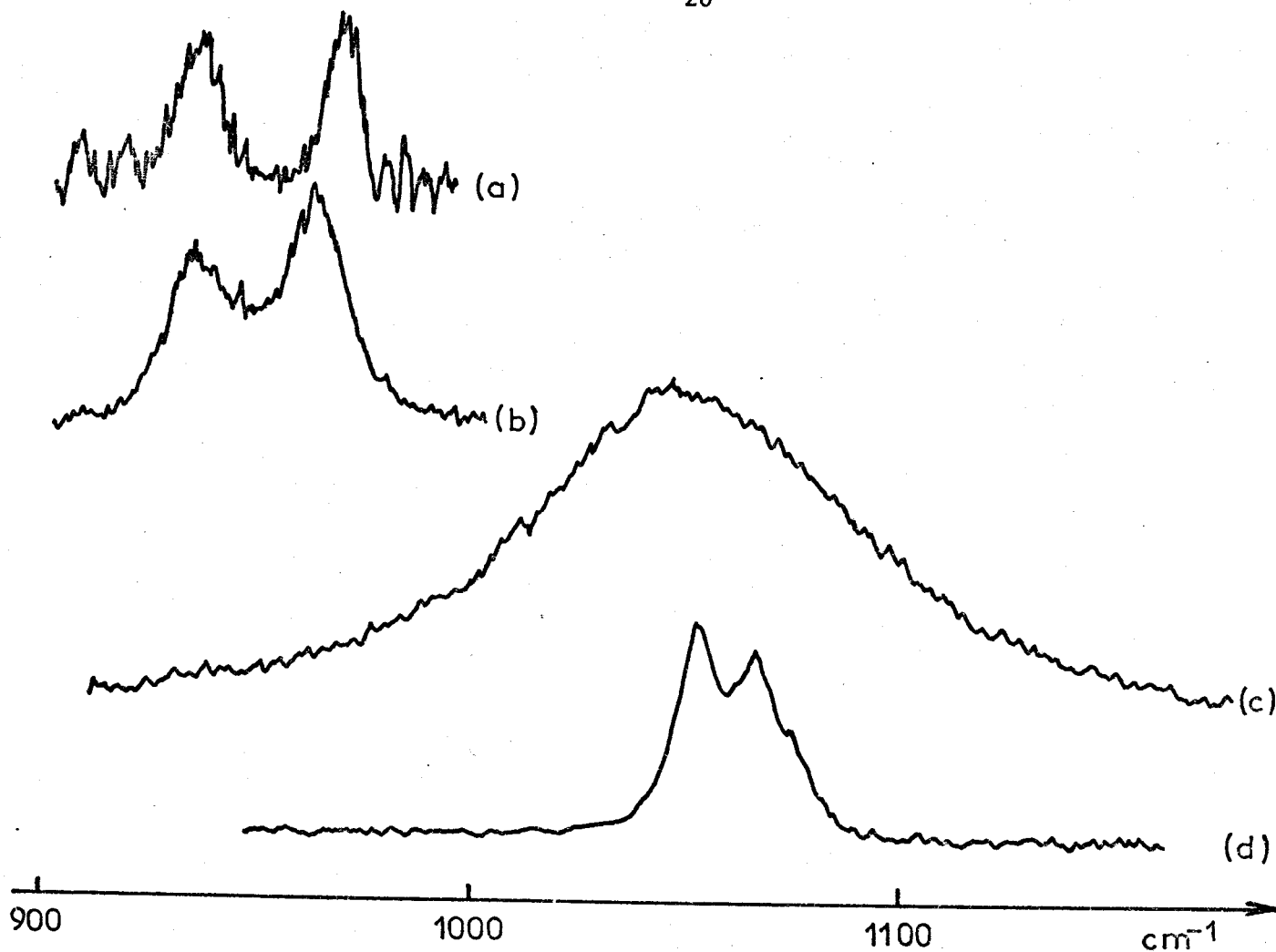


Fig. 4 : Evolution de la vibration ν_2 de l'ammoniac avec l'état physique

a) gaz 700 torr

b) gaz 12 bars

c) liquide à 298 K (sous une pression de 12 bars)

d) solide à 173 K

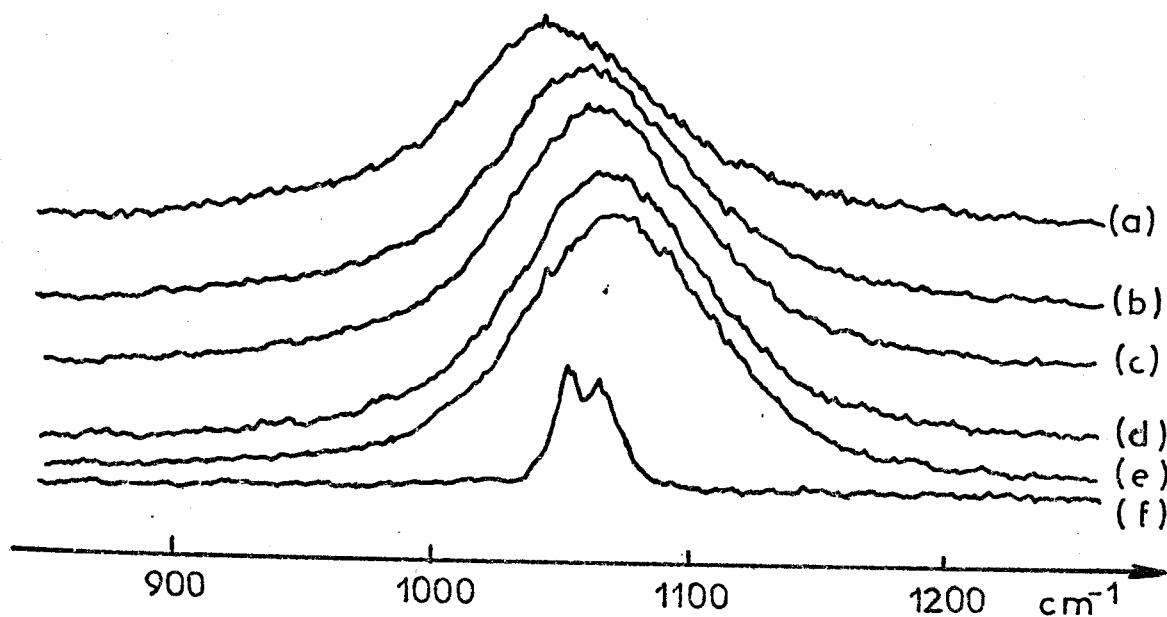


Fig. 5 : Evolution de la vibration ν_2 de l'ammoniac liquide avec la température

a) 298 K

b) 253 K

c) 233 K

d) 213 K

e) 198 K

f) 188 K

- TABLEAU IV -

Paramètres des vibrations ν_2 et ν_4 à différentes températures :
fréquence des composantes parallèle $\nu_{//}$ et perpendiculaire ν_{\perp} ,
taux de dépolarisation ρ et largeur à mi-hauteur $W_{1/2}$.

Vibration :		ν_2				ν_4			
T K	$\nu_{//} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\perp} \text{ cm}^{-1}$	ρ	$W_{1/2} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_4 \text{ cm}^{-1}$	ρ	$W_{1/2} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_4 \text{ ass. cm}^{-1}$	
(a) 300	1045.3			86,9					
		1057.1		118	1640,1		79.0		
298	1046			84					
		1057	0,52	100	1638	0,85	82	1800	
(a) 264	1057.5			85.8					
		1065.4		98	1637,9		63.0		
253	1055			86					
		1063	0,60	97	1638	0,85	70	1790	
(a) 238	1062.4			85,7					
		1068.4		97	1638,1		56.0		
233	1061			84					
		1067	0,61	96	1636	0,84	56	1800	
(a) 221	1067.6			86,5					
		1073,7		98	1638.0		50.7		
213	1067			86					
		1071	0,62	95	1636	0,82	52	1810	
198	1071			86					
		1073	0,64	84	1634	0,84	48	1815	
(a) 196	1069.9			86.3					
		1078.6		88					



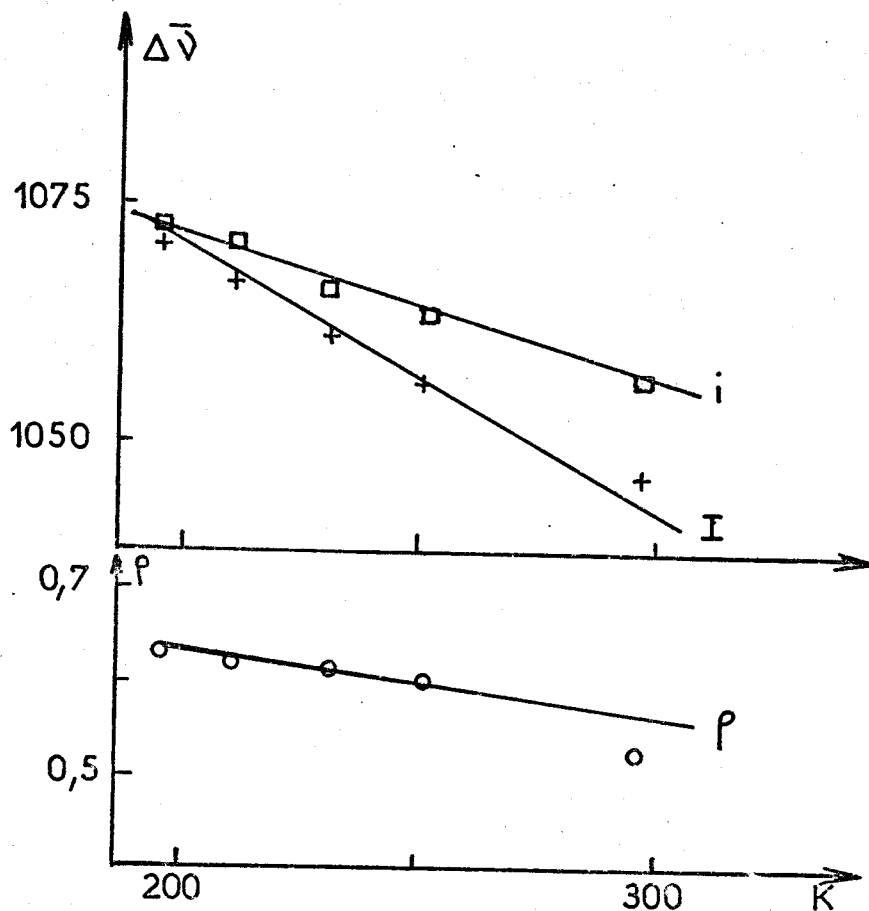


Fig. 6 : Influence de la température sur la fréquence des composantes parallèle (I) et perpendiculaire (i) de la vibration ν_2 et sur le taux de dépolarisation ρ de la bande

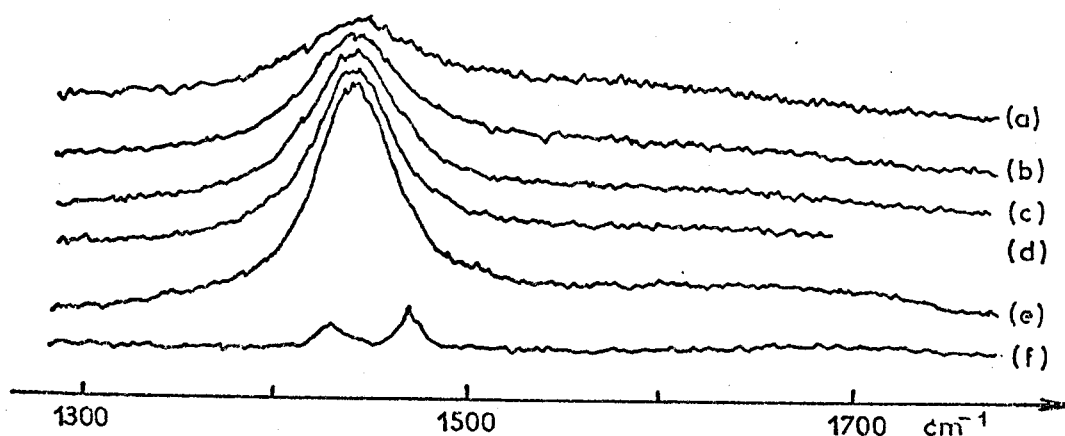


Fig. 7 : Influence de la température sur la vibration ν_4

a) 298 K b) 253 K c) 233 K d) 213 K e) 197 K f) 188 K



avec Plowman, pour décomposer cette bande en deux raies se sont révélés totalement incohérents. Il faut donc rechercher l'explication de l'asymétrie de la bande comme de l'écart des maxima des composantes parallèle et perpendiculaire dans un effet intermoléculaire dû à l'existence des liaisons hydrogène et à leur croissance lorsque la température diminue. Cela peut expliquer l'augmentation du taux de dépolarisation qui augmente de 0,56 à 0,64 entre 298 et 198 K alors que dans les mêmes conditions, le taux de dépolarisation de la vibration ν_4 d'espèce E est mesuré égal 6/7 comme le montre le tableau IV. Cette vibration ν_4 est très faible en diffusion Raman, elle est caractérisée par une fréquence pratiquement constante tandis que sa largeur à mi-hauteur diminue avec la température (14). Plowman a obtenu des résultats identiques aux nôtres. Par contre, il n'a pas envisagé une aile très large et d'intensité faible dont le centre se trouve vers 1800 cm^{-1} mais qui s'étend en fait de 1650 à 1950 cm^{-1} environ (fig. 7). Selon Corset (5), cette bande serait due à une combinaison de la vibration ν_4 avec des modes de réseaux. Il est assez surprenant que dans l'ammoniac pur nous observions une telle bande du côté des hautes fréquences uniquement. Dans le cas de solution de sel dans l'ammoniac comme nous le verrons par la suite, deux bandes situées de part et d'autre de la raie à 1638 cm^{-1} apparaissent aussi bien sur le spectre Raman que sur le spectre infrarouge (5). Cette bande pourrait correspondre à la composante de la vibration ν_4 observée dans le solide à 1860 cm^{-1} . La structure à courte distance du liquide est en effet proche de celle du solide d'après les études en Rayons X (54).

I.5 - INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES VIBRATIONS DE VALENCE

Dans la zone des vibrations de valence entre 3200 et 3400 cm^{-1} , on observe sur la figure 3 deux raies très intenses et une raie faible. Cette dernière que l'on retrouve à la même fréquence, 3380 cm^{-1} en absorption infrarouge et en diffusion Raman, est dépolarisée, elle correspond à la vibration ν_3 .

Sur le spectre infrarouge, on observe une bande avec un maximum à 3250 et un épaulement à 3220 cm^{-1} . Le spectre Raman montre bien un premier maximum à 3210 cm^{-1} et un second au voisinage de 3300 cm^{-1} .

En étudiant ce massif, Corset (5) a attribué la fréquence à 3220 cm^{-1} à l'harmonique $2 \nu_4^o$ d'espèce A_1 , celle à 3250 cm^{-1} à l'harmonique $2 \nu_4^2$ d'espèce E et la raie observée en diffusion Raman vers 3300 cm^{-1} à la vibration ν_1 . Buback et Schultz (56) en faisant varier la pression à 225°C ont observé dans le spectre infrarouge trois maxima vers 3260, 3300 et 3400 cm^{-1} .

Nous avons enregistré à différentes températures les spectres correspondant aux composantes parallèle (fig. 8) et perpendiculaire et nous en avons calculé la composante isotrope. Si le taux de dépolarisation de la raie à 3380 cm^{-1} reste constant et égal à 0,75 dans la configuration expérimentale utilisée ici, ce taux pour les raies à 3296 et 3210 cm^{-1} varie de 0,06 à 0,10 avec la température.

Le fait que, à basse température, la raie la plus intense soit à 3210 cm^{-1} , a conduit plusieurs auteurs (53, 61, 11) à l'attribuer à la vibration ν_1 par analogie avec les travaux de Reding et Hornig à l'état solide (51). Par contre, d'autres (63, 64, 16) ont attribué, par comparaison avec le spectre du gaz, la raie vers 3300 cm^{-1} à la vibration ν_1 .

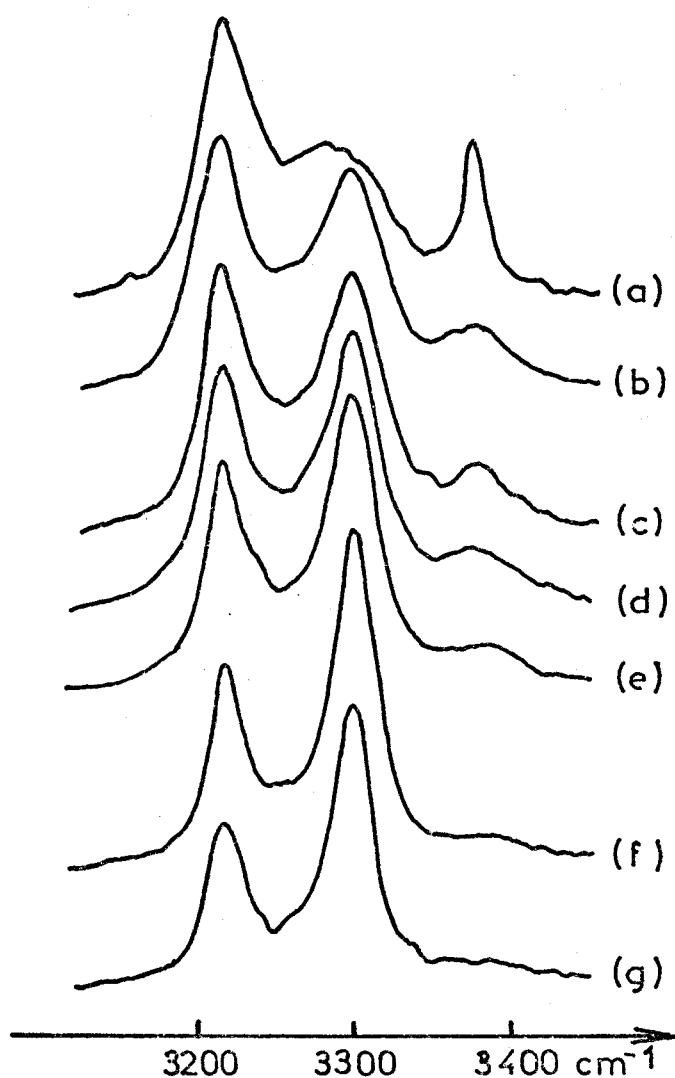


Fig.8 : Evolution du spectre I du liquide dans la zone des vibrations de valence avec la température

- | | | | | |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| a) 193 K | b) 230 K | c) 241 K | d) 253 K | e) 273 K |
| f) 303 K | g) 315 K | | | |

Nous avons considéré que ces deux raies correspondent en fait à une résonance de Fermi entre la vibration ν_1 et la composante d'espèce A_1 de l'harmonique $2 \nu_4$. La résonance de Fermi ne peut en effet s'obtenir que dans le cas où deux oscillateurs de même espèce ont, en l'absence de tout couplage, des niveaux proches (67). L'un de ces oscillateurs correspond à une transition énergétique permise à partir de l'état fondamental et l'autre à une harmonique ou à une combinaison. Les états énergétiques perturbés auxquels correspondent les raies observées, reçoivent l'un et l'autre une contribution de la transition fondamentale.

Pour tenter d'expliquer les variations d'intensité observées et pour définir plus explicitement l'attribution que nous avons suggérée, deux modèles de calcul ont été proposés.

1.6 - MODELE A QUATRE BANDES

A l'aide d'un programme de déconvolution par moindres carrés non linéaire (13), Lagowski et ses collaborateurs (64) ont décomposé le massif global en quatre bandes dont les maxima sont vers 3210, 3260, 3300 et 3380 cm^{-1} . En utilisant un analyseur de courbe, Gardiner (16) réalisait également une déconvolution similaire. Dans les deux cas, le résultat obtenu donne un excellent accord entre les enveloppes expérimentale et théorique comme le montre la figure 9.

L'attribution se fait en considérant vers 3255 cm^{-1} une bande polarisée correspondant à une vibration ν_1 , la raie à 3380 cm^{-1} représentant

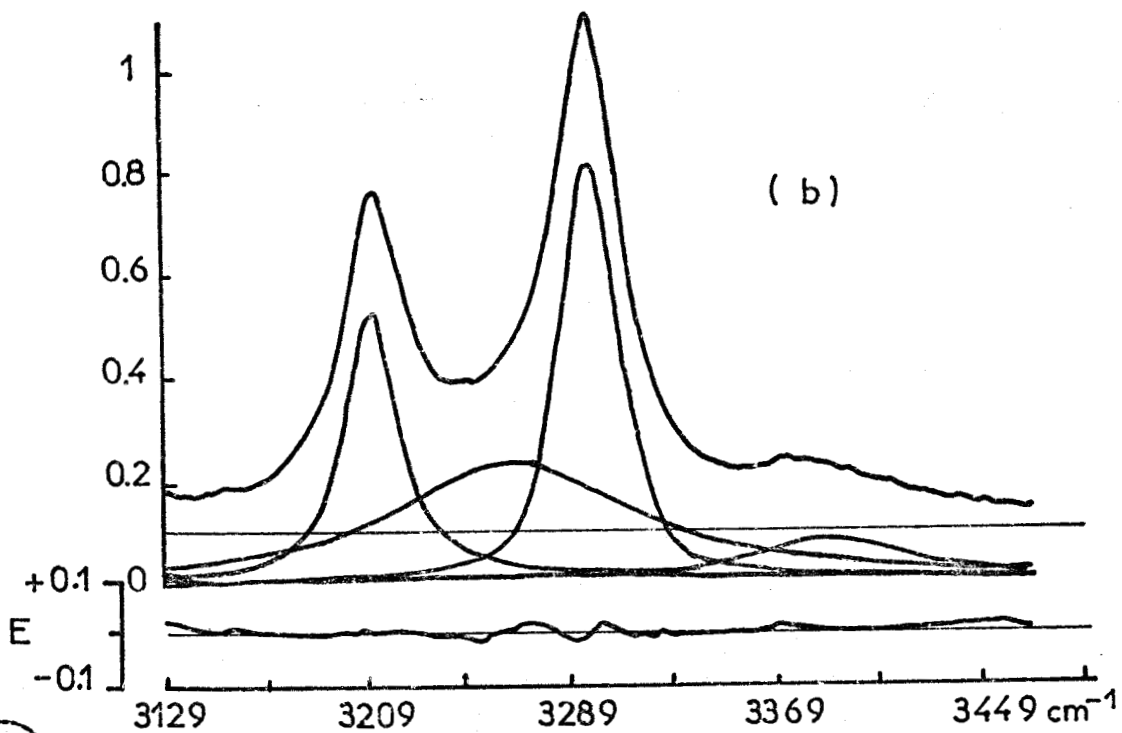
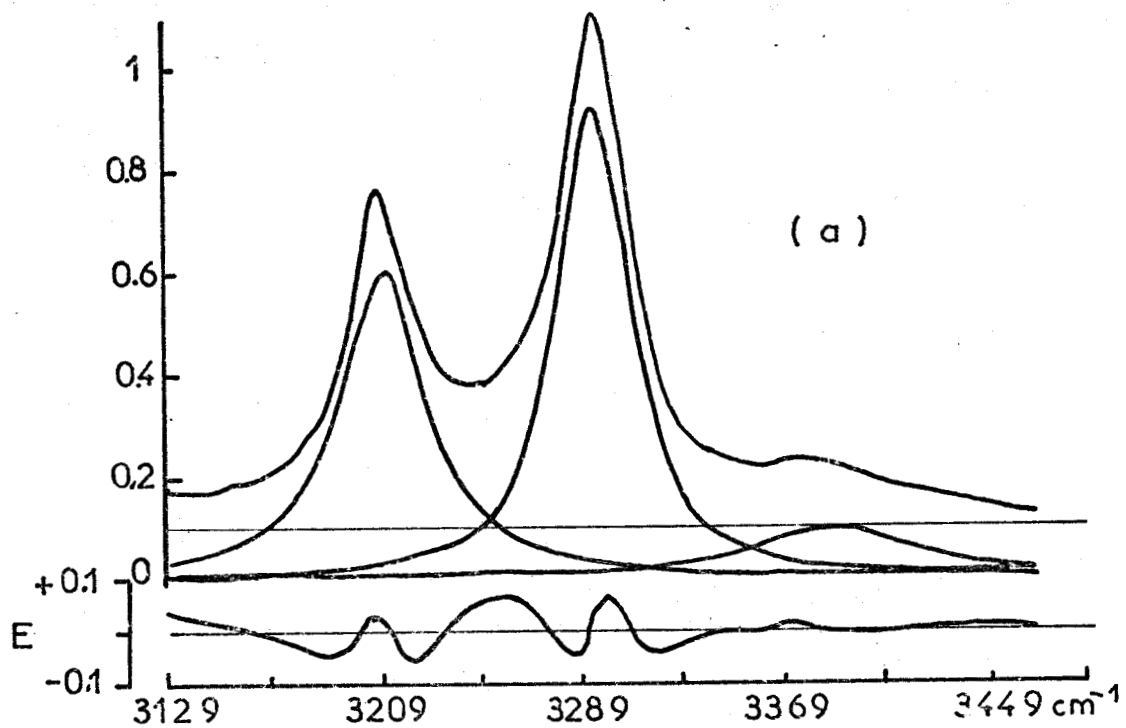


Fig. 9 : Déconvolution en trois (a) ou quatre (b) raies de la composante parallèle du spectre de l'ammoniac dans la zone des vibrations de valence. Dans les deux cas, la courbe E représente l'écart entre les courbes expérimentales et calculées.

la vibration ν_3 et les raies à 3210 et 3296 cm^{-1} les vibrations $(2 \nu_4 + \epsilon \nu_1)$ et $(\nu_1 + \epsilon 2 \nu_4)$ respectivement. La vibration ν' est attribuée au mode de valence symétrique de molécules d'ammoniac non totalement associées. On peut en effet considérer que, à l'état liquide, tous les atomes d'hydrogène ne sont pas tous en même temps liés à des atomes d'azote par pont hydrogène et donc qu'il existe des molécules partiellement associées. Après avoir supposé que ces molécules pouvaient voir leur symétrie abaissée de C_{3v} à C_s (64), Plowman (15) a montré que cette hypothèse n'était pas compatible avec les fréquences observées ; il conclut à l'existence de deux types de molécules d'ammoniac, toutes ayant la symétrie C_{3v} ; une des espèces a une vibration ν_1 vers 3300 cm^{-1} , l'autre une vibration ν' vers 3260 cm^{-1} , l'une et l'autre en résonance éventuelle avec l'harmonique $2 \nu_4$ à 3215 cm^{-1} .

Sans entrer ici dans le détail des procédures de calcul et des avantages ou inconvénients respectifs des différentes méthodes utilisées pour mettre en évidence cette quatrième bande, il est relativement aisé de vérifier, comme Plowman l'a fait, que la décomposition de ce massif en quatre bandes est statistiquement meilleure qu'une déconvolution en trois ou cinq bandes. Dans un travail récent, Gans et Gill (29) estiment que, si en ajoutant une bande supplémentaire, la diminution du facteur R d'Hamilton est supérieure à 20 %, la bande doit avoir un sens physique ; cependant la décomposition d'une courbe gaussienne en deux composantes gaussiennes améliorera toujours un peu ce facteur R. L'existence, ou pas, de cette quatrième

* Le facteur d'Hamilton R est défini par la relation où n représente le nombre de points :

$$R = \left[\sum_n I^2_{\text{obs.}} - \sum_n I^2_{\text{cal.}} \right] \cdot \left[\sum_n I^2_{\text{obs.}} \right]^{-1}$$

bande attribuée à une vibration ν_1 d'espèce A_1 repose uniquement sur la confiance que l'on porte à la valeur de ce facteur pour juger de la qualité du calcul.

1.7 - MODELE DES OSCILLATEURS COUPLES

Si dans le modèle précédent on considérait les spectres expérimentaux pour les décomposer en plusieurs bandes, dans le cas présent on utilise uniquement la partie isotrope du spectre définie par la relation :

$$I_{\text{iso}} = I_{\parallel} - \frac{4}{3} I_{\perp}$$

dans la configuration expérimentale utilisée. Dans ce cas, toutes les raies dépolarisées disparaissent comme celle située à 3380 cm^{-1} .

Une première approximation consiste à supposer que le rapport des intensités crêtes est égal au rapport des intensités intégrées. Cette simplification revient à admettre un profil et une base identiques pour chacune des deux raies. Comme le montre la figure 10, les largeurs à mi-hauteur variant de façon parallèle avec la température, cette première approximation est acceptable ; ceci nous a permis de montrer (10) que les deux vibrateurs étaient en résonance et que cette dernière, dans le cas de la molécule hydrogénée, devait être exacte au voisinage de 240 K. Nous avons pour cela mesuré le rapport des intensités crêtes à chaque température ; ce rapport est égal à :

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{x - \Delta}{x + \Delta}$$

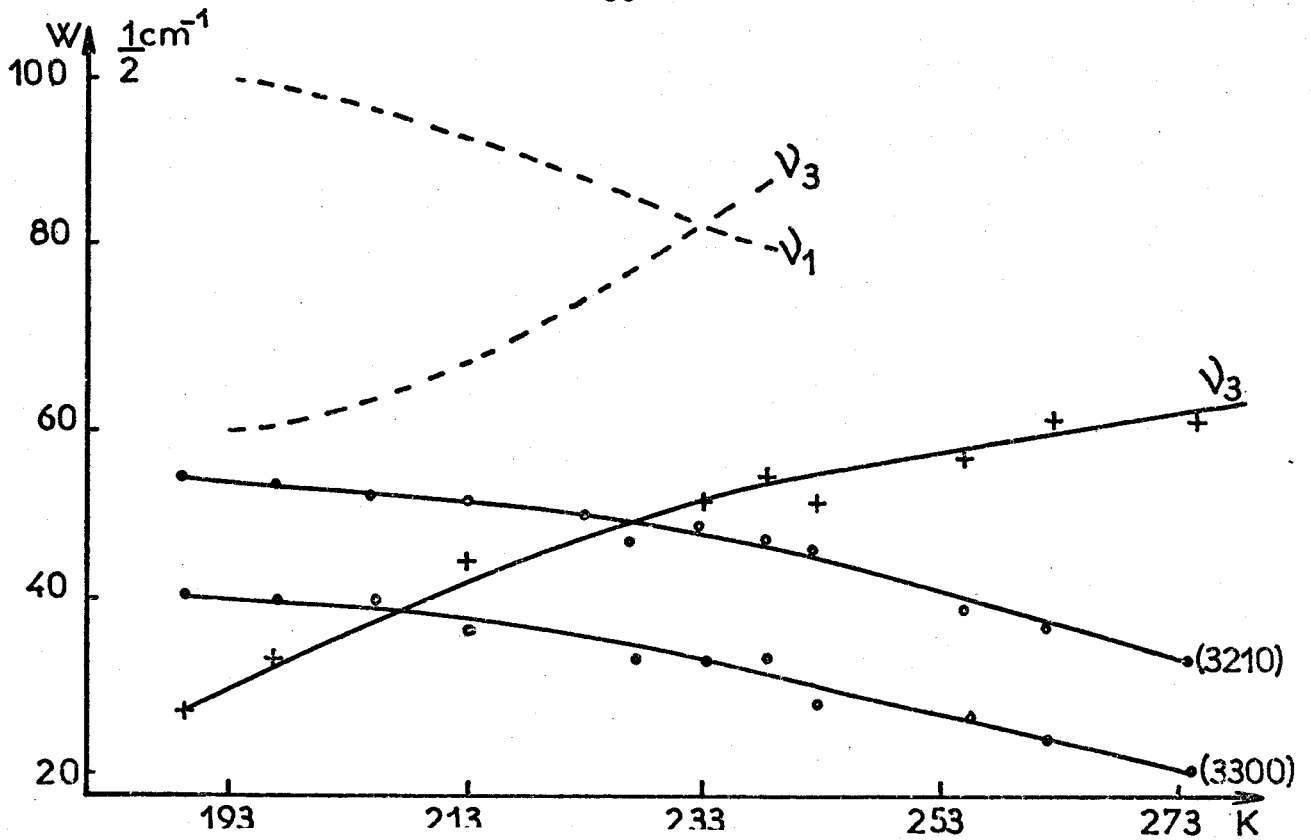


Fig. 10 : Evolution de la largeur à mi-hauteur $W/2$ en fonction de la température pour les vibrations de valence (en pointillé, valeur de Plint et coll ()).

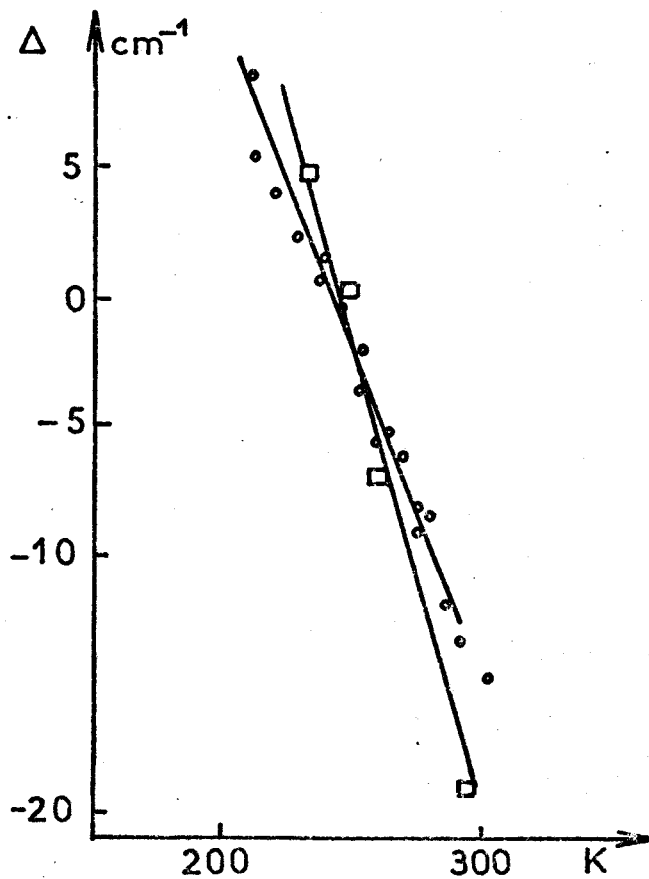


Fig. 11 : Evolution de l'écart entre les fréquences des oscillateurs non couplés Δ en fonction de la température

● : nos valeurs

□ : référence 38



où x est l'écart entre les raies expérimentales et Δ l'écart entre les niveaux vibrationnels en l'absence de couplage. Nous avons trouvé $\Delta = 0$ vers 240 K (figure 11).

En utilisant un couplage amorti de deux oscillateurs (68), Schwartz et Wang (11) ont apporté un modèle mathématique plus rigoureux pour résoudre le problème. Lundeen et Koelher (12) ont repris et corrigé le calcul (voir annexe 3). Ils ont obtenu une coïncidence excellente entre le spectre expérimental et la courbe calculée ; ils ont trouvé également que la résonance devait être exacte vers 240 K. Nous avons reporté sur la figure 12 les fréquences observées ω_1 et ω_2 et les valeurs calculées Ω_1 et Ω_2 en l'absence du couplage. On peut voir sur le tableau V que nos valeurs coïncident bien avec celles de Lundeen et Koelher.

Ces derniers ont montré que la partie anisotrope du spectre ne nécessitait que trois bandes pour être décrite alors que Plowman en utilisait quatre.

Ce modèle d'oscillateurs couplés semble donc décrire convenablement la partie isotrope du spectre de l'ammoniac liquide. Nous l'avons également utilisé avec succès pour le spectre du gaz ; dans ce dernier cas, les résultats sont en excellent accord avec ceux obtenus pour des solutions diluées d'ammoniac dans différents solvants comme nous le verrons dans le chapitre IV.

CONCLUSION

Nous avons étudié le spectre Raman de l'ammoniac dans les états solide et liquide. Nous avons expliqué l'évolution des intensités des raies dans la zone des vibrations de valence.

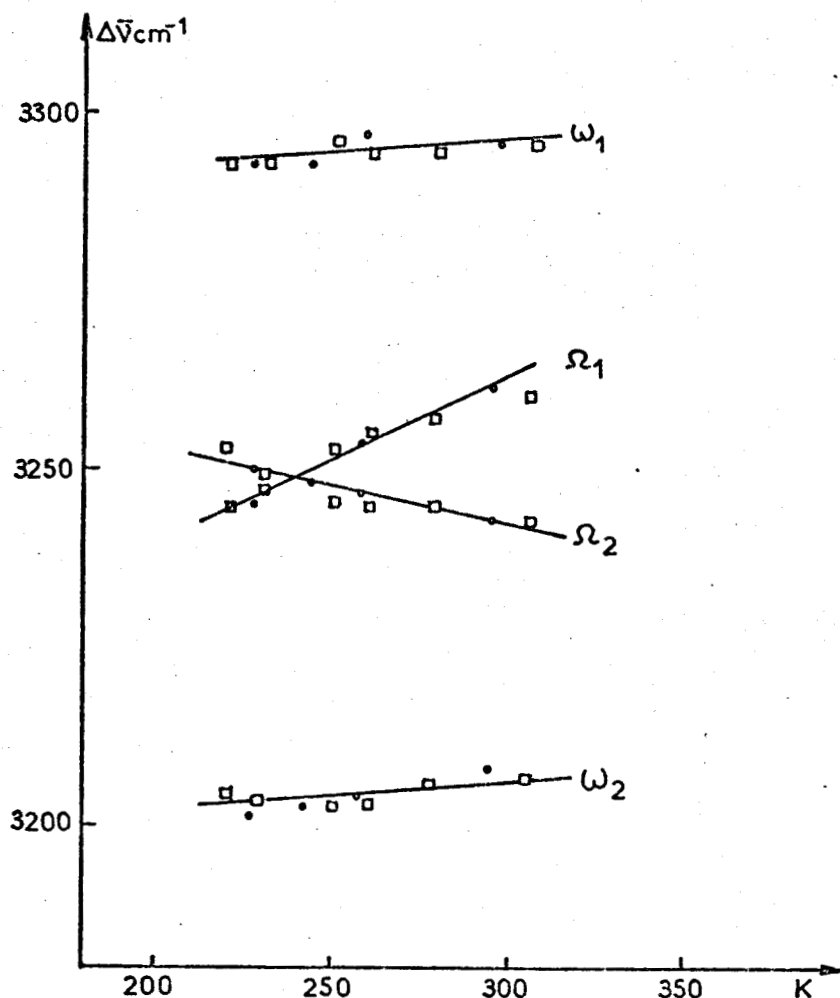


Fig. 12 : Evolution des fréquences expérimentales ω_1 et ω_2 et des fréquences calculées en l'absence de couplage Ω_1 et Ω_2 en fonction de la température

• d'après 38

□ nos valeurs

Le profil des spectres observés dans ce domaine peut être décrit en utilisant un modèle à quatre bandes dont trois sont polarisées. Ce modèle suppose l'existence de deux espèces de molécules d'ammoniac.

Si l'on ne considère que la partie isotrope du spectre dans cette région, le modèle des oscillateurs couplés est suffisant. Dans ce cas il n'existe qu'un type de molécules d'ammoniac.

L'application de ces modèles aux molécules deutériés devrait permettre de choisir celui qui rend le mieux compte de la réalité physique.

La comparaison des profils infrarouge et Raman (isotrope et anisotrope) pour l'ammoniac gaz et liquide dans la région des vibrations de déformation pourra peut être préciser s'il existe une ou plusieurs raies dans les bandes observées.

- TABLEAU V -

Paramètre des oscillateurs couplés

T K	Γ_1 cm ⁻¹	Γ_2 cm ⁻¹	b_{-2} cm ⁻²	C2/C1	ω_1 cm ⁻¹	ω_2 cm ⁻¹	Ω_1 cm ⁻¹	Ω_2 cm ⁻¹
305	16	47	$2,83 \times 10^5$	$5 \cdot 10^{-3}$	3296	3207	3261	3242
295 (a)	15,8	43,7	2,78	$7 \cdot 10^{-3}$	3296	3208	3262	3243
278	17,8	50,2	2,85	$5 \cdot 10^{-3}$	3295	3206	3257	3244
260	16,5	57	2,91	$3,710 \cdot 10^{-3}$	3295	3204	3255	3245
258 (a)	9,6	58,8	3,03	$4 \cdot 10^{-3}$	3297	3204	3254	3247
250	14,5	61	3,03	$2 \cdot 10^{-2}$	3296	3202	3253	3246
243 (a)	18,5	59	2,97	$1 \cdot 10^{-2}$	3293	3202	3248	3248
230	25	54	2,90	$2 \cdot 10^{-2}$	3293	3204	3247	3250
228 (a)	14	57	2,98	$7 \cdot 10^{-3}$	3293	3201	3245	3250
220	33	54	2,85	$5 \cdot 10^{-2}$	3292	3205	3244	3254

(a) Lundeen et Koehler (12)

ω_i fréquence expérimentale ; Ω_i fréquence calculée ; b constante de couplage
 Γ_i largeur à mi-hauteur calculée ; C2/C1 rapport des intensités

La présence de la résonance de Fermi entre ν_1 et $2 \nu_4$ que nous avons démontrée est en faveur d'un seul type de molécule d'ammoniac à l'état liquide. Le fait que le liquide possède un ordre à courte distance proche du solide peut, en considérant que les niveaux énergétiques sont larges, expliquer la largeur naturelle des raies.

- CHAPITRE II -

ETUDE DU SPECTRE RAMAN DE L'AMMONIAC TRIDEUTÉRIÉ
DANS LES DIFFÉRENTS ÉTATS PHYSIQUES

II.1 - LE DEUTERIOAMMONIAC GAZ

La molécule ND_3 a la même symétrie et la même géométrie que son homologue hydrogénée. Nombre de travaux relatif à l'ammoniac ont étudié les deux molécules isotopiques ; Bastiansen et Beagley (43) par diffraction des électrons comme Benedict et Plyler (38) en absorption infrarouge ont étudié ND_3 en phase gaz. Ainsi les principaux paramètres de la molécule sont-ils connus et nous les avons reportés avec ceux relatifs à NH_3 dans le tableau I. Shimanouchi (44) pour tenir compte de la différence d'anharmonicité a utilisé des constantes de force légèrement différentes pour ND_3 que pour NH_3 . Dans le tableau I, nous n'avons indiqué que les constantes de force de NH_3 , celles de ND_3 s'en déduisent par des relations

empiriques. Ces calculs ont été faits en utilisant un champ de force harmonique.

Comme pour l'espèce hydrogénée, nous avons enregistré le spectre Raman de ND_3 gaz sous la pression atmosphérique. De même, nous avons observé celui de la vapeur en équilibre avec le liquide sous une pression de 11 bars à température ambiante (fig. 13). Dans les deux cas la vibration ν_2 apparaît à 745 cm^{-1} ; ici, contrairement à l'espèce hydrogénée, cette raie n'est pas dédoublée. Nous n'avons pas observé la vibration ν_4 à la pression atmosphérique. Dans la vapeur, on note une bande très faible et très large centrée vers 1200 cm^{-1} . Enfin dans la région des vibrations de valence, nous observons les raies polarisées attendues pour les vibrations ν_1 et $2 \nu_4$ à 2354 et 2417 cm^{-1} et une bande très faible vers 2525 cm^{-1} attribuable à la vibration ν_3 .

II.2 - LE DEUTERIOAMMONIAC SOLIDE

Dans l'étude de l'état solide la plupart des auteurs ont traité simultanément l'espèce hydrogénée et l'espèce deutériée. Olovsson et Templeton (47) ont trouvé un paramètre de maille variant avec la température de $5,138 \text{ \AA}$ à 171 K , à $5,073 \text{ \AA}$ à 77 K , chaque molécule étant distante de ses six plus proches voisins de $3,4 \text{ \AA}$ environ. En outre, ils ont

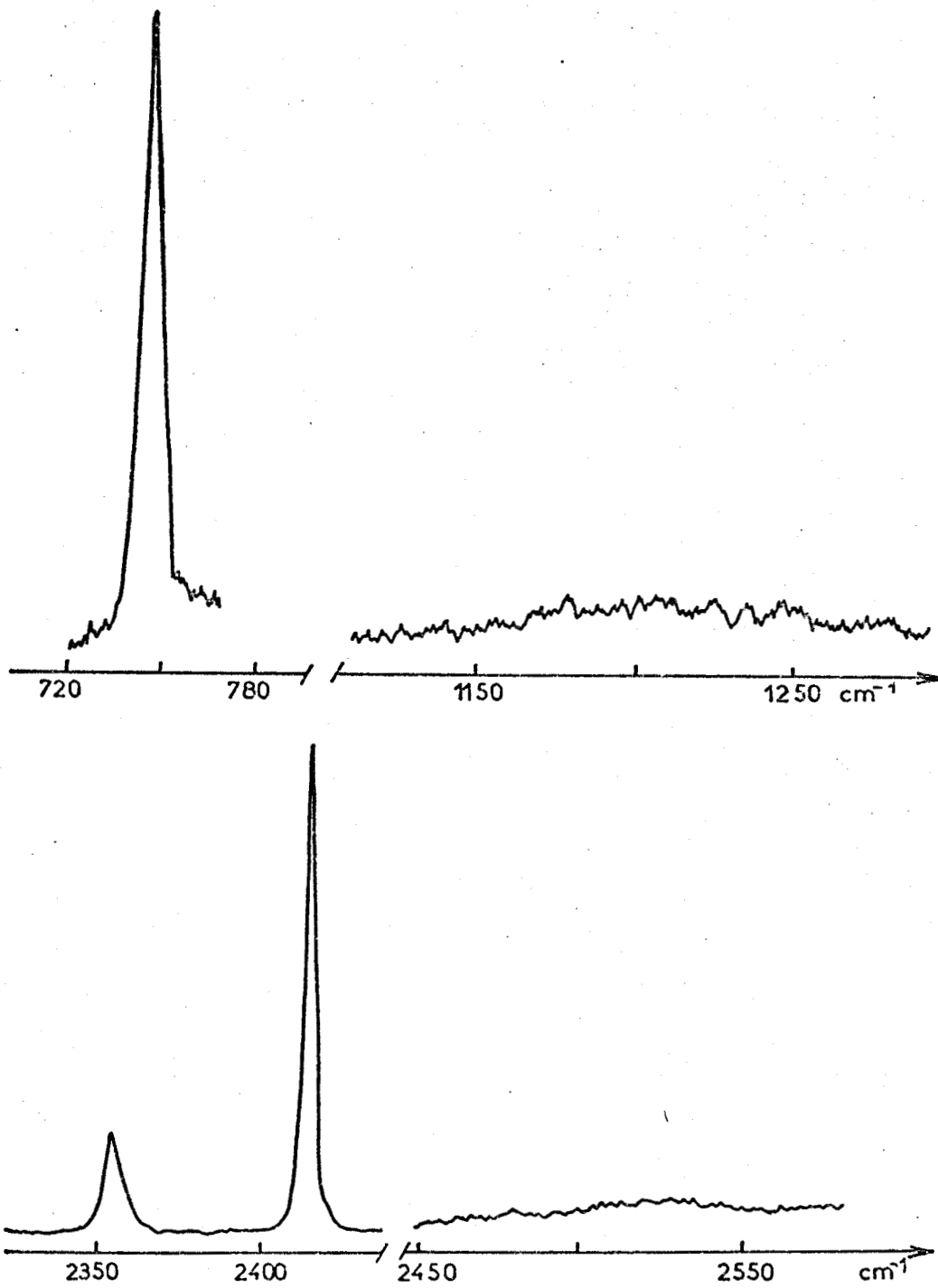


Fig. 13 : Spectre Raman de ND_3 gaz sous une pression de 12 bars. (Le gain pour la zone spectrale 2350-2450 cm^{-1} a été divisé par 10).

calculé la distance N-D dans le solide comme étant de $1,12 \text{ \AA}$ alors qu'elle n'est que de $1,008 \text{ \AA}$ dans le gaz. De leur côté, c'est en étudiant ND_3 par diffraction des neutrons que Reed et Harris (48) ont confirmé les résultats des rayons X.

En spectroscopie de vibration, Reding et Hornig ont étudié les spectres infrarouge (49) et Raman (51). Wolff et ses collaborateurs (70) ont repris l'étude infrarouge tandis que Binbrek et Anderson (52) faisaient l'attribution complète des spectres. Nos résultats sont en très bon accord avec les leurs (tableau VI). Cependant ils observent une raie large et très faible vers 1390 cm^{-1} . Nous n'avons pas observé une telle raie dans le deutérioammoniac à 99,9 % par contre elle apparaît dans l'échantillon contenant 98 % de ND_3 . Il est donc probable que cette raie soit attribuable non pas à ND_3 mais à ND_2H puisque Binbrek et Anderson (52) ont effectivement utilisé du ND_3 à 98 %. Comme pour NH_3 nous n'avons pas réalisé de monocristal de ND_3 et nous n'avons donc pas fait de mesure de polarisation, considérant que l'attribution antérieure était correcte.

II.3 - LE DEUTERIOAMMONIAC LIQUIDE

Nous avons envisagé les spectres des vibrations internes du deutérioammoniac gazeux ou solide comme les cas limites de l'état liquide dans lequel Corset, Guillermet et Lascombe (71) ont étudié le spectre d'absorption infrarouge. En diffusion Raman, après les travaux de Dadiou et Kopper (72) et de Ceccaldi et Leicknam (60) sur le spectre des vibrations de valence, Birchall et Drummond (61) ont enregistré la totalité du

- TABLEAU VI -

Fréquence (en cm^{-1}) et attribution des raies observées pour ND_3 solide

Réf. 52	ce travail		Réf. 51	attribution	
80 K	80 K	130 K	151 K		
100	99	90	91,5	A	translation
129,5	129	120	121	E	
		140	142-161	F	
192	191	180	200		libration
227,5	225	208	213	A, R _Z	
242		244	245-270	E, R _{xy}	
267	267	288	280-312	F, R _{xy}	
315	315		330-380	F, R _{xy} LO	
	440				
816	812	810	810	F, TO	v ₂
828,5	823	820	817	A	
835,5	830	828		F, LO	
1183,5	1182	1181		F	v ₄
1217	1215	1215		E	
1390,5					
2327	2323	2328	2330	A	v ₁
2377	2370	2380		F	
2399,5					2 v ₄
2420	2415	2418			
2506	2503	2506	2507	E	v ₃
2517	2518	2515		F	



spectre à 218 et 298 K, tandis que Plowman (15) le faisait à différentes températures entre 196 et 302 K.

Si les valeurs des fréquences de vibration observées coïncident bien entre les divers auteurs, le problème de l'attribution à un mode donné est identique à celui rencontré pour l'espèce hydrogénée. On observe (fig. 14) deux raies faibles vers 800 et 1200 cm^{-1} et trois raies dont deux très fortes vers 2350, 2410 et 2520 cm^{-1} .

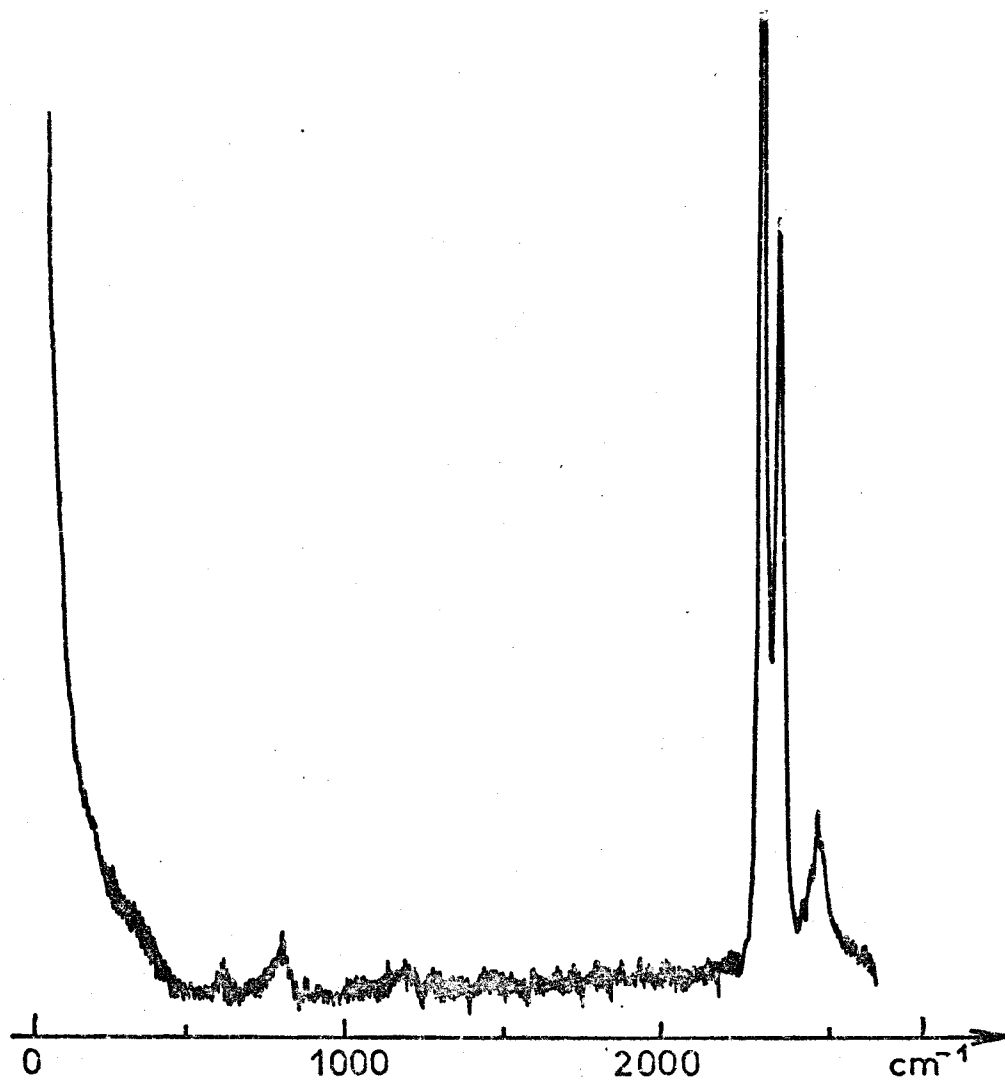


Fig. 14 : Spectre Raman de ND_3 liquide

Les raies vers 1200 et 2520 cm^{-1} sont dépolarisées, elles sont donc attribuables aux modes de vibration ν_4 et ν_3 . La vibration ν_2 apparait bien, partiellement polarisée, vers 800 cm^{-1} . Les raies observées vers 2350 et 2400 cm^{-1} totalement polarisées sont attribuées globalement aux vibrations ν_1 et 2 ν_4 .

II.4 - APPLICATION DE LA REGLE DE TELLER-REDLICH

La règle du produit de Teller et Redlich suppose l'identité de la fonction potentielle, de la géométrie des espèces isotopiques et de l'anharmonicité des vibrations. Comme nous l'avons vu, ces conditions ne sont pas rigoureusement vérifiées dans le cas présent. L'application de cette règle ne peut donc nous donner qu'une approximation.

Pour les vibrations d'espèce A_1 , la valeur théorique est 1,842 tandis que pour les vibrations d'espèce E elle est de 1,872. Les valeurs expérimentales que nous avons obtenus sont en très bon accord avec celles calculées comme le montre le tableau VII compte-tenu des conditions restrictives précédentes.

- TABLEAU VII -

Application de la règle de Teller et Redlich aux molécules NH_3 et ND_3

		A	E
Valeurs théoriques R (5)	$\alpha = 106^\circ 42$	1,842	1,872
	$\alpha = 109^\circ 42$	1,842	1,867
Valeurs expérimentales r	gaz	1,803	1,867
	liquide	1,791	1,838
	solide	1,796	1,851

II.5 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES VIBRATIONS DE DEFORMATION

La figure 15 représente l'évolution du spectre entre 295 et 188 K pour les vibrations de déformation ν_2 et ν_4 .

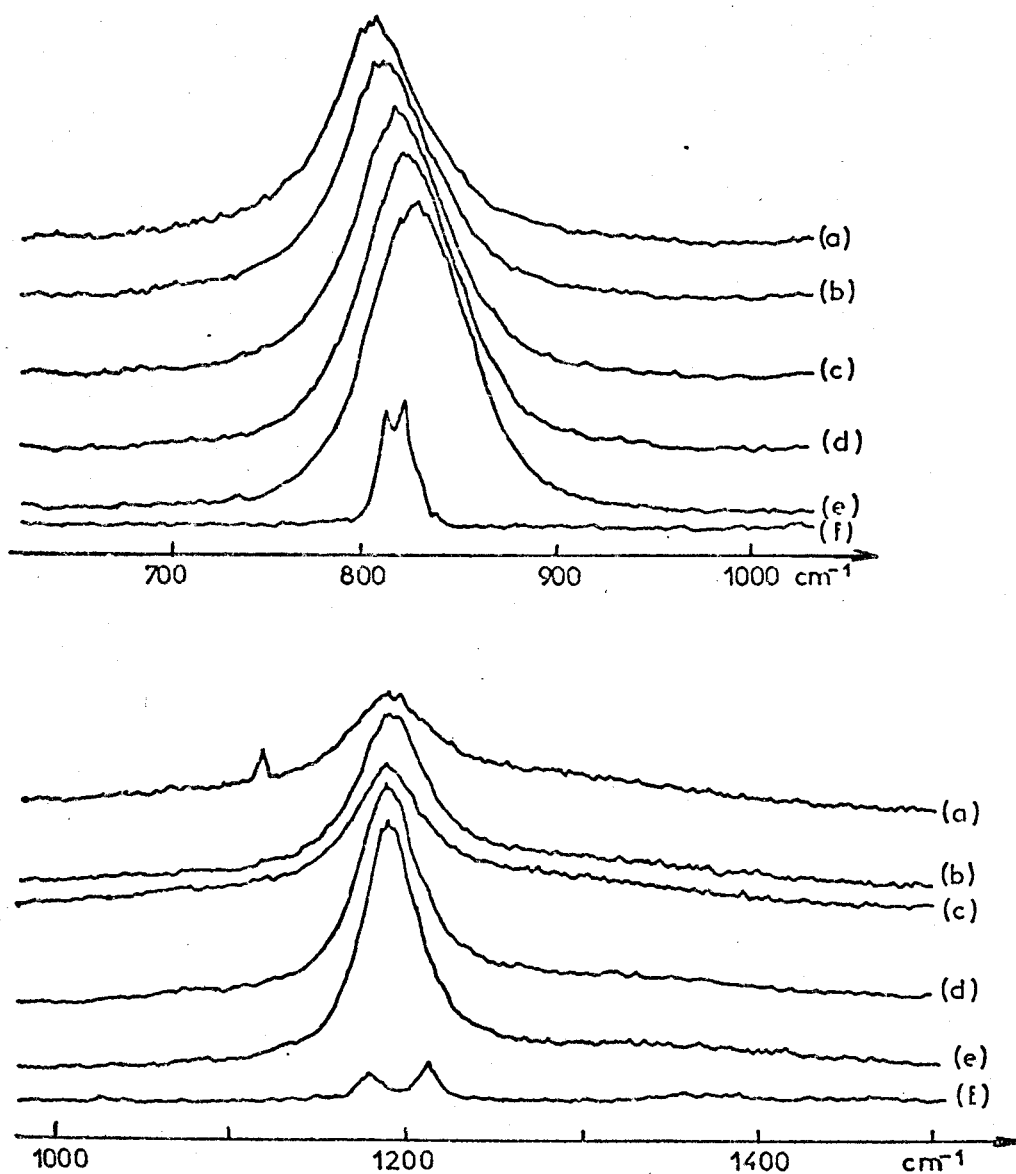


Fig. 15 : Influence de la température sur les vibrations ν_2 (en haut) et ν_4 (en bas) de ND_3

a) 298 K b) 273 K c) 253 K d) 223 K e) 198 K f) 188 K (solid)

La vibration ν_2 est partiellement polarisée ; dans le cas de NH_3 , le taux de dépolarisation variait de 0,56 à 0,64, ici il varie de 0,43 à 0,56 dans le même intervalle de température. Si la raie de ND_3 est un peu plus polarisée, elle n'en demeure pas moins dissymétrique. Les maxima observés pour les spectres polarisés et dépolarisés sont distants de 4 cm^{-1} . Ces maxima glissent en fréquence de 808 cm^{-1} à 826 cm^{-1} pour la composante parallèle et de 812 à 830 cm^{-1} pour la composante perpendiculaire lorsque la température diminue (fig. 16).

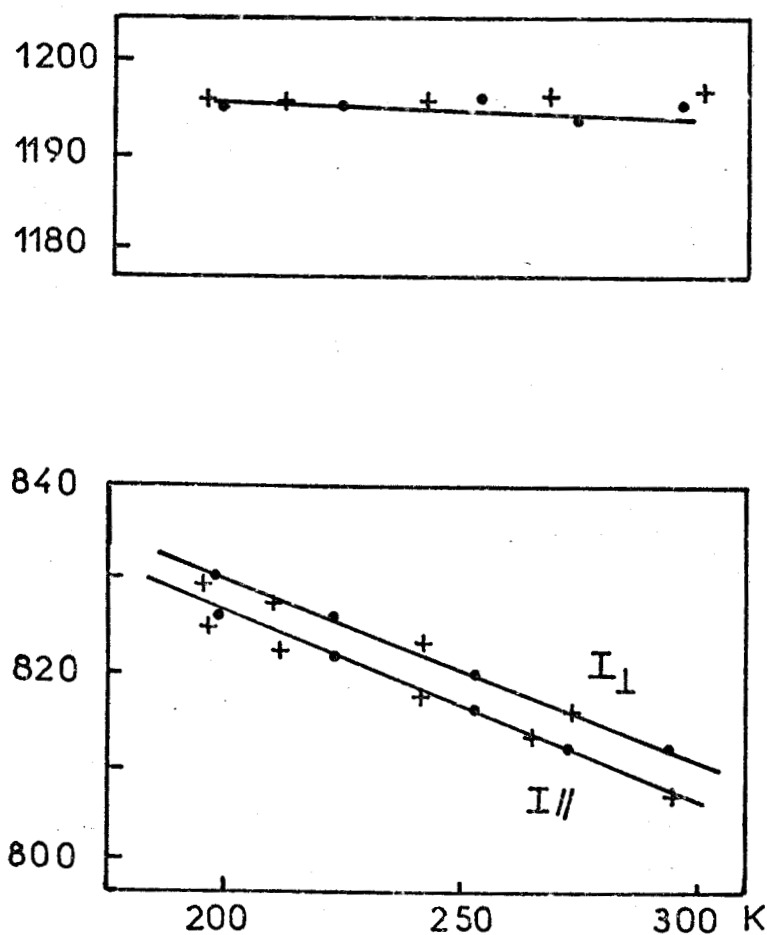


Fig. 16 : Evolution de la fréquences des modes de vibrations ν_2 et ν_4 en fonction de la température (+: d'après Plowman (42); •: nos valeurs)

Tandis que la largeur à mi-hauteur du spectre polarisé semble à peu près constante et que celle du spectre anisotrope décroît légèrement, l'intensité globale de la raie augmente avec l'abaissement de la température. Nos résultats sont en excellent accord avec ceux qui ont été obtenus par Plowman comme le montre le tableau VIII.

- TABLEAU VIII -

T	ν_2				ν_4		ν_4 ass
K	ν_{\parallel} cm ⁻¹	ν_{\perp} cm ⁻¹	ρ	W 1/2 cm ⁻¹	cm ⁻¹	W 1/2 cm ⁻¹	cm ⁻¹
298 (a)	807,8			52,4	1196,7	59,8	
295	808		0,43	56	1196	70	1325
		812		74			
273	812		0,49	58	1194	60	1320
		816		70			
267 (a)	813,1			54,9	1196,3	50,3	
253	816		0,48	58	1196	50	1330
		820		68			
241 (a)	817,2			54,8	1196,1	42,8	
		823,8		71,6			
223	822		0,52	58	1195	42	1320
		826		66			
211 (a)	822,4			55,7	1195,6	41,2	
		827,2		67,4			
198	826		0,56	58	1195	39	1330
		830		66			
196 (a)	825,1			50,1	1195,6	38,7	
		829,8		64,8			

(a) Résultats de Plowman (15)

Evolution des composantes des vibrations ν_2 et ν_4 avec la température

Dans ce tableau, nous avons porté également les valeurs observées pour la vibration de déformation antisymétrique ν_4 . Pour cette dernière, si son intensité augmente comme le montre la figure 15, sa fréquence ne change pas quand la température varie ; par contre sa largeur à mi-hauteur diminue presque de moitié. Ceci traduit bien un renforcement des liaisons intermoléculaires et une diminution de la libre rotation de la molécule. Cette raie est dépolarisée, le taux de dépolarisation mesuré est sensiblement constant et égal à 0,845 ce qui correspond bien à la valeur 6/7 attendue.

Enfin on peut observer une aile très faible et très large vers les hautes fréquences de la vibration ν_4 . Cette bande est similaire à celle que l'on a observée dans le cas de NH_3 . On peut l'attribuer suivant les mêmes hypothèses soit à une combinaison entre la vibration ν_4 et des modes de réseau soit à une composante de la vibration ν_4 observée dans le solide à 1390 cm^{-1} (52).

L'évolution des raies attribuées aux vibrations ν_2 et ν_4 est en excellent accord avec ce que l'on pouvait prévoir, d'après les résultats que nous avons obtenus pour NH_3 . La diminution de la température se traduit par une augmentation de la densité (73) ; elle entraîne un renforcement des liaisons intermoléculaires. Cela correspond également à une diminution de la libre respiration de la molécule.

II.6 - INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES VIBRATIONS DE VALENCE

Dans cette zone des vibrations de valence, trois raies dont deux polarisées sont observées (fig. 17).

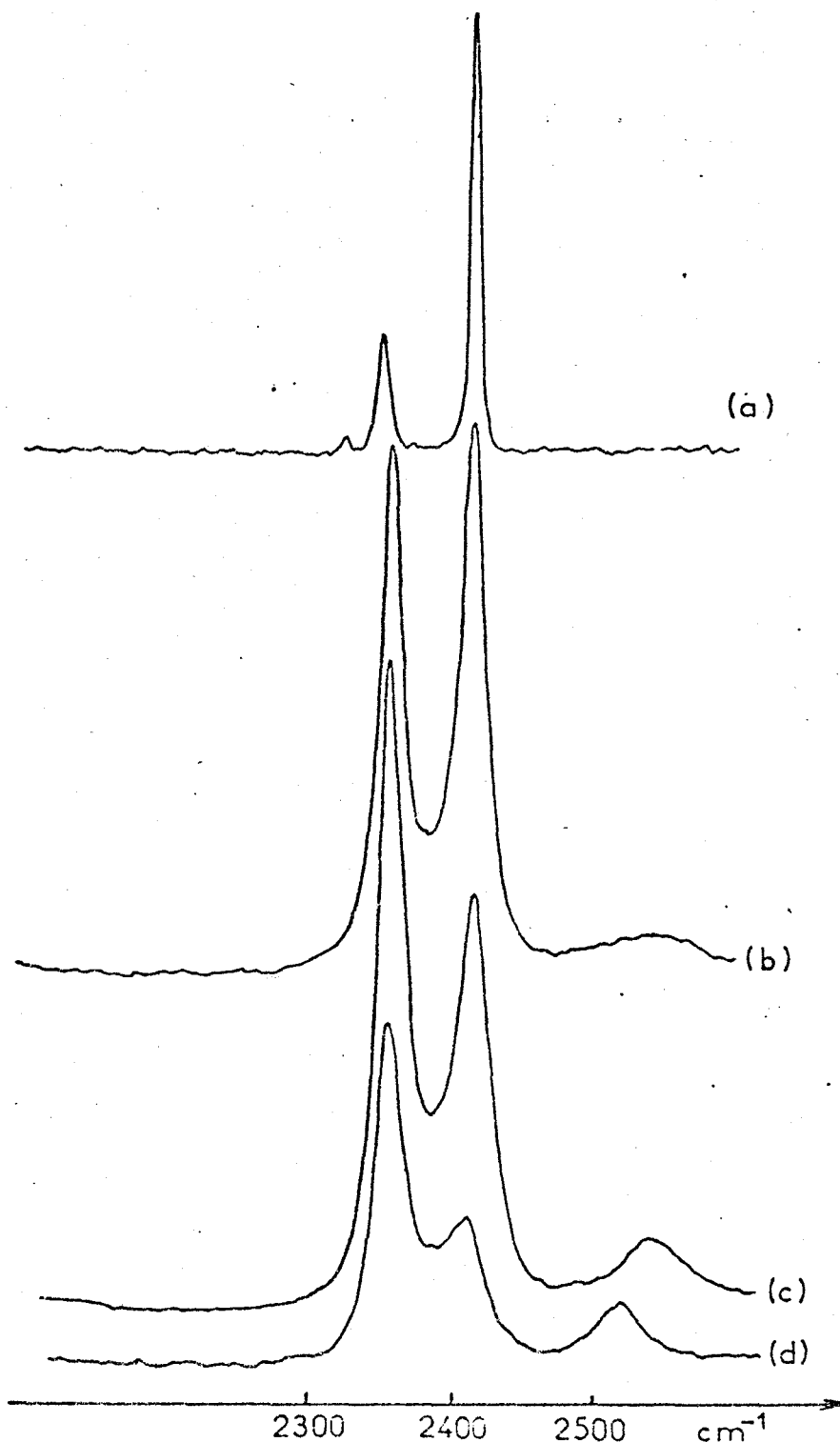


Fig. 17 : Influence de la température sur le spectre des vibrations de valence de NI
a) gaz b) liquide 350 K c) 298 K d) 213 K

Celle qui apparait dans le gaz vers 2550 cm^{-1} glisse de 2525 à 2513 cm^{-1} entre 350 et 193 K . Son intensité totale croît, tandis que sa largeur à mi-hauteur décroît quand on abaisse la température. Cette raie, totalement dépolarisée représente très bien la vibration de valence anti-symétrique ν_3 . Les deux autres extrema sont attribués globalement à la vibration ν_1 et à l'harmonique $2 \nu_4$. Au-dessus de 340 K la raie située à 2405 cm^{-1} est la plus intense comme dans le cas du gaz ; en dessous de cette température, c'est celle relevée vers 2350 cm^{-1} qui devient la plus forte.

Dans notre première hypothèse d'une résonance de Fermi, nous avons utilisé les intensités des maxima du spectre polarisé pour constater que l'espèce deutériée pouvait se traiter comme son homologue hydrogénée. L'intensité de la raie vers 2400 cm^{-1} augmente et celle de la composante vers 2350 cm^{-1} diminue tandis que les largeurs à mi-hauteur varient dans le même sens avec la température (fig. 18). Alors que pour NH_5 ces largeurs varient parallèlement, ici celle de la raie vers 2400 cm^{-1} croît beaucoup plus fortement que celle de l'autre raie quand la température diminue. Nous avons décomposé la partie isotrope du spectre en deux bandes tandis que Plowman décomposait le spectre parallèle en trois ou quatre bandes. Il a montré que la déconvolution en quatre bandes améliorerait le facteur d'Hamilton R entre 3 et 5 fois. Cette quatrième bande comme le montre le tableau IX a une fréquence voisine de 2380 cm^{-1} . Son intensité et sa largeur à mi-hauteur semblent augmenter légèrement quand la température diminue.

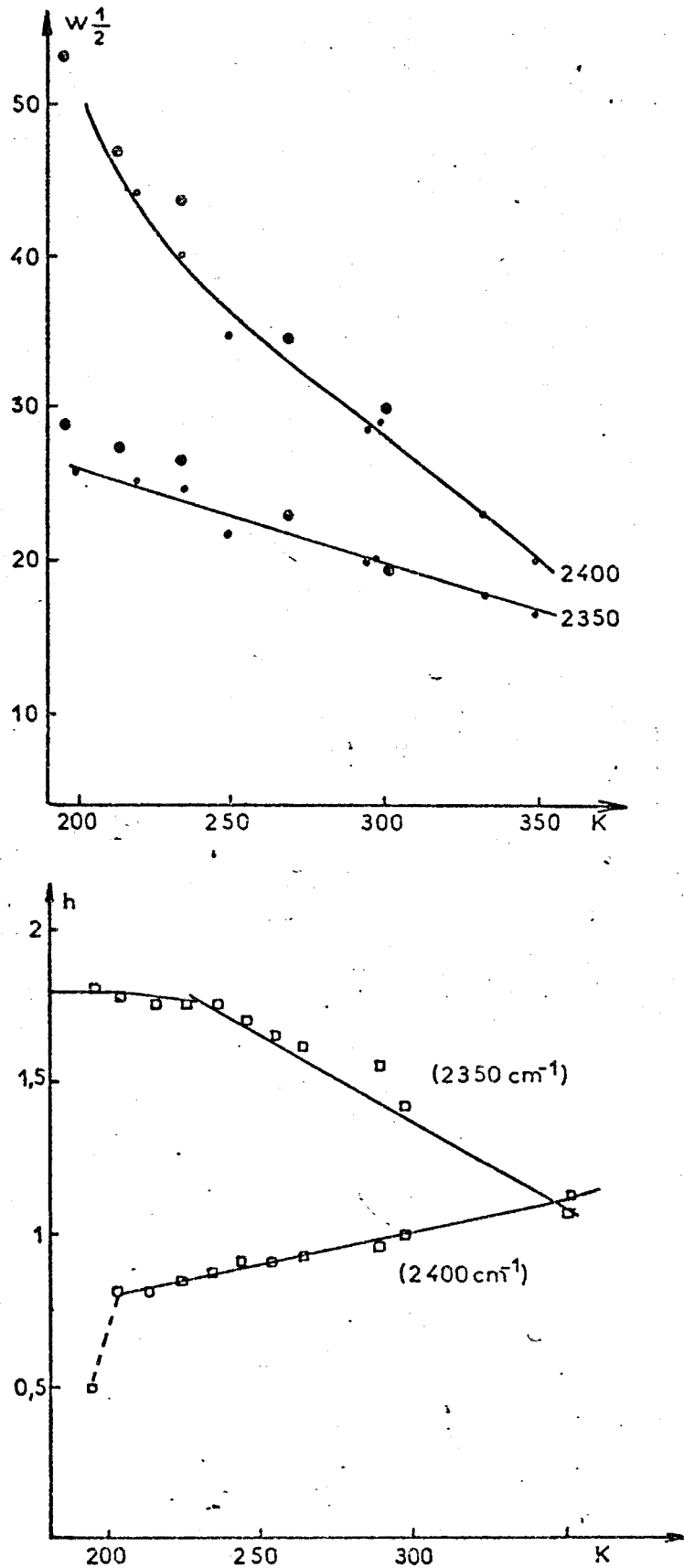


Fig. 18 : Evolution de l'intensité crête h et de la largeur à mi-hauteur $w_{1/2}$ des raies 2350 et 2400 cm^{-1} . L'intensité de cette dernière à 298 K a été prise comme référence.

(●: d'après Plowman (42) ; □, ○: nos valeurs)



- TABLEAU IX -

Déconvolution en trois bandes (a)					Déconvolution en quatre bandes (a)				Déconvolution du spectre isotrope				
T _K	X ₀ cm ⁻¹	Y ₁	Y ₂	W ^{1/2} cm ⁻¹	X cm ⁻¹	Y ₁	Y ₂	W ^{1/2} cm ⁻¹	T _K	X ₀ cm ⁻¹	Y ₁	Y ₂	W ^{1/2} cm ⁻¹
$2\nu_4$					$2\nu_4$								
196	2337,9	0,451	0,527	29,4	2337,0	0,522	0,305	25,8	200	2345,0	0,35	0,61	26
215	2340,3	0,336	0,645	27,6	2339,7	0,341	0,600	26,1	220	2346,8	0,32	0,66	25
235	2342,1	0,231	0,755	26,7	2341,2	0,264	0,654	24,2	235	2348,7	0,27	0,69	24,8
269	2345,4	0,04	0,941	23,1	2344,6	0,243	0,575	20,4	250	2349,8	0,01	0,90	21,7
302	2346,2	0,0	0,966	19,8	2345,7	0,246	0,682	19,9	295	2351,6	0,0	0,91	20
									333	2352	0,0	0,97	17,8
									350	2353,3	0,0	0,97	16,6
ν_1					ν_1								
196					2374,0	0,255	0,072	79,2					
215					2386,8	0,237	0,086	59,2					
235					2382,1	0,214	0,037	64,2					
269					2375,1	0,190	0,023	68,2					
302					2387,0	0,145	0,008	56,3					
ν_1					ν_1								
196	2392,0	0,397	0,008	53,9	2400,9	0,190	0,0	27,3	200	2395	0,37	0,0	52,9
215	2393,5	0,359	0,094	46,7	2400,3	0,157	0,005	23,6	220	2397,4	0,37	0,0	44
235	2395,3	0,343	0,118	43,6	2401,5	0,136	0,104	27,1	235	2399,5	0,38	0,08	40
269	2399,2	0,233	0,333	34,6	2401,9	0,267	0,181	26,1	250	2400,6	0,30	0,15	34,7
302	2399,5	0,07	0,608	29,3	2402,2	0,237	0,259	21,4	295	2402,5	0,30	0,29	28,7
									333	2403	0,23	0,58	23
									350	2404	0,23	0,72	20

(a) d'après PLOWMAN (15)



Nous avons traité les spectres isotropes que nous avons obtenus avec notre modèle d'oscillateurs couplés. Nous avons porté nos résultats sur le tableau X. On voit nettement sur la figure 19 que les fréquences expérimentales s'abaissent légèrement avec la température tandis que la raie correspondant à la vibration ν_3 glisse nettement. Comme dans le cas de NH_3 il semble que les deux niveaux vibrationnels se croisent mais cette fois-ci vers 340 K au lieu des 240 K précédemment. En outre la variation de la fréquence Ω_1 est parallèle à celle de ν_3 tandis que la fréquence Ω_2 augmente légèrement quand la température diminue de 300 à 200 K. Dans notre modèle Ω_2 représente l'harmonique $2\nu_4$, et Ω_1 la vibration ν_1 .

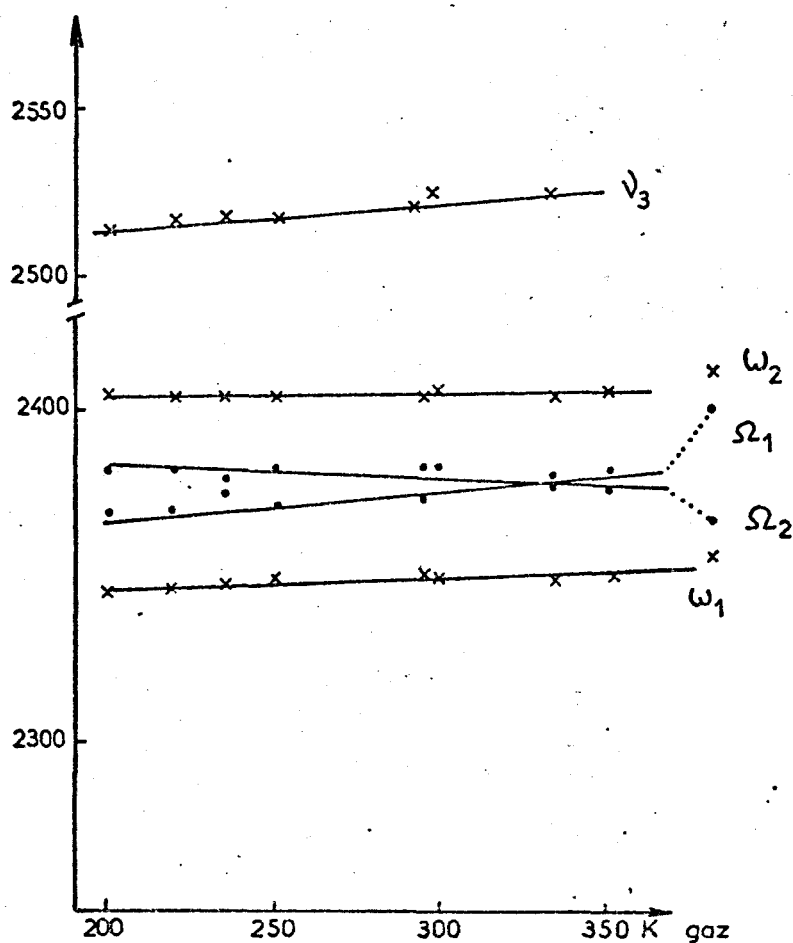


Fig. 19 : Evolution des fréquences des vibrations de valence avec la température (x valeurs expérimentales; • fréquence calculée pour les oscillateurs non couplés).

Paramètre des oscillateurs

T	ω_1	ω_2	Γ_1	Γ_2	b_5	C_2/C_1	Ω_1	Ω_2
K	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	10^5 cm^{-2}	10^{-2}	cm^{-1}	cm^{-1}
gaz	2356	2413	8,9	5,8	1,09	0,26	2402	2367
350	2350	2406	9,3	24,7	1,28	2,5	2382	2376
333	2350	2406	7,3	30	1,35	3	2377	2379
298	2350,4	2405,8	13,5	28,8	1,32	21	2376	2380
295	2351,0	2405	15	26	1,27	17	2374	2382
250	2349,4	2404	17	29	1,29	23	2372	2382
235	2348,3	2405	14,8	35	1,37	16	2375	2379
220	2346,7	2404	18	32	1,34	34	2369,5	2382
200	2345,2	2406	17,8	36	1,41	39	2369	2383

ω_i : fréquence observée

Ω_i : fréquence calculée

Γ_i : coefficient d'amortissement
demi-largeur théorique des raies en l'absence de couplage

C_2/C_1 : rapport des intensités

b : constante de couplage



En effet, pour ND_3 comme pour NH_3 on peut constater que la largeur Γ_2 de la raie Ω_2 est plus grande que celle Γ_1 de la raie Ω_1 . En outre Γ_2 varie peu avec la température. Pour NH_3 , Γ_1 croît de 16 à 33 cm^{-1} , pour ND_3 il varie entre 7 et 18 cm^{-1} lorsque la température passe de 350 à 200 K.

CONCLUSION

Nous avons observé le spectre du trideutéroammoniac gaz, solide et liquide. Nous en avons expliqué l'évolution avec la température.

Dans la zone des vibrations de valence le modèle à deux oscillateurs couplés rend bien compte des spectres observés. Comme dans le cas de NH_3 l'existence d'une troisième raie polarisée que propose le modèle à quatre bandes nous paraît être un artéfact de calcul.

Il serait intéressant de comparer également pour ND_3 les profils infrarouge et Raman (isotrope et anisotrope) des vibrations de déformation. La fréquence des raies que l'on y observe est différente dans les trois cas. Cela semblerait indiquer l'existence de plusieurs degrés d'associations entre les molécules de ND_3 comme pour NH_3 .

- CHAPITRE III -

ÉTUDE DES SPECTRES RAMAN
DES MONO ET DIDEUTÉRIOAMMONIACS LIQUIDES

III.1 - GENERALITES

Nous avons, dans les chapitres précédents, étudié les ammoniacs hydrogéné et totalement deutérié à l'état pur. Les composés intermédiaires NHD_2 et NH_2D n'existent qu'en équilibre entre eux en présence de NH_3 et ND_3 . Quel que soit le taux de deutérium, les quatre composés sont présents et nous avons calculé la composition des principaux mélanges que nous avons étudiés (tableau XI). Kimball et Stockmeyer (74) ont calculé pour les équilibres d'échanges isotopiques des constantes K_1 et K_2 de 2,94 et 2,90 respectivement.

En admettant un équilibre statistique entre les espèces, on peut prendre 3 comme valeur pour ces constantes. Ceci a permis à Corset (71) de donner des expressions simples des concentrations de chaque espèce.

- TABLEAU XI -

Composition des différents mélanges NH₃/ND₃ réalisés

% de ND ₃ mélangé à NH ₃ = t	98	93	91	84	70	35	13
rapport molaire NH ₃ /ND ₃	1/49	1/13,3	1/10,1	1/5,25	1/2,3	1,85/1	6,7/1
$\frac{[\text{NH}_3]}{\text{Am}} = (1 - t)^3$	ε	3,4 · 10 ⁻⁴	10 · 10 ⁻⁴	40 · 10 ⁻⁴	0,0294	0,27	0,65
$\frac{[\text{NH}_2\text{D}]}{\text{Am}} = 3t(1-t)^2$	10 ⁻³	0,0136	0,027	0,064	0,20	0,44	0,29
$\frac{[\text{NHD}_2]}{\text{Am}} = 3t^2(1-t)$	0,058	0,18	0,24	0,34	0,44	0,24	0,04
$\frac{[\text{ND}_3]}{\text{Am}} = t^3$	0,94	0,8	0,73	0,59	0,32	0,04	20 · 10 ⁻⁴

$$\text{Am} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_2\text{D}] + [\text{NHD}_2] + [\text{ND}_3] = 1$$

t = taux de deutérium

Si le groupe de symétrie moléculaire pour NH₃ et ND₃ est C_{3v}, lorsque l'on envisage les composés NH₂D et NHD₂, la différence de masse entre les isotopes entraîne un abaissement de la symétrie de la molécule qui passe

dans le groupe C_s . On attend donc pour chaque composé 6 vibrations dont quatre polarisées, comme le montre la figure 1. Toutes ces vibrations sont actives en infrarouge et en Raman.

Elles ont été observées sur les spectres infrarouges à l'état gazeux par Morgan (75) et Burgest (76), à l'état liquide par Corset, Guillermet et Lascombe (71) et à l'état solide par Reding et Hornig (77) et plus récemment par Wolff et coll. (70). Par diffusion Raman en phase liquide, Seillier, Ceccaldi et Leicknam (60) ont étudié les zones des vibrations de valence ; Plowman (15) a analysé les mêmes domaines spectraux pour différentes concentrations dans CCl_4 . Nous envisagerons successivement les 3 zones de vibrations où sont attendues les différentes raies avant de faire l'attribution complète pour chaque espèce moléculaire (17).

III.2 - ZONE DES VIBRATIONS DE DEFORMATION

Entre 800 et 1700 cm^{-1} on s'attend à observer deux raies pour NH_3 et pour ND_3 et trois raies pour chacun des composés intermédiaires (fig. 20).

La vibration ν_2 observée à 808 cm^{-1} pour ND_3 se trouve à 890 cm^{-1} pour ND_2H et à 975 cm^{-1} pour NH_2D à côté de la fréquence de vibration de NH_3 à 1045 cm^{-1} . Ces raies, d'intensité moyenne, ont toutes une largeur à mi-hauteur supérieure à 50 cm^{-1} et un taux de dépolarisation voisin de 0,5 dans tous les cas.

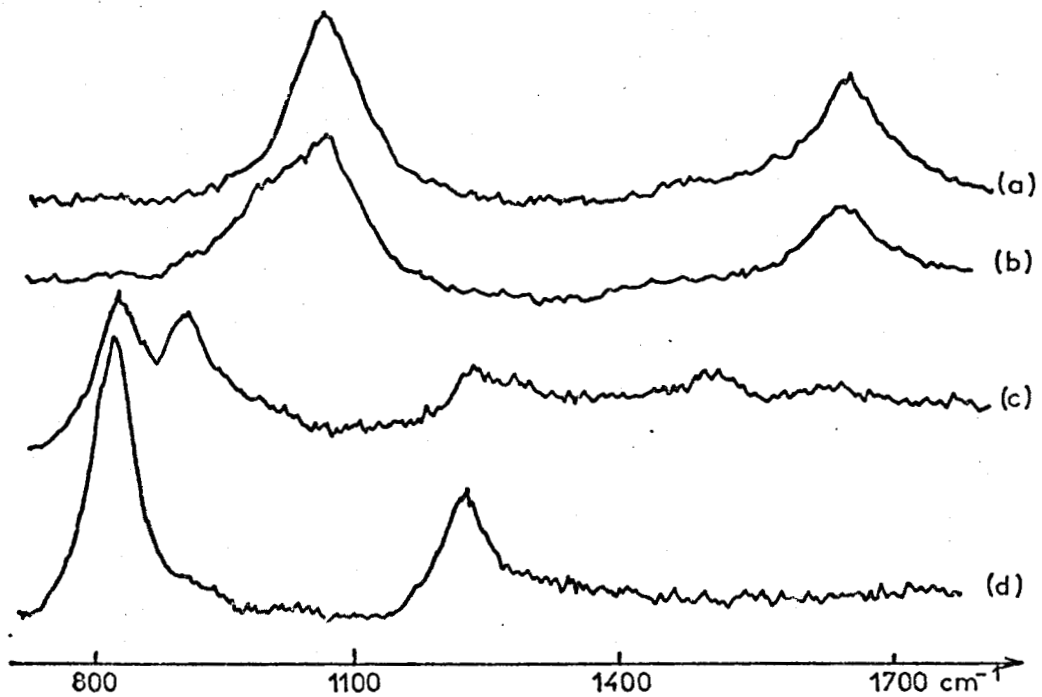


Fig. 20 : Spectre Raman des vibrations de déformation des ammoniacs en fonction du taux de deutérium

a) NH₃ pur b) 35% ND₃ c) 70% ND₃ d) ND₃ pur

Aux vibrations ν_4 , d'espèce E, des molécules NH₃ et ND₃ correspondent pour les édifices mixtes deux vibrations d'espèce A' et A". A la raie observée à 1196 cm⁻¹ pour ND₃, correspond une bande à 1250 cm⁻¹ polarisée et une autre dépolarisée à 1468 cm⁻¹ pour ND₂H. La vibration ν_4 de NH₃ relevée à 1638 cm⁻¹ donne naissance pour NH₂D à deux raies : l'une polarisée à 1610 cm⁻¹, l'autre dépolarisée à 1386 cm⁻¹. Ces différentes raies sont très faibles et s'il nous a été possible de préciser lesquelles sont polarisées, nous n'avons pu déterminer avec suffisamment de précision, ni

leur taux de dépolarisation, ni leur demi-largeur. Cependant, nos résultats sont en accord avec ceux obtenus en infrarouge (5).

III.3 - LES VIBRATIONS DE VALENCE N-D

Dans cette zone l'attribution des raies ne peut se faire qu'après une analyse détaillée des spectres obtenus pour différents taux de deutérium (fig. 21).

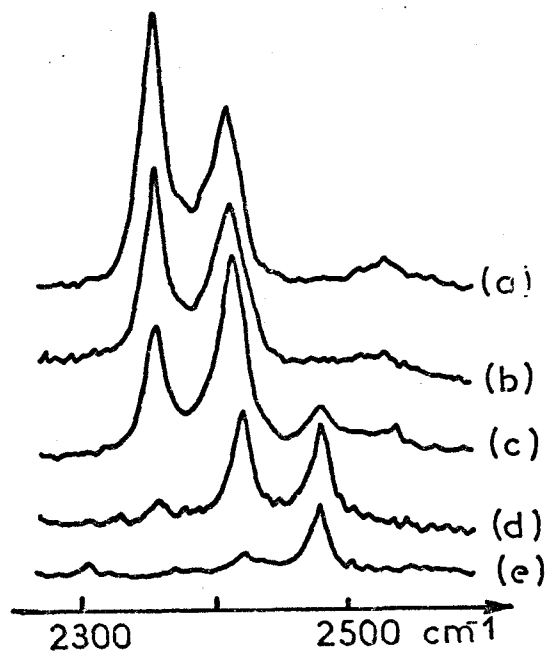


Fig. 21 : Spectre Raman dans la zone des vibrations de valence N-D en fonction du taux de deutérium

a) ND_3 pur b) 90% ND_3 c) 70% ND_3 d) 35% ND_3 e) 13% ND_3

Si dans la molécule ND_3 on observait une exaltation due à la résonance de Fermi entre les raies 2350 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} , dans les composés NH_2D et NHD_2 nous n'attendons aucun effet similaire et les fréquences observées correspondent directement aux vibrateurs étudiés. Nous avons suivi l'évolution de ces spectres avec la température (fig. 22). Toutes les raies

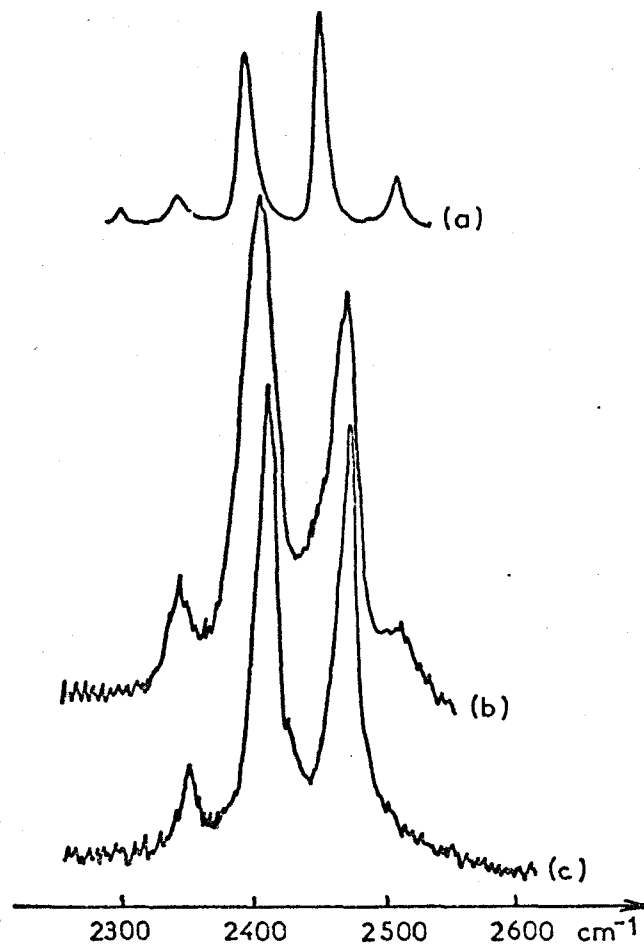


Fig. 22 : Evolution du spectre de la solution contenant 35% de ND_3 avec la température
a) solide 188 K b) 198 K c) 293 K

glissent régulièrement lorsque l'on passe de 298 K à 195 K dans le liquide et à 190 K pour le solide où les fréquences que nous observons sont en excellent accord avec celles de Wolff et coll (70).

Seillier, Ceccaldi et Leicknam (60) en étudiant deux solutions contenant 50 et 65 % de ND_3 , ont noté des raies polarisées à 2471 cm^{-1} et 2412 cm^{-1} et une raie dépolarisée à 2492 cm^{-1} . Nous avons observé deux raies polarisées, l'une à 2474 cm^{-1} que l'on peut attribuer à la vibration ν_3' de NH_2D , la seconde à 2414 cm^{-1} correspond à la vibration ν_1' de NHD_2 . Enfin une troisième raie dépolarisée peut être attribuée à la vibration ν_3'' de NH_2D à 2492 cm^{-1} . Ainsi nos observations à 298 K coïncident parfaitement dans cette zone de vibration avec les travaux antérieurs. Plowman (15) les a par ailleurs confirmés.

III.4 - LES VIBRATIONS DE VALENCE N-H

Dans cette partie du spectre on peut s'attendre à observer les trois raies de NH_3 , dont l'intensité diminuera avec la concentration, et les bandes correspondant aux vibrations ν_1' et ν_3'' de NH_2D et ν_3' de NHD_2 .

Si dans le solide les fréquences observées sont ici encore en excellent accord avec celles de Wolff (70), pour l'état liquide, Ceccaldi (60) d'une part et Lemley et Plowman (25, 64) d'autre part, ont proposé des attributions différentes. Pour Ceccaldi et coll. trois raies polarisées sont observées ; l'une à 3312 cm^{-1} pour la vibration ν_1' de NH_2D , les autres à 3327 et 3365 cm^{-1} pour une résonance de Fermi entre la vibration

ν_3' et une combinaison $\nu_1' + \nu_2''$ de NHD_2 . Nous avons observé pour NHD_2 liquide les vibrations ν_1' à 2414 cm^{-1} et ν_2' à 890 cm^{-1} . En supposant qu'il n'y a pas d'abaissement de fréquence dû à l'anharmonicité de la molécule, la combinaison des modes de vibration est attendue vers 3304 cm^{-1} , nettement en dessous des fréquences observées. Cette hypothèse nous semble donc peu probable. Plowman (15, 64) après avoir confirmé notre attribution a étudié un échantillon contenant "moins de 3 %" de NH_2D . Il observe une bande polarisée de 65 cm^{-1} de largeur à mi-hauteur centrée à 3341 cm^{-1} et une bande plus gaussienne de 22 cm^{-1} de largeur à mi-hauteur et polarisée à 3365 cm^{-1} ; l'intensité de la première représente environ 60 % de la surface totale.

Il en conclut à l'existence de deux types de molécule ND_2H ; certaines seraient associées par l'atome d'hydrogène et pas les autres. Pour Plowman cette seconde raie est une preuve supplémentaire de l'existence de deux types de molécule d'ammoniac NH_3 . Par ailleurs, en étudiant une solution d'ammoniac à 2 % de deutérium dans du tétrachlorure de carbone, il observe que lorsque la fraction molaire en ammoniac diminue, la raie à 3365 cm^{-1} voit sa fréquence s'élever jusqu'à 3379 cm^{-1} tandis que pour la bande à 3341 cm^{-1} la fréquence varie entre 3348 et 3327 cm^{-1} . De plus, la raie de haute fréquence s'affine tandis qu'il ne reste plus qu'une raie très faible vers 3330 cm^{-1} . Son interprétation en est simple : en diluant les différentes espèces de molécules d'ammoniac dans le tétrachlorure de carbone, on fait disparaître les formes associées. Cependant en étudiant la région des vibrations de valence N-D, Plowman ne met en évidence que les quatre bandes qu'il attribue à ND_3 et malgré la finesse de sa résolution il ne voit pas la vibration ν_1' de ND_2H .

Nous avons étudié en détail les spectres obtenus dans cette région pour différents taux de deutérium comme le montrent les figures 23. En utilisant les programmes de calcul à notre disposition, nous avons décomposé ces spectres en plusieurs bandes avant ou après soustraction du spectre de l'ammoniac NH_3 . Les meilleurs résultats obtenus sont comparés dans le tableau XII avec les concentrations relatives de chaque espèce pour quelques solutions. Dans tous les cas le facteur R obtenu était voisin de 0,02 sauf pour la solution la plus faible en ND_3 où il était de 0,04. On peut constater un très bon accord entre l'évolution de la concentration et celle de l'aire sous pic pour chacune des bandes calculées. En outre les fréquences obtenues pour les différentes raies sont constantes à 3 cm^{-1} près, quelle que soit la composition du mélange. On peut donc attribuer sans ambiguïté la raie à 3322 cm^{-1} à la vibration ν_1^1 de NH_2D tandis que celle située à 3362 cm^{-1} représente le mode ν_3^1 de NHD_2 . La bande observée vers 3340 cm^{-1} par Plowman (15, 64) et que nous retrouvons bien sur les spectres des solutions contenant plus de 90 % de ND_3 doit être attribuée à ND_3 ($\nu_2 + \nu_3$). Mais nous devons noter que le spectre que nous avons obtenu, de profil similaire à celui de Plowman, correspondait à une solution à 94 % de ND_3 . Pour un mélange contenant 98 % de ND_3 , on peut encore observer deux maxima très faibles tous deux (fig. 24). La décomposition du spectre à 94 % de ND_3 nous donne comme intensité relative 0,57 pour la raie à 3345 par rapport à l'ensemble 3345 + 3362 tandis que d'après les valeurs de Plowman on trouve 0,60, ce qui montre bien la similitude des spectres.

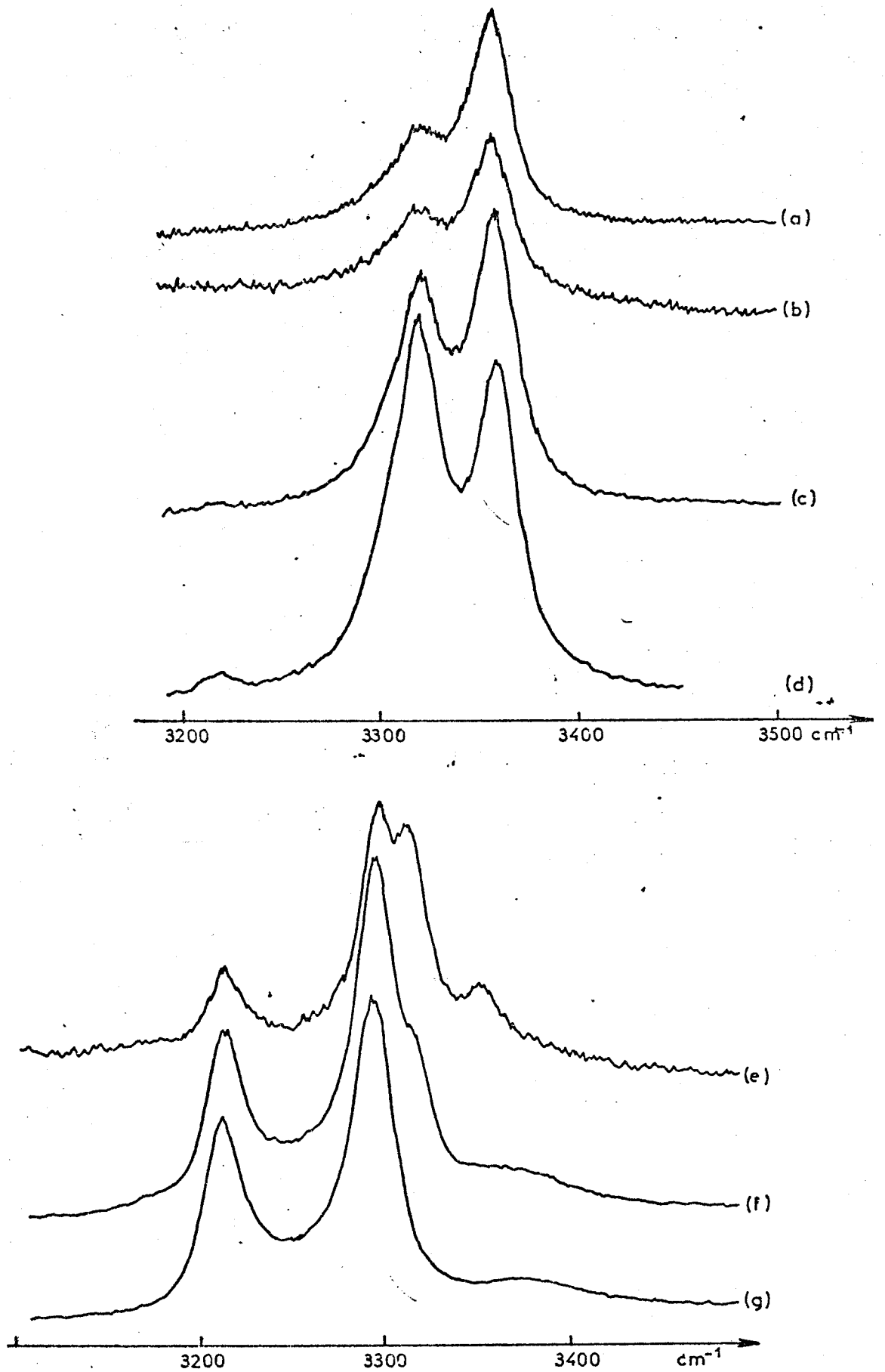


Fig. 23 : Spectre Raman dans la zone des vibrations N-H en fonction du taux de deutérium

a) 92% ND₃ b) 90% c) 84% d) 70% e) 35% f) 13% g) NH₃ pur

- TABLEAU XII -

taux t en ND ₃	13		35		70		84		93	
	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A
NH ₃ cm ⁻¹	65	69	27	30	3	3,5	0,4	8		
NH ₂ D 3322 cm ⁻¹	29	15	44	41	20	31	6	23	1	17
NHD ₂ 3362 cm ⁻¹	4	5	24	17	44	39	34	35	18	40
ND ₃ 3345 cm ⁻¹			4	3	32	19	59	23	80	32
facteur R	0,04		0,02		0,016		0,017		0,019	

C : concentration de l'espèce envisagée

A : aire sous pic pour la raie étudiée, calculée par Resol.

- TABLEAU XIII -

Application de la règle de Teller et Redlich aux molécules

NH₂D et NHD₂

	valeur théorique (5)	INFRAROUGE			RAMAN	
		gaz (38)	liquide (5)	solide (70)	liquide	solide
A' : α = 106°42	1,448					
A' : α = 109°42	1,446	1,418	1,433	1,429	1,428	1,432
A'' : α = 106°42	1,293					
A'' : α = 109°42	1,278	1,257	1,280	1,267	1,286	1,268



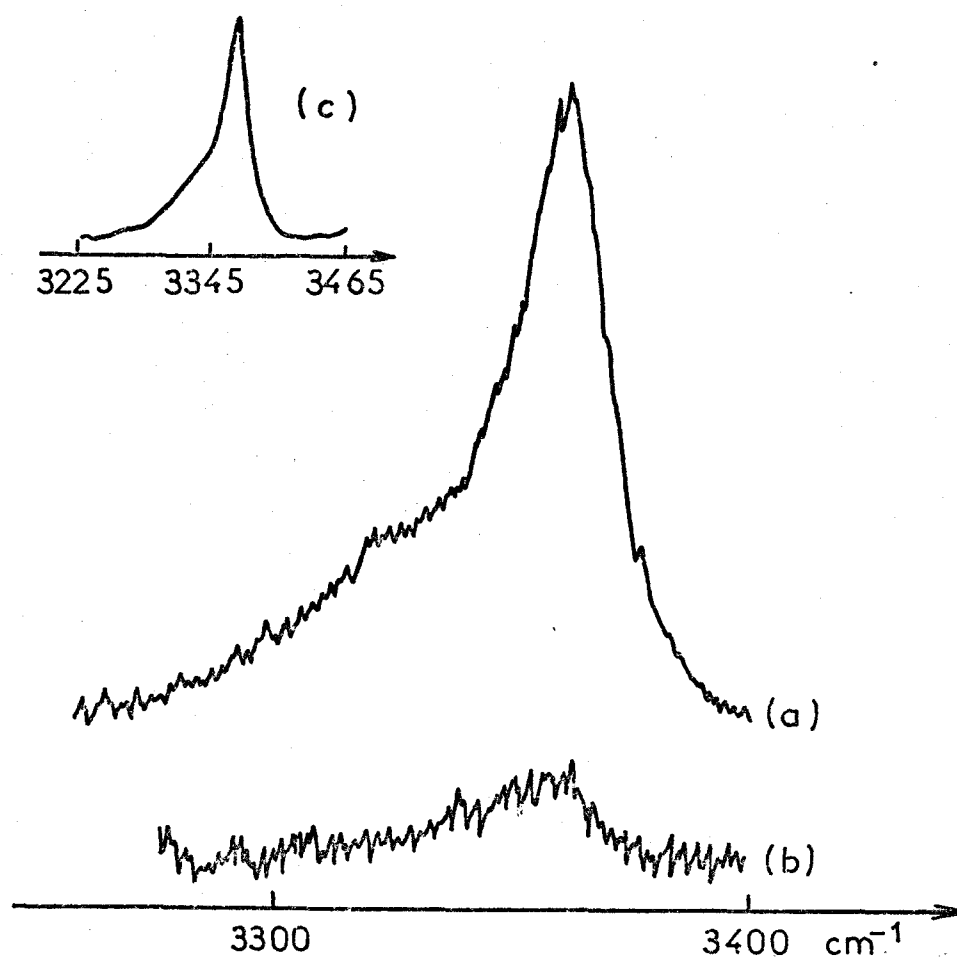


Fig. 24 : Spectre Raman dans la zone des vibrations de valence N-H :
 a) 94% ND_3 b) 98% ND_3 c) spectre obtenu par Plowman pour un mélange à 98% de ND_3

Nous avons étudié pour les teneurs maximales en NH_2D et NHD_2 l'influence de la température sur ces vibrations (fig. 25, 26, 27). La raie observée à 3362 cm^{-1} à 295 K glisse jusqu'à 3352 cm^{-1} à 204 K pour passer dans le cristal à 194 K à 3327 cm^{-1} . La vibration ν_1^1 de NH_2D à 3322 cm^{-1} à la température ordinaire se retrouve à 3310 cm^{-1} à 204 K et dans le solide à 3298 cm^{-1} . La raie très faible que l'on observe à 295 K à 3384

apparaît nettement dans le solide à 3356 cm^{-1} . L'étude du spectre solide à plusieurs températures pour la solution contenant 35 % de deutérium met bien en évidence ces différentes raies (fig. 28).

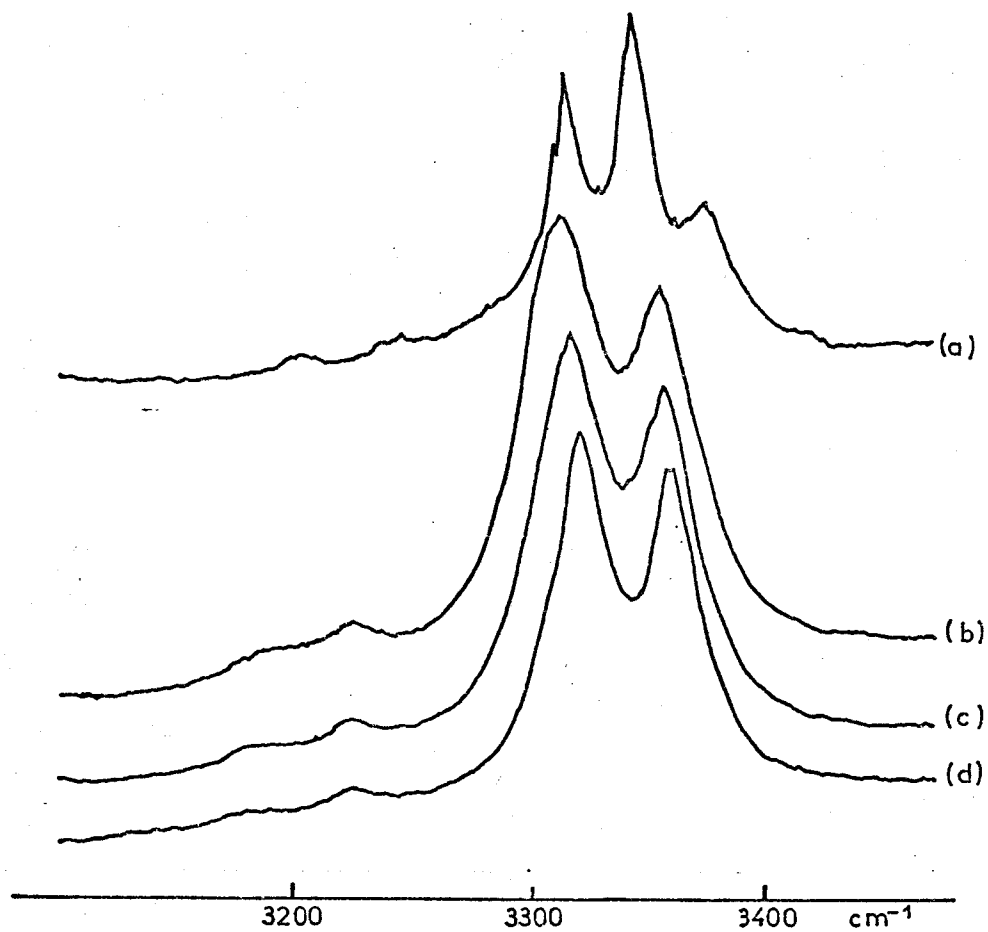


Fig. 25 : Evolution du spectre Raman de la solution la plus riche en NHD_2 avec la température

a) 190 K b) 204 K c) 240 K d) 295 K e) NH_3 pur 295 K

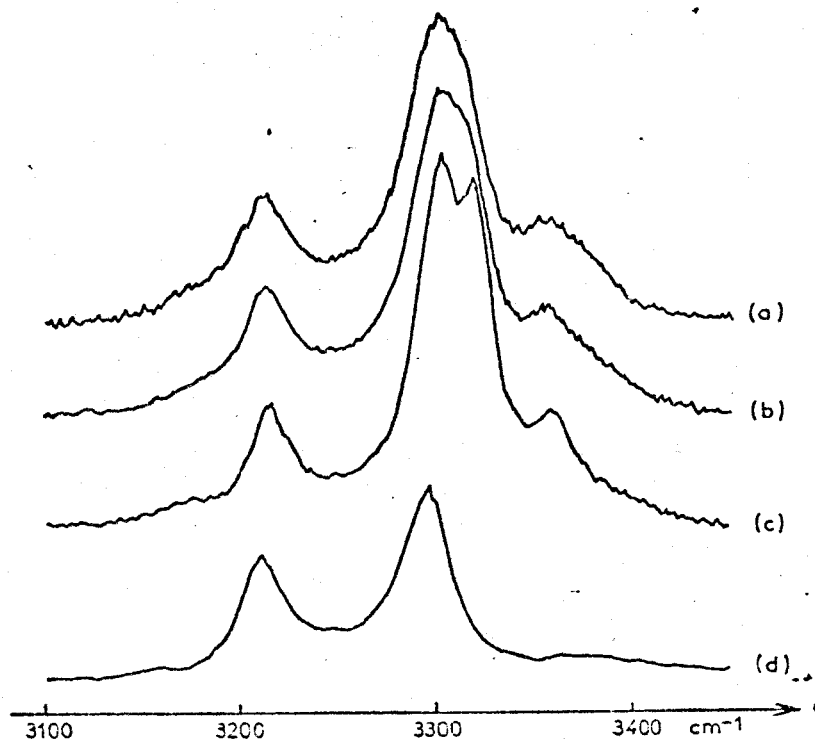


Fig. 26 : Evolution du spectre Raman de la solution la plus riche en NH_2D avec la température

a) 204 K b) 240 K c) 295 K d) NH_3 pur 295 K

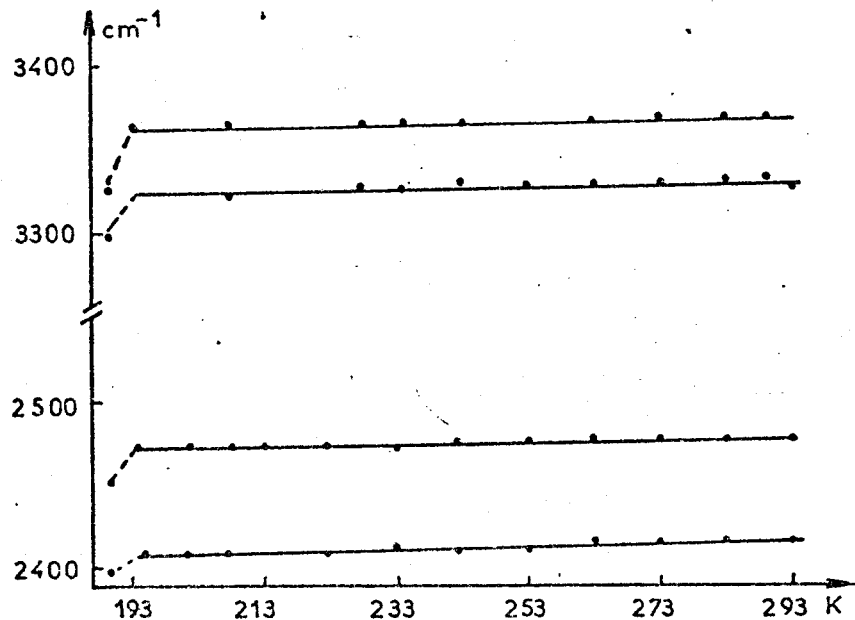


Fig. 27 : Evolution des fréquences des vibrations de valence N-H et N-D avec la température : NH_2D : (b) ν_1^i ; (c) ν_3^s

NHD_2 : (a) ν_3^s , (d) ν_1^i



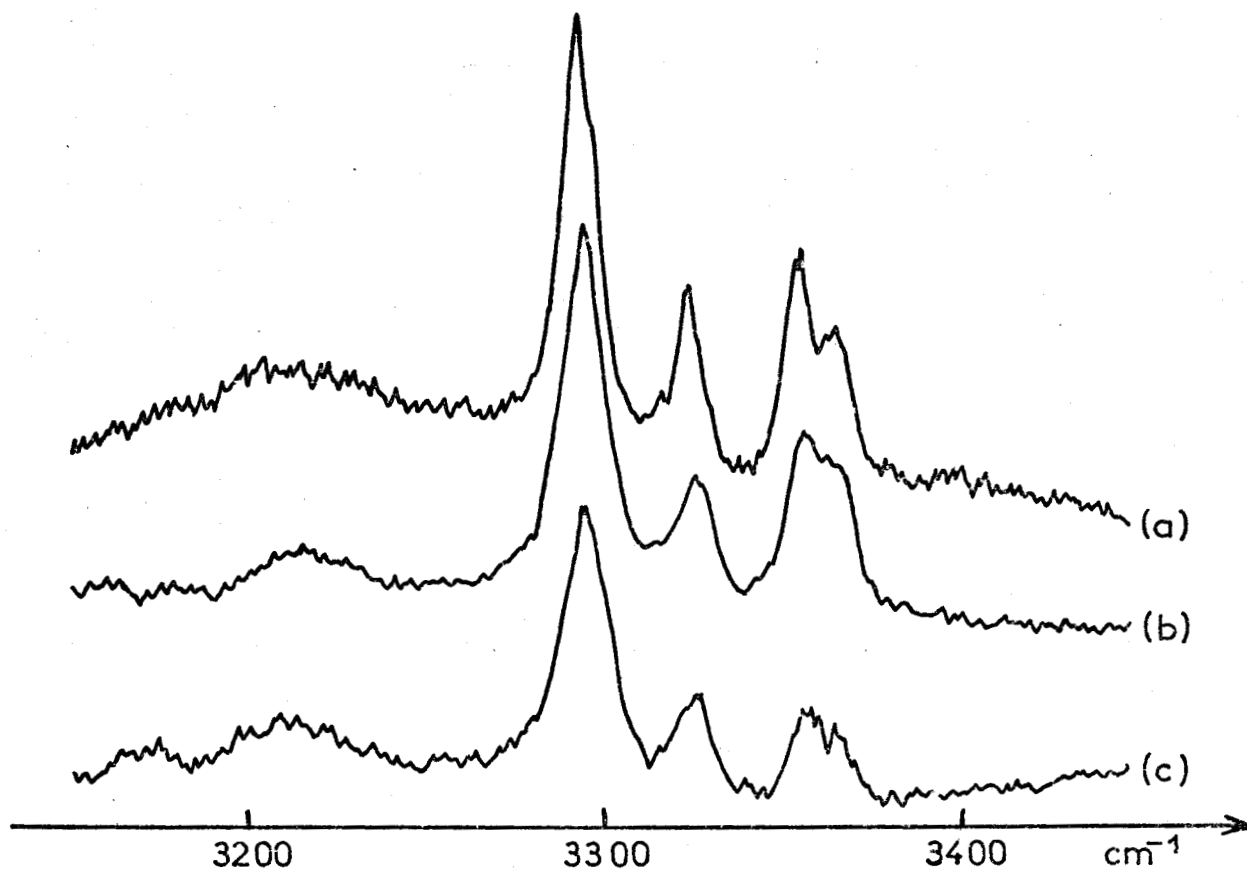


Fig. 28 : Spectre du mélange le plus riche en NH_2D (35% ND_3) solide à différentes températures
a) 130 K b) 180 K c) 192 K

III.5 - APPLICATION DE LA REGLE DE TELLER-REDLICH

Comme pour NH_3 et ND_3 , on peut appliquer aux fréquences de vibration des molécules NH_2D et NHD_2 la règle du produit de Teller et Redlich.

Nous avons porté dans le tableau XIII les valeurs théoriques calculées par Corset ainsi que les rapports trouvés en infrarouge et en Raman à partir des résultats de Benedict et Plyler (38), de Corset (5), de Wolff (70) et des nôtres. On peut y constater un excellent accord des valeurs expérimentales entre-elles et on peut dire que la règle des

produits est ici encore vérifiée compte-tenu du fait que nous n'avons fait aucune correction due aux effets d'anharmonicité.

- TABLEAU XIV -

Attribution	INFRAROUGE			RAMAN	
	(a) gaz	(b) liquide	(c) solide	liquide	solide
NH₂D					
ν_2^1	874-897	978	992	975	995
ν_4^{II}	1380	1392	1393	1386	1396
ν_4^I	1608	1599	1609	1610	1606
ν_3^I	2505	2452	2447	2474	2450
ν_1^I	3366	3315	3300	3322	3300
ν_3^{II}	3411	3382	3360	3384	3356
NHD₂					
ν_2^1	808-817	890	904	890	901
ν_4^{II}	1177	1240	1253	1250	1258
ν_4^I	1464	1462	1476	1463	1478
ν_1^I	2479	2404	2391	2414	2392
ν_3^{II}	2557	2516	2501	2492	2500
ν_3^I	3402	3340	3329	3362	3327

(a) réf. 70 ; (b) réf. 5 ; (c) réf. 75 ; toutes les fréquences en cm⁻¹

Fréquences infrarouges et Raman de NH₂D et NHD₂



CONCLUSION

Le tableau XIV résume notre attribution des raies observées pour les différents modes de vibration des molécules NH_2D et NHD_2 liquide et solide. Nos résultats sont en excellent accord avec ceux observés en absorption infrarouge. Nous avons montré qu'il était possible d'attribuer l'ensemble des spectres sans faire intervenir de résonance nouvelle ou d'espèce particulière pour ces molécules mixtes.

- CHAPITRE IV -

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION
SUR LE SPECTRE RAMAN DE L'AMMONIAC EN SOLUTION

IV.1 - INTRODUCTION

A l'état dissous dans des solvants inertes on observe usuellement un spectre intermédiaire entre ceux du gaz et du liquide. Suivant la dilution, on se rapproche de l'un ou de l'autre. Ceci permet de mettre en évidence les couplages intermoléculaires tels que les liaisons hydrogènes. De nombreuses études de l'ammoniac ont été réalisées par Corset (5) en absorption infrarouge dans des systèmes binaires ou ternaires.

En spectroscopie Raman, Gardiner, Hester et Grossman (16) ont étudié les solutions d'ammoniac dans le tétrachlorure de carbone et dans l'acétonitrile. Plowman (15) a analysé l'évolution d'une solution d'ammoniac par-

tiellement deutéré dans le tétrachlorure de carbone en fonction de la concentration totale en ammoniac.

Nous avons étudié quelques solutions d'ammoniac dans le tétrachlorure de carbone, ainsi que dans le benzène et la pyridine totalement deutérés ; les spectres obtenus ont été analysés en fonction du modèle à quatre bandes. Par la suite nous avons repris des solutions de tétrachlorure de carbone, de benzène et de pentane et nous avons résolu la partie isotrope des spectres avec le modèle d'oscillateurs couplés.

Dans tous les cas, nous limiterons cette étude à la zone des vibrations de valence. Nous avons constaté dans le tétrachlorure de carbone que pour des vibrations de déformation, les intensités diminuaient régulièrement avec la concentration (fig. 29). En outre, si la fréquence ν_4 semble ne pas varier, celle de la vibration ν_2 glisse de 30 cm^{-1} lorsque l'on passe du liquide pur à une solution à 20 % en ammoniac (tableau XV). Il faut noter que le massif observé sur la figure 26 entre 1500 et 1600 cm^{-1} existe dans le tétrachlorure de carbone pur où on peut le décomposer en trois raies centrées à 1505 , 1548 et 1574 cm^{-1} .

- TABLEAU XV -

Evolution des fréquences de vibration de l'ammoniac
en fonction de sa fraction molaire dans le tétrachlorure de carbone

fraction molaire NH ₃	v ₂ a	v ₄ a	2 v ₄ a	v' a	v ₁ a	v ₃ a
100	1045	1638	3212 (27)	3265 (18)	3298 (43)	3378 (12)
(G) 100	1046	1640	3217	3260	3303	3387
(G) 93	1040	1631	3216	3273	3303	3389
(G) 87	1033	1631	3215	3267	3304	3389
72	1030	1645	3208 (20)	3252 (16)	3296 (55)	3390 (9)
(G) 60	1032	1630	3217	3279	3310	3396
47	1018	1645	3205 (20)	3268 (13)	3290 (58)	3390 (8)
(G) 43	1020	1633	3215	3286	3312	3398
35	1018	~ 1640	3204 (16)	3280 (17)	3300 (64)	:
21	1015	~ 1640	3204 (18)	3280 (15)	3303 (64)	:
(G) 1,5	989	1626	3208	:	3314	:

(a) fréquence en cm⁻¹

entre parenthèses: aire relative de chaque raie en %

G : réf. 16



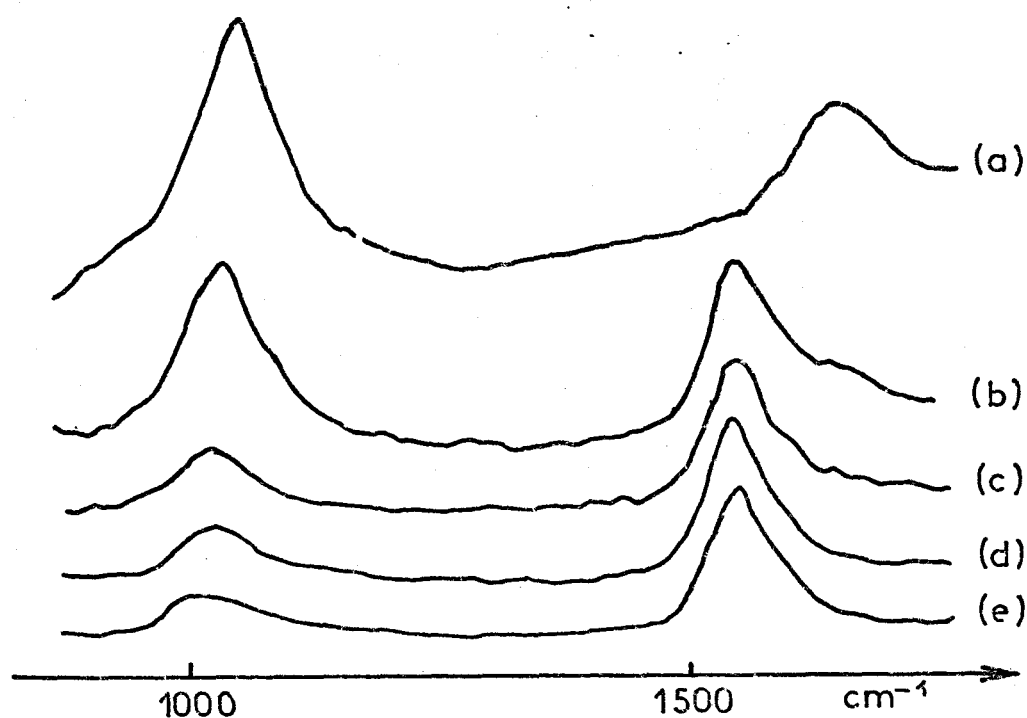


Fig. 29 : Evolution des vibrations de déformation de l'ammoniac en solution dans le tétrachlorure de carbone. La raie à 1640 cm^{-1} de l'ammoniac est masquée par la bande de CCl_4

a) NH_3 pur b) 72% NH_3 c) 47% NH_3 d) 35% NH_3 e) 21% NH_3

IV.2 - UTILISATION DU MODELE A QUATRE BANDES

IV.2.1 - Solutions d'ammoniac dans le tétrachlorure de carbone :

L'évolution du spectre de l'ammoniac dans la zone des vibrations N-H apparaît sur la figure 30. Comme pour les vibrations de déformation, l'intensité des raies diminue avec la concentration. Nous avons porté dans le tableau XV les valeurs des fréquences que nous avons observées ainsi que celles de Gardiner (16). Les résultats concordent parfaitement. Pour nos valeurs nous avons indiqué dans ce tableau le pourcentage de

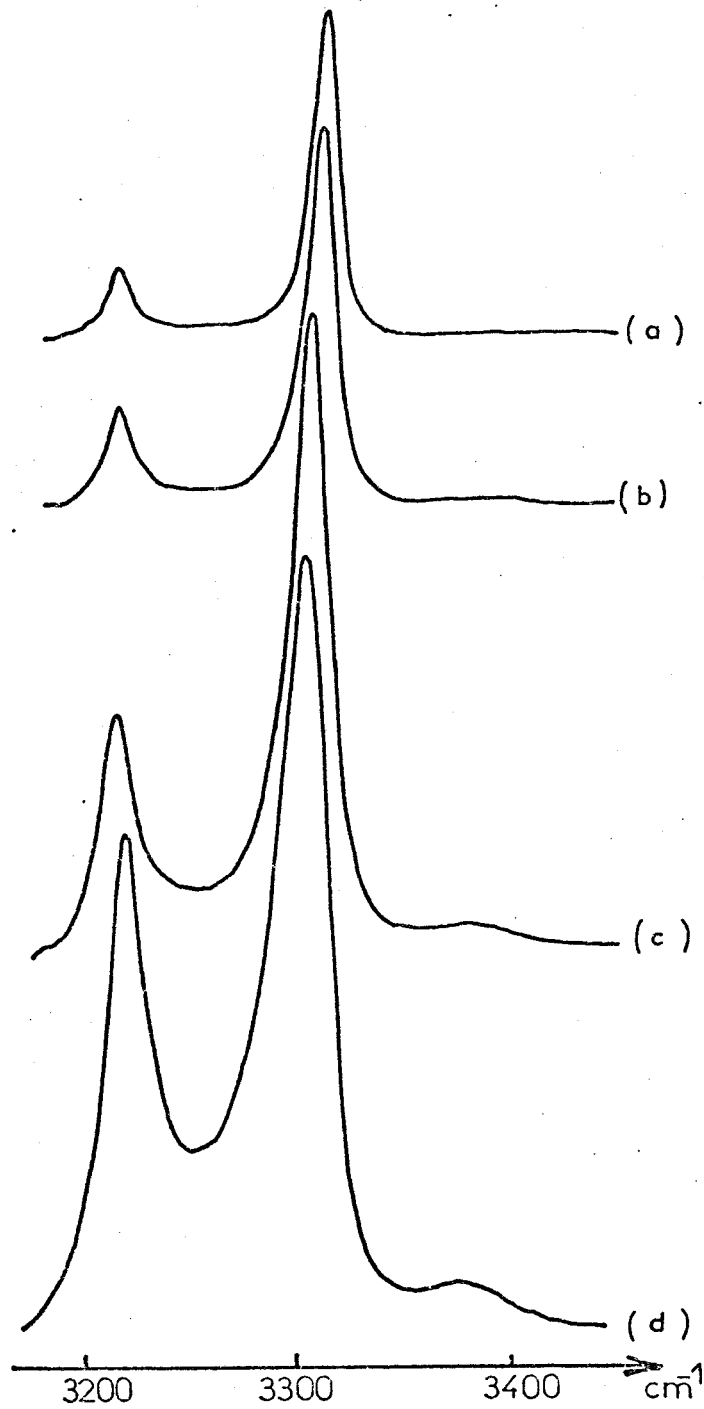


Fig. 30 : Spectre de l'ammoniac en solution dans le tétrachlorure de carbone :
zone des vibrations de valence N-H



a) 20% NH₃ b) 47% NH₃ c) 72% NH₃ d) NH₃ pur

chaque raie dans le massif total. On peut constater que l'intensité relative de chaque raie semble indépendante de la concentration.

Gardiner, de la même façon, a décomposé le spectre de l'ammoniac en solution dans l'acétonitrile en quatre bandes. Tandis que la raie la plus intense glisse en fréquence de 3290 à 3315 cm^{-1} et que la seconde reste presque constante vers 3215 cm^{-1} , la bande attribuée à ν' varie comme dans le tétrachlorure de carbone de 3260 à 3281 cm^{-1} .

Notons enfin que ces différents résultats ont été tous obtenus à l'aide d'un analyseur de courbe utilisant une combinaison linéaire de fonction Gaussienne (50 %) et Lorentzienne (50 %). L'appréciation de la qualité de la décomposition du spectre en plusieurs raies dépend fondamentalement du manipulateur.

IV.2.2 - Solution d'ammoniac dans la pyridine :

C'est en solution dans CCl_4 que Corset (5) a mis en évidence en absorption infrarouge des complexes 1:1, 1:2 et 1:3 entre l'ammoniac et la pyridine. Dans le cas des complexes 1-1 et 1-2, les associations intermoléculaires entraînent un abaissement de la symétrie théorique de la molécule d'ammoniac qui doit passer du groupe d'espace C_{3v} au groupe C_s . On peut donc s'attendre à observer de nouvelles raies.

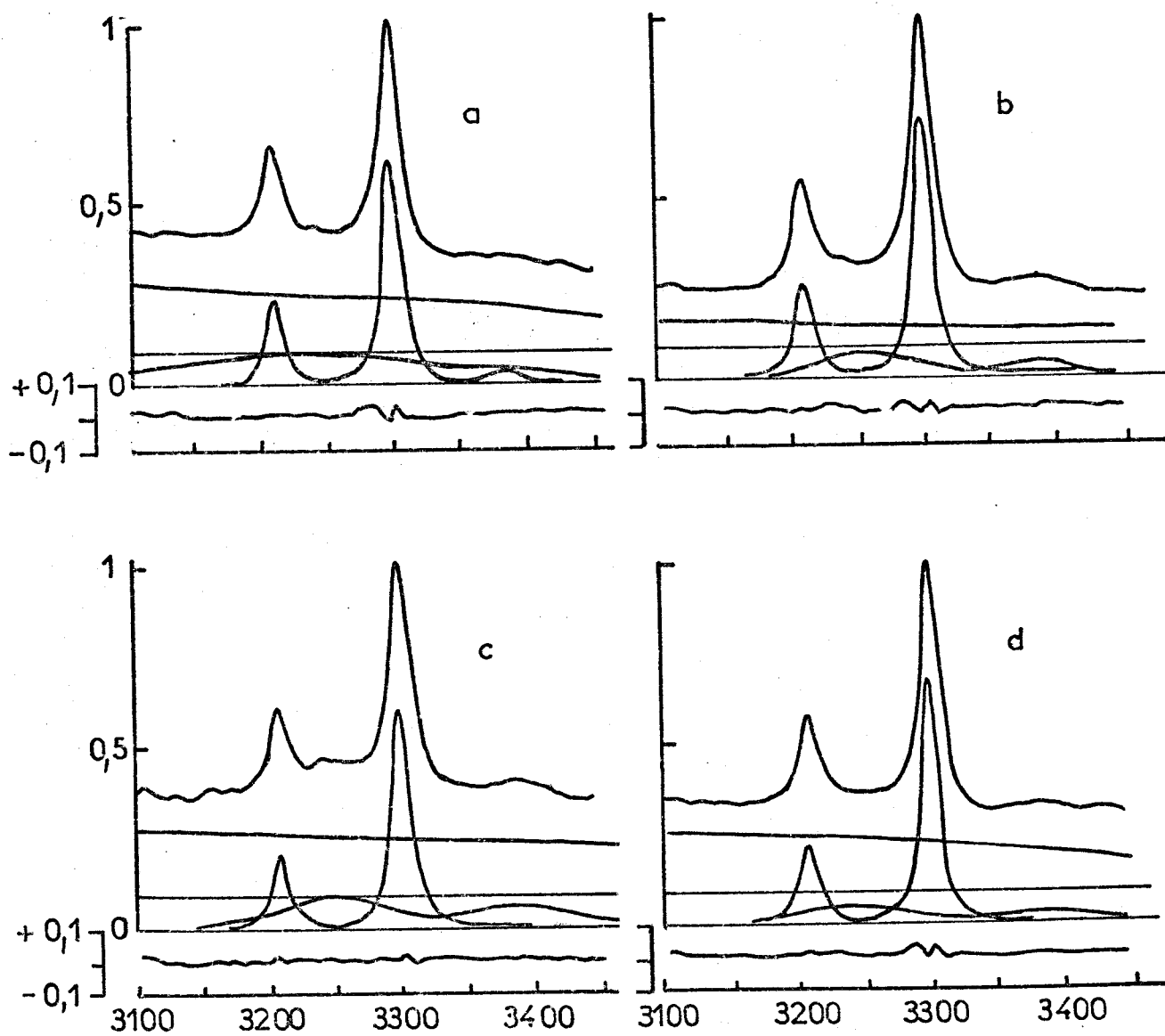


Fig. 31 : Décomposition en quatre composantes du spectre des vibrations de valence de l'ammoniac en solution dans la pyridine

a) 50% NH₃ b) 46% NH₃ c) 30% NH₃ d) 25% NH₃
(abscisse en cm⁻¹)



Nous avons réalisé des mélanges d'ammoniac et de deutériopyridine avec les rapports molaires 1:1, 1:1,17, 1:2,3 et 1:3. Les spectres obtenus ont été décomposés en utilisant le programme resol (13). Les résultats de ces déconvolutions sont présentés sur la figure 31 et le tableau XVI. On peut remarquer ici que les fréquences des deux raies principales ne varient presque pas tout comme le rapport de leur intensité :

$$R = \frac{I_2}{I_1} = 0,35 \pm 0,02$$

Dans le cas du mélange 1:1, le calcul a toujours convergé vers la solution donnée ici. La comparaison de la largeur à mi-hauteur calculée pour la raie située à 3230 cm^{-1} , soit 250 cm^{-1} , avec les largeurs obtenues pour la raie correspondante sur les autres spectres, soit $86 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, nous oblige à éliminer ce résultat dû probablement à la présence de fluorescence dans la solution. Cette largeur de raie excessive explique également que la fréquence de la vibration ν_3 soit aussi élevée.

En solution diluée dans la pyridine, Corset a attribué à l'harmonique $2 \nu_4^2$ la fréquence 3241 cm^{-1} . Il serait tentant ici d'attribuer cette bande ν' observée à cette harmonique. Bien que la bande soit de faible intensité et donc que le taux de dépolarisation mesuré ne soit pas très précis, il semble que cette raie obtenue par le calcul soit polarisée. L'attribution de cette bande ν' à l'harmonique $2 \nu_4^2$ n'est donc pas possible.

- TABLEAU XVI -

Fréquence de l'ammoniac dans la zone des vibrations de valence à différentes concentrations dans la pyridine

% NH ₃	: NH ₃ /pyr	: 2 ν ₄	: ν'	: ν ₁	: ν ₃	: R
25	: 1:3	: 3210	: 3245	: 3302	: 3397	: 0,023
30	: 1:2,35	: 3210	: 3253	: 3302	: 3383	: 0,015
46	: 1:1,17	: 3211	: 3260	: 3302	: 3384,7	: 0,025
50	: 1:1	: 3211	: 3230	: 3301	: 3391,4	: 0,025
infrarouge, dilué dans C ₅ H ₅ N (5)		: 3211	: 2 ν ₄ ² 3241	: 3297	: 3383	:

Fréquence en cm⁻¹

R : facteur d'Hamilton

IV.2.3 - Solution d'ammoniac dans le deutériobenzène :

La figure 32 représente les spectres obtenus pour des concentrations d'ammoniac comprises entre 15 et 100 %. On peut constater que l'évolution du spectre semble régulière entre le liquide pur et la solution la plus diluée.



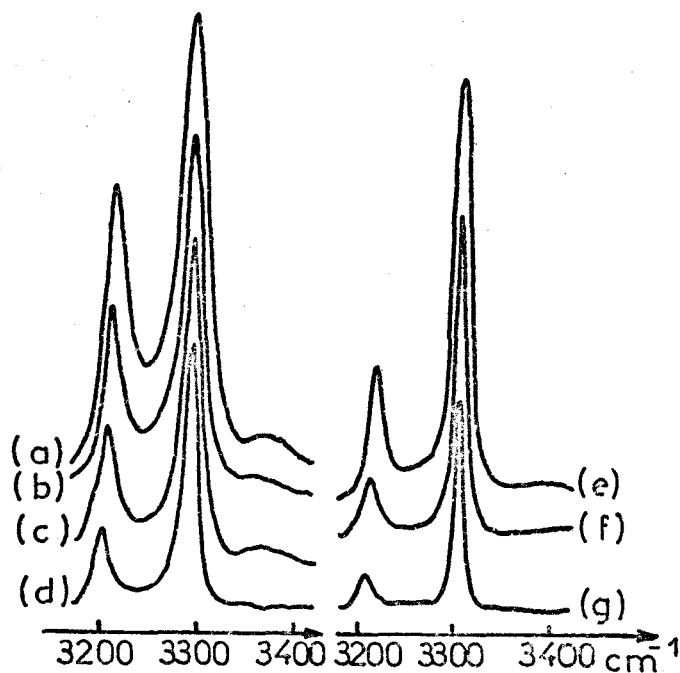


Fig.32 : Spectre de la région des vibrations de valence N-H des mélanges $\text{NH}_3\text{-C}_6\text{-D}_6$ à différentes concentrations
a) NH_3 pur b) 90% NH_3 c) 75% NH_3 d) 60% NH_3
e) 44% f) 28,5% g) 15,5%
(pour e), f) et g) le gain est multiplié par 2)

Nous avons suivi l'évolution de plusieurs de ces mélanges en fonction de la température, comme le montrent les figures 33 et 34. Sur cette dernière, l'évolution du spectre est similaire à celle observée pour l'ammoniac pur. Le tableau XVII contient les fréquences observées dans l'hypothèse d'un modèle à quatre bandes.

Pour les solutions les moins concentrées, nous n'avons pas fait figurer les valeurs pour la quatrième bande comme pour celle attribuable à ν_3 , les valeurs obtenues par le calcul n'ayant aucun sens physiquement. S'il est possible par accumulation, d'obtenir un spectre dans lequel

la mise en évidence de ces raies est réalisable, ces dernières ont toujours une hauteur très faible et une largeur à mi-hauteur supérieure à 250 cm^{-1} .

- TABLEAU XVII -

Fréquence des vibrations de valence de l'ammoniac
à différentes concentrations dans C_6D_6

$\text{NH}_3:\text{C}_6\text{D}_6$ rapport molaire	$2 \nu_4$ (p)	ν' (p)	ν_1 (p)	ν_3 (dp)	% NH_3
	3212	3265	3298	3378	100
9:1	3210	3265	3299	3397	90
4,6:1	3210	3264	3300	3402	82
3:1	3211	3255	3301	3409	75
1,5:1	3213	3262	3301		60
1:1,3	3213	3260	3302		43
1:2,5	3210		3303		29
1:3,6	3208		3305		22
1:5,6	3210		3303		15

p : polarisé

dp : dépolarisé

Lorsque l'on considère les largeurs à mi-hauteur des raies observées vers 3210 et 3300 cm^{-1} , on constate qu'elles diminuent régulièrement et rapidement quand la teneur en ammoniac décroît de 100 à 50 %.

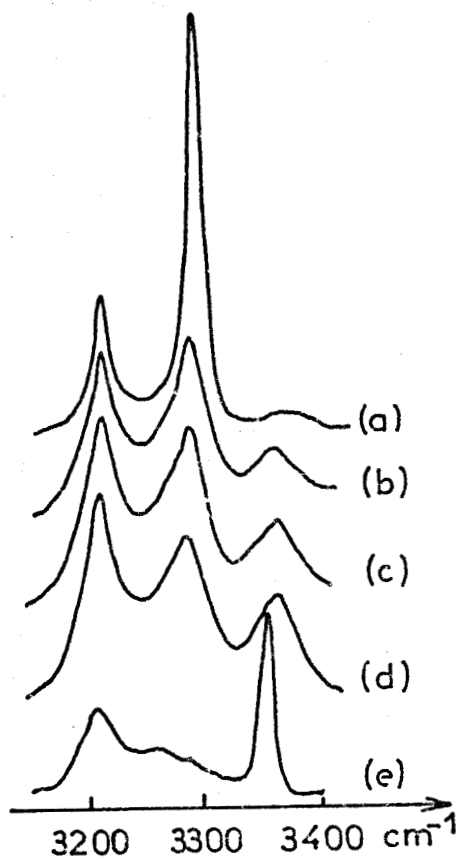


Fig. 33 : Influence de la température sur le spectre des vibrations de valence N-H de la solution de composition NH_3 , 1,3 C_6D_6 (44% NH_3)

a) 298 K b) 263 K c) 225 K d) 206 K e) 198 K solide



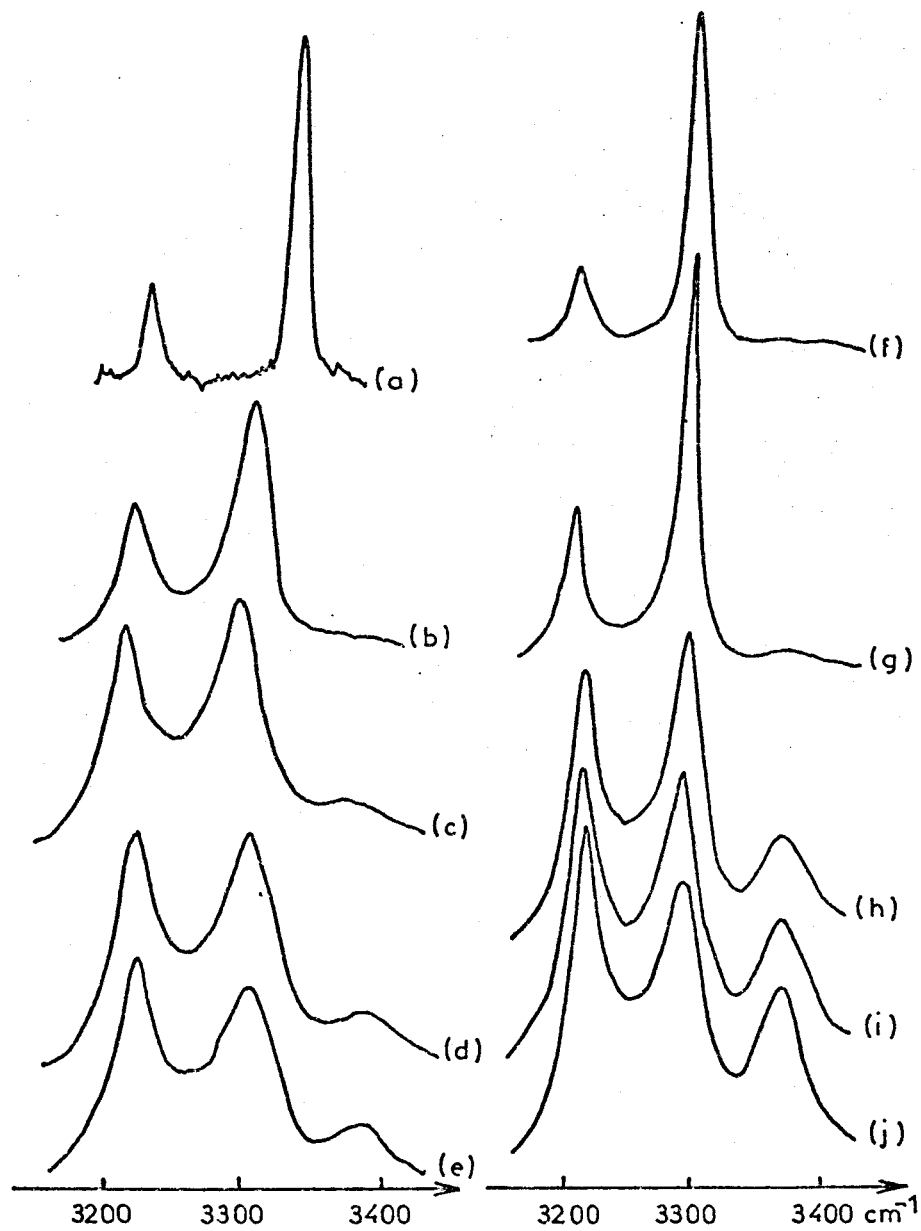


Fig. 34 : Influence de la température sur le spectre des vibrations de valence N-H de la solution de composition (1,5 NH₃, 1 C₆D₆) (60% NH₃). Comparaison avec l'ammoniac pur

- | | |
|--------------------------|--------------------|
| a) NH ₃ gaz | f) solution 315 K |
| b) NH ₃ 315 K | g) solution 273 K. |
| c) NH ₃ 250 K | h) solution 244 K |
| d) NH ₃ 241 K | i) solution 228 K |
| e) NH ₃ 230 K | j) solution 205 K |



Lorsque l'ammoniac est le soluté, ces largeurs ne varient presque plus, et tendent vers 12 cm^{-1} (figure 35).

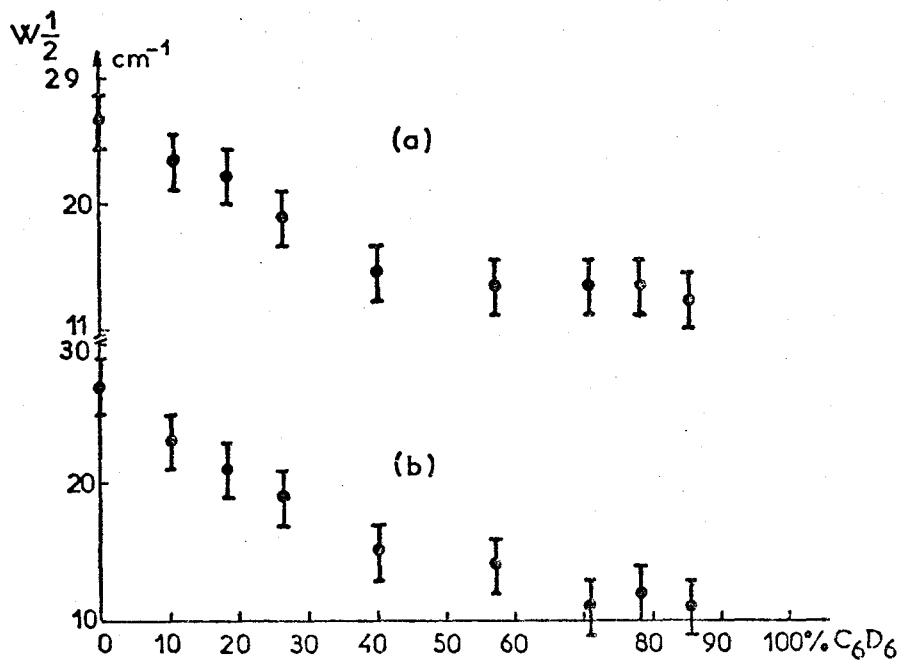


Fig. 35 : Evolution de la largeur à mi-hauteur $W_{1/2}$ des raies à 3210 cm^{-1} (a) et 3300 cm^{-1} (b) en fonction du pourcentage molaire de C_6D_6

En abaissant la température de la solution contenant 60 % d'ammoniac, ces largeurs à mi-hauteur augmentent de 18 à 34 cm^{-1} pour la raie 3210 cm^{-1} et de 20 à 30 cm^{-1} pour la raie 3300 cm^{-1} entre 298 et 210 K (figure 36). Rappelons que pour l'ammoniac pur (fig. 10), nous avons observé, dans l'hypothèse d'un spectre à 3 bandes, des largeurs à mi-hauteur, variant de 20 à 40 cm^{-1} pour la raie à 3210 cm^{-1} et de 30 à 54 cm^{-1} pour la raie à 3300 cm^{-1} entre 273 et 195 K .

L'évolution du profil des raies avec la température sur la figure 34 montre que l'on passe d'un spectre proche de celui du gaz, à un autre voisin de celui du liquide pur pour atteindre enfin celui du solide. La

seule différence importante est l'intensité de la raie observée vers 3380 cm^{-1} plus forte dans les solutions que dans le liquide pur. Ce phénomène peut s'expliquer par un renforcement de la vibration de valence antisymétrique dû à la formation d'aggrégats d'ammoniac, liquide ou solide, dans une matrice de benzène en-dessous de 253 K.

Signalons enfin que nous n'avons pas observé d'échange hydrogène-deutérium entre l'ammoniac et le benzène ou la pyridine deutériés.

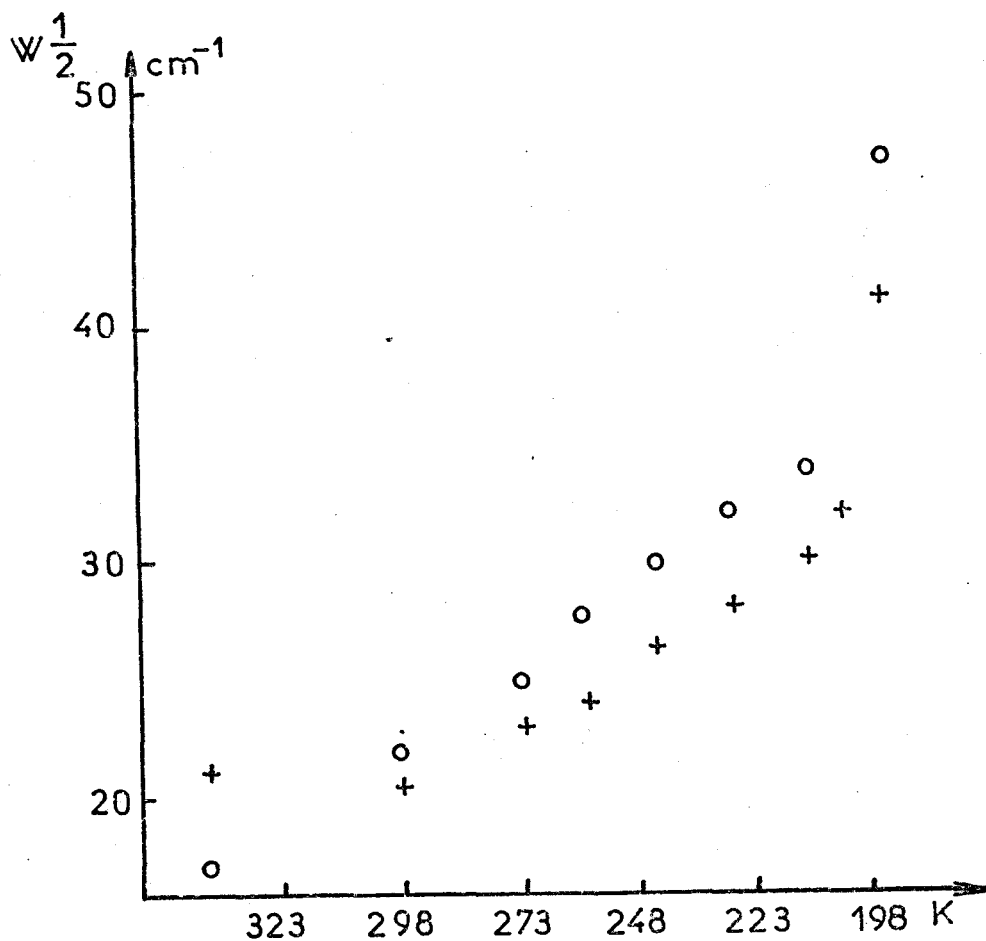


Fig. 36 : Influence de la température sur la largeur à mi-hauteur des raies à 3300 cm^{-1} et 3210 cm^{-1} de la solution à 60% d'ammoniac dans C_6D_6

IV.3 - UTILISATION DU MODELE D'OSCILLATEURS COUPLES

IV.3.1 - Solution d'ammoniac dans le benzène :

Comme nous l'avons dit précédemment, la résolution avec deux oscillateurs couplés ne peut s'effectuer que sur la partie isotrope du spectre. Il est donc nécessaire de calculer cette composante isotrope qui, dans les conditions de mesure utilisées, est égale à $I_{iso} = I_{||} - \frac{4}{3} I_{\perp}$.

En outre, si nous avons pu dans le cas du deutériobenzène utiliser les spectres directement, dans le cas présent, nous avons dû soustraire les bandes du benzène qui chevauchent celles de l'ammoniac avant de pouvoir appliquer notre modèle. La figure 37 représente les spectres obtenus pour des solutions contenant 46,9 et 17 % d'ammoniac. Nous avons porté sur le tableau XVIII les valeurs des paramètres calculés pour différentes concentrations du benzène. Γ_1 (fig. 38) passe par un maximum au voisinage de 50 % tandis que Γ_2 (fig. 39) croît beaucoup plus rapidement au-dessus de 50 % qu'au-dessous. De même, la constante de couplage b croît avec la concentration (fig. 40).

Le fait que, en solution très diluée, les paramètres sont proches de ceux obtenus pour le gaz, tandis que pour les solutions concentrées, on a des valeurs proches du liquide pur, s'explique aisément en considérant séparément les concentrations faibles des concentrations fortes.

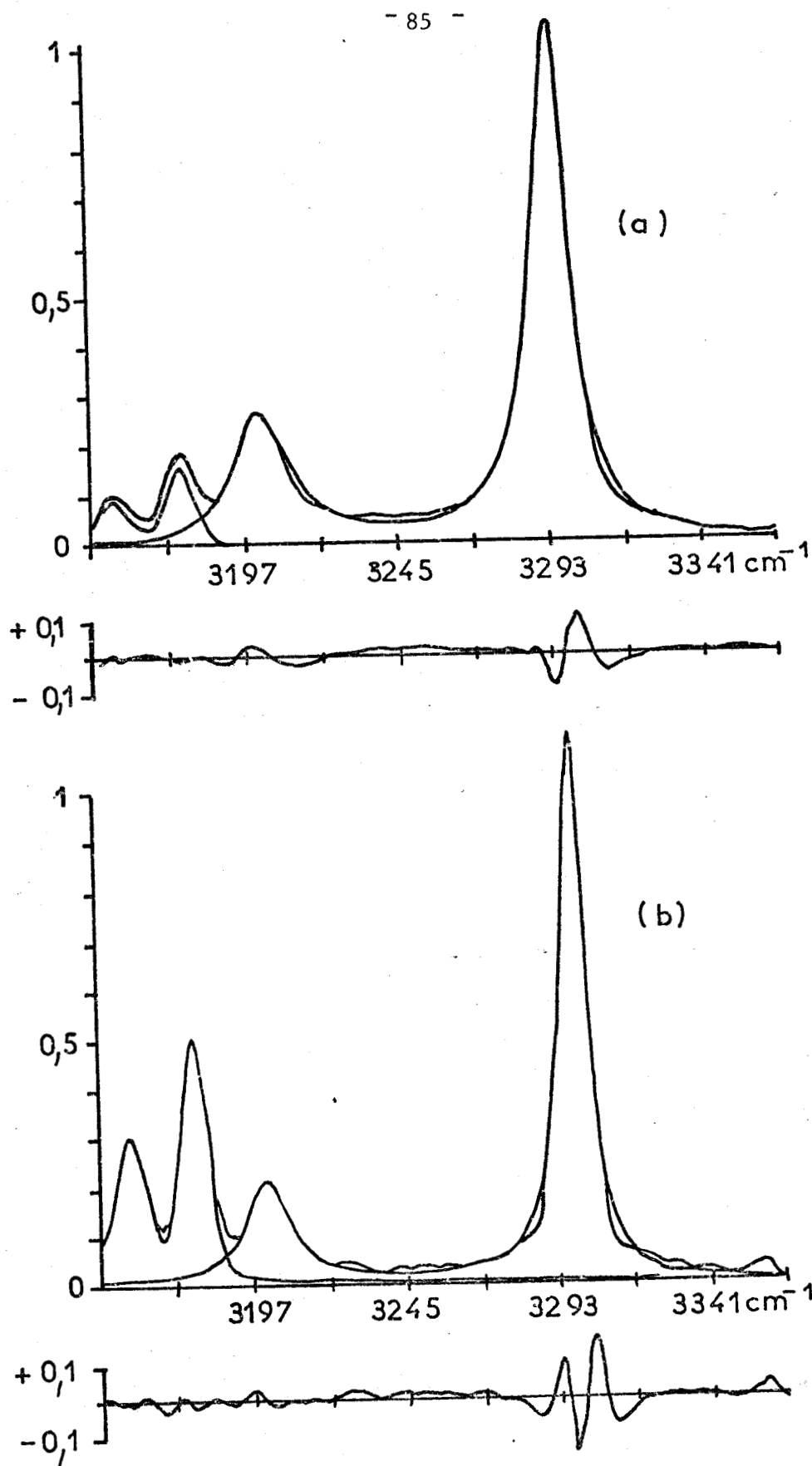


Fig. 37 : Résolution du spectre isotrope entre 3150 et 3360 cm^{-1} à l'aide du modèle des oscillateurs couplés. Les deux bandes à l'extrême gauche appartiennent au benzène.
En dessous de chaque spectre, la courbe donne l'écart entre les valeurs calculées et expérimentales.

a) 17,2% NH_3

b) 46,5% NH_3



Solvant	% molaire en ammoniac	Γ_1 (cm^{-1})	Γ_2 (cm^{-2})	$b \times 10^{-5}$ (cm^{-2})	C_2/C_1	ω_1 (cm^{-1})	ω_2 (cm^{-1})	Ω_1 (cm^{-1})	Ω_2 (cm^{-1})
NH ₃ gaz	100	7,64	8,51	2,04	$5.0 \cdot 10^{-4}$	3333	3224	3324.7	3235.0
CCl ₄	4.3	8.07	8.80	2.143	6.7×10^{-4}	3310.1	3206.9	3298.5	3218.8
	7.7	9.18	9.42	2.152	3.0×10^{-4}	3308.9	3207.9	3296.8	3220.0
	13.4	11.84	10.49	2.234	1.1×10^{-3}	3305.0	3207.0	3291.1	3221.2
	21.5	13.82	12.53	2.298	8.8×10^{-4}	3303.3	3207.5	3287.9	3223.2
	31.1	15.82	14.06	2.386	8.6×10^{-4}	3301.7	3207.9	3284.3	3225.8
	56.5	19.37	23.50	2.600	1.2×10^{-4}	3298.2	3209.3	3273.5	3234.6
	75.9	13.33	37.85	2.822	1.1×10^{-2}	3298.2	3207.2	3266.6	3239.4
C ₆ H ₆	10.0	6.86	13.78	2.439	4.2×10^{-2}	3301.9	3201.4	3285.3	3218.4
	17.2	8.34	13.67	2.411	2.3×10^{-2}	3299.9	3204.2	3282.5	3218.4
	28.6	10.42	14.54	2.199	8.6×10^{-2}	3298.1	3205.0	3283.7	3219.7
	46.5	13.48	16.90	2.465	7.4×10^{-3}	3295.7	3204.9	3275.5	3225.5
	59.0	16.17	18.57	2.525	1.5×10^{-3}	3297.5	3208.5	3275.0	3231.5
	79.6	13.96	32.48	2.763	3.4×10^{-3}	3297.3	3206.4	3268.3	3236.0
C ₅ H ₁₂	14.2	9.36	12.66	2.187	2.6×10^{-2}	3306.1	3203.8	3293.7	3216.5
	20	9.58	12.98	2.267	3.4×10^{-2}	3305.8	3203.9	3292.2	3217.8
	26.8	12.29	14.65	2.121	7.1×10^{-2}	3305.	3206.2	3292.9	3213.7
	30.8	12.52	15.45	2.346	2.7×10^{-2}	3305.1	3206.7	3289.6	3222.5
NH ₃	100	10.73	49.42	2.905	9.0×10^{-3}	3297.5	3206.3	3261.5	3243.0

- TABLEAU XVIII -

Evolution des paramètres des oscillateurs
en fonction de la fraction molaire en ammoniac

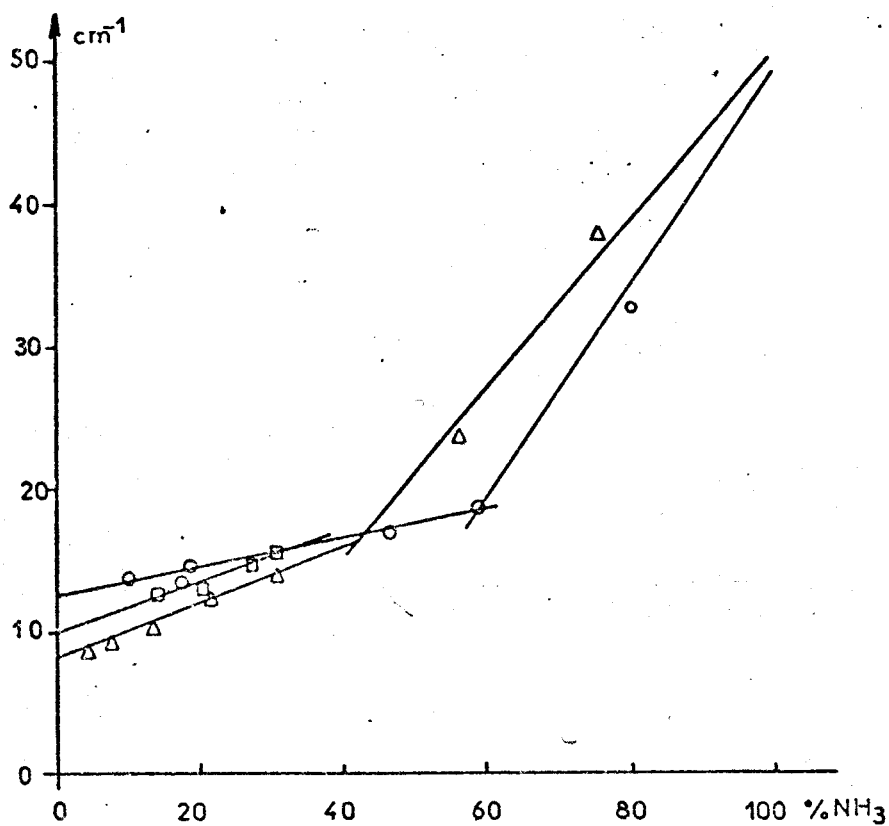


Fig. 38 : Variation de Γ_1 en fonction de la fraction molaire en NH_3
○: dans C_6D_6 ; □: dans C_5H_{12} ; △: dans CCl_4

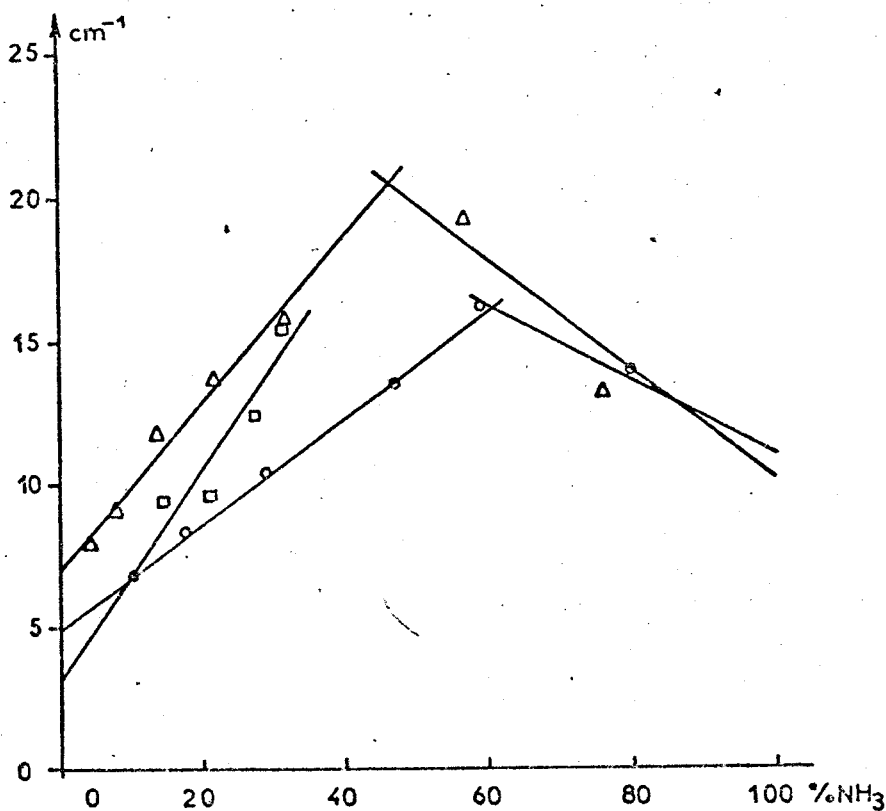


Fig. 39 : Variation de Γ_2 en fonction de la fraction molaire en NH_3
○: dans C_6H_6 ; □: dans C_5H_{12} ; △: dans CCl_4

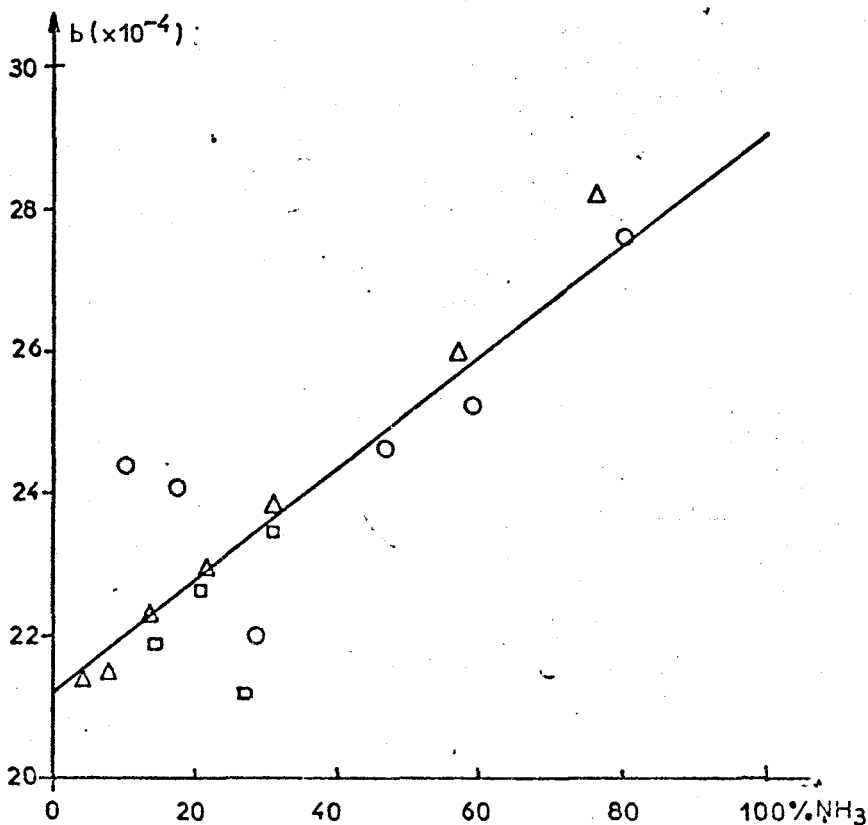


Fig. 40 : Evolution de la constante de couplage b en fonction de la fraction molaire en NH_3

\circ : dans C_6H_6 ; \square : dans C_5H_{12} ; \triangle : dans CCl_4

Lorsque la teneur en NH_3 dans le benzène croît entre 0 et 50 %, les interactions $\text{NH}_3\text{-NH}_3$ augmentent progressivement de même que l'entropie du système et l'on voit augmenter Γ_1 et Γ_2 . Quand la concentration en ammoniac devient supérieure à 50 %, les interactions moléculaires $\text{NH}_3\text{-NH}_3$ deviennent prépondérantes, et l'on voit Γ_2 augmenter rapidement tandis que le système global devenant plus ordonné, son entropie diminue comme Γ_1 .

IV.3.2 - Solution d'ammoniac dans le pentane :

Si dans le cas du benzène, on peut obtenir des mélanges en toutes proportions pour le pentane, la limite de solubilité de l'ammoniac est voisine de 40 %. Nous avons réalisé quelques solutions d'ammoniac dans le pentane. Les spectres isotropes tels que celui de la figure 41 ont été traités comme dans le cas du benzène et nous avons reporté sur le tableau XVIII les valeurs calculées.

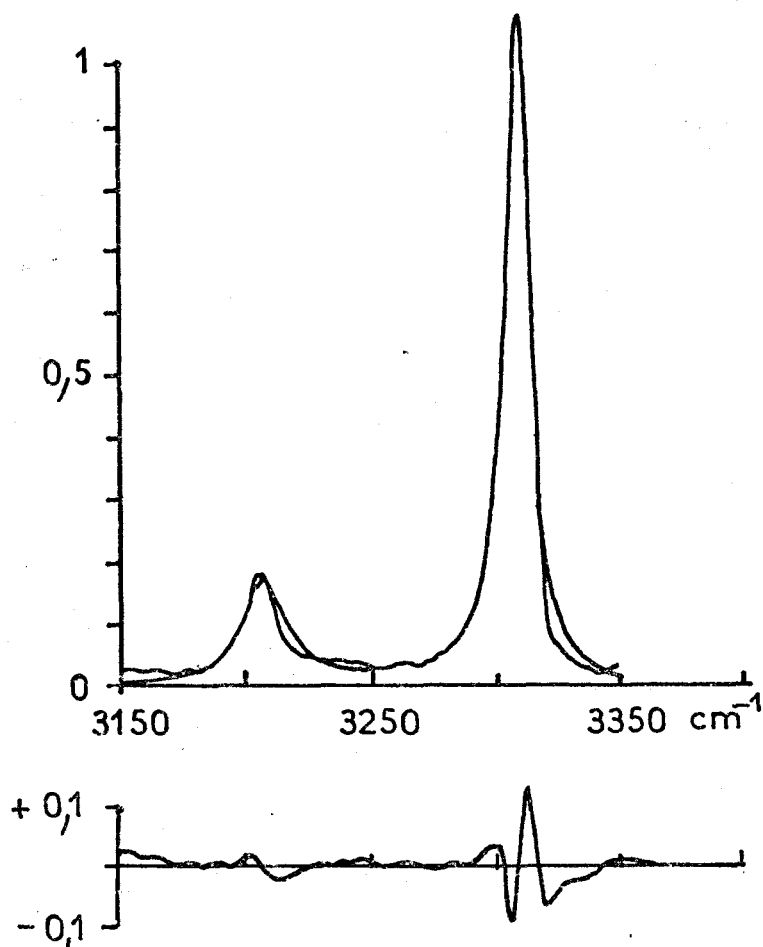


Fig. 41 : Résolution du spectre isotrope des vibrations de valence N-H de la solution à 27% de NH_3 dans le pentane à l'aide du modèle des oscillateurs couplés et écart entre les courbes calculées et expérimentales.

On peut constater sur les figures 38 et 39 que les valeurs obtenues pour Γ_1 , Γ_2 ou b , sont très proches de celles du benzène. Il semble donc que dans ce cas, où l'on n'attend aucune interaction pentane-ammoniac, on puisse garder la même explication que dans le cas précédent.

IV.3.3 - Solution d'ammoniac dans le tétrachlorure de carbone :

Nous avons enfin utilisé ce modèle d'oscillateurs couplés pour la partie isotrope du spectre de l'ammoniac à différentes concentrations dans le tétrachlorure de carbone (fig. 42). Les résultats ont été portés également dans le tableau XVIII. Ici encore, comme pour le benzène et le pentane, on peut remarquer que la constante de couplage b augmente régulièrement et avec des valeurs très proches de celles observées dans les cas précédents (fig. 40). Γ_1 croît de la même façon que dans le cas du benzène, mais avec des valeurs un peu supérieures pour des concentrations inférieures à 50 %, mais semble tendre également vers la valeur du liquide pur (fig. 38). Enfin Γ_2 varie également de façon très voisine des précédentes (fig. 39).

L'analyse des figures 38, 39 et 40, nous amène à dire que, en solution, dans ces trois différents solvants que sont le benzène, le pentane et le tétrachlorure de carbone, l'ammoniac se comporte de façon tout à fait similaire.

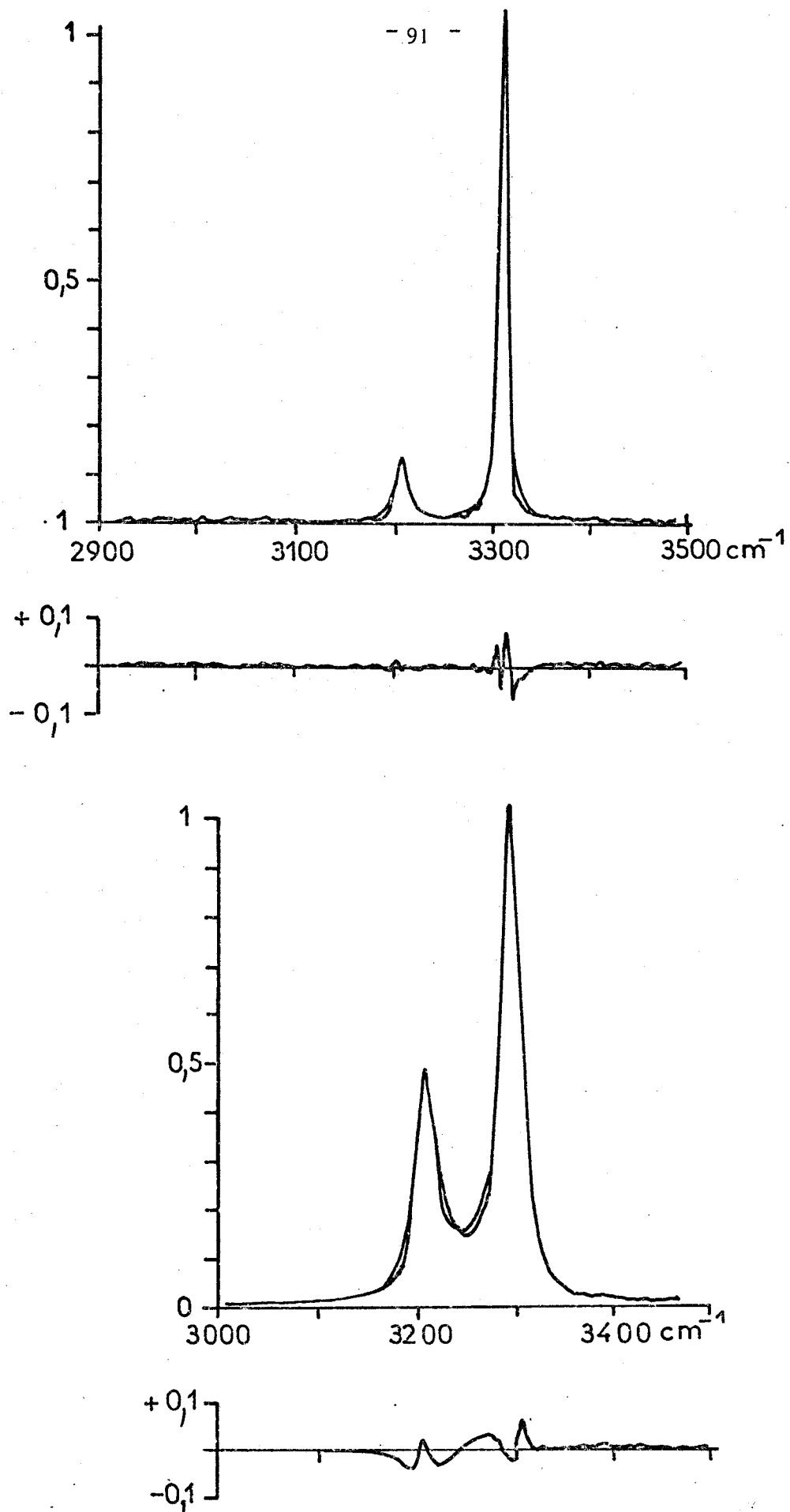


Fig. 42 : Résolution du spectre isotrope des vibrations de valence N-H des solutions à 8% (en haut) et 76% (en bas) d'ammoniac dans le tétrachlorure de carbone à l'aide du modèle des oscillateurs couplés.

IV.4 - CONCLUSION

De l'étude précédente, il semble bien que la partie isotrope du spectre Raman de l'ammoniac soit très bien décrite, en considérant que l'on a affaire à deux oscillateurs couplés dans une résonance de Fermi.

Cependant, on a montré que la décomposition du spectre parallèle dans différents solvants et à différentes températures, pouvait se faire également en considérant quatre bandes tant que la concentration en ammoniac était supérieure à 30 % environ, trois d'entre-elles étant polarisées.

L'attribution de cette bande supplémentaire polarisée à l'harmonique $2 \nu_4^2$ d'espèce E est impossible.

Il semble bien que dans le modèle à quatre bandes, l'existence de trois raies polarisées soit un artéfact de calcul.

- CONCLUSION -

Dans cette première partie, nous avons étudié le spectre Raman de l'ammoniac dans différents états physiques : solide, liquide, gazeux et dissous. Nous avons montré qu'il existait entre les niveaux vibrationnels ν_1 et $2 \nu_4$ une résonance de Fermi et que cette dernière expliquait bien le spectre obtenu en diffusion Raman pour l'ammoniac, ordinaire ou totalement deutérié, quelle que soit la température.

Pour les espèces partiellement deutériées, il n'est pas nécessaire de faire intervenir de résonance accidentelle entre les niveaux vibrationnels ou de considérer des espèces particulières fortement associées pour rendre compte des spectres observés.

L'étude de la composante isotrope du spectre de NH_3 ou de ND_3 dans la région des vibrations de valence ne nécessite aucune bande supplémentaire. L'existence de cette quatrième bande intense semble provenir du fait que dans les calculs de déconvolution les fonctions utilisées supposaient des raies parfaitement symétriques.

Contrairement aux résultats de Plowman (15) nous n'avons pu mettre en évidence, dans les spectres anisotropes, aucune quatrième bande. S'il ne nous est pas possible d'affirmer qu'une telle bande n'existe pas, nous pouvons dire qu'elle a une intensité très faible, presque nulle, en Raman. Les travaux de Corset (5) et de Buback (55) prouvent l'existence d'une telle bande correspondant à l'harmonique $2 \nu_4^2$ d'espèce E, dans le spectre infrarouge.

La décomposition d'un spectre Raman à l'aide d'un analyseur de courbe ne peut servir qu'à vérifier une hypothèse. L'utilisation de programme de calcul de déconvolution, si elle donne des résultats plus fiables que la méthode précédente, doit cependant être envisagée avec précaution. Le facteur d'Hamilton R est un critère mathématique qui ne peut, en aucun cas, servir de justification physique.

-00000-

- 2ÈME PARTIE -

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN
DE QUELQUES SELS DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

Les sels en solution aqueuse ont tendance à modifier légèrement la structure du solvant. Dans l'ammoniac liquide, solvant proche de l'eau, mais de constante diélectrique beaucoup plus faible, Corset (5) a étudié en absorption infrarouge l'influence de quelques sels sur la structure du solvant. Depuis, de nombreuses solutions salines ont fait l'objet de travaux en spectroscopie Raman : principalement celles de nitrates, perchlorates et iodures mais aussi des cyanures, thiocyanates, chlorures ou tétrafluoroborates (23-30, 79, 81, 90).

Les études, lorsqu'elles sont systématiques et complètes, permettent de préciser l'influence du cation et de l'anion et les interactions ions-

solvant.

Nous envisageons dans le premier chapitre quelques solutions de nitrates alcalins et les ammoniacates de nitrate de lithium deutériés.

Dans le second chapitre, nous étudierons l'influence réciproque de l'ammoniac et des thiocyanates de sodium et de potassium à différentes concentrations.

Enfin, le troisième chapitre est consacré aux solutions de bromures et iodures alcalins. L'influence du cation, celle de l'anion et l'effet de la concentration sont successivement envisagés. Les ammoniacates d'iodure de sodium et de bromure de sodium y sont étudiés.

- CHAPITRE I -

ETUDE DE QUELQUES NITRATES ALCALINS
EN SOLUTION DANS L'AMMONIAC

I.1 - INTRODUCTION

L'ion nitrate a été utilisé fréquemment comme sonde pour étudier les interactions dans les solvants ; Irish et Brooker en ont fait récemment une revue complète (78). Lorsque cet ion est mis en solution dans l'eau ou un autre solvant, on peut prévoir les perturbations de ses raies et de celles du solvant si une interaction existe. Cette dernière sera habituellement du type ion-dipole et l'ensemble sera soumis à l'influence plus ou moins grande du cation qui pourra être également solvaté. En solution très diluée on observera donc essentiellement les interactions ion-solvant puis, lorsque la concentration augmente, on aura une interaction ion-ion, ceux-ci étant séparés par le solvant ou s'influçant à travers le solvant ; enfin on pourra avoir une paire d'ions au contact à l'intérieur d'une sphère de

solvatation (fig. 43).

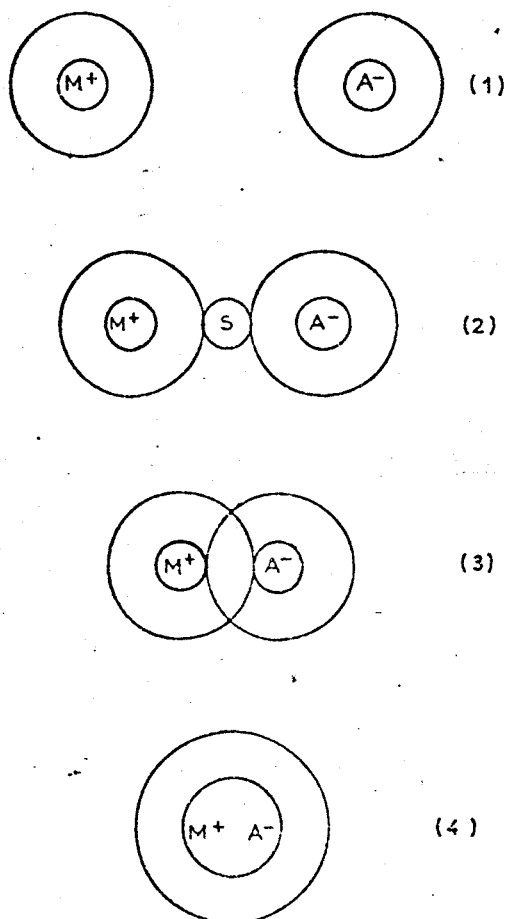


Fig. 43 : Différents modèles de solvatation :

- 1) ions dans leurs sphères de solvatation sans interaction
- 2) paire d'ions séparés par le solvant
- 3) paire d'ions à solvant partagé
- 4) paire d'ions au contact dans une cage de solvatation



Nous envisagerons successivement ici les perturbations observées sur les modes de vibration des nitrates alcalins puis sur ceux de l'ammoniac avant d'interpréter les spectres Raman des ammoniacates deutériés de nitrate de lithium. Régis Limouzi et Corset (79) ont étudié ces composés par absorption infrarouge.

I.2 - VIBRATION DE L'ION NITRATE EN SOLUTION DANS L'AMMONIAC

L'ion nitrate appartient au groupe de symétrie D_{3h} et possède quatre modes de vibration dont deux dégénérés. Les vibrations ν_1 (A_1'), ν_3 et ν_4 (E) sont observables en diffusion Raman, ν_2 (A_2'') ν_3 et ν_4 seront actives en absorption infrarouge.

Lagowski et ses collaborateurs (25, 26) ont étudié quelques solutions de nitrate de lithium, de sodium et d'ammonium avec des rapports molaires (ammoniac/sel) voisins de 6. Gans et Gill (27, 28) ont analysé des solutions de nitrate de potassium, de sodium et de lithium à faible concentration. Une étude systématique en fonction de la molarité en sel a été faite par Lundeen et Tobias (80) pour les nitrates de sodium, potassium, ammonium et de quelques autres métaux. Gardiner et Coll. (23) faisaient une étude similaire pour les sels de lithium et ammonium.

Nous avons porté sur le tableau XIX nos valeurs ainsi que celles de ces différents auteurs pour des concentrations proches de solutions de nitrate de potassium, sodium et lithium.



- TABLEAU XIX. -

KNO ₃			NaNO ₃				LiNO ₃				Référence
(20)	(27)		(20)	(27)	(25)		(27)	(25)	(23)		
1/70	1/60	1/57	1/20	1/10	1/5,8	1/8	1/60	1/6,1	1/6,4	1/7,8	
710	712	716	708	708	709	709	708	709	712	708	} v ₄
				719	719	721		719	(732)		
1044	1045	1044		1045		1044	1045	1045	1042	1043	} v ₁
										1022	
1346	1351	1345	1352	1355	1348	1347		1348			} v ₃
								1360		1357	
1382	1385	1385	1386	1380	1392	1388		1396	1395		} 2v ₂
		1657	1662			1657	1662	1664	1658		
(1054)	(1070)					(1070)				1128	NH ₃ v ₂
										1518	} v ₄
						1638	1640		1656	1648	
										1780	
	3213	3217		3224	3214	3213	3221	3224	3213		} v ₁ +2v ₄
		3277		3279			3280	3270			
	3296	3302		3305	3295	3300	3303	3300	3296		
	3380	3385		3387	3378	3380	3382	3382	3377		v ₃

Fréquence des vibrations observées dans les solutions de nitrates alcalins dans l'ammoniac (en cm⁻¹)



En solution diluée, une seule raie est observée pour la vibration v₄ vers 710 cm⁻¹, on peut l'attribuer à l'espèce "libre", c'est-à-dire à l'ion nitrate non perturbé par la proximité du cation. Très rapidement

apparaît une seconde raie vers 720 cm^{-1} , lorsque le rapport molaire devient inférieur à 10. On a alors apparition de paires d'ions entre le métal solvaté et l'anion.

Quel que soit le cation on observe une raie très intense et polarisée à 1045 cm^{-1} qui correspond à la vibration ν_1 . On a remarqué un faible épaulement vers 1022 cm^{-1} que l'on attribue à la présence d'oxygène O^{18} .

Enfin, comme dans l'eau, on observe pour la vibration ν_3 non pas une raie mais deux, vers 1350 et 1390 cm^{-1} . Ce doublet est très sensible à la concentration et à la nature du cation : pour les solutions très diluées de nitrate de lithium, Gardiner (23) n'observe qu'une raie. En matrice d'argon pur ou d'un mélange argon-ammoniac, Ritzhaupt et Devlin (81) ont observé deux raies pour le sel de lithium comme pour celui du potassium. En l'absence totale d'ammoniac, ils observent deux raies à 1264 et 1524 cm^{-1} . Lorsque la teneur en NH_3 dans la matrice atteint 25 %, les fréquences observées sont 1338 et 1405 cm^{-1} . Pour le sel de potassium, ils ont donné comme fréquences 1291 et 1462 cm^{-1} dans l'argon pur, 1335 et 1412 cm^{-1} dans un mélange d'argon avec 8 % d'ammoniac et 1345 et 1392 cm^{-1} en présence d'ammoniac pur. Nos observations sont donc concordantes.

Gans et Gill (29) plus récemment ont décomposé ce massif en trois raies à $1357,3$, $1375,2$ et $1392,5 \text{ cm}^{-1}$ pour une solution de NaNO_3 . Le calcul mathématique du profil par déconvolution étant meilleur avec trois bandes qu'avec deux, ils en concluent que cette troisième bande doit exister, mais ils n'attribuent pas ces trois raies.

Enfin la plupart des auteurs ont observé vers 1660 cm^{-1} une raie faible attribuée à l'harmonique $2 \nu_2$ qui se superpose à la raie large de la vibration ν_4 de l'ammoniac.

L'ensemble de ces résultats montre l'existence d'ions solvatés et de paires d'ions dans l'ammoniac liquide. Ces ions interagissent avec le solvant dont les fréquences de vibration peuvent être perturbées.

1.3 - LES VIBRATIONS DE L'AMMONIAC

Avec les fréquences observées pour les nitrates, nous avons porté sur le tableau XIX celles du solvant.

Les solutions de sel de potassium sont peu concentrées et nous n'avons pas observé de variation sur les raies des modes de vibration de l'ammoniac, exception faite de la vibration de déformation ν_2 que nous obtenons par déconvolution à 1070 cm^{-1} . Par déconvolution également, Lundeen (80) a calculé pour cette vibration une fréquence qui augmente avec la concentration entre 1054 et 1073 cm^{-1} .

En présence de nitrate de sodium nos résultats sont en bon accord avec ceux de Lundeen (80) et de Lemley (25) bien que, ici encore, ces auteurs fassent apparaître une raie vers 3270 cm^{-1} . Pour une solution contenant $5,4 \text{ mole/l}$ de NaNO_3 , la surface de cette bande serait aussi grande que la somme des aires des raies à 3217 et 3302 cm^{-1} . Une telle importance pour cette raie est incompatible avec l'observation de deux raies simples dans

la zone des vibrations de déformation. Ici encore, l'introduction d'un couplage entre les deux oscillateurs permet de décrire le spectre observé sans faire appel à une raie supplémentaire polarisée.

En présence de sel de lithium, nous avons observé une raie faible vers 1128 cm^{-1} , qui caractérise les molécules d'ammoniac associées au cation, ainsi que deux ailes très larges et très faibles de part et d'autre de la raie attribuée à la vibration ν_4 . Dans l'ammoniac pur, une seule bande du côté haute fréquence de la vibration ν_4 est observée. Aucun des travaux cités n'a mentionné ces bandes en Raman*. Par contre dans la zone des vibrations de valence où nous n'avons relevé qu'un faible renforcement en fréquence et en intensité du mode ν_3 , Lemley (25) observe, outre un abaissement de 3 cm^{-1} pour le mode ν_3 , une élévation de $7,9$ et 3 cm^{-1} pour les raies attribuées respectivement à $2 \nu_4$, ν' et ν_1 . Pour Gardiner et coll. (23), lorsque le rapport molaire (ammoniac/sel) varie de 37 à 1,6, la fréquence de vibration ν_3 varie de 3 cm^{-1} autour de 3385 cm^{-1} , celle de la vibration ν_1 de 2 cm^{-1} autour de 3302 cm^{-1} , et celle de la vibration $2 \nu_4$ de 5 cm^{-1} autour de 3220 cm^{-1} ; seule la raie calculée ν' varie entre 3249 et 3277 cm^{-1} de façon aléatoire.

Tous ces résultats montrent que le solvant subit également l'influence des nitrates alcalins. La vibration ν_2 semble principalement affectée par le cation tandis que la raie attribuée au mode ν_3 voit son intensité croître sous l'influence de l'anion.

*En infrarouge elles ont été observées par Corset (5).

Si l'on considère les variations de la vibration ν_4 des ions nitrates, il semble que pour le sel de lithium on soit en présence de paires d'ions au contact ou à solvant partagé. Pour le sodium, bien que ce métal ait parfois un rôle spécifique, il semble que l'on soit dans un cas analogue à celui du lithium. Enfin pour le nitrate de potassium, l'absence de dédoublement de la raie attribuée au mode ν_4 et le dédoublement de celle correspondant à la vibration ν_3 ne permettent pas d'affirmer l'existence de paires d'ions au contact ; on doit être principalement en présence d'ions solvatés, hypothèse la plus probable dans ce domaine des faibles concentrations.

I.4 - LES AMMONIACATES DE NITRATE DE LITHIUM

Régis, Limouzi et Corset (79) ont étudié les spectres infrarouges et Raman des nitrates de lithium solvatés avec 2 ou 4 molécules d'ammoniac NH_3 . En outre, ils ont étudié également les spectres infrarouges de ces ammoniacates deutériés dont nous avons réalisé les spectres Raman.

Nous avons enregistré à température ambiante et à basse température les spectres de ces composés qui cristallisent à $14,5^\circ\text{C}$ pour celui à 2 molécules d'ammoniac et à $5,5^\circ\text{C}$ pour celui à 4 molécules de solvant, d'après Portnow et Dwilewich (82). A 20°C , nous avons obtenu le spectre des solutions de composition identique aux ammoniacates (fig. 44). Nous avons comparé sur le tableau XX nos résultats avec ceux de Gardiner (23) pour des solutions de concentration similaire dans NH_3 . Nous observons deux composantes pour la vibration ν_4 et trois pour le mode ν_3 alors que Gardiner (23) n'en indique respectivement qu'une et deux, pour les solutions de rapport molaire voisin de 4.

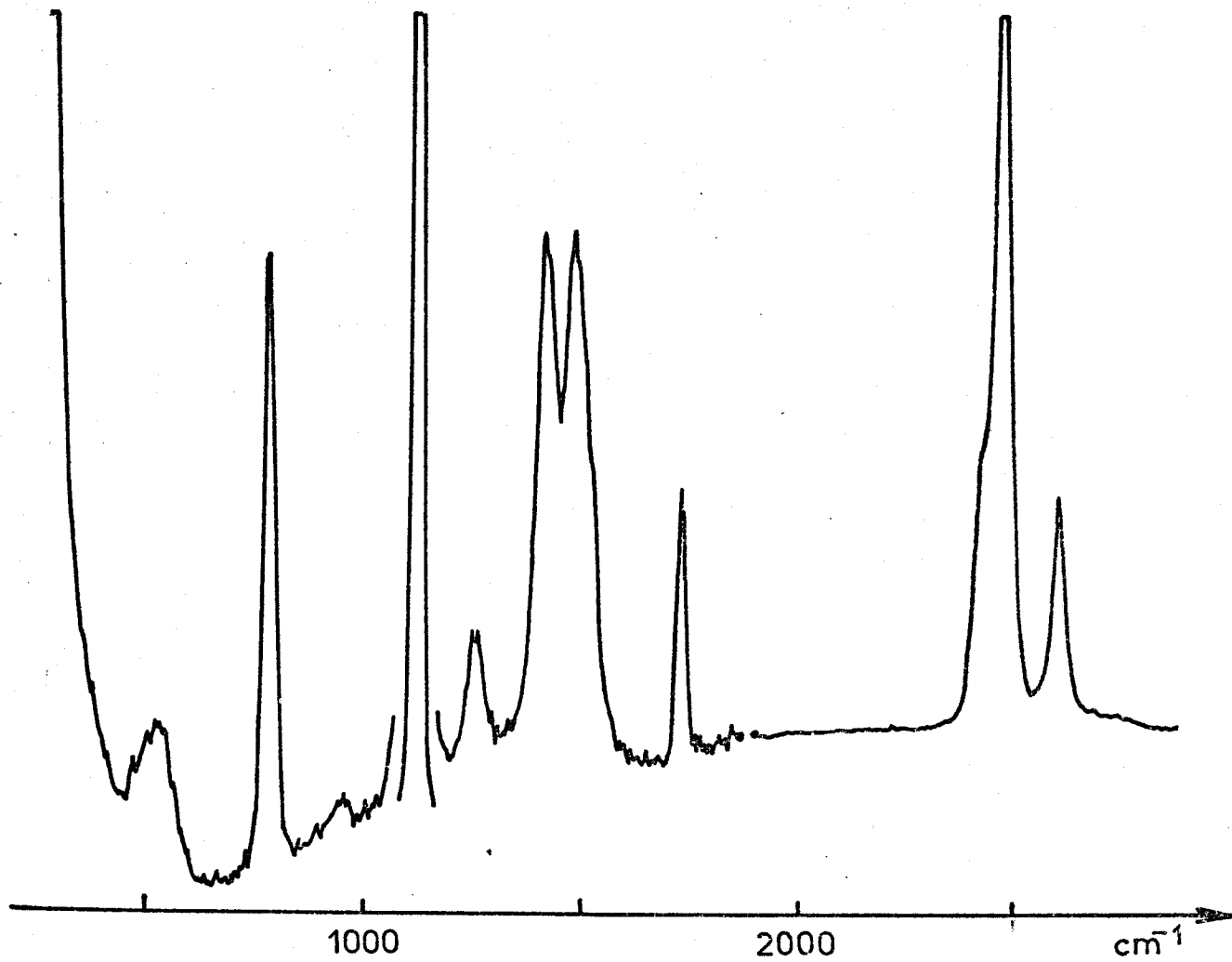


Fig. 44 : Spectre Raman de $\text{LiNO}_3, 4,2 \text{ND}_3$



- TABLEAU XX -

(b)		(a)		
LiNO ₃ , 2,9 NH ₃		LiNO ₃ , 2,2 ND ₃		LiNO ₃ , 4,1 NH ₃ : LiNO ₃ , 4,2 ND ₃
714	708	712	712	} v ₄
732	720		730	
	1024			} v ₁
1047	1044	1044	1046	
	(1047)		(1050)	
1349	1350	1353	1345	} v ₃
1404	1396	1404	1412	
			1460	
1658	1658	1663	1656	2 v ₂
	825	1152	830	} v ₂
	880		880	
1635	1195	1638	1194	v ₄
3222	2345	3217	2348	} v ₁
3277				
3304	2390	3272	2393	+ ND ₃
		3301		} 2 v ₄
3386	2512	3383	2518	
		562	585	} Li-ammoniac
488	470		465	
	330	360	220	
	222	245		

Fréquences Raman observées dans les solutions de nitrate de lithium

(a) en cm⁻¹ ; (b) réf. 23



A basse température nos valeurs complètent celles obtenues par Régis, Limouzi et Corset (79) comme le montre le tableau XXI. La présence de bandes faibles à 3350 cm^{-1} et 2410 cm^{-1} est due au fait que le ND_3 utilisé contenait un peu de ND_2H . Pour les deux ammoniacates, nous observons un éclatement du mode ν_3 en deux composantes dont l'intensité relative s'inverse de l'un à l'autre. Les vibrations ν_2 et ν_4 de ND_3 apparaissent dans le solide comme des raies très faibles mais larges.

Si les vibrations ν_1 et ν_4 du nitrate, bien que dédoublées, apparaissent peu perturbées, il n'en est pas de même des raies de la vibration ν_3 . Dans le liquide, trois raies apparaissent ; lorsque l'on passe à l'état solide, on observe quatre composantes pour LiNO_3 , $4,2\text{ ND}_3$ à 1339 , 1375 , 1391 et 1452 cm^{-1} (fig. 45 b) ; seule cette dernière n'a pas de correspondant dans le spectre de l'espèce hydrogénée. Cependant, Ritzhaupt et Devlin (81) ont trouvé pour LiNO_3 deux raies à 1335 et 1450 cm^{-1} dans une matrice d'argon contenant 8 % de ND_3 ; dans une matrice de NH_3 pur, ils observaient ces raies à 1345 et 1392 cm^{-1} . Pour l'ammoniacate à deux molécules d'ammoniac, nous avons observé également un changement considérable lorsque l'on passe du liquide au solide (fig. 45), en effet les deux raies observées disparaissent au profit d'une seule vers 1365 cm^{-1} avec un épaulement vers 1387 cm^{-1} .

Dans le domaine des modes externes, on observe sur le tableau XXII les modes de l'ion nitrate à 163 et 227 cm^{-1} ainsi que les modes de translation de ND_3 à 86 , 121 , 137 , 193 et 220 cm^{-1} . Entre 250 et 600 cm^{-1} on observe des bandes très très faibles correspondant aux vibrations de l'am-

- TABLEAU XXI -

Fréquences infrarouge et Raman des vibrations internes des ammoniacates

${}^7\text{LiNO}_3, 4 \text{ND}_3$ et ${}^7\text{LiNO}_3, 2 \text{ND}_3$

$\text{LiNO}_3, 4 \text{ND}_3$		$\text{LiNO}_3, 2 \text{ND}_3$		
R	ir (b)	R	ir (b)	
	3460			$\nu_2 + \nu_3 \text{ND}_3$
	3374			
	3403			
	3382			
	3361		3362	
3350	3350		3351	$\nu_1^1 \text{ND}_2\text{H}$
	3342	3340	3344	$\nu_1^1 \text{NHD}_2$
	3322			
	3312		3311	
2508	2533		2524	$\nu_3 \text{ND}_3$
2502	2499	2514	2515	$\nu_3^1 \text{ND}_2\text{H}$
		2507	2501	
	2454		2452	$\nu_3^1 \text{NH}_2\text{D}$
2411	2419	2410	2417	
2390	2402	2386	2396	$\nu_1 \text{ND}_3$
	2371			$\nu_1^1 \text{ND}_2\text{H}$
		2350	2346	} 2 $\nu_4 \text{ND}_3$
2341	2353		2327	
1649		1660		2 $\nu_2 \text{NO}_3^-$
1452				
1391		1387		} $\nu_3 \text{NO}_3^-$
1375		1365		
1333				
1235			1259	$\nu_4^1 \text{ND}_2\text{H}$
	1190	1205	1180	$\nu_4 \text{ND}_3$
	1169-1161		1166	
	1115-1104			$\nu_2^1 \text{NH}_2\text{D}$



- TABLEAU XXI (suite) -

LiNO ₃ 4 ND ₃		LiNO ₃ 2 ND ₃		
R	ir (b)	R	ir (b)	
1052	1051,5	1047	1051,5	v ₁ NO ₃ ⁻
1046		1043		
	1014		1014	v ₂ ND ₂ H
	1007		1006	
	995		993	
	972		969	
			957	
928	933		932	v ₂ ND ₃
	910		915	
	900	888	882	
880	878		870	
	844		853	v ₂ NO ₃ ⁻
	835		836	
	826		827	
731	739	720	737	v ₄ NO ₃ ⁻
712	714	708	714	

(a) fréquences en cm⁻¹

(b) référence 79



- TABLEAU XXII -

Fréquences des raies observées entre 0 et 600 cm^{-1}
pour les ammoniacates de nitrate de lithium (en cm^{-1})

LiNO_3 4, ND_3		LiNO_3 2, ND_3	
R	ir (a)	R	ir (a)
590			
	499		499
475	478	470	477
440	442		(449)
	409		412
(380)			
360			
	318	330	326
	300		300
	289		280
273	275		
227		222	
220			
193			
163			
137			
121			
86			

(a) réf. 79



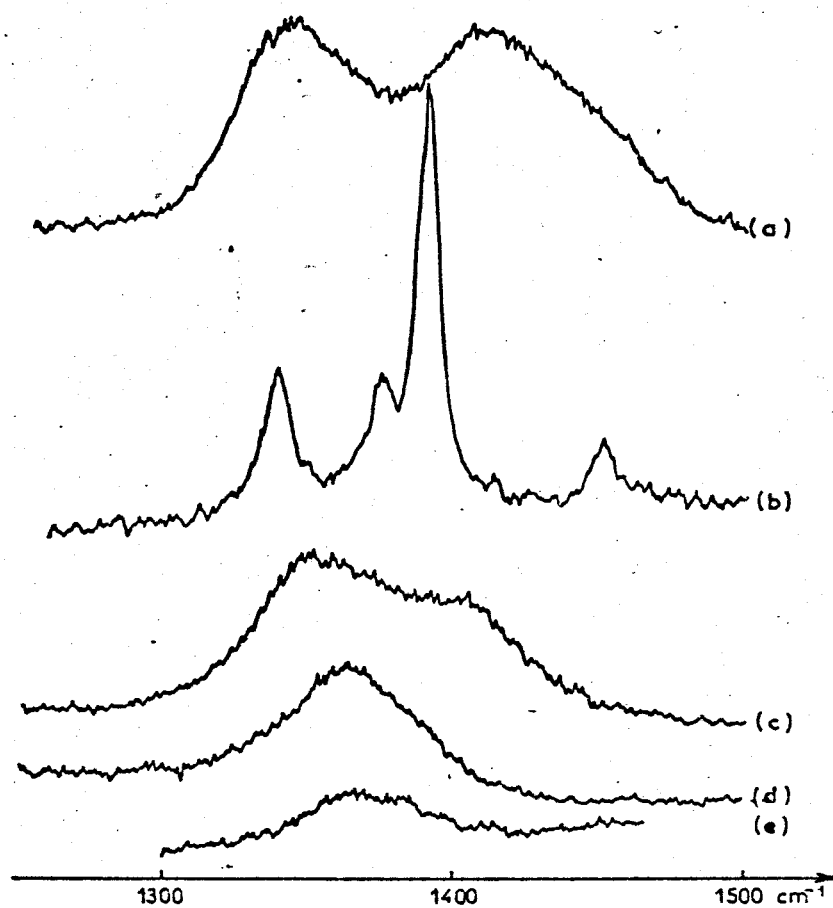


Fig. 45 : Spectre Raman de la vibration ν_3 des ions nitrate
solution de LiNO_3 , 4,2 ND_3 à 300 K (a) et à 90 K (b)
solution de LiNO_3 , 2,2 ND_3 à 300 K (c), à 238 K (d) et à 170 K (e)

1971

BUS
LILLE

moniac et des raies un peu plus intenses à 475 et 440 cm^{-1} ainsi qu'à 360 et 380 cm^{-1} . Ces raies correspondent à celles que nous observons dans le liquide à 465 et 330 cm^{-1} . Nous avons également observé une bande extrêmement faible vers 590 cm^{-1} dans le liquide comme dans le solide. Nous attribuons l'ensemble de ces raies aux vibrations lithium-azote. Gardiner (23) pour des solutions de rapport molaire 4,1, observe des raies larges vers 562 et 360 cm^{-1} et pour des solutions de rapport molaire inférieur à 3, une seule vers 490 cm^{-1} . En infrarouge, il les observe vers 535 et 485 cm^{-1} .

CONCLUSION

Nous avons étudié des solutions de nitrate de lithium, sodium et potassium dans l'ammoniac liquide et nous avons pu mettre en évidence pour les deux premières l'existence de paires d'ions au contact, ou à solvant partagé tandis que le dernier en solution plus diluée, semble ne former que des ions solvatés.

A l'état solide, les résultats que nous avons obtenus pour les ammoniacates deutériés de nitrate de lithium complètent ceux qui ont été établis en infrarouge et montrent une grande similitude avec les solutions de même composition. Il semble que l'on soit en présence d'ions lithium tétra ou dicoordonnés au contact d'ions nitrates.

- CHAPITRE II -

ETUDE DE QUELQUES THIOCYANATES ALCALINS
EN SOLUTION DANS L'AMMONIAC

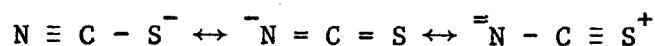
II.1 - INTRODUCTION

Dans l'étude générale des interactions ion-solvant, l'ion SCN^- joue un rôle particulier dû au fait que cet édifice est un ligand ambidentate. Il est donc intéressant de connaître comment cet anion se comporte dans un solvant plus polaire que l'eau. Lemley et Lagowski (25) ont étudié les sels de lithium, sodium et ammonium tandis que Gardiner et coll. (24) considéraient l'influence des sels de thallium et d'argent sur la vibration ν_2 de l'ammoniac.

Les diverses solutions qui ont été analysées dans ce travail, ont fait l'objet d'une étude parallèle en RMN du proton par Lelieur (83). Nous étudierons successivement ici les perturbations introduites sur les vibrations du soluté avant de considérer celles que ce dernier, par le cation ou l'anion, introduit dans le spectre du solvant.

II.2 - LES VIBRATIONS DE L'ION THIOCYANATE

Cet anion est ambidentate, en effet il peut se lier par son atome de soufre ou par son atome d'azote. Jones (84) a proposé pour interpréter les spectres infrarouges, obtenus en solution aqueuse, une structure suivant le schéma :



Dans certains cas, il a été envisagé que le cation se fixe de façon préférentielle sur l'azote en solution diluée et sur le soufre en solution concentrée (85) ; un autre travail (86) a montré que la vibration C-N est moins sensible à l'environnement en solution aqueuse qu'en solution dans le nitrométhane. Quel que soit le modèle retenu, cet ion a une structure quasi linéaire et l'on s'attend à observer trois raies correspondant aux vibrations d'élongation C-N et C-S et à la vibration de déformation angulaire. En solution aqueuse, ces raies apparaissent respectivement à 2066, 747 et 470 cm^{-1} (87, 88).

Li SCN			K SCN				Na SCN				solvant	
H ₂ O	DMF	NH ₃	NH ₃				NH ₃					rapport molaire NH ₃ /sel
		5,9	49	24	11,5	6	49	24	11,5	7	6	
(b)	(d)	(c)								(c)		
		3374	3382	3382	3378	3376	3378	3378	3377	3382	3376	ν_3 NH ₃
		3297	3299	3298	3299	3298	3297	3293	3295	3295	3297	$\nu_1 + 2\nu_4$ NH ₃
		3281								3265		
		3215	3215	3215	3218	3216	3212	3210	3219	3220	3221	
									(1730)			
			1646	1639	1640	1635	1645	1645	1640		1630	ν_4 NH ₃
											1490	
										1120		
			1055	1066	1068	1085	1050	1065	1092		1090	ν_2 NH ₃
										1060		
2066	2072	2075										
	2058	2063	2061	2062	2061	2063			2065	2063	2065	ν C≡N
							2061	2061	2061		2060	
			936	938	937	937		934	936		938	2 δ
	765	765	741	740,5	741	741	745	745	745	750	750	
747												ν_{C-S}
	735	740	735	734,5	735,5	735	735	736	737	740	737	
470												δ NCS
						360					443	ν M-NH ₃

518

(a) en cm⁻¹ ; (b) réf. 84

(c) réf. 25 ; (d) réf. 88

- TABLEAU XXIII -

Fréquences (a) observées pour différentes solutions de thiocyanates alcalins

II.2.1 - La vibration C-N :

Nous avons porté sur le tableau XXIII les fréquences que nous avons observées pour différentes concentrations dans l'ammoniac liquide. Pour le thiocyanate de lithium dans le diméthylformamide, Menard (88) attribue les raies observées vers 2060 et 2071 cm^{-1} aux vibrations C-N libre et associée sous forme de paire d'ions. Dans le carbonate de diméthyle une raie apparaît vers 2040 cm^{-1} et cet auteur l'attribue à la formation d'aggrégats du type $(\text{LiSCN})_n$. Par contre en solution aqueuse, seul l'ion libre existerait d'après les travaux de Baddiel et Janz (89). Lemley (25) a suggéré que la raie à 2063 cm^{-1} dans l'ammoniac liquide serait due à l'anion solvaté tandis qu'une raie faible vers 2074 cm^{-1} correspondrait à la vibration C-N d'un anion désolvaté puisque son intensité croît avec la concentration. Cette désolvatation ne doit pas se produire pour les sels d'ammonium et de sodium ; en effet le pouvoir attracteur du cation diminue du lithium au sodium et à l'ammonium et ne contrecarrie que très peu l'interaction anion solvant.

Pour le sel de sodium dans l'ammoniac, nous avons observé une raie dont le maximum se situe à 2061 cm^{-1} (fig. 46). Sa largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 10 cm^{-1} pour les solutions diluées et voisine de 17 cm^{-1} pour les solutions de rapport molaire ammoniac/sel inférieur à 12. Pour Lemley cette demi-largeur évolue de 11 à 24 cm^{-1} quand le rapport molaire varie de 39 à 5. Si, comme on peut le voir sur la figure 46, cette bande semble symétrique aux fortes concentrations lorsqu'elle est large, par contre dans les solutions diluées, la raie est plus fine et une certaine dissymétrie apparaît. Il semble bien que l'on soit en présence de deux raies

très proches : par décomposition de cette bande en deux, nous avons calculé que l'écart entre les sommets est de 5 cm^{-1} . Dans le DMM, Menard (88) a observé deux raies à 2058 et 2066 cm^{-1} .

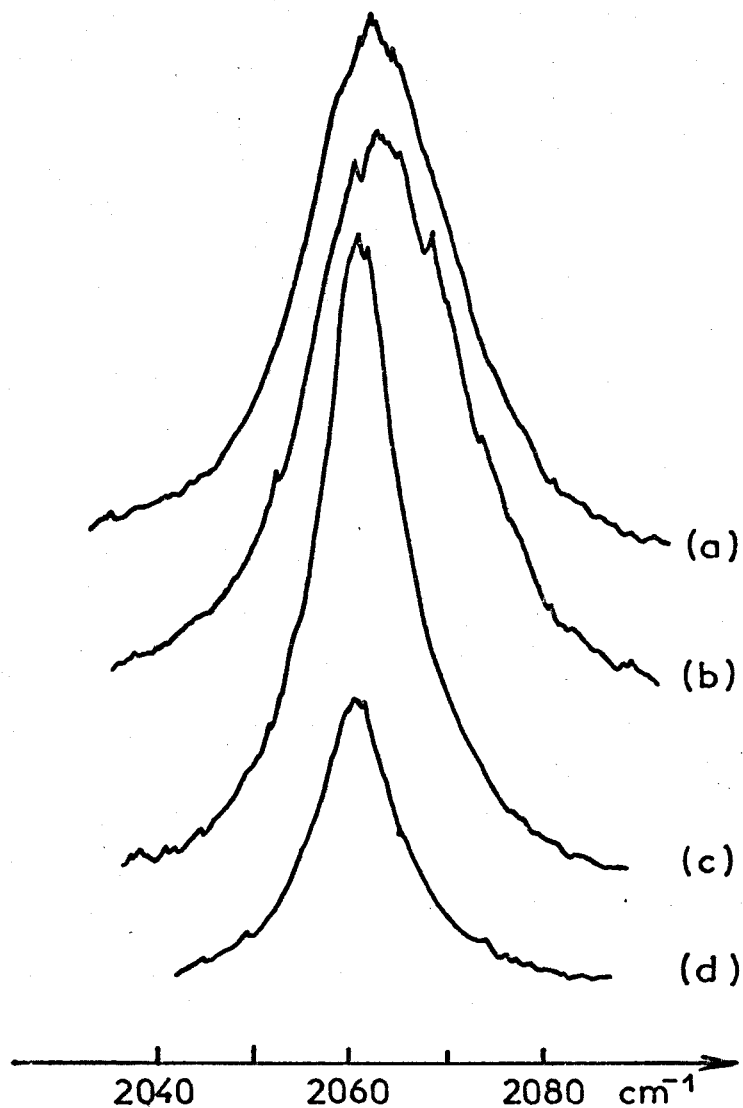


Fig. 46 : Influence de la concentration sur la vibration C-N du thiocyanate de sodium :

le rapport molaire sel/ammoniac est égal à :

a) $1/6$; b) $1/11,5$; c) $1/24$; d) $1/49$

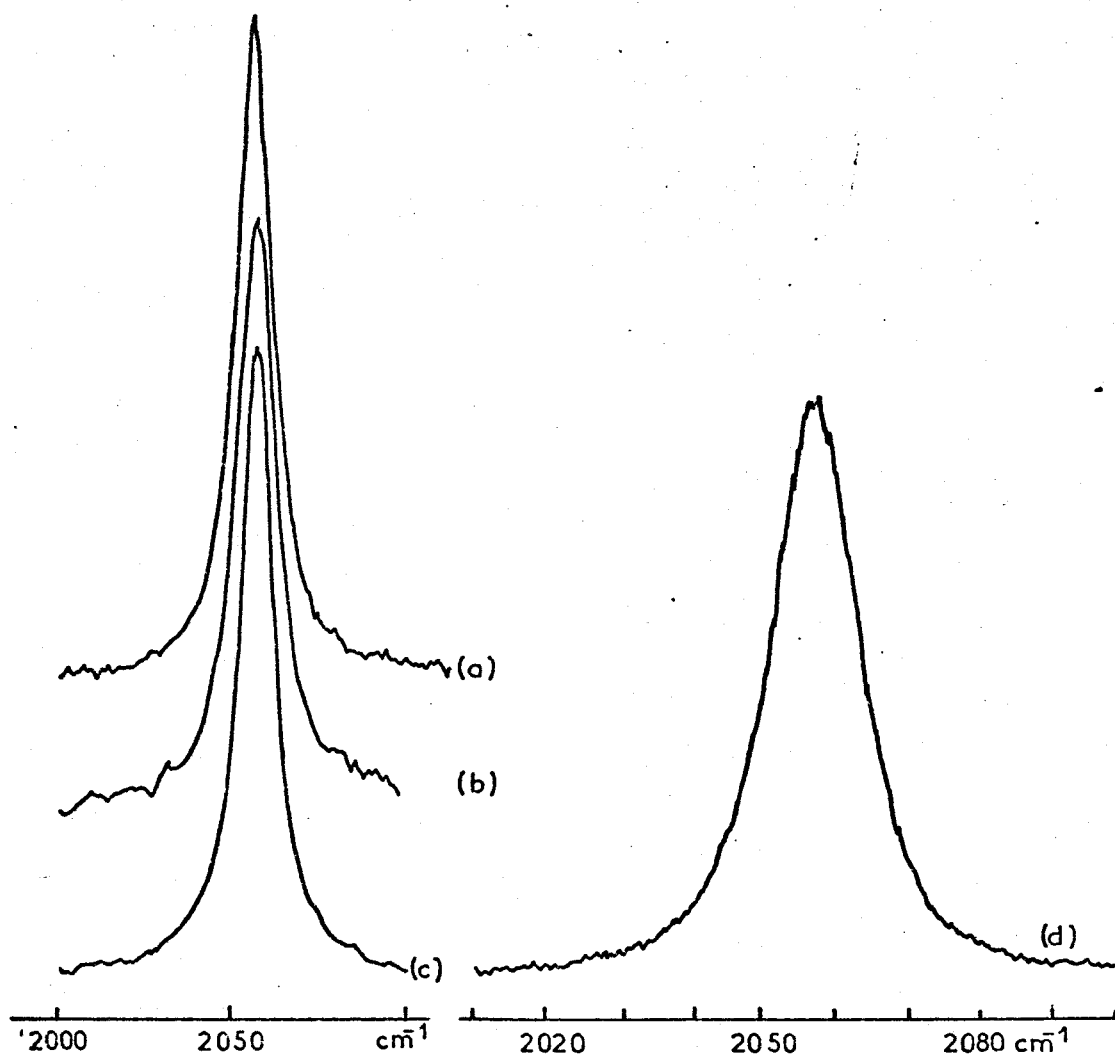


Fig. 47 : Influence de la concentration sur la vibration C-N du thiocyanate de potassium.

Le rapport molaire sel/ammoniac est égal à :

- a) 1/12 ; b) 1/24 ; c) 1/49 ; d) 1/6



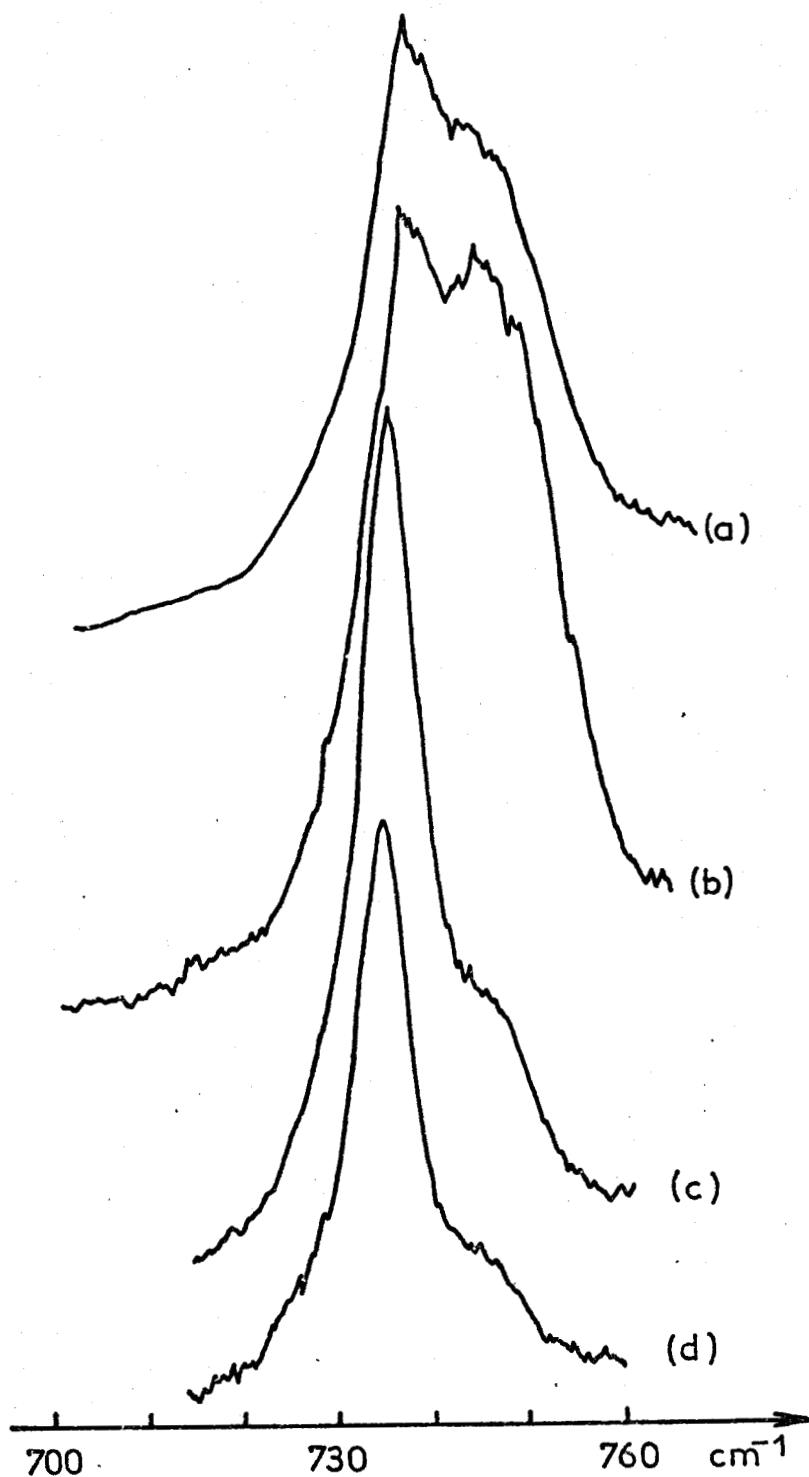
Le sel de potassium possède également dans cette zone une raie qui semble bien être symétrique et dont la largeur à mi-hauteur augmente légèrement de 11 à 15 cm^{-1} quand le rapport molaire NH_3/KSCN passe de 49 à 6 (fig. 47). Il semble donc que la vibration observée vers 2061 cm^{-1} corresponde bien à la vibration C-N de l'ion SCN^- libre. La raie, qui apparaît vers 2074 cm^{-1} pour le sel de lithium, et la dissymétrie observée du côté hautes fréquences pour le sel de sodium, correspondent à la vibration C-N perturbée par le cation.

II.2.2 - La vibration C-S :

En solution aqueuse, Jones (84) a attribué la raie observée à 747 cm^{-1} à la vibration C-S. Lemley (25), dans l'ammoniac liquide, observe une raie forte à 740 cm^{-1} et une autre plus faible vers 765 cm^{-1} pour le sel de lithium et vers 750 cm^{-1} pour les sels d'ammonium et de sodium.

En solution très diluée, nous avons relevé une raie moyenne à 735 cm^{-1} et une raie faible à 745 cm^{-1} pour le thiocyanate de sodium. Lorsque la concentration en sel augmente, l'intensité de la raie à 745 cm^{-1} augmente fortement (fig. 48) jusqu'à devenir égale à sa voisine. La largeur à mi-hauteur de la raie basse fréquence est de l'ordre de 6 cm^{-1} tandis que la décomposition du massif obtenu à concentration élevée donne pour cette raie une largeur voisine de 8 cm^{-1} et pour la raie haute fréquence une largeur de 15 cm^{-1} environ.

Dans le DMM et dans le DMF, Menard (88) a noté pour l'ion libre la fréquence 735 cm^{-1} et pour l'ion associé dans une paire 754 cm^{-1} .



BISS
LILLE

Fig. 48 : Influence de la concentration sur la vibration C-S du thiocyanate de sodium

Le rapport molaire sel/ammoniac est de :
a) $1/6$; b) $1/11,5$; c) $1/24$; d) $1/49$

Dans le cas du sel de potassium (fig. 49) en solution diluée, deux maxima d'intensité voisine sont relevés à 735 et 741 cm^{-1} . Une augmentation de la concentration en sel semble déplacer le maximum de l'enveloppe vers 741 cm^{-1} et il devient très difficile de distinguer deux bandes. La largeur à mi-hauteur varie peu ici au voisinage de 15 cm^{-1} .

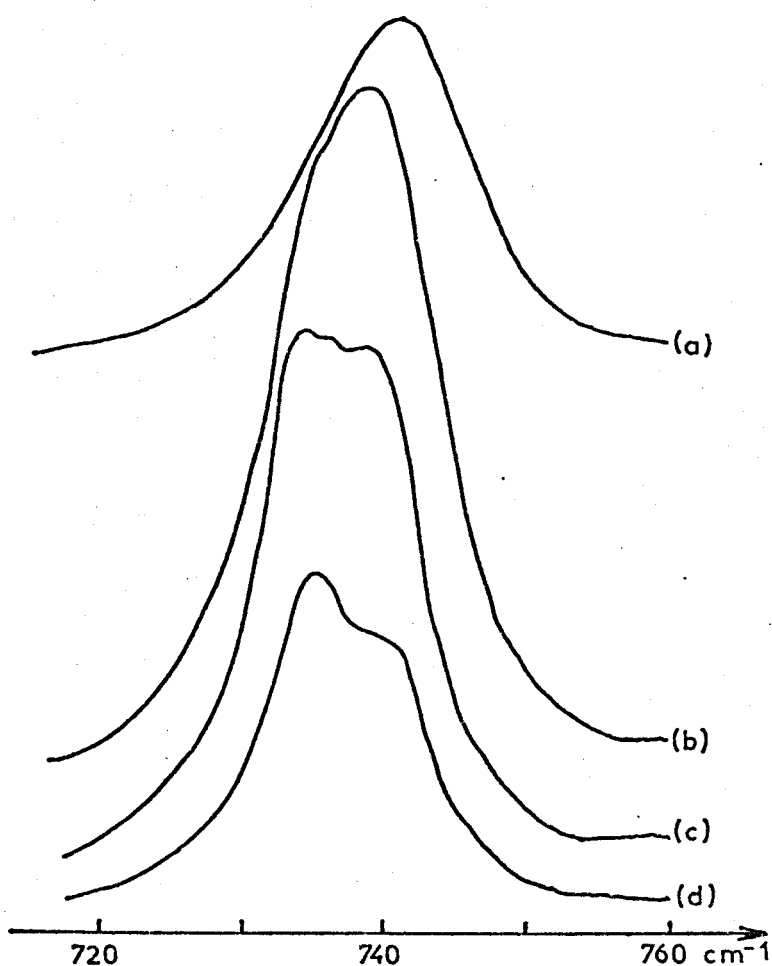


Fig. 49 : Influence de la concentration sur la vibration C-S du thiocyanate de potassium.

Le rapport molaire sel/ammoniac est égal à :

a) $1/6$; b) $1/12$; c) $1/24$; d) $1/49$

Pour cette vibration C-S on peut considérer ici encore que le dédoublement de la raie est dû à la présence de deux espèces. La composante 735 cm^{-1} correspondrait à l'ion SCN^- libre dans le solvant et la composante hautes fréquences à l'ion perturbé par le cation.

II.2.3 - Vibration de déformation :

Si dans l'eau la vibration de déformation a été observée vers 470 cm^{-1} , nous n'avons rien observé dans cette zone. Par contre nous avons relevé une raie faible et partiellement polarisée ($\rho = 0,3$) vers 936 cm^{-1} . Lemley n'a indiqué aucune valeur, ni dans cette zone, ni vers 470 cm^{-1} . Nous attribuons cette raie à l'harmonique $2 \nu_2$ de la vibration de déformation ν_2 .

- TABLEAU XXIV -

Ecart entre les raies des différentes espèces

	Δ_{CS}	Δ_{CN}
Li^+	15	12
Na^+	13	5
K	6	ϵ

$$\Delta = [\bar{\nu}_{\text{libre}} - \bar{\nu}_{\text{paire d'ions}}]$$

Gans, Gill et Griffin (30), utilisant un programme de calcul de déconvolution, ont indiqué avoir décomposé les bandes ν_1 et ν_3 observées pour les thiocyanates de lithium et de sodium en trois composantes et en deux composantes pour les sels de potassium et césium, sans apporter de précision pour étayer leur affirmation. En prenant pour exemple du cyanure de sodium dans l'ammoniac, ils attribuent les différentes composantes calculées pour les massifs observés à des formes discrètes de paires d'ions, en contact ou séparés par le solvant, avec des anions non associés, solvatisés ou "libres".

11.2.4 - Conclusion

Si l'on considère l'écart entre les composantes observées des vibrations CS et CN pour les différents cations (tableau XXIV), on constate que cet écart est plus grand sur la vibration C-S que sur la vibration C-N quel que soit le cation. On peut remarquer que cet écart diminue quand le rayon du cation augmente.

Etant donné que l'effet observé ici est le même que dans le DMF ou le DMM, on doit conclure de la même façon que le cation forme avec l'anion des paires d'ions du côté de l'atome d'azote comme Menard (88) l'a démontré.

II.3 - VIBRATION DE L'AMMONIAC

Lorsque l'on dissout une faible quantité de sel dans l'ammoniac, le spectre du solvant n'est pas modifié de façon très évidente. Cependant une évolution lente existe avec la concentration.

Dans la zone des vibrations de déformation, Lemley (25) n'a pas reporté les valeurs des fréquences observées en présence des sels de lithium. Pour des solutions concentrées de sel de sodium ou d'ammonium, cet auteur n'observe que deux raies à 1060 et 1120 cm^{-1} .

Nous avons porté également dans le tableau XXIII les fréquences que nous avons observées pour l'ammoniac.

II.3.1 - Vibration de déformation :

La vibration ν_4 vers 1645 cm^{-1} semble peu sensible tant que l'on n'atteint pas des concentrations élevées : pour des rapports molaires NH_3/sel de 9 ou 6, elle glisse vers 1630 cm^{-1} . Par contre pour ces concentrations les ailes à 1490 et 1765 cm^{-1} sont particulièrement visibles. La fréquence de la vibration ν_2 évolue avec la concentration. Il faut se souvenir que cette raie dans le solvant pur a une largeur à mi-hauteur supérieure à 80 cm^{-1} . Sa fréquence augmente de 1046 à 1090 cm^{-1} pour un rapport molaire NH_3/NaSCN inférieur à 12. Pour le sel de potassium, la

fréquence de cette vibration ν_2 croît également avec la concentration pour atteindre 1085 cm^{-1} pour un rapport molaire de 6.

Le glissement de cette raie montre bien que le cation est solvaté. Il y a, dans ces solutions, deux types de molécules d'ammoniac, les unes "libres", les autres engagées dans la sphère de solvation du cation. Les molécules d'ammoniac s'échangent entre ces deux systèmes et l'on observe une bande enveloppe d'au moins deux raies.

11.3.2 - Vibration de valence :

Dans cette zone, les phénomènes observés sont nettement différents quand on passe du sodium au potassium.

Pour le sel de potassium, le spectre entre 3100 et 3500 cm^{-1} est similaire au spectre de l'ammoniac pur. L'intensité globale diminue mais l'intensité relative des raies à 3210 et 3296 cm^{-1} reste à peu près constante. La vibration ν_3 glisse de quelques cm^{-1} vers les basses fréquences et semble croître très légèrement en intensité quand la concentration en sel augmente (fig. 50).

Les perturbations sont beaucoup plus importantes dans le cas du sel de sodium (fig. 51). Le spectre obtenu pour $\text{NaSCN}, 6 \text{ NH}_3$ est très proche de celui de $\text{NaI}, 6 \text{ NH}_3$ (figure 59). Ceci semble indiquer que le cation peut jouer un rôle considérable vis à vis des vibrations de valence du solvant. Des phénomènes similaires ont été observés pour les nitrates

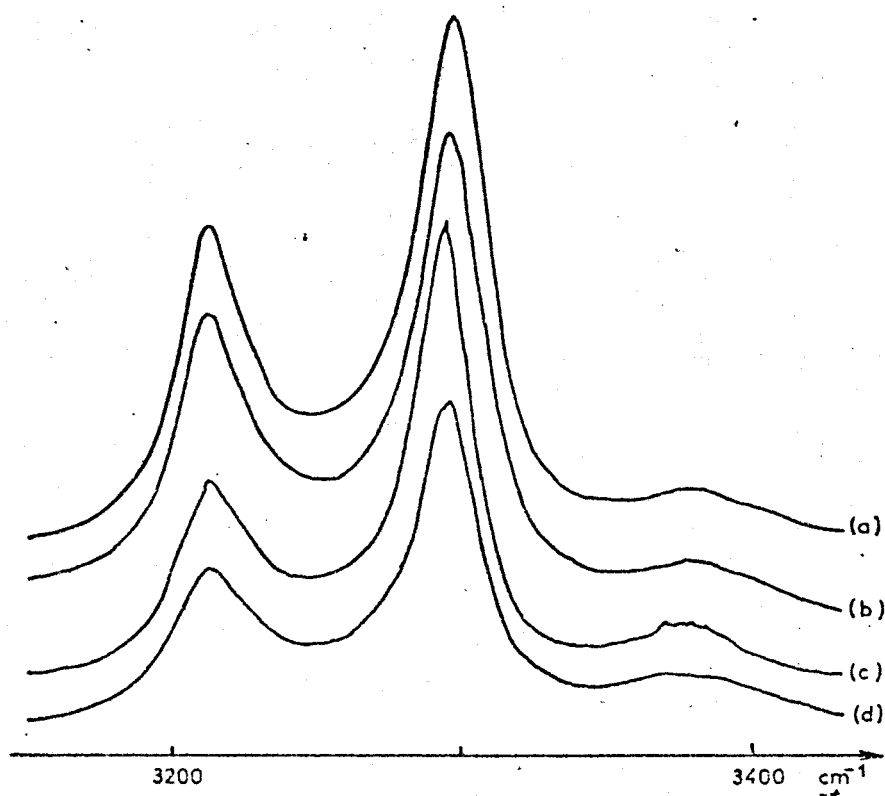


Fig. 50 : Spectre des vibrations de valence de l'ammoniac en fonction de la concentration en sel de potassium.

Le rapport molaire sel/ NH_3 :

a) 1/49 ; b) 1/24 ; c) 1/12 ; d) 1/6

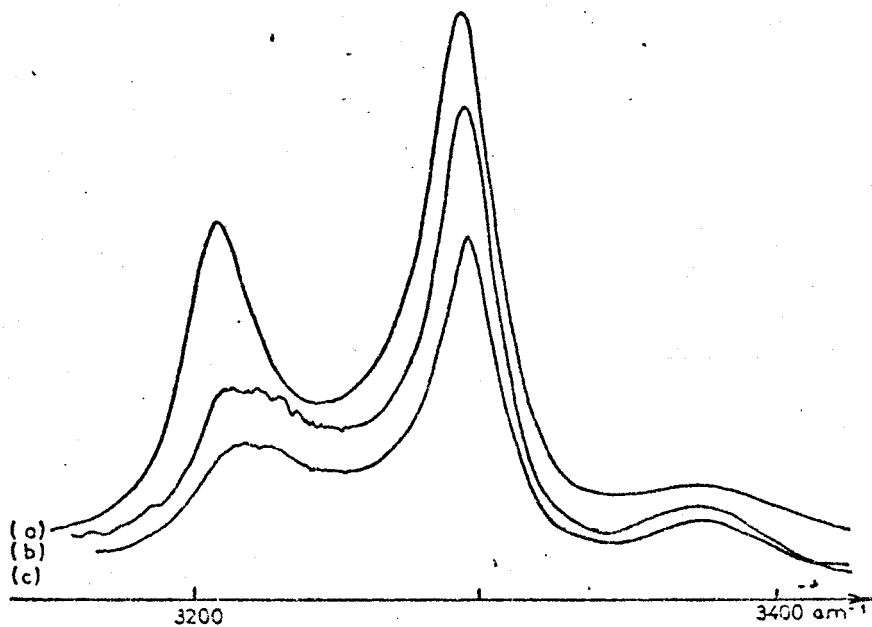


Fig. 51 : Spectres des vibrations de valence de l'ammoniac en fonction de la concentration en sel de sodium

Rapport molaire sel/ NH_3 :

(a) 1/24 ; (b) 1/11,5 ; (c) 1/6

de sodium et de lithium. Il faut considérer ici encore que l'ion sodium a tendance à s'entourer d'une couche de solvation dont on observe ici les perturbations dues à l'interaction ion-dipôles.

II.4 - CONCLUSION

Nous avons vu dans ce chapitre que la fréquence de la vibration ν_3 s'abaissait légèrement en présence d'ions thiocyanates. Le glissement important de la vibration ν_2 ne peut s'expliquer que par la formation d'une sphère de solvation autour du cation. En solution diluée, l'intensité de la raie des molécules engagées dans cette couche de solvation est très faible par rapport à l'intensité de la raie des molécules du solvant. Au fur et à mesure que la concentration croît, les molécules associées au cation deviennent plus nombreuses que celles du solvant ; on observe une bande qui enveloppe les deux raies et dont le sommet glisse vers les hautes fréquences quand la concentration augmente. La vibration ν_4 et le doublet de la résonance de Fermi semblent n'être perturbés que lorsque la solution a une composition proche de celle d'un ammoniacate.

L'ion thiocyanate est peu perturbé par le solvant lui-même. Il semble subir l'influence du cation solvaté principalement du côté de l'atome d'azote. On voit donc apparaître, lorsque la concentration croît, des paires d'ions entre le cation solvaté et l'anion. Ce sont des paires d'ions à solvant partagé.

- CHAPITRE III -

ÉTUDE DE QUELQUES HALOGÉNURES ALCALINS EN SOLUTION
DANS L'AMMONIAC

III.1 - INTRODUCTION

Si on s'attend à ce que les ions nitrate ou thiocyanate perturbent peu le spectre du solvant, il n'en est pas de même pour les halogénures. Leur solubilité varie considérablement : les fluorures et les chlorures sont très peu solubles à l'exception des sels de sodium et d'ammonium, les bromures le sont davantage et les iodures sont les plus solubles. A concentration égale on prévoit une interaction plus forte avec les bromures qu'avec les iodures. Le plus souvent on observera le résultat de l'action conjuguée du cation et de l'anion.

En spectroscopie Raman, les iodures ont fait l'objet de quelques travaux ainsi que le chlorure d'ammonium (24) et l'ammoniacate de bromure de sodium (90). Gardiner et coll. (24) ont montré l'influence des iodures alcalins sur la vibration ν_2 de l'ammoniac. Gans et Gill (28) ont étudié les spectres complets d'iodure de sodium, rubidium, césium, argent, béryllium, aluminium et gallium, tandis que Lagowski et coll. (91) analysaient une solution d'iodure de sodium diluée et que Smith (21) réalisait les spectres de solution saturée d'iodure de lithium, sodium et ammonium. Les premiers travaux sur l'iodure de sodium dans l'ammoniac liquide semblent avoir été réalisés par Leonard, Lippincott, Nelson et Sellers (92) en 1955.

Dans les solutions diluées de bromure ou d'iodure, on peut espérer observer les ions solvatés séparément si l'on considère que chacun est entouré de sa propre sphère de solvatation. Les cations attirant le doublet libre de l'azote auront tendance à perturber les vibrations angulaires et les anions, par liaisons hydrogène, modifieront d'abord les vibrations de valence. En augmentant la concentration de sel, des paires d'ions solvatées apparaîtront comme dans les cas précédents (fig. 43).

Nous allons considérer successivement l'influence des bromures puis des iodures avant d'étudier l'évolution des spectres des iodures de potassium et de sodium avec la concentration. Nous pourrons alors comparer ces résultats avec ceux obtenus pour des ammoniacates d'iodure et de bromure de sodium.

III.2 - INFLUENCE DES BROMURES ALCALINS

Les solutions diluées de bromures alcalins, contenant 2 moles pour cent de sel (ou 0,5 % pour le césium) ont été analysées en diffusion Raman et simultanément en RMN du proton par Lelieur (83). Ce dernier n'a mis en évidence qu'un seul signal simple pour chaque solution. La valeur du glissement chimique observé évolue peu avec les différents sels : il se déplace vers les champs faibles tandis qu'avec les solutions métalliques il se fait vers les champs forts.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que pour des solutions diluées de thiocyanate de sodium ou de potassium, on pouvait observer des modifications assez nettes du spectre de l'ammoniac. Nous avons porté dans le tableau XXV les valeurs des paramètres observés pour les différentes raies de l'ammoniac en présence des bromures alcalins.

L'analyse de ces résultats montre bien que la vibration ν_3 est influencée par l'anion. La résonance de Fermi voit ses deux composantes glisser très légèrement vers les basses fréquences mais garder encore le même profil que dans l'ammoniac pur. La vibration ν_4 ici encore ne semble pas perturbée. Dans le cas de la vibration ν_2 il est intéressant de remarquer que le sommet de la composante polarisée semble peu varier d'un sel à l'autre ; de même pour la composante dépolarisée, la fréquence est toujours 10 cm^{-1} plus élevée que celle de la composante polarisée. Il n'y a que dans le cas du lithium que nous avons observé un faible épaulement vers 1080 cm^{-1} sur le spectre polarisé qui semble donc indi-

- TABLEAU XXV -

Paramètres des différentes raies observées sur les spectres
des solutions diluées de bromure alcalin dans l'ammoniac

	NH ₃ pur	Li Br	Na Br	K Br	Rb Br	Cs Br
% sel	0	2	2	2	2	0,6
$\bar{\nu}$	3379	3374	3374	3375	3374	3379
ν_3 W1/2	70	63	60	60	70	70
ρ	0,85	0,8	0,85	0,85	0,84	0,85
$\bar{\nu}$	3296	3294	3293	3294	3295	3296
W1/2	36	34	36	34	36	37
ν_1 ρ	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06	0,05
+ $\bar{\nu}$	3210	3208	3208	3209	3209	3210
$2\nu_4$ W1/2	32	30	34	30	30	34
ρ	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06
$\bar{\nu}$	1638	1634	1637	1636	1638	1635
ν_4 W1/2	82	60	50	65	60	76
ρ	0,84	0,8	0,81	0,82	0,8	0,8
$\bar{\nu}_{\parallel}$	1046	1046	1055	1055	1055	1048
ν_2 $\bar{\nu}_{\perp}$	1057	1065 (1080)	1064	1063	1065	1057
W1/2	86	90	100	90	100	90
ρ	0,52	0,5 à 0,8	0,63	0,6	0,6	0,54

Les fréquences $\bar{\nu}$ et largeur à mi-hauteur W 1/2 sont en cm⁻¹
 ρ : taux de dépolarisation



quer deux espèces de molécule d'ammoniac correspondant au solvant et au solvate. En outre, si l'on calcule point par point le rapport de dépolarisation, celui-ci jusque vers 1050 cm^{-1} est voisin de 0,5 tandis que vers 1100 cm^{-1} il est proche de 0,8. Ceci montre bien que la bande large que nous observons est en fait l'enveloppe de plusieurs raies que l'on ne peut distinguer, sauf peut être dans le cas du lithium ; l'une de ces raies correspondrait au solvant, l'autre au solvate dans lequel existe des interactions ion-dipôle relativement fortes.

III.3 - INFLUENCE DES IODURES ALCALINS SUR LE SPECTRE DU SOLVANT

Nous avons porté dans le tableau XXVI les valeurs obtenues pour des solutions concentrées de sels dans l'ammoniac. Dans la zone des vibrations de valence (Fig. 52), on peut constater un abaissement très net de la fréquence de la vibration ν_3 : de 10 à 25 cm^{-1} ; l'écart provient de la différence de concentration entre les sels de rubidium ou de césium et les autres. Les raies des vibrations ν_1 et $2 \nu_4$ se rapprochent, essentiellement à cause de l'abaissement de la fréquence de la raie la plus élevée. Dans le cas du sodium et du lithium, la perturbation est plus importante que pour les autres.

Pour une solution saturée d'iodure de sodium, Smith (21) a obtenu un spectre identique au nôtre. Dans une solution saturée d'iodure de lithium, il a observé également trois raies à 3215 , 3290 et 3360 cm^{-1} , tandis que pour une solution de composition $\text{LiI}, 4 \text{ NH}_3$ il n'observe plus que deux

- TABLEAU XXVI -

Paramètre des différentes raies de l'ammoniac
en présence d'iodure alcalin

	NH ₃ pur	LiI	NaI	KI	RbI	CsI
rapp molaire		1/7	1/6.5	1/5.5	1/8	1/10
v ₃						
$\bar{\nu}$	3379	3360	3354	3355	3365	3369
W1/2	70		45	56	50	50
ρ	0,75		0,66	0,76	0,75	0,75
v ₁						
$\bar{\nu}$	3296	3290	3284	3284	3288	3288
W1/2	36		28	26	32	36
ρ	0,06		0,1	0,09	0,06	0,1
+ 2v ₄						
$\bar{\nu}$	3210	3215	3221	3208	3207	3209
W1/2	34		40	28	30	30
ρ	0,06		0,1	0,09	0,06	0,1
v ₄						
$\bar{\nu}$	1750-1800		1740	1750	1755	1755
W1/2			120	140	150	160
$\bar{\nu}$	1638	1640	1639	1636	1635	1637
W1/2	82		65	75	70	70
$\bar{\nu}$			1519	1485	1500	1510
W1/2			120	130	110	120
v ₂						
$\bar{\nu}$	1046	1130	1115	1100	1085	1080
W1/2	86		97	110	107	100
ρ	0,52		0,7	0,74	0,7	0,75
$\bar{\nu}$			1065			
			452	320	350	330
			(57)	(55)	(140)	(120)
			397	289		
			(76)	(53)		
			357	250		
			(50)	(40)		



raies à 3350 et 3270 cm^{-1} avec un épaulement qui apparaît sur son spectre vers 3240 cm^{-1} . On voit donc ici un effet coopératif de l'anion et du cation. Nous étudierons plus en détail ce phénomène en fonction de l'influence de la concentration en iodure de sodium.

La fréquence de la vibration ν_4 semble ici encore ne pas être affectée par la présence de sel ; seule l'intensité de la raie vers 1640 cm^{-1} paraît augmenter. Si dans l'ammoniac pur nous avons noté une bande très faible et très large centrée vers $1750-1800 \text{ cm}^{-1}$, il est évident ici (fig. 53) que cette bande est devenue plus intense et par là, mieux définie autour de 1750 cm^{-1} . De plus, on voit nettement apparaître une seconde bande large vers 1500 cm^{-1} . L'intensité de ces raies est fonction de la concentration. Corset (5) en spectroscopie infrarouge, a attribué les ailes de la raie observée à 1629 cm^{-1} à des combinaisons entre le mode ν_4 et les modes du réseau. L'existence dans les ammoniacates des raies Raman à 113 et 130 cm^{-1} , correspondant aux modes observés dans l'ammoniac pur à 104 et 138 cm^{-1} , peut étayer cette interprétation : $1640 + 113 = 1753$ et $1640 - 130 = 1510$.

On peut aussi envisager que les sels alcalins, brisant les associations par pont hydrogène de l'ammoniac, favorisent la libre rotation de la molécule. Ces ailes de part et d'autre de la raie à 1640 cm^{-1} seraient alors des ailes de rotation-vibration du mode ν_4 .

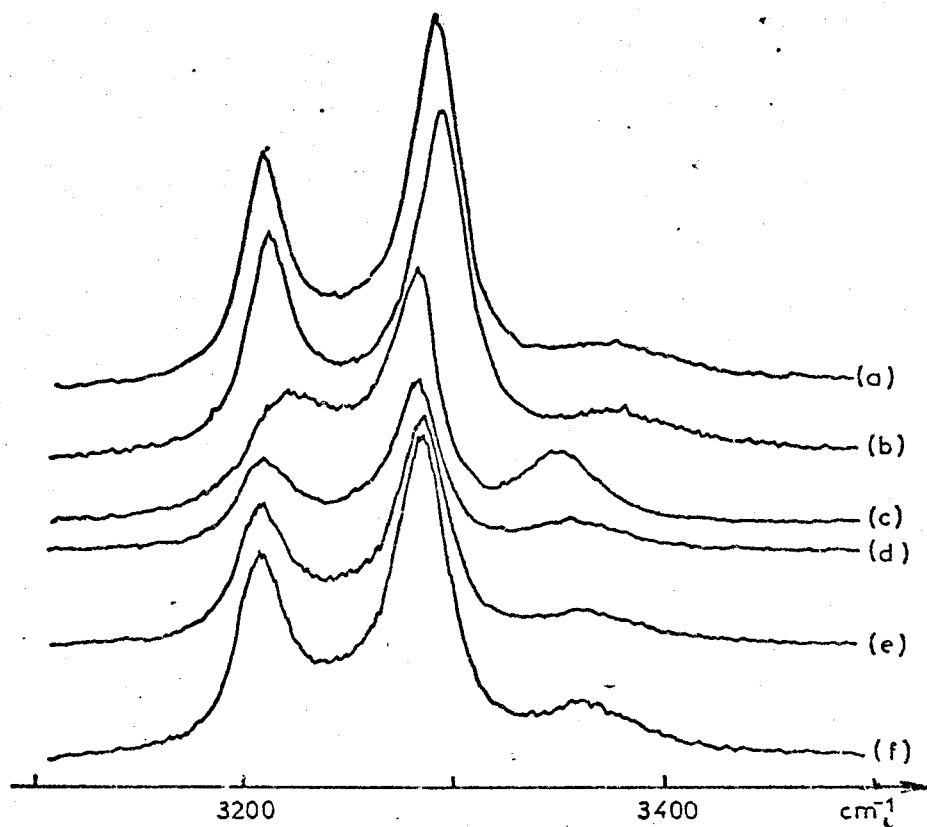


Fig. 52 : Influence des iodures alcalins sur le spectre Raman des vibrations de valence de l'ammoniac
a) NH_3 pur ; NH_3 en présence de (b) LiI ; c) NaI ; d) KI ; e) RbI ; f) CsI

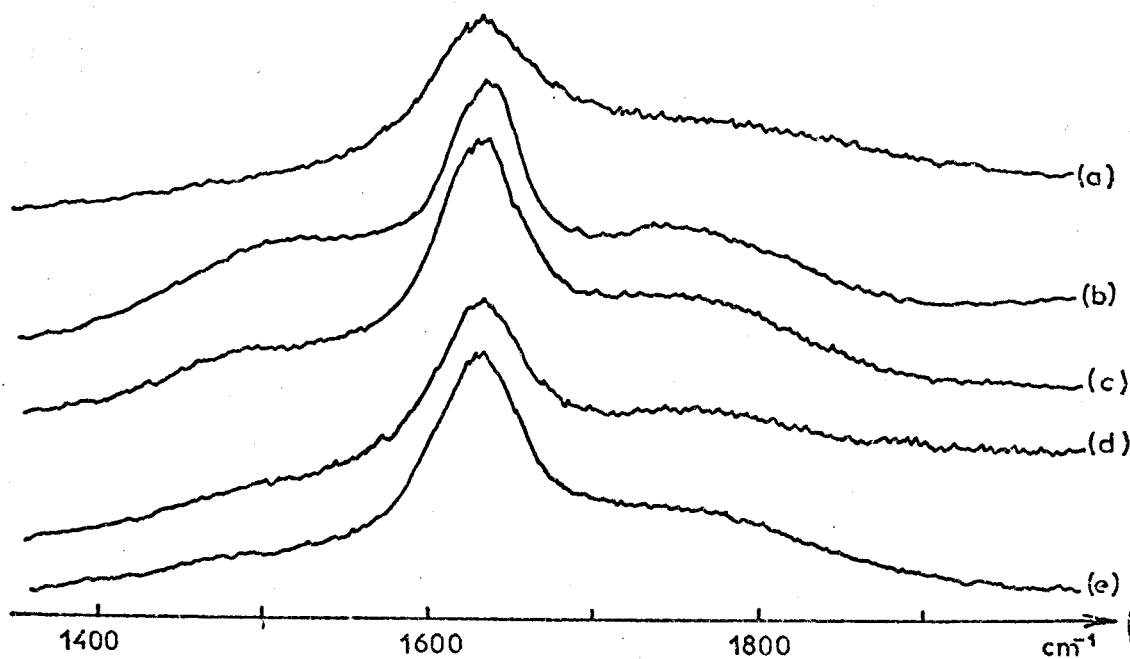


Fig. 53 : Influence des iodures alcalins sur la vibration ν_4 de l'ammoniac
a) NH_3 pur ; NH_3 en présence de (b) NaI ; c) KI ; d) RbI ; e) CsI



La vibration ν_2 est très sensible à la nature et à la concentration du cation. La figure (54) montre son évolution en fréquence pour les différents cations alcalins. Gardiner (24) a observé cette bande à 1100, 1110 et 1104 cm^{-1} pour des solutions d'iodures de potassium, de sodium et de lithium respectivement. Gans et Gill (28) l'ont observée à 1085 cm^{-1} en présence d'iodure de césium et à 1100 cm^{-1} pour des solutions de sel de rubidium ou de sodium. Smith (21) a noté dans une solution saturée de NaI la valeur 1120 cm^{-1} et dans celle de LiI 1155 cm^{-1} . Alors qu'en infrarouge on observe un dédoublement de la raie, ou une multiplication des sous maxima, nous n'avons observé ici qu'une bande toujours très large, dont le sommet est mal défini.

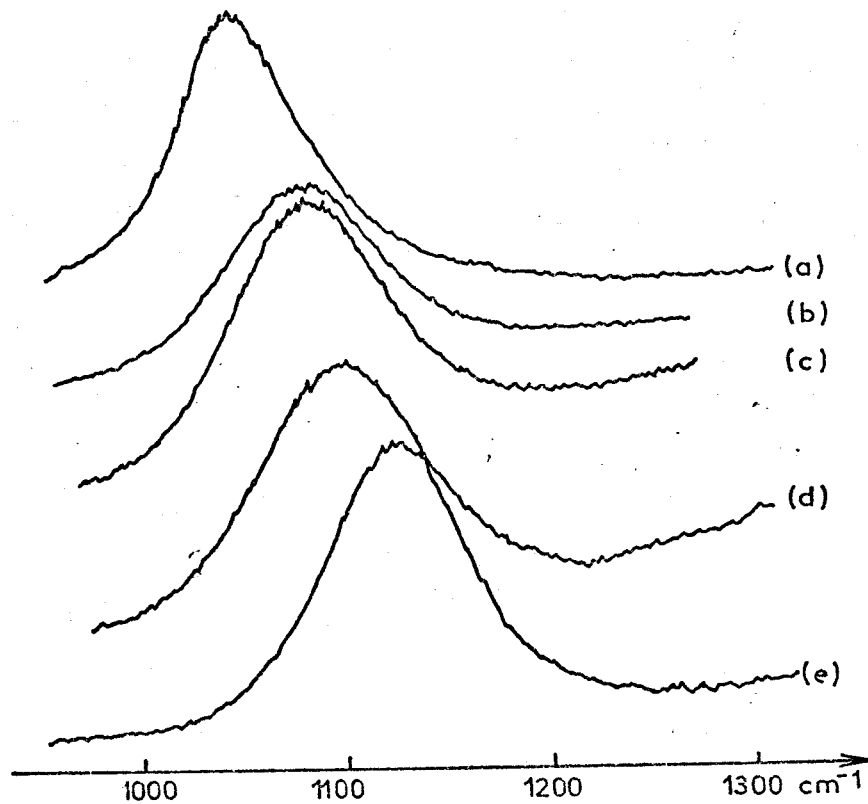


Fig. 54 : Influence des iodures alcalins sur la vibration ν_2 de l'ammoniac
a) NH_3 pur ; NH_3 en présence de (b) CsI ; c) RbI ; d) KI ; e) NaI

Si pour l'ammoniac pur, le taux de dépolarisation varie avec la température entre 0,52 et 0,7, en présence des iodures comme des bromures alcalins il varie entre 0,6 et 0,8. En fait lorsque l'on calcule point par point ce taux de dépolarisation, on vérifie qu'il évolue avec la fréquence. On peut alors, comme nous le verrons au paragraphe suivant, déconvoluer le spectre en deux bandes larges ; l'une vers 1069 cm^{-1} a un taux de dépolarisation voisin de 0,55, l'autre vers 1120 cm^{-1} est presque totalement dépolarisée ($\rho \approx 0,82$).

En dessous de 600 cm^{-1} dans le liquide on s'attend à observer, quand elles existent, les vibrations "ion-cage". Nous avons mis en évidence non pas des raies mais des bandes de près de 150 cm^{-1} de largeur à mi-hauteur centrées vers 440 cm^{-1} pour l'iodure de sodium et entre 350 et 300 cm^{-1} pour les autres cations plus lourds (fig. 55)

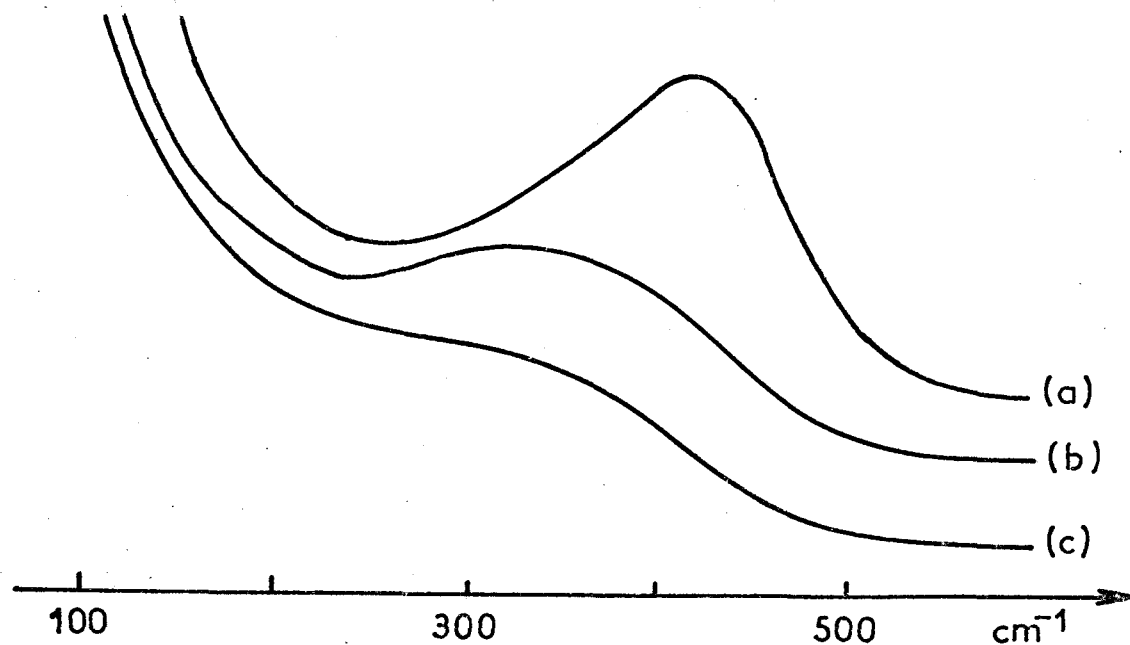


Fig. 55 : Spectre de basse fréquence de l'ammoniac en présence de
a) NaI ; b) KI ; c) RbI

Nous avons décomposé cette bande en deux ou trois composantes. Une telle décomposition mathématique doit cependant être considérée avec quelques précautions ; il est en effet nécessaire de soustraire l'aile de diffusion de la raie Rayleigh et pour cela connaître son profil. En supposant ce dernier, lorentzien, gaussien ou quadratique, nous avons effectué les déconvolutions. Les sommets des raies ainsi calculées varient peu en fréquence mais les intensités changent considérablement. Nous verrons dans un paragraphe suivant que pour l'iodure de sodium ce massif laisse place à deux bandes à basse température ; à température ambiante, nous avons déconvolué ce massif en trois composantes pour l'iodure de sodium (fig. 56) à 453, 392 et 337 cm^{-1} et pour l'iodure de potassium à 325, 290 et 254 cm^{-1} .

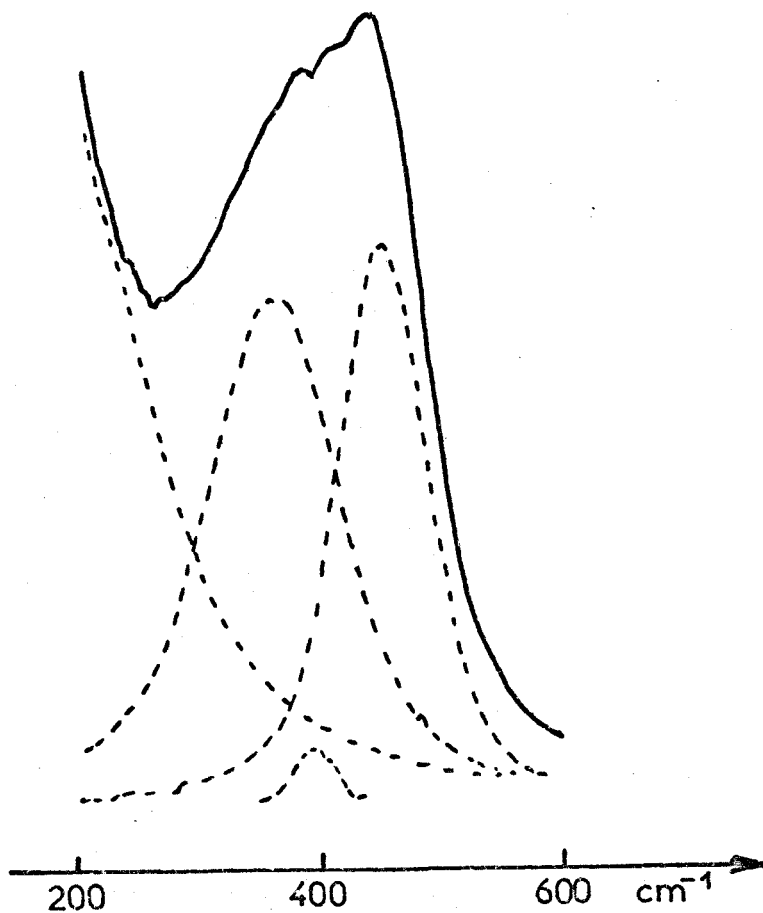


Fig. 56 : Déconvolution de la bande observée dans la solution de composition $\text{NaI}, 4 \text{NH}_3$

Roberts, Lemley et Lagowski (91) ont observé une bande faible et large pouvant contenir deux raies centrées à 325 et 450 cm^{-1} dans une solution d'iodure de sodium de rapport molaire 1/12. Smith (21) a noté pour une solution saturée d'iodure de lithium une bande à 465 cm^{-1} et pour une solution saturée d'iodure de sodium deux bandes à 450 et 100 cm^{-1} .

III.4 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

Nous avons dit précédemment que les cations agissaient sur la vibration de déformation symétrique ν_2 et les anions sur les vibrations de valence principalement. Ces interactions se traduisent ici encore par des variations d'intensité et des glissements de fréquence. La figure 57 représente l'évolution des fréquences avec la concentration lorsque la fraction molaire en ammoniac passe de 100 à 80 % en présence de NaI ou de KI. On peut voir que la vibration ν_3 subit bien l'influence de l'anion : sa fréquence s'abaisse et sa demi-largeur diminue lorsque la concentration croît. Pour l'iodure de potassium, les raies vers 3210 et 3300 cm^{-1} voient également leurs fréquences s'abaisser de façon régulière ; cependant si pour la vibration ν_3 le glissement extrême est de 22 cm^{-1} , il est ici de 4 et 12 cm^{-1} respectivement, ce qui n'est pas contradictoire avec la résonance de Fermi que nous avons démontré précédemment. Pour l'iodure de sodium (fig. 58), l'évolution est la même tant que la fraction molaire en sel ne dépasse pas 10 %. Pour les solutions de composition NaI, 6 NH_3 et NaI, 4 NH_3 si le maximum de la raie de haute fréquence varie de la même façon que pour les solutions de potassium, le "sommet" de la composante basse fréquence semble glisser beaucoup plus

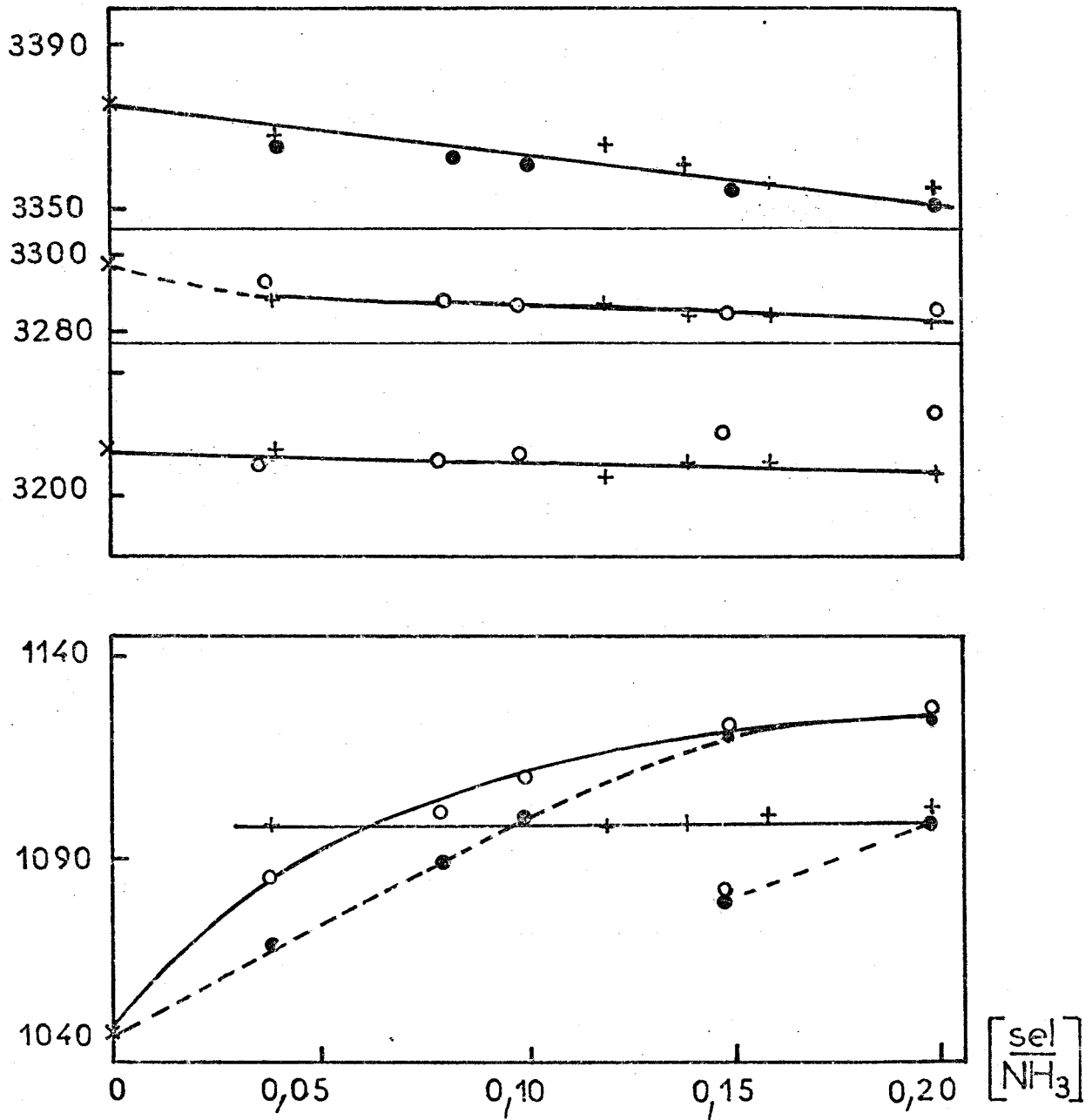


Fig.57 : Evolution de la fréquence des vibrations de l'ammoniac en fonction du rapport molaire sel/NH₃ exprimé en %



- × NH₃ pur ; + en présence de KI
- composante polarisée en présence de NaI
- composante dépolarisée en présence de NaI

fortement passant de 3209 à 3215 et 3220 cm^{-1} et même 3228 cm^{-1} pour une solution saturée. Smith (21) a obtenu une valeur similaire pour une solution de composition $\text{NaI } 2,3 \text{ NH}_3$. Il est probable que le massif comporte plus de deux raies. En effet pour les solides obtenus à partir des solutions $\text{NaI}, 4 \text{ NH}_3$ et $\text{NaI}, 6 \text{ NH}_3$, on observe dès -10°C , quatre raies à 3214, 3240, 3260 et 3285 cm^{-1} simultanément au dédoublement de la vibration ν_3 à 3348 et 3356 cm^{-1} ; ceci semble indiquer l'existence de deux types de molécule d'ammoniac dans le solide comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

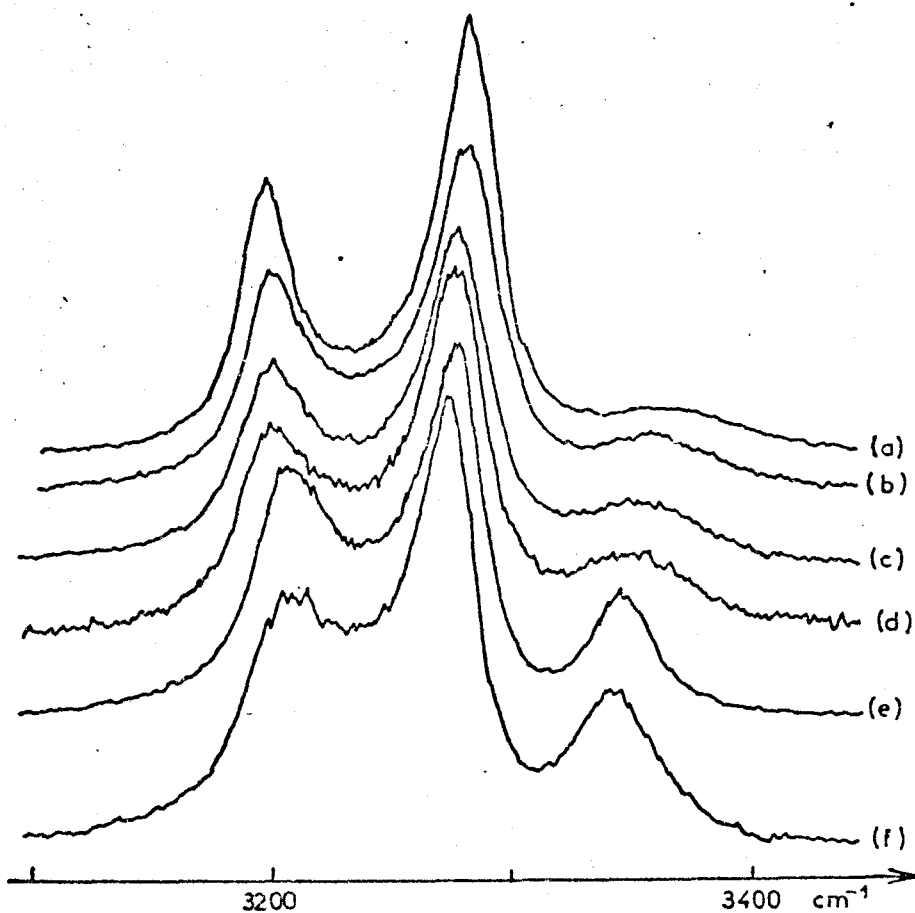


Fig. 58 : Evolution du spectre des vibrations de valence de l'ammoniac en fonction de la fraction molaire d'ammoniac dans les solutions d'iodure de sodium
a) 100 (% NH_3) ; b) 96 ; c) 92 ; d) 90 ; e) 88 ; f) 80

L'analyse du spectre anisotrope du liquide à 25°C ne laisse apparaître que trois raies centrées à 3354,5, 3284,6 et 3233,3 cm^{-1} . Nous ne pouvons donc affirmer l'existence de plus de trois raies entre 3100 et 3400 cm^{-1} dans le liquide. Plusieurs types de molécules d'ammoniac peuvent exister dans ces solutions concentrées de sel mais nous n'observons que l'enveloppe des spectres attribuables à chacun.

Pour la vibration ν_2 on peut constater dans le cas du sel de potassium (fig. 57) que le sommet de la raie sur le spectre polarisé est déjà au voisinage de 1100 cm^{-1} pour une teneur en sel de 4 % ; lorsque la concentration croît, le glissement vers les hautes fréquences continue faiblement. Pour le sel de sodium l'évolution est plus progressive de 1055 à 1128 cm^{-1} pour le sommet observé sur le spectre polarisé. Dans tous les cas cette bande reste large, de l'ordre de 100 cm^{-1} . Ce n'est que pour la solution de composition NaI, 6 NH_3 que ce massif de 130 cm^{-1} de large, fait apparaître deux maxima distincts à 1080 et 1120 cm^{-1} . La mesure du taux de dépolarisation donne pour ces raies 0,6 et 0,83 respectivement. Sur les autres spectres, lorsque une seule bande large est observée, le taux de dépolarisation est plus faible du côté des basses fréquences que de l'autre : il évolue toujours en augmentant de 0,55 vers 0,8 lorsque la fréquence augmente entre 1050 et 1100 cm^{-1} alors que pour l'ammoniac pur il est égal à 0,52.

Nous avons porté également sur la figure 57 les valeurs des maxima observés sur les spectres dépolarisés. L'hypothèse de l'existence, dans les solutions d'iodure de sodium, de deux bandes, paraît bien justifiée.

Il semble bien que l'on puisse attribuer la raie presque totalement dépolarisée à la vibration ν_2 des molécules directement liées au cation, c'est-à-dire, à celle de la première couche de solvatation de l'ion métallique. La raie observée dans un cas à 1080 cm^{-1} , ou la composante la plus polarisée en général, serait à attribuer à la vibration ν_2 des molécules plus éloignées du cation et donc subissant une interaction plus faible.

Nous n'avons pas reporté les valeurs de la fréquence de la vibration ν_4 sur la figure 57. Cette raie reste toujours faible et son centre semble ne pas varier à $1640 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$. En outre, elle est toujours accompagnée, comme pour l'ammoniac pur d'une bande large centrée vers $1750 - 1780 \text{ cm}^{-1}$ et lorsque la concentration augmente, par une seconde bande symétrique de la précédente vers $1520-1845 \text{ cm}^{-1}$.

III.5 - ETUDE D'UN AMMONIACATE D'IODURE DE SODIUM : $\text{NaI}, 5 \frac{1}{7} \text{NH}_3$

Parmi les solutions étudiées au paragraphe précédent se trouvent celles de composition $\text{NaI}, 6 \text{NH}_3$ et $\text{NaI}, 4 \text{NH}_3$. Ces mélanges semblent solides vers 20°C mais n'ont une structure nettement cristalline qu'au voisinage de 0°C . L'étude de Léonard et coll. (92) donne pour le composé tétrammine un point de fusion de $+ 3^\circ\text{C}$. L'existence de ces composés (93, 94) et d'un autre de type $\text{NaI}, 4,5 \text{NH}_3$ (94, 95) a été proposée mais il n'existe pas d'étude récente du diagramme de phase NaI/NH_3 . Régis, Limouzi et Corset (90) ont étudié en absorption infrarouge un mélange de composition $\text{NaI}, 5 \frac{1}{7} \text{NH}_3$; il semble d'après leurs travaux que ce

mélange est en fait un ammoniacate isomorphe de ceux donnés pour le chlorure et le bromure de sodium dont la structure est connue (96).

Nous avons rassemblé dans le tableau XXVII les valeurs des fréquences reportées par Régis et Coll. (90) ainsi que les nôtres. Il semble bien que les composés étudiés dans les trois cas soit le même et que ce soit l'ammoniacate $\text{NaI}, 5 \frac{1}{7} \text{NH}_3$. Un examen macroscopique des tubes renfermant ces échantillons montre qu'à 20°C les mélanges sont solides mais si celui à 4NH_3 est alors transparent, celui à 6NH_3 montre l'existence d'un mélange de solide avec un peu de liquide. Après refroidissement, le premier fait apparaître un solide polycristallin transparent avec dans la partie supérieure du tube un solide blanc dans lequel nous n'avons mis en évidence aucune raie Raman. Il semble donc que cet examen macroscopique soit en faveur de notre hypothèse de l'existence uniquement de l'ammoniacate d'iodure de sodium $\text{NaI}, 5 \frac{1}{7} \text{NH}_3$, dans les tubes scellés que nous avons étudiés.

Un examen attentif du tableau XXVII et des figures 59 à 62 montre que la quasi totalité des raies observées à 170 K se dédouble indiquant l'existence de deux types de molécule de NH_3 . Cependant pour la vibration ν_4 nous n'avons indiqué que la valeur du milieu de la bande observée, celle-ci étant trop faible pour pouvoir être décomposée en deux de façon certaine. L'évolution de la bande observée entre 1000 et 1200 cm^{-1} est particulièrement intéressante. Sur la figure 60, nous avons porté les spectres obtenus à 298 K, 285 K et 170 K pour le mélange à 6NH_3 et à 298 K et

- TABLEAU XXVII -

Fréquences des vibrations observées pour les mélanges NaI, 4 NH₃
 et NaI, 6 NH₃ et attribution

NH ₃ 80 K Raman	NaI 6 NH ₃ 180 K Raman	NaI 4 NH ₃ 180 K Raman	NaI 5 $\frac{1}{7}$ NH ₃ (90) 80 K ir	Attribution
3383			3392	
3370	(3366)			} v ₃ (F)
	3356	3357	3362	
	3348	3350	3352	
	3282	3285		v ₃ (E)
3273	~ 3268	~ 3260		
3241	~ 3240	~ 3240	3250	2 v ₄ ²
3203	3211	3214		v ₁
1676			1686	} v ₄
1632	1651	1648		
			1626 1615	
			1174	} v ₂
	1142	1135	1153	
	1132	1120	1118	
			1104	
(1080)			1093	
1074	1075	1077	1083	
	1065	1068	(1067)	
1055	(1056)			} ρ NH ₃ + Harmonique ou combinaison
			843	
			796	
			769	
			656	
			616	
			594	
			478	NH ₃
	461	458		v Na ⁺ --- NH ₃
	440	445	442	libration NH ₃
425	(430)			
			401	
	388	386		v Na ⁺ --- NH ₃
	373	373		
357	(357)	(350)		libration NH ₃
330			339	
297	(300)		296	
	(236)		238	
	(198)		218	
136	129	130		} translation NH ₃
105	113	113		



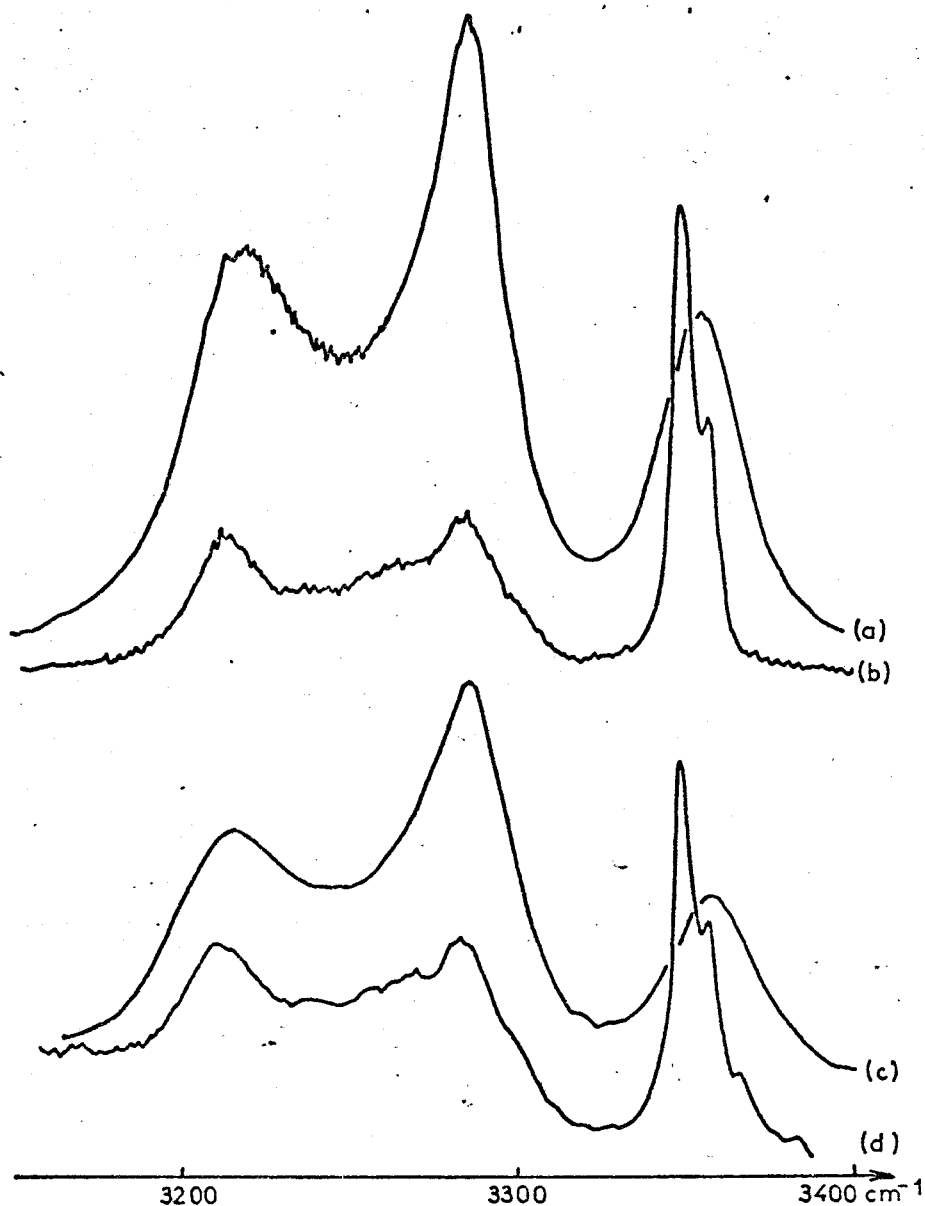


Fig. 59 : Spectre des vibrations de valence de l'ammoniac en présence d'iodure de sodium

a) rapport molaire $\text{NH}_3/\text{NaI} = 4$ à 273 K et b) à 173 K

c) rapport molaire $\text{NH}_3/\text{NaI} = 6$ à 293 K et d) à 173 K



170 K pour celui de 4 NH_3 . La similitude des spectres à basse température montre non seulement que les solides doivent être identiques mais qu'il existe deux types de molécules d'ammoniac dans le cristal comme dans le liquide pour le mélange à 6 NH_3 . Dans un mélange de composition KI, 6 NH_3 nous avons observé également à basse température l'apparition de deux faibles bandes à 1075 et 1122 cm^{-1} .

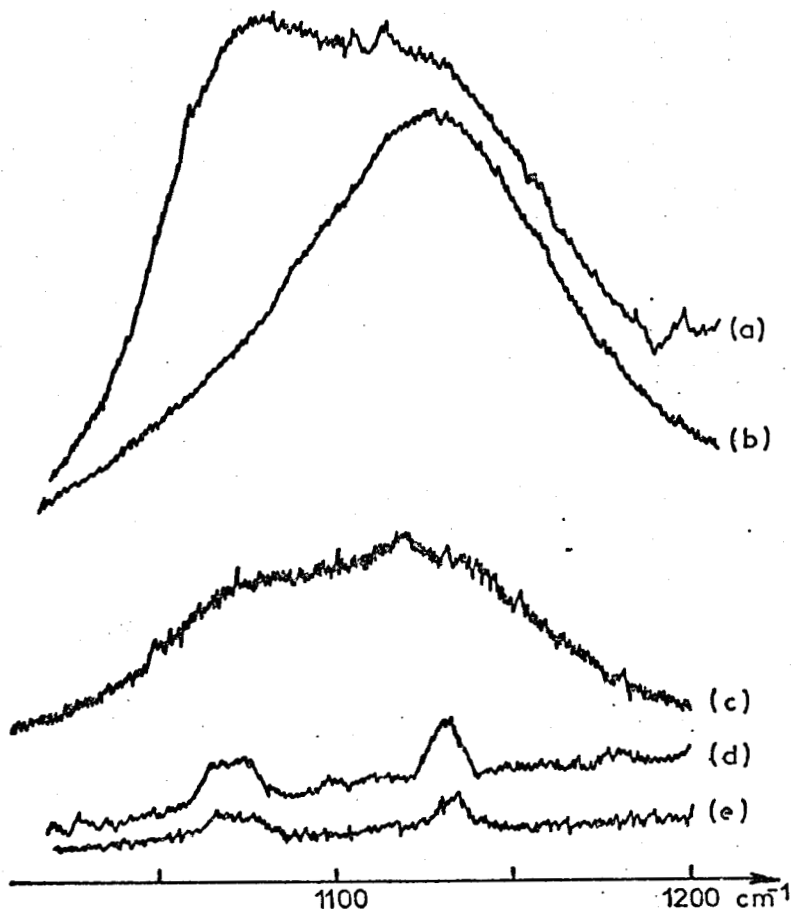


Fig. 60 : Influence de la concentration en sel et de la température sur la vibration ν_2 de l'ammoniac

- a) rapport molaire $\text{NH}_3/\text{NaI} = 6$ à 298 K
- b) $\text{NH}_3/\text{NaI} = 4$ à 298 K
- c) $\text{NH}_3/\text{NaI} = 6$ à 285 K
- d) $\text{NH}_3/\text{NaI} = 4$ à 170 K
- e) $\text{NH}_3/\text{NaI} = 6$ à 170 K

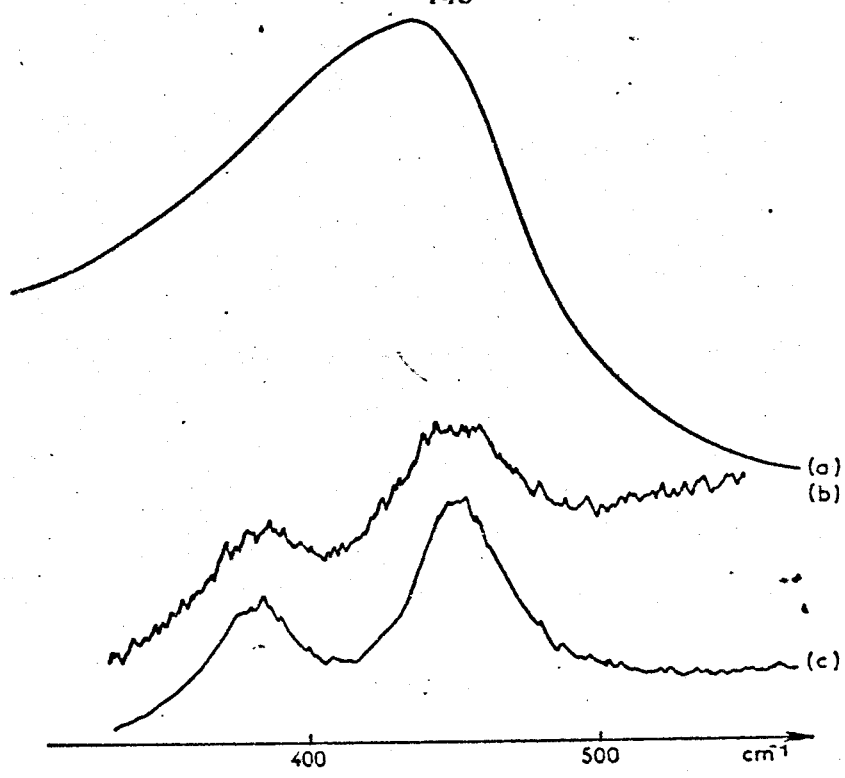


Fig. 61 : Spectre observé dans la zone des vibrations métal azote
 a) pour la solution de rapport molaire $NH_3/NaI = 6$ à 293 K
 b) pour le solide de rapport molaire $NH_3/NaI = 6$ à 173 K
 c) pour le solide de rapport molaire $NH_3/NaI = 4$ à 173 K

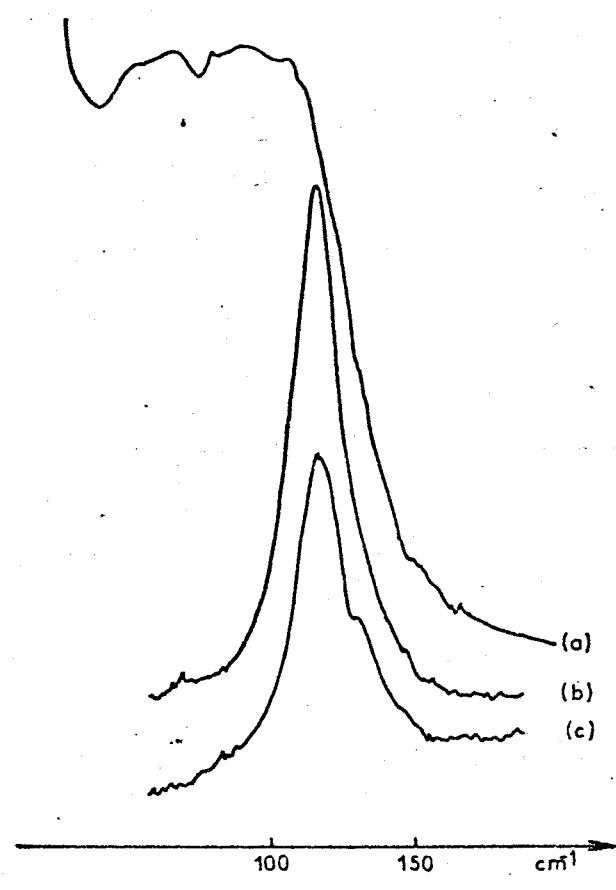


Fig. 62 : Spectre de l'ammoniacate d'iodure de sodium, zone des très basses fréquences
 a) solution de rapport molaire $NH_3/NaI = 6$ à 300 K et (c) après solidification à 173 K
 b) solution de rapport molaire $NH_3/NaI = 4$ après solidification à 165 K



Enfin dans la région des basses fréquences (fig. 61), la bande très large centrée à 440 cm^{-1} et que Léonard et coll. (92) avaient également observée à 435 cm^{-1} dans le liquide, laisse apparaître deux bandes dissymétriques autour de 450 et 383 cm^{-1} dès 270 K . A 170 K , on peut nettement décomposer chacune en deux raies. Les raies observées à 442 cm^{-1} et à 373 cm^{-1} sont à attribuer aux vibrations Na-NH_3 . Dans les très basses fréquences (fig. 62) apparaissent encore deux raies fortes à 130 et 113 cm^{-1} . Ce sont les modes de translation, qui dans l'ammoniac pur à 180 K apparaissent à 126 et 96 cm^{-1} .

III.6 - L'AMMONIACATE DE BROMURE DE SODIUM DEUTERIE

Ce composé a été étudié en détail par Régis, Limouzi et Corset (90) qui nous ont également fourni l'échantillon. Nous avons porté dans le tableau XXVIII les valeurs des fréquences que nous avons observées pour le liquide et pour le solide ainsi que celles de Régis, Limouzi et Corset pour le composé cristallisé avec leur attribution. Il faut remarquer sur la figure 63 que même à basse température, le massif $2300-2400\text{ cm}^{-1}$ n'est pas résolu. Ceci indique donc que les raies restent larges à basse température et qu'elles se chevauchent trop pour être distinguées. L'observation de plusieurs composantes pour les vibrations de valence comme pour le mode ν_2 indique bien que toutes les molécules d'ammoniac n'ont pas le même environnement.

- TABLEAU XXVIII -

Fréquences et attribution des bandes observées
pour l'ammoniacate $\text{NaBr } 5 \frac{1}{7} \text{ND}_3$

Régis, Limouzi, Corset (90)		Présent travail		
ir : 77 K :	R : 100 K :	180 K :	298 K :	
2515	2517	2514		} ν_3
2501		2508		
	2492	(2492)	2497	
		2487		
		(2480)		
2405				} $\nu_1 + 2\nu_6^4 + 2\nu_2^4$
2391	2385	2385	2395	
2345	2355	2360		
2331		2337		
2213				
1303				} ν_4
1245				
1208		1207	1190	
1183	1188	1176		
1170				
(1160)				
908				} ν_2
888	888	878		
866		865		
856	858	850	851	
842		838		
834				
818				
803				
770				
641				} ρND_3
571				
475		486		} $\nu \text{Na}^+ \text{--- ND}_3$
		446		
392				} $\nu \text{Na}^+ \text{--- ND}_3$
351	366	355	350	
300-282	323	312		
262-232	262	260		
243				} libration
226				
		177, 135		} translation
		110, 93		



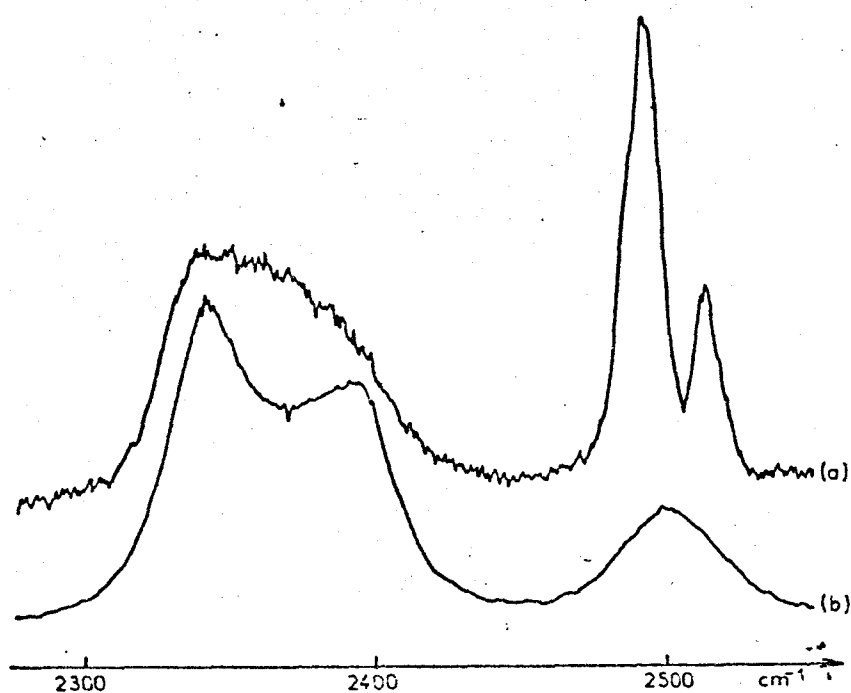


Fig. 63 : Spectre des vibrations de valence de NaBr 5 1/7 ND₃
a) à 173 K b) à 293 K

III.7 - SPECTRE DE L'IODURE DE SODIUM ET DE POTASSIUM AMMONIATE

Nous avons réalisé une solution sursaturée d'iodure de sodium que nous avons ramenée à température ordinaire avant de sceller sous vide l'échantillon.

Le spectre observé dans ce cas (fig. 64) montre deux raies larges à 441 cm⁻¹ et 1120 cm⁻¹, des bandes faibles à 639-665 cm⁻¹ ainsi qu'à



Fig. 64 : Spectre de l'ammoniac :

Pour une solution de rapport molaire $\text{NH}_3/\text{NaI} = 5$: a) polarisée
b) dépolarisée
c) pour le sel solvaté



1650 cm^{-1} et un massif très large de 3100 à 3180 cm^{-1} . Ce massif possède plusieurs maxima à 3120, 3220, 3295 et 3362 cm^{-1} . Si les raies larges observées en dessous de 2000 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations de déformation de l'ammoniac et aux vibrations $\text{Na}^+ - \text{NH}_3$, par contre l'existence de ce massif, dont les maxima correspondent à peu près aux fréquences observées pour les solutions, laisse penser que les associations par pont hydrogène sont ici prépondérantes ce qui expliquerait un élargissement et par suite le recouvrement des raies attendues dans cette zone.

Un phénomène similaire a été observé pour l'iodure de potassium ammoniaté obtenu de la même façon que dans le cas du sodium. Outre des raies larges centrées vers 269, 360, 1112 et 1640 cm^{-1} , on obtient un massif allant de 3000 à 3400 cm^{-1} avec des maxima vers 3060, 3200 et 3288 cm^{-1} .

III.8 - CONCLUSION

Nous avons étudié dans ce chapitre l'influence des bromures et des iodures alcalins sur le spectre de l'ammoniac.

La fréquence de la vibration ν_2 croît lorsque le rayon du cation diminue. Il semble que la bande observée soit l'enveloppe d'au moins deux raies correspondant l'une aux molécules de solvant, l'autre aux molécules engagées dans la sphère de solvation du cation. Une étude complémentaire des profils sur les spectres infrarouges de ces solutions permettrait de mettre en évidence de façon plus certaine les octaèdres de solvation

s'ils existent réellement comme cela a été fait récemment dans d'autres systèmes (97). La fréquence de la vibration ν_3 paraît influencée par l'anion ; elle s'abaisse de quelques cm^{-1} pour des solutions diluées de bromure ; avec celles d'iodure elle diminue lorsque la concentration croît. Les vibrations ν_1 et $2 \nu_4$ semblent subir l'influence du cation et de l'anion.

En solution dans l'ammoniac liquide, les iodures de sodium et de potassium forment des paires d'ions entre le cation dans sa sphère de solvatation et l'anion. Il ne semble pas que l'on ait, même en solution concentrée, d'ions au contact.

Nous avons complété l'étude des ammoniacates de bromure de sodium deutérié et d'iodure de sodium hydrogéné commencée en infrarouge (90).

Enfin nous avons observé le spectre de l'ammoniac dans les iodures de sodium et de potassium ammoniatés solides. Dans la zone des vibrations de valence, on observe une large bande sans structure fine. Les autres régions du spectre montrent également un élargissement des raies de l'ammoniac. Deux raies apparaissent en dessous de 700 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations métal-azote en accord avec les résultats obtenus dans les solutions de ces sels. L'élargissement des bandes observées indique clairement que nous sommes en présence de plusieurs types de molécules d'ammoniac plus ou moins fortement associés aux ions.

- CONCLUSION -

Dans cette deuxième partie, nous avons mis en évidence les paires d'ions que forment les cations alcalins solvatés avec les divers anions.

L'ion nitrate ne semble pas être solvaté. Il donne des paires d'ions avec le cation à travers la sphère de solvatation de ce dernier.

L'ion thiocyanate forme des paires d'ions, principalement par son atome d'azote, avec le cation solvaté.

Les ions bromure et iodure forment également des paires d'ions. En leur présence les molécules de solvant sont plus fortement perturbées qu'avec les nitrates ou thiocyanates ; on observe un effet coopératif entre le cation et l'anion sur les vibrations ν_1 , $2 \nu_4$ et ν_4 . Pour cette dernière on voit apparaître deux ailes de part et d'autre de la fréquence centrale 1640 cm^{-1} qui ne semble pas être affectée.

Dans tous les cas, le cation alcalin semble exercer une forte attraction sur les molécules formant la première couche de solvatation qui a probablement une symétrie octaédrique dans le cas du sodium et du potassium. Cette attraction se manifeste essentiellement sur la vibration ν_2 de l'ammoniac. Une étude similaire en infrarouge du profil de cette bande devrait permettre de confirmer notre hypothèse sur la structure de cette sphère de solvatation.

Nous avons complété, par spectroscopie Raman, l'étude faite en infrarouge par Régis, Limouzi et Corset sur les ammoniacates de bromure et iodure de sodium et de nitrate de lithium à deux ou quatre molécules de ND_3 (90).

Enfin nous avons mis en évidence la structure complexe de la bande correspondant aux vibrations métal-azote en dessous de 500 cm^{-1} ; ceci montre l'existence de plusieurs types de vibrations entre le cation et les molécules de solvatation dans le liquide.

- 3ÈME PARTIE -

ÉTUDE DE QUELQUES SOLUTIONS MÉTAL-AMMONIAC
ET DE LEURS PRODUITS DE DÉCOMPOSITION PAR SPECTROMÉTRIE RAMAN

Nous avons étudié dans les chapitres précédents des solutions de sels alcalins. Lorsque l'on dissout des métaux alcalins dans l'ammoniac, on considère que l'on a ionisation du métal et solvatation du cation et de l'électron. On peut donc s'attendre à observer ces espèces solvatées et en particulier le cation comme dans les solutions de sels. Les solutions métal-ammoniac se décomposent en formant de l'amidure métallique et en libérant de l'hydrogène. La réaction est lente à basse température ; une élévation de cette dernière, la présence de catalyseur augmente considérablement la vitesse de la réaction. On pouvait penser que, dans le faisceau laser, les solutions de métal se décomposeraient plus rapidement.

Dans le premier chapitre, nous étudions une solution concentrée d'amidure de potassium et deux amidures solides : celui d'ytterbium et celui de lithium.

Le sel de potassium est l'un des rares qui soit soluble et cela nous permet de comparer les fréquences des vibrateurs N-H dans NH_3 et NH_2 . Les groupements NH_2 perturbent moins le solvant que les autres anions ; on devra voir l'influence du cation sur les molécules d'ammoniac. Enfin, c'est une étude nécessaire avant d'aborder celle des solutions de potassium dans l'ammoniac liquide. De même avant d'étudier les solutions de lithium dans l'ammoniac, nous avons analysé les amidures de lithium hydrogéné et deutérié. En outre, ces composés n'ont pas été étudiés par diffusion Raman ; seul leur spectre infrarouge a été réalisé entre 450 et 3500 cm^{-1} (98). Nous avons pris enfin l'amidure d'ytterbium $\text{Yb}(\text{NH}_2)_3$, dont le spectre infrarouge est également partiellement connu. Ces deux sels présentent une certaine analogie dans leur spectre Raman, bien que les atomes métalliques soient de tailles différentes.

Dans le second chapitre, nous analyserons les résultats que nous avons observés pour des solutions de lithium dans l'ammoniac. Dans le domaine des très faibles concentrations, on pouvait espérer mettre en évidence le spectre de l'électron solvaté. Dans les solutions de lithium, comme dans celles de potassium, nous n'avons rien observé d'autre que le spectre de l'ammoniac pur. Aux fortes concentrations en métal, on s'attend à observer les vibrations de l'édifice $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$.

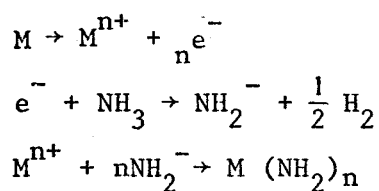
Enfin nous comparons les spectres obtenus pour l'armoniac absorbé sur du lithium et pour le calcium hexamine ; tous deux sont solides à température ordinaire.

- CHAPITRE 1 -

ÉTUDE DU SPECTRE RAMAN DE QUELQUES AMIDURES

1.1 - INTRODUCTION

Les solutions de métaux dans l'ammoniac liquide se décomposent plus ou moins rapidement suivant les réactions suivantes :



soit globalement : $M + n NH_3 \rightarrow M (NH_2)_n + \frac{n}{2} H_2$

Cette décomposition est accélérée par une élévation de température ainsi que par l'emploi de sel de fer ou de fer métallique comme catalyseur ; par contre, l'utilisation de métal très pur et de cellule très

propre permet de conserver la solution métal-ammoniac pendant plusieurs mois en tubes scellés sans décomposition apparente importante.

L'amidure de lithium n'est pas soluble dans l'ammoniac (97) et la décomposition d'une solution lithium-ammoniac donne donc un précipité blanc cristallisé et un surnageant incolore.

Les amidures d'ytterbium ne sont pas solubles dans l'ammoniac (100).

L'amidure de potassium est soluble dans l'ammoniac (98), on obtient alors une solution colorée en jaune lorsqu'elle est concentrée.

Nous étudierons successivement ici les spectres obtenus à partir des solutions de potassium, d'ytterbium et de lithium dans l'ammoniac, après leur décomposition.

1.2 - ETUDE D'UNE SOLUTION D'AMIDURE DE POTASSIUM

Le spectre infrarouge de l'amidure de potassium pur a été réalisé par Novak, Portier et Bouclier (99) tandis que Corset (5) a analysé celui d'une solution concentrée dans l'ammoniac liquide. Nous avons porté sur le tableau XXIX les valeurs des fréquences que nous avons observées. On constate sur la figure 65 que le mode ν_3 de l'amidure n'est pas visible alors qu'il a été observé par Corset en infrarouge à 3236 cm^{-1} . La raie de la vibration ν_9 du sel apparaît à 3194 cm^{-1} avec en épaulement la composante basse fréquence de la résonance de Fermi entre ν_1 et $2 \nu_4$ de

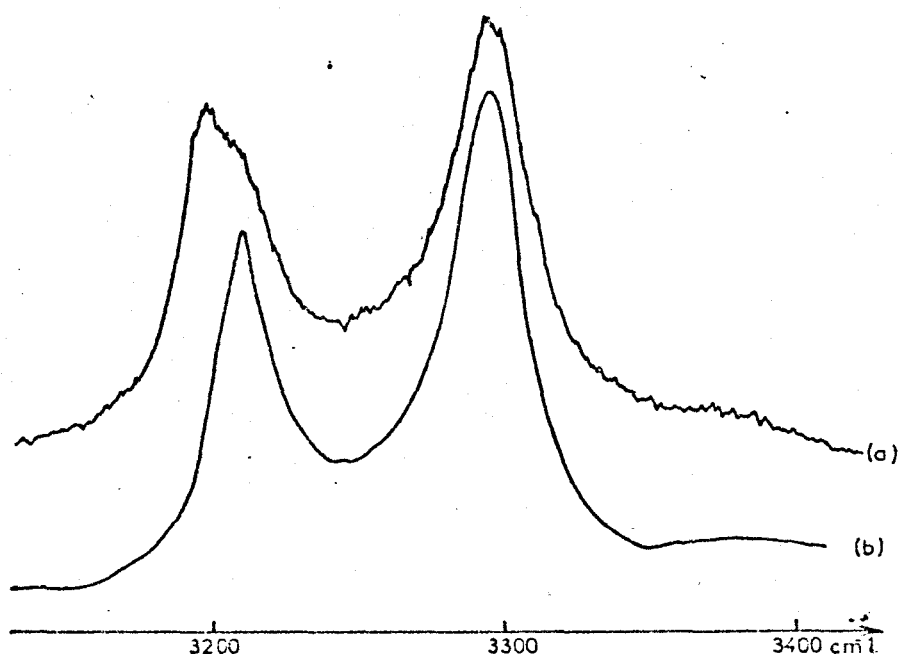


Fig. 65 : Spectre des vibrations de valence N-H

a) solution de KNH_2 (rapport molaire $\text{NH}_3/\text{sel} = 4$)

b) NH_3 pur

l'ammoniac. En infrarouge, Corset n'a pas observé de modification de fréquence pour les vibrations ν_4 et ν_2 de l'ammoniac, nous observons la bande attribuée au mode ν_4 vers 1640 cm^{-1} et une bande faible centrée à 1077 cm^{-1} qui pourrait avoir deux composantes à 1057 cm^{-1} et à 1105 cm^{-1} , valeur à laquelle on attend une vibration pour les molécules perturbées par l'ion potassium. De plus, une bande de 130 cm^{-1} de demi-largeur apparait à 417 cm^{-1} ; nous l'attribuons aux vibrations K-N. Dans les solutions d'halogénure de potassium, les valeurs observées pour ces vibrations K-N sont plus basses tandis que la perturbation sur le mode ν_2 de l'ammoniac. est plus importante. Ceci tend à prouver que dans le cas présent, l'interaction entre le potassium et la couche de solvation

est beaucoup plus faible que pour les halogénures. L'absence de structure fine pour les modes ν_1 et ν_2 de l'amidure, dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 30 cm^{-1} , montre qu'il n'y a pas plusieurs espèces discrètes d'interactions entre K^+ et NH_2^- . On doit donc être en présence de paire d'ions au contact dans la sphère de solvation ou peut être comme l'a suggéré Corset (5), d'agrégats $(\text{KNH}_2)_n$ dans NH_3 .

- TABLEAU XXIX -

Fréquences observées pour l'amidure de potassium (a)

KNH_2 sec	ir (b)	ir (c)	Raman	
		3382	3375	$\nu_3 \text{ NH}_3$
			3295	$\nu_1 + 2\nu_4 \text{ NH}_3$
3258	3236			$\nu_{\text{as}} \text{ NH}_2$
			3214	$\nu_1 + 2\nu_4 \text{ NH}_3$
3210	3186		3194	$\nu_s \text{ NH}_2$
	1628		1640	$\nu_4 \text{ NH}_3$
1546	1531		1519	$\delta \text{ NH}_2$
1200				
			1077	
	1032			$\nu_2 \text{ NH}_3$
			417	$\nu \text{ K-N}$

(a) en cm^{-1} ; (b) réf. 99 ; (c) réf. 5

1.3 - L'AMIDURE D'YTTERBIUM

C'est à partir d'une solution décomposée d'ytterbium dans l'ammoniac que nous avons étudié l'amidure de ce métal. En fait, d'après Howell et Pytlewski (100), il existe deux amidures d'ytterbium, l'un blanc correspondant à $\text{Yb}(\text{NH}_2)_3$, l'autre brun rouille de formule $\text{Yb}(\text{NH}_2)_2$. Ces composés ne sont pas solubles dans l'ammoniac, et le spectre du liquide présent dans le tube échantillon est identique à celui du solvant pur. Le spectre du solide blanc a été pris avec la microsonde Raman en focalisant le microscope sur le composé collant aux parois du tube.

Le spectre infrarouge d'un mélange de ces deux sels et contenant 76 % de $\text{Yb}(\text{NH}_2)_2$ a été observé en même temps que celui de $\text{Yb}(\text{NH}_2)_3$ pur, par Juza et Coll. (101). Ces derniers attribuent les fréquences 3342 et 3277 cm^{-1} pour $\text{Yb}(\text{NH}_2)_3$ et 3273 et 3210 cm^{-1} pour $\text{Yb}(\text{NH}_2)_2$ aux vibrations ν_{as} et ν_{s} respectivement.

Nous avons observé une raie moyenne à 3335 cm^{-1} avec un épaulement à 3329 cm^{-1} et une raie très forte à 3266 cm^{-1} , ces valeurs correspondent bien à celles obtenues en infrarouge pour $\text{Yb}(\text{NH}_2)_3$ (fig. 66). En outre, en augmentant au maximum la sensibilité de la microsonde Raman, nous avons observé deux raies faibles à 3208 et 3295 cm^{-1} qui correspondent à des traces d'ammoniac liquide.

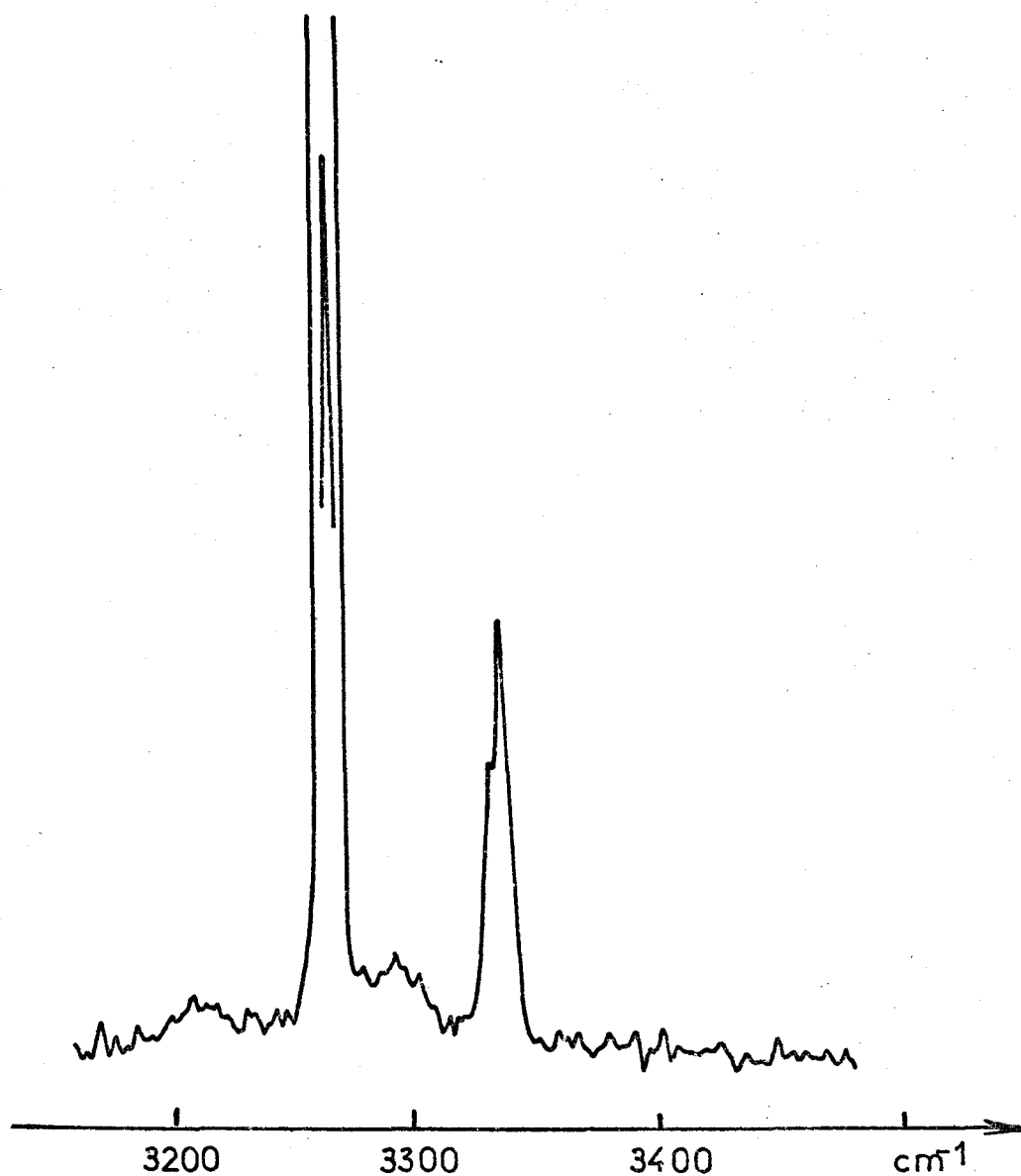


Fig. 66 : Spectre des vibrations de valence N-H de l'amidure d'ytterbium en présence d'ammoniac

Les vibrations de déformation sont toujours beaucoup plus faibles dans les systèmes que nous avons étudiés. Howell et Coll. (100) observent deux raies "fortes" à 1400 et 1111 cm^{-1} et deux d'intensité moyenne à 1515 et 1185 cm^{-1} sur le spectre infrarouge d'un mélange à 60 % de $\text{Yb}(\text{NH}_2)_2$. Pour Juza, un seul doublet mal résolu est observé à 1529 et 1519 cm^{-1} en présence de $\text{Yb}(\text{NH}_2)_3$ et une seule raie apparaît à 1504 cm^{-1}

pour $\text{Yb}(\text{NH}_2)_2$. Nous avons observé également un doublet à 1534 et 1526 cm^{-1} que nous attribuons au mode δNH_2 . Vers 810 cm^{-1} , une bande très faible doit correspondre à la vibration ν_{NH_2} .

En dessous de 700 cm^{-1} , on observe plusieurs groupes de raies (fig.67). Un ensemble de trois raies à 104 , 138 et 174 cm^{-1} peut être attribuée aux modes de translation du cristal. Le massif des raies 378 , 416 , 506 et 585 cm^{-1} , qui correspondent aux bandes infrarouge à 398 , 513 et 600 cm^{-1} , pourrait être attribué aux vibrations métal-azote.

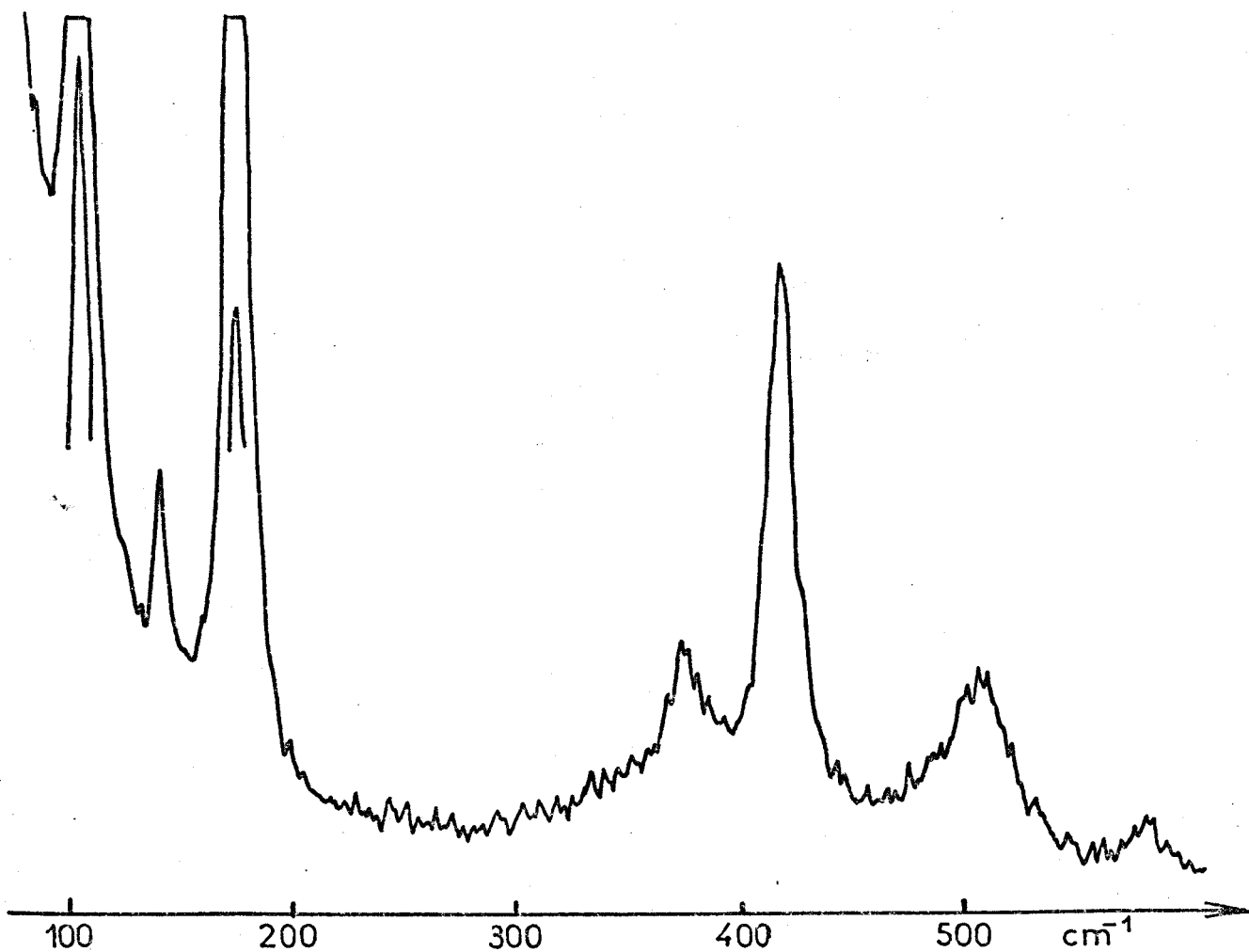


Fig. 67 : Spectre de basse fréquence de l'amidure d'ytterbium solide en présence d'ammoniac liquide à 293 K

Enfin, entre 200 et 400 cm^{-1} , on attend les librations du cristal. Juza et coll. ont noté (101) une bande infrarouge à 316 cm^{-1} ; nous n'observons qu'une bande faible et large centrée à 300 cm^{-1} .

Si pour le composé $\text{Yb}(\text{NH}_2)_2$, Juza et coll. ont donné le groupe d'espace ($I4_1/amd$), ils n'ont pas pu déterminer celui de $\text{Yb}(\text{NH}_2)_3$. Une étude complémentaire sera nécessaire pour interpréter totalement le spectre Raman.

1.4 - L'AMIDURE DE LITHIUM

L'amidure de lithium a une structure cristallographique connue, cristallisant dans le groupe d'espace $I\bar{4}$ (102). Les atomes d'azote y occupent une partie des sites tétraédriques. Tout comme celui d'ytterbium, l'amidure de lithium est insoluble dans l'ammoniac liquide. Nous l'avons obtenu après décomposition d'une solution en tube scellé de lithium dans l'ammoniac ou dans le deutéroammoniac. En outre, nous avons pu isoler le deutéroamidure de lithium pur après élimination de l'ammoniac ND_3 en excès par pompage sous vide poussé (10^{-6} torr). Le spectre obtenu dans ce dernier cas s'est trouvé être identique à celui réalisé lorsqu'un excès d'ammoniac ND_3 se trouvait dans le tube échantillon. Nous avons admis qu'il devait en être de même pour l'espèce hydrogénée et nous n'avons pas préparé d'amidure de lithium hydrogéné et non solvaté. Dans le liquide surnageant, nous n'avons pas observé les raies de l'ion amidure, seules celles de l'ammoniac apparaissent. Nous avons porté sur le tableau XXX les valeurs des fréquences observées pour les modes internes de l'espèce

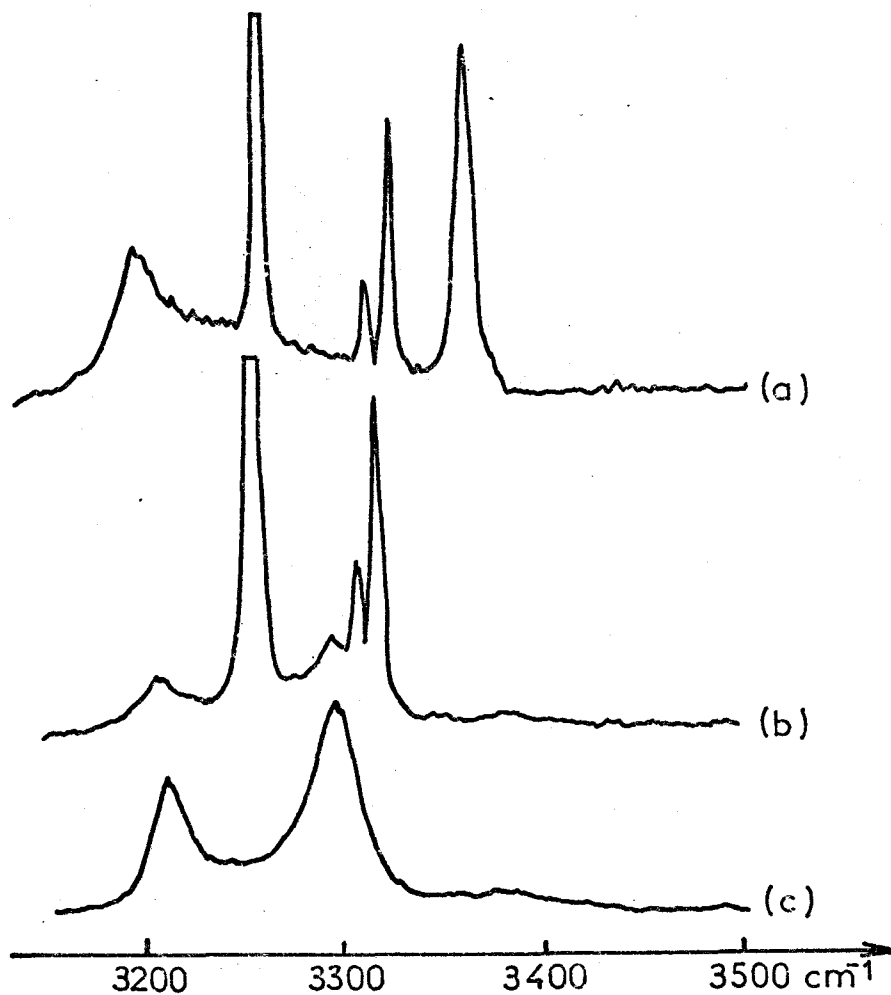


Fig. 68 : Spectre des vibrations de valence N-H de l'amidure de lithium en présence d'ammoniac
a) à 80 K
b) à 295 K
c) NH_3 pur à 295 K

hydrogénée en présence d'ammoniac et pour ceux du composé deutérié désolvaté et en présence de deutéroammoniac, à différentes températures. Nos résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par Novak (98) en infrarouge. Il faut noter pour l'amidure de lithium, comme pour l'amidure

d'ytterbium, l'éclatement en deux composantes du mode ν_{as} à 3309 et 3320 cm^{-1} , (2464 et 2470 cm^{-1} pour le composé deutérié) comme le montrent les figures 68 et 69.

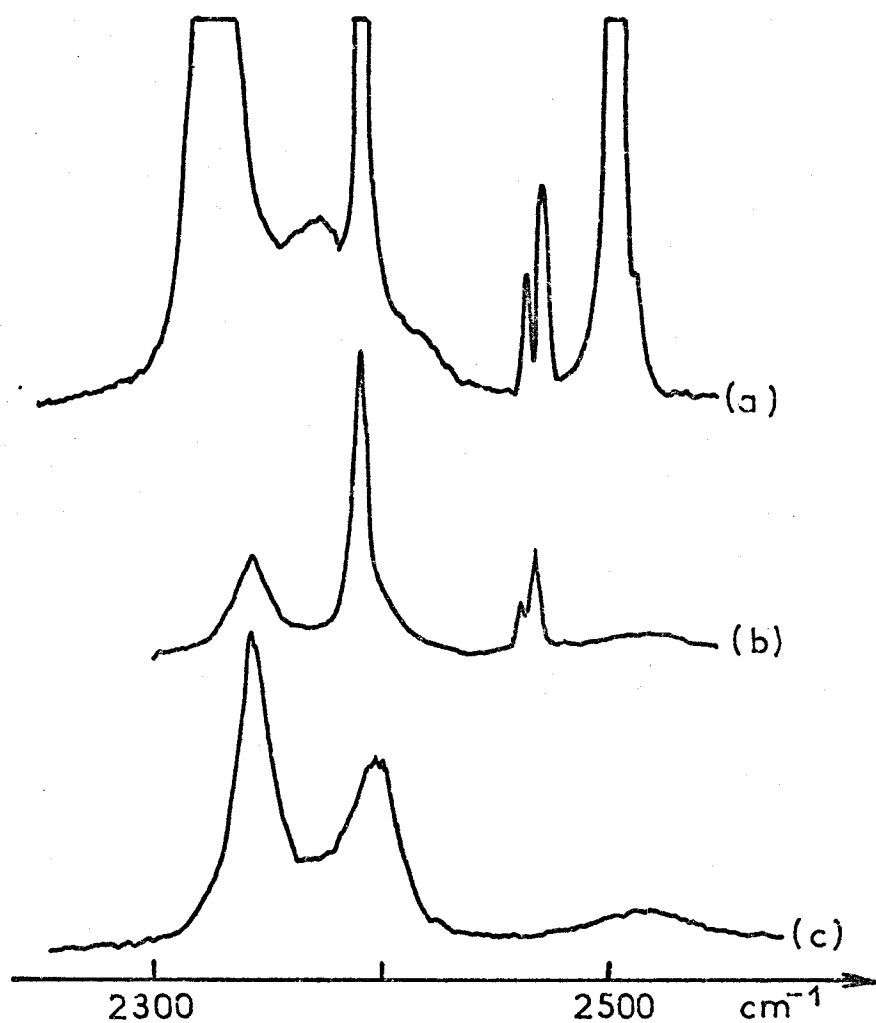


Fig. 69 : Spectre des vibrations de valence ND de l'amidure de lithium deutéré en présence de ND_3
a) à 155 K
b) à 295 K
c) ND_3 pur à 295 K



- TABLEAU XXX -

Fréquences (a) et attributions des raies observées
dans le domaine des vibrations internes de LiNH_2

NH ₃	LiNH ₂		LiNH ₂ , NH ₃		ND ₃	LiND ₂		LiND ₂ , ND ₃		Température
	(b)					(b)				
80 K	295 K	80 K	295 K	80 K	80 K	295 K	295 K	295 K	195 K	
3383										
3370			3380	3372						ν_3 NH ₃
	3313	3317	3320	3327						ν_{as} NH ₂
			3309	3315						
			3296							
3273				3270						$\nu_1 + 2\nu_4$ NH ₃
	3258	3261	3258	3263						ν_s NH ₂
3241										
3203			3213	3200						$\nu_1 + 2\nu_4$ NH ₃
					2518			2515	2513	ν_3 ND ₃
					2506				2504	
						2477	2470	2470	2472	ν_{as} ND ₂
							2464	2464	2466	
					2420				2410	$\nu_1 + 2\nu_4$ ND ₃
					2399,5			2393		
						2392	2394	2391	2393	ν_s ND ₂
					2377				2372	$\nu_1 + 2\nu_4$ ND ₃
					2327			2343	2326	
1876										
1678				1672						ν_4 NH ₃
1636			1642	1628						
	1564	1562	1558	1567						δ NH ₂
	1538	1530	1530	1527						
					1390					
					1217			1204	1210	ν_4 ND ₃
					1183				1176	
							1161	1163		δ ND ₂
						1145	1145	1146	1145	
1080				1077						
1072				1063						ν_2 NH ₃
1057			1056	1053						
					833				830	
					826				822	ν_2 ND ₃
					816			805	812	
	795		795	805						ρ NH ₂

(a) en cm^{-1} ; (b) réf. 98 ; (c) après élimination de ND₃

BIB
LILLE

BIB
LILLE

- TABLEAU XXXI -

Fréquences observées (a) pour l'amidure de lithium
dans la zone 0-700 cm^{-1}

LiNH ₂			LiND ₂			R (b)
(c)	dans NH ₃		(c)	sec	dans ND ₃	
	295 K	80 K		295 K	295 K	150 K
		103			92	1,119
				109	108	
	134	133			121	
	178	190		145	143	1,226
	238	245		195	196	1,220
	276	277		204	204	1,353
	288	295		215	215	1,34
	321	328		247	247	1,300
	345	353		260	264	1,306
		365				
	382	380		305	302	1,26
	406					
	415	416		317	317	1,309
450	440	450		380	384	1,145
	498	500		428	434	1,147
	512	516				
			450			
571	560	560		498	490	1,146
	660	664	560	580	580	1,137

(c) en infrarouge (réf.98) ; (b) $R = \frac{\nu_{\text{NH}_3}}{\nu_{\text{ND}_3}}$; (a) en cm^{-1}



En dessous de 700 cm^{-1} (fig. 70), on attend les modes de vibration métal-azote ainsi que les modes de réseau. Nous avons porté dans le tableau XXXI les fréquences que nous avons observées. On peut y constater l'identité des valeurs relevées pour le deutéroamidure sec ou en suspension dans l'ammoniac à température ambiante. La présence simultanée d'un peu d'ammoniac est ici plus gênante que pour les modes internes étant donnée la grande similitude des fréquences. On peut néanmoins diviser l'ensemble des raies observées en trois groupes d'après la valeur du rapport isotopique des fréquences lorsque l'on passe de l'espèce hydrogénée

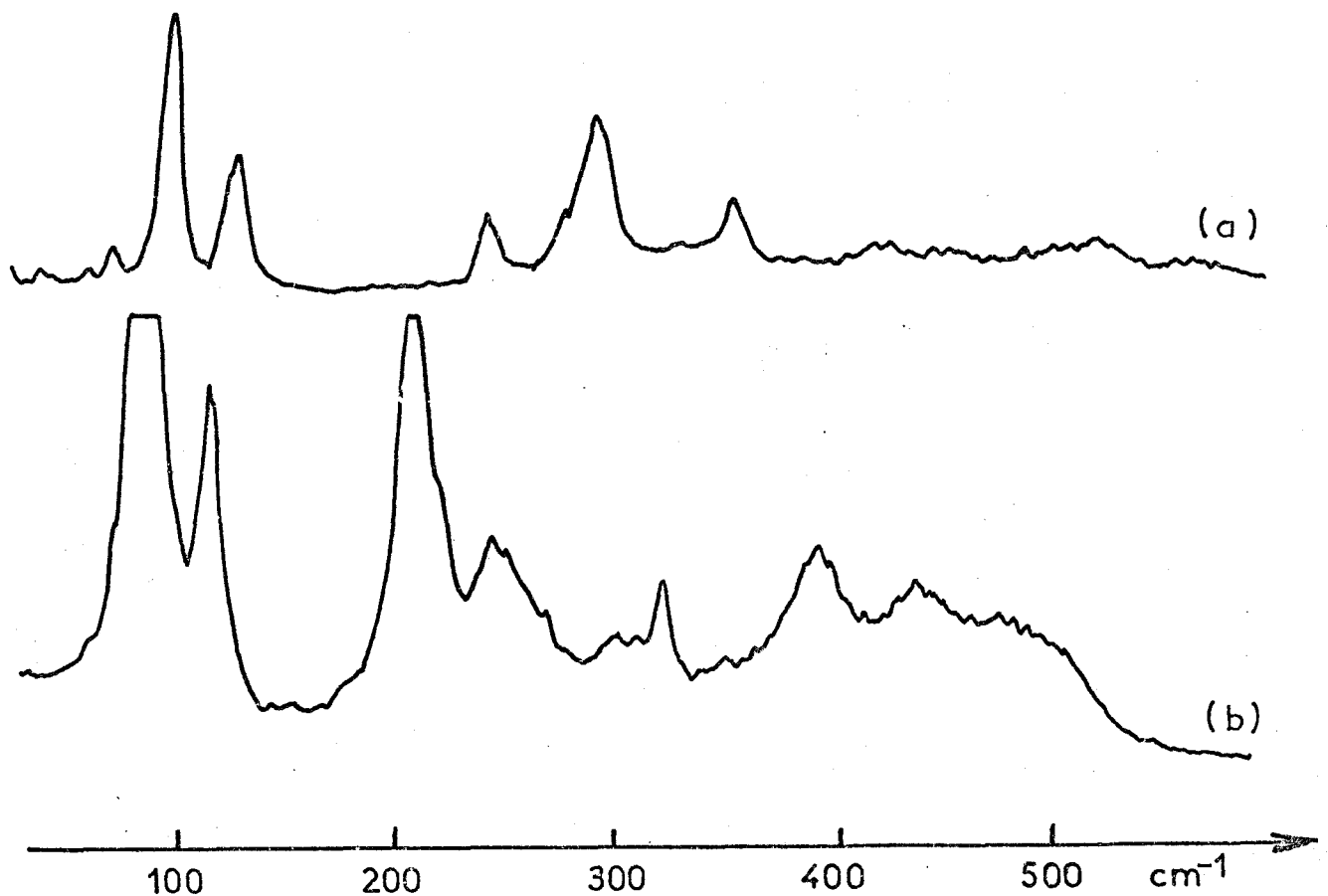


Fig. 70 : Spectre de basse fréquence de l'amidure de lithium

a) hydrogéné à 80 K

b) deutéré à 155 K

à l'espèce deutériée. En dessous de 250 cm^{-1} se trouvent les modes de translations. Nous avons observé trois raies, outre celle de l'ammoniac pur, avec un rapport isotopique de fréquences de 1,22. Un second groupe de 6 raies entre 250 et 420 cm^{-1} peut être attribué aux librations du cristal ; par deutération, les fréquences sont abaissées d'un facteur variable entre 1,30 et 1,35. Enfin, entre 440 et 700 cm^{-1} , nous observons un dernier groupe de quatre raies dont les fréquences sont divisées par $1,142 \pm 0,005$ lors de la deutération. Nous attribuons ces raies aux vibrations lithium-azote.

1.5 - CONCLUSION

Nous avons comparé le spectre d'une solution d'amidure de potassium avec celui de l'ammoniac pur. La comparaison des résultats obtenus en infrarouge et des nôtres, montre des écarts pouvant atteindre quelques nombres d'onde. Il semble que les espèces observées dans les deux cas ne soient pas exactement les mêmes. Nous n'avons cependant pas mis en évidence la vibration ν_{as} de l'amidure. Le fait que dans ces solutions, on observe la vibration ν_2 de l'ammoniac à 1077 cm^{-1} , semble indiquer que le potassium est entouré d'une couche de solvation.

Nous avons obtenu les spectres Raman de l'amidure d'ytterbium et des amidures de lithium hydrogéné et deutérié en excellent accord avec les spectres infrarouges. La valeur moyenne des fréquences d'élongation s'établit à 3288 cm^{-1} pour NH_3 solide, à 3291 cm^{-1} pour LiNH_2 et 3300 cm^{-1} pour $\text{Yb}(\text{NH}_2)_3$. En infrarouge, il a été obtenu 3286 cm^{-1} pour LiNH_2 ,

3231 cm^{-1} pour NaNH_2 et 3234 cm^{-1} pour KNH_2 . Pour les amidures que nous avons étudiés, on voit bien une première analogie ; de plus, dans les deux cas, le mode ν_{as} éclate en deux composantes dans les cristaux étudiés. Enfin les spectres obtenus entre 0 et 700 cm^{-1} pour LiNH_2 et $\text{Yb}(\text{NH}_2)_3$ présentent de grandes analogies entre eux. Bien que la structure de l'amidure d'ytterbium ne soit pas connue, il semble d'après nos résultats que l'environnement des atomes d'ytterbium et de lithium soit similaire dans le cristal.

- CHAPITRE II -

ÉTUDE DE QUELQUES SOLUTIONS DE MÉTAUX ALCALINS
DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

II.1 - INTRODUCTION

Depuis leur découverte par Weyl en 1864 (103), les solutions de métaux dans l'ammoniac liquide ont fait l'objet de très nombreux travaux du point de vue thermodynamique, magnétique, électrique et optique (6, 7, 8, 9). Dans ce dernier domaine, les études portent essentiellement sur les transitions électroniques.

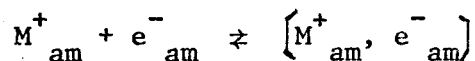
Les auteurs, habituellement, distinguent trois domaines de concentration. Dans celui des solutions diluées, lorsque la concentration en métal est inférieure à 10^{-3} molaire, la solution obtenue est incolore - en dessous de 10^{-5} M - ou bleue. Quand la concentration en métal est

supérieure à 3,5 molaire, ce qui représente 10 Mole Pour cent de Métal (10 MPM), les solutions sont mordorées et ont un caractère nettement métallique du point de vue électrique ou magnétique. Entre ces deux domaines, lorsque la concentration est comprise entre 10^{-2} et 3 moles par litre, on se trouve dans la zone où l'on observe la transition métal-non métal, et à basses températures, les transitions de phase liquide-liquide et liquide-solide.

Nous envisagerons successivement ces différents domaines pour tenter d'interpréter les résultats que nous avons obtenus principalement pour des solutions de lithium dans l'ammoniac mais aussi pour des solutions diluées de potassium et pour le calcium hexammine solide.

II.2 - DOMAINE DES SOLUTIONS DILUEES

Dans le domaine des faibles concentrations, la nature des espèces en présence peut être décrite par l'équilibre suivant, en admettant que toutes les espèces soient solvatées par l'ammoniac (am) :



La constante d'équilibre a été calculée dans le cas du sodium par Dewald et Roberts (104) : $K = 3,41 \cdot 10^{-3}$ à -34°C .

Dans une revue des propriétés de ces solutions, Lagowski (105), bien que ne disposant pas d'informations structurales directes, conclut que l'ion Li^+ dans cet équilibre est tétracoordonné tandis que pour les ions des autres métaux alcalins ou alcalinoterreux, les ions sont hexacoordonnés. Enfin l'électron solvaté " e^- " a fait l'objet de nombreux travaux ; en RPE ou RMN, certains auteurs (110, 111) ont proposé 24 molécules de solvant dans la sphère de solvation tandis que Caterall (106) n'en considérait que 13 au maximum.

Le spectre d'absorption de ces solutions diluées possède un maximum vers 6900 cm^{-1} ($1,449 \mu$) pour des concentrations inférieures à 10^{-3} molaire ; il évolue vers 6500 cm^{-1} ($1,538 \mu$) pour des concentrations supérieures à 10^{-2} molaire. Des essais ont été faits sans grand succès, pour décomposer cette bande d'absorption en plusieurs composantes (105). De Backer et coll.(123) ont montré qu'un modèle simple pouvait rendre compte de la forme de la bande.

Ce domaine des faibles concentrations correspond à une population de l'ordre de 10^{18} électrons par cm^3 en solution. Cette densité est similaire à celle des centres F des cristaux dopés de NaCl, NaBr ou KCl (107, 108), pour lesquels des bandes Raman faibles et larges ont été observées. Avec De Backer, Rusch et Lepoutre (31), nous n'avons pas observé de différence entre le spectre de l'ammoniac pur et celui d'une solution 10^{-4} molaire de potassium. Simultanément, Smith et Koehler (109) arrivaient à la même conclusion pour des solutions de sodium.

Pour des solutions de lithium de concentration comprise entre 10^{-4} et 10^{-2} molaire, Plowman (15) concluait de la même façon tandis que White et Glausinger (69) attribuaient à la présence du métal, un glissement de quelques nombres d'onde, pour les fréquences des modes de vibration de valence ; ce dernier résultat était obtenu pour des solutions de lithium $6 \cdot 10^{-4}$ molaire et pour des solutions de calcium $3 \cdot 10^{-4}$ molaire. Ces derniers auteurs, utilisant le modèle des oscillateurs couplés (11) ont calculé que les paramètres Γ_1 et Γ_2 diminuaient linéairement avec la température pour NH_3 pur comme pour les solutions de calcium avec, dans ce cas, des valeurs inférieures de 5 et 10 cm^{-1} respectivement. Ils auraient obtenu des résultats similaires pour les solutions de lithium. Bien que ceci nous paraisse intéressant, il est difficile d'en tenir compte davantage en l'absence de précision pour les autres paramètres utilisés ou calculés. En outre, dans le cas de l'ammoniac pur, ces auteurs donnent pour les vibrations ν_3 et ν_4 d'espèce E, des taux de dépolarisation de 1,0 et 0,2 respectivement.

Nous avons étudié également quelques solutions de lithium. Tant que la concentration reste inférieure à $5 \cdot 10^{-3}$ molaire, nous n'avons observé qu'un spectre identique à celui de l'ammoniac à un facteur d'intensité près (Fig. 71). Pour une solution $3 \cdot 10^{-3}$ molaire, ce facteur $\frac{I_{\text{NH}_3 \text{ pur}}}{I_{\text{NH}_3 \text{ sol}}}$ est de 3,6 ; pour une solution $5,5 \cdot 10^{-3}$ molaire, il est de 10 dans la zone des vibrations de valence. Ces valeurs sont en parfait accord avec celles obtenues par Smith et Koehler (109) pour les solutions de sodium de concentrations similaires.

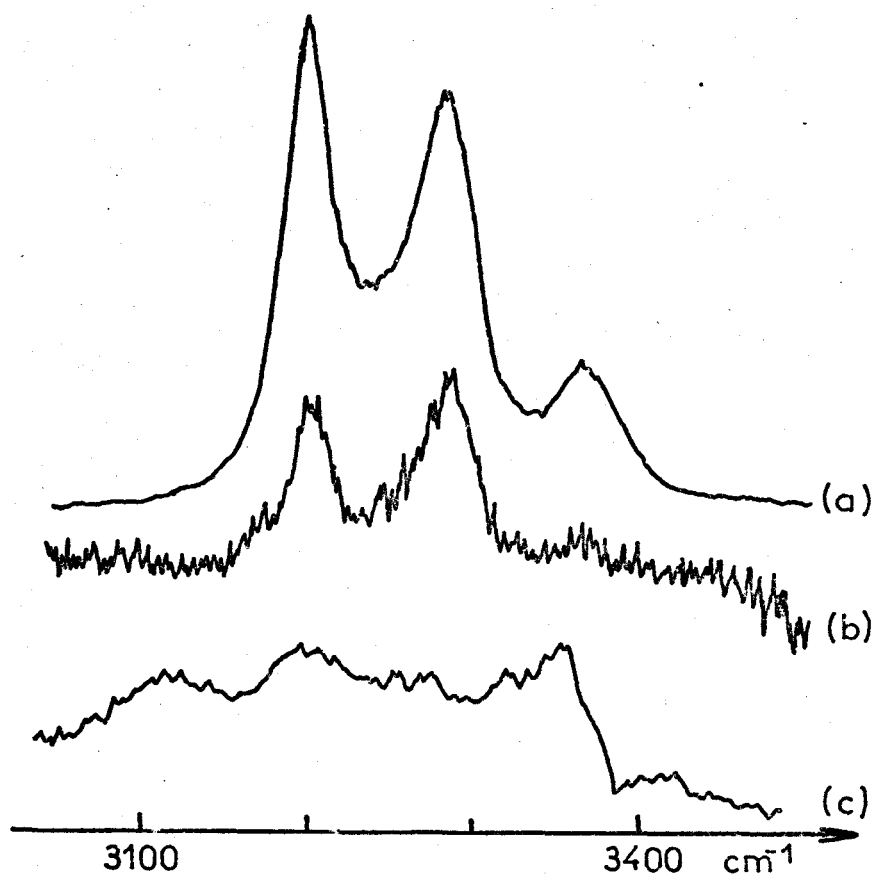


Fig.71: Spectre de la région des vibrations de valence pour différentes concentrations de Lithium

(a) solution $10^{-3}M$

(b) solution $6.10^{-2}M$ à 295K

(c) solution $6.10^{-2}M$ à 185K

Dans ce domaine de concentrations, nous n'avons pu mettre en évidence ni le spectre de l'électron solvaté, s'il existe, ni les interactions ios-solvant. La similitude de nos résultats avec ceux des autres travaux semble indiquer qu'avec les possibilités actuelles de l'appareillage utilisé, on ne puisse répondre à ces questions pour les solutions très diluées de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide.

II.2 - DOMAINE DES CONCENTRATIONS INTERMEDIAIRES

Dans cette zone de concentration, les solutions sont de couleur bleue de plus en plus sombre lorsque la concentration croît. Bleue par transmission, elles apparaissent progressivement mordorées par réflexion.

Nous n'avons rien observé dans la région des vibrations de déformation de l'ammoniac entre 1000 et 2000 cm^{-1} .

En dessous de 700 cm^{-1} , on voit apparaître une bande large centrée vers 460-430 cm^{-1} . Son intensité reste faible, sans doute à cause de la grande absorbance des solutions. Elle correspond aux vibrations lithium-azote.

Dans la région des vibrations de valence de l'ammoniac, nous avons observé trois raies à 3206, 3290 et 3370 cm^{-1} tant que la concentration était inférieure à $5 \cdot 10^{-2}$ mole par litre. Bien que dans ce cas le rapport molaire Ammoniac/métal soit encore supérieur à 650, la trop grande absorbance de la solution ne permet plus l'obtention d'un spectre. Lorsque l'on solidifie la solution $6 \cdot 10^{-2}$ molaire, le spectre obtenu comporte encore trois bandes centrées à 3120, 3200 et 3365 cm^{-1} comme on peut le voir sur la figure 71. Tandis que pour l'ammoniac pur solide, les raies observées, en particulier celles à 3368 cm^{-1} , étaient bien définies, ici elles restent faibles et larges.

II.3 - DOMAINE DES SOLUTIONS METALLIQUES

II.3.1 - Choix des solutions :

Lorsque la concentration en métal est supérieure à 3,5 moles par litre, ou 10 MP M, les solutions sont de couleur bronze. Si nous en avons préparé un grand nombre à des concentrations variant de 5 à 25 MP M environ, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux solutions de concentration égale ou très proche de 20 MP M. Dans ce cas le rapport molaire $\text{NH}_3/\text{métal}$ est de 4 et le diagramme de phase du système Li-NH_3 possède un point eutectique à 85 K pour cette composition.

II.3.2 - Les vibrations de valence de l'ammoniac :

Pour les solutions hydrogénées, comme pour les solutions deutériées, nous n'avons rien observé au dessus de 2000 cm^{-1} . Ce résultat est surprenant car les vibrations N-H, ou N-D, doivent toujours exister. Les études à basses températures, l'utilisation de montages expérimentaux variés, l'analyse de la lumière diffusée dans toutes les directions faisant un angle compris entre 0 et 160° avec le faisceau incident, l'emploi de différentes radiations lasers, toutes ces considérations expérimentales se sont avérées inefficaces pour obtenir des informations dans cette région du spectre.

II.3.3 - Les vibrations de déformation de l'ammoniac :

Alors que dans le domaine des concentrations intermédiaires nous n'avons rien observé dans cette région, en présence de solutions de rapport molaire ammoniac/métal égal à 4, nous avons relevé quelques raies faibles. Nous avons porté dans le tableau XXXII les fréquences obtenues pour différentes longueurs d'onde excitatrices. Ces bandes sont habituellement larges et peu intenses comme le montre la figure 72.

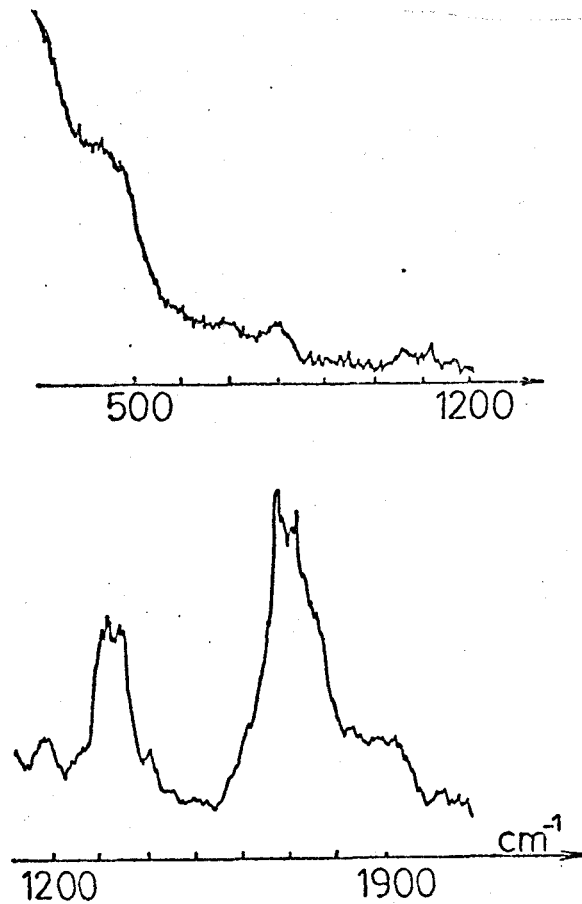


Fig.72: Spectre de la région des vibrations de déformation pour la solution $\text{Li}, 4\text{NH}_3$

De ce fait, nous considérons que la précision sur ces fréquences est de plus ou moins 5 cm^{-1} . Nous avons mis dans le tableau XXXIII les fréquences relevées par différents auteurs pour quelques complexes amminés en solution aqueuse. Pour ces composés une bande existe vers 1600 cm^{-1} ; elle est attribuée à la vibration δ_d . Dans la solution de composition $\text{Li}, 4 \text{ NH}_3$ nous pouvons lui faire correspondre le massif qui s'étend de 1675 à 1910 cm^{-1} , ce qui est compatible avec les résultats obtenus pour les iodures alcalins comme pour l'ammoniac pur. La fréquence du mode δ_s glisse dans les complexes amminés de 1163 à 1325 cm^{-1} et se dédouble pour le sel de magnésium (117). Nous attribuons à ce mode les raies observées à 1300 , 1120 et 1020 cm^{-1} . Enfin entre 842 et 650 cm^{-1} (exceptionnellement à 945 cm^{-1} pour le sel de platine) se trouve la vibration ρ_r de l'ammoniac. Nous attribuons à cette vibration les raies observées à 940 , 880 et 800 cm^{-1} .

L'existence de plusieurs composantes pour ces différents modes, suggère la présence dans le liquide de plusieurs édifices de formule $|\text{Li}^+ (\text{NH}_3)_n|$ où n varierait de 6 à 2.

II.3.4 - Les vibrations métal-azote :

Comme dans le cas des solutions moins concentrées, nous avons observé une bande intense et dissymétrique vers 460 cm^{-1} pour la solution $\text{Li}, 4 \text{ NH}_3$. Il semble évident, ici encore, que cette bande de plus de 100 cm^{-1} de largeur à mi-hauteur comporte plusieurs raies correspondant aux vibrations métal-azote ; nous l'avons décomposée en trois composantes,

- TABLEAU XXXII -

Fréquences observées dans les solutions de lithium tétrammine

Li, 4 NH ₃		Li, 4 ND ₃	
6328 Å	4880 Å	4880 Å	5145 Å
1910-1675	1820-1680	1915	1896
		1855	1860
		1680	1660
		1530	1530
1300	1300		
		1420	1420
		1179	1170
1120		920	920
	1020		
		810	800
	880		
	800	690	691
640			
	620		
600			
460	455	440	450



- TABLEAU XXXIII -

Fréquences de quelques complexes amminés en solution aqueuse

$\text{Mg}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}_2$ (117)	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}_2$ (113)	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2$ (114, 116)	$\text{Hg}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2$ (115)
1586	1602	1563	1605
1229	1163	1325	1270
1142		842	719
650	654	538	513
		526	
395		510	
	327	297	
243		270	
188	192		
158			



bien que le profil de la bande variait d'un spectre à l'autre ; nous avons obtenu une bande faible vers 500 cm^{-1} , une bande intense au voisinage de 460 cm^{-1} et une d'intensité moyenne entre 330 et 380 cm^{-1} .

11.3.5 - Conclusion :

Dans ce domaine de concentration, nous avons essentiellement observé une large bande dissymétrique correspondant aux vibrations lithium-azote et plusieurs raies faibles et larges dans la zone des vibrations de déformation que nous attribuons à l'existence de plusieurs espèces.

11.4 - LES SOLIDES AMMINES

Nous avons étudié le spectre observé à partir d'un échantillon de lithium sur lequel un peu d'ammoniac restait fixé (fig. 73.a). Entre 3000 et 3400 cm^{-1} , une bande intense et dissymétrique peut être déconvoluée en trois raies d'intensité décroissante à 3037 , 3155 et 3230 cm^{-1} . Ces raies correspondent aux vibrations de valence N-H. D'autres raies faibles sont notées à 1922 , 1630 et 1600 cm^{-1} . On observe également deux bandes comportant chacune trois composantes à 1300 , 1282 et 1253 cm^{-1} d'une part et à 1118 , 1090 et 1050 cm^{-1} d'autre part. Enfin à 598 et 512 cm^{-1} , deux raies correspondent aux vibrations lithium-azote. Si l'on rapproche ces différentes valeurs de celles du tableau XXXIII, on peut constater quelques analogies. Le fait que dans la région des vibrations de valence, on observe une bande non résolue et que, dans la zone des vibrations de déformation, apparaissent des triplets, suggère la présence de plusieurs types

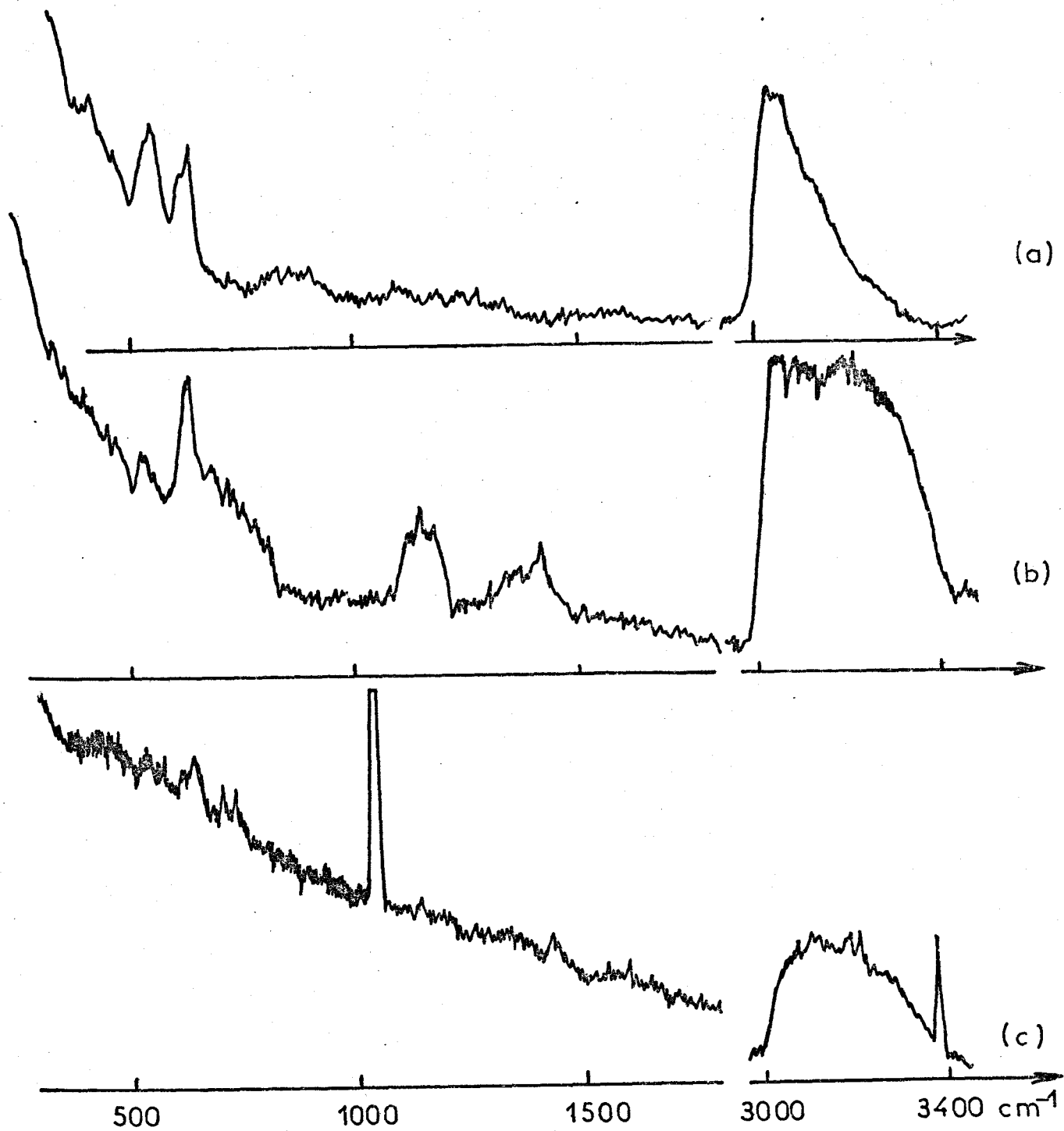


Fig.73: Spectres des solides ammoniacs

(a) le lithium ammoniac

(b) le calcium hexammine

(c) le nitrate de calcium ammoniac



de molécules d'ammoniac.

Nous avons voulu comparer ces résultats avec ceux obtenus pour le calcium hexammine, seul composé métal-ammoniac solide dès la température ordinaire. Sur la figure 73.b, nous observons également une bande large de 3000 à 3400 cm^{-1} . Nous avons montré dans la seconde partie l'existence d'une bande similaire dans le cas des iodures alcalins, il en est de même pour tous les sels ammoniatés ; nous avons porté sur la figure 73.c le spectre du nitrate de calcium solvaté pour lequel on retrouve bien une telle bande. Sur le spectre du calcium hexammine, nous observons des massifs de raies au voisinage de 1421, 1160, 810, 650 et 462 cm^{-1} . Ces fréquences sont en accord avec celles obtenues pour des complexes hexamminés dans l'eau. Cependant, la largeur importante de ces bandes suggère ici encore la présence de plusieurs types de molécules d'ammoniac.

II.5 - CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté et discuté les résultats obtenus pour les solutions de lithium dans l'ammoniac qui ont, dans le domaine des solutions concentrées, quelques analogies avec les complexes amminés. Il en est de même pour les spectres du lithium ammine et du calcium hexammine qui, en outre, présentent des analogies avec les spectres des sels solvatés.

Il est probable que la structure des solutions concentrées de lithium dans l'ammoniac ne puisse être décrite par un modèle simple tel

qu'un atome de lithium tétracoordonné. Plusieurs édifices peuvent coexister en échangeant des molécules de solvant entre eux.

Dans les solutions diluées, nous n'avons pu mettre en évidence que l'apparition progressive de la bande des vibrations lithium-azote malgré la diminution rapide de l'intensité du signal Raman causée par l'absorption qui croît avec la concentration.

- CONCLUSION -

Nous avons étudié dans cette troisième partie une solution d'amidure de potassium dans laquelle nous avons mis en évidence plus particulièrement la bande des vibrations métal-azote.

Nous avons interprété le spectre de l'amidure de lithium et partiellement celui de l'amidure d'ytterbium qui montre quelques analogies avec le précédent.

Dans les solutions de métaux dans l'ammoniac, on observe une absorption croissante avec la concentration, ce qui entraîne une forte diminution d'intensité des raies de l'ammoniac. Aux fortes concentrations en métal, nous avons observé principalement la bande des vibrations métal-azote et quelques bandes dans la zone des vibrations de déformation qui laissent penser que ces solutions ont une structure proche des composés amminés déjà connus. Dans nos spectres, nous n'avons pas obtenu les raies

de l'amidure de lithium ; ceci indique que nous n'avons pas eu de décomposition des solutions de métaux pendant leur étude.

- CONCLUSION GENERALE -

Nous avons analysé les spectres Raman de l'ammoniac à l'état liquide pur, en solution dans quelques solvants organiques et à l'état liquide en présence de sels ou de métaux.

Cette étude nous a permis de préciser l'influence de la température sur le spectre Raman et d'interpréter de façon cohérente son évolution dans la zone des vibrations de valence depuis l'état gazeux jusqu'à l'état solide, en utilisant un couplage fort entre les vibreurs ν_1 et $2\nu_4$ dans une résonance de Fermi. De la même façon, nous rendons compte du spectre de la molécule trideutériée. Nous avons été amenés à étudier le spectre Raman des molécules partiellement deutériées et à en proposer une interprétation complète ne faisant pas intervenir de résonance accidentelle. Dans les solvants organiques, nous avons montré que notre modèle décrivait encore les spectres obtenus.

Dans ces solutions, la fréquence de la vibration ν_3 est légèrement abaissée et son intensité semble croître faiblement. Ceci indique que dans ces solutions, il existe des interactions faibles par pont hydrogène entre l'ammoniac et ces solvants.

D'après nos résultats et les travaux antérieurs (5), il semble bien que les modes ν_1 et $2\nu_4^0$ sont les plus intenses en diffusion Raman tandis que les modes ν_3 et $2\nu_4^2$ sont prépondérants dans le spectre infrarouge. La comparaison des profils obtenus ici avec les profils infrarouges pour les vibrations ν_2 et ν_4 pourrait permettre de préciser s'il existe plusieurs degrés d'association entre les molécules d'ammoniac dans le liquide.

Les ions nitrates, thiocyanates, bromures et iodures forment avec les cations alcalins des paires d'ions à solvant partagé. Dans le cas des thiocyanates, on a pu préciser que l'interaction ion-ion se faisait du côté de l'atome d'azote comme dans d'autres solvants tels que le DMF ou le DMA.

Les cations alcalins influencent principalement la vibration ν_2 . Les anions semblent perturber de façon prépondérante la vibration ν_3 . Les autres modes subissent l'influence conjointe des deux ions ; cet effet coopératif est particulièrement important dans le cas des iodures alcalins.

Nous avons observé les spectres Raman de quelques ammoniacates et de quelques amidures. Ceci nous a permis de mettre en évidence les vibrations

métal-azote qui, dans les solutions de sel, apparaissent sous forme d'une bande large et dissymétrique. Nous avons interprété les spectres des ions amidures. Nous avons montré que les sels de lithium et d'ytterbium avaient probablement une structure cristalline très proche. D'autres travaux seront nécessaires pour rendre notre hypothèse définitive.

Enfin, nous avons abordé l'étude de l'évolution du spectre de l'ammoniac en fonction de la concentration de métal dissous. L'intensité des raies diminue fortement avec la concentration. En solutions très diluées, nous n'avons pu mettre en évidence le spectre de l'électron solvaté dont l'existence a été prouvée par d'autres méthodes. Il n'est pas impossible qu'en utilisant l'effet Raman de résonance, on obtienne une réponse à ce problème dans l'avenir. En solution concentrée, nous n'avons pas observé les vibrations de valence de l'ammoniac mais une bande forte et large correspondant aux vibrations métal-azote. Les spectres observés sont proches de ceux des solutions de sels et de ceux des amines en solution aqueuse. La comparaison avec le calcium hexamine solide montre l'existence de plusieurs édifices complexes.

Il semble qu'une étude en Réflexion Totale Atténuée pourrait apporter d'autres éléments de réponse à ce problème de la structure des solutions de métaux dans l'ammoniac liquide. D'autres travaux semblent souhaitables en particulier sur les complexes aminés. Enfin la bonne connaissance du spectre de l'ammoniac liquide devrait permettre d'aborder l'étude de systèmes plus complexes par Spectrométrie Raman dans ce solvant.

- ANNEXE I -

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Les différents échantillons que nous avons étudiés, ont été préparés dans des tubes de verre Pyrex de diamètre interne compris entre 2 et 20 mm. Ces tubes, après avoir été soigneusement lavés et séchés, sont reliés à une ligne à vide et maintenus pendant 12 heures sous un vide de 10^{-2} torr au minimum et usuellement de 10^{-4} torr.

Les sels, métaux ou solvants étaient alors introduits soit par distillation sur la ligne, soit dans une boîte à gants sous atmosphère d'Argon. Le vide ayant été rétabli dans l'installation, l'ammoniac préalablement condensé et séché sur du sodium, était distillé dans le tube échantillon qui était scellé.

La quantité d'ammoniac introduite est déterminée par volumétrie gazeuse et exceptionnellement par gravimétrie. Les quantités de sel, ou de métaux, ou de solvants, ont toujours été calculées par gravimétrie.

La figure 74 représente le schéma de principe d'une telle installation.

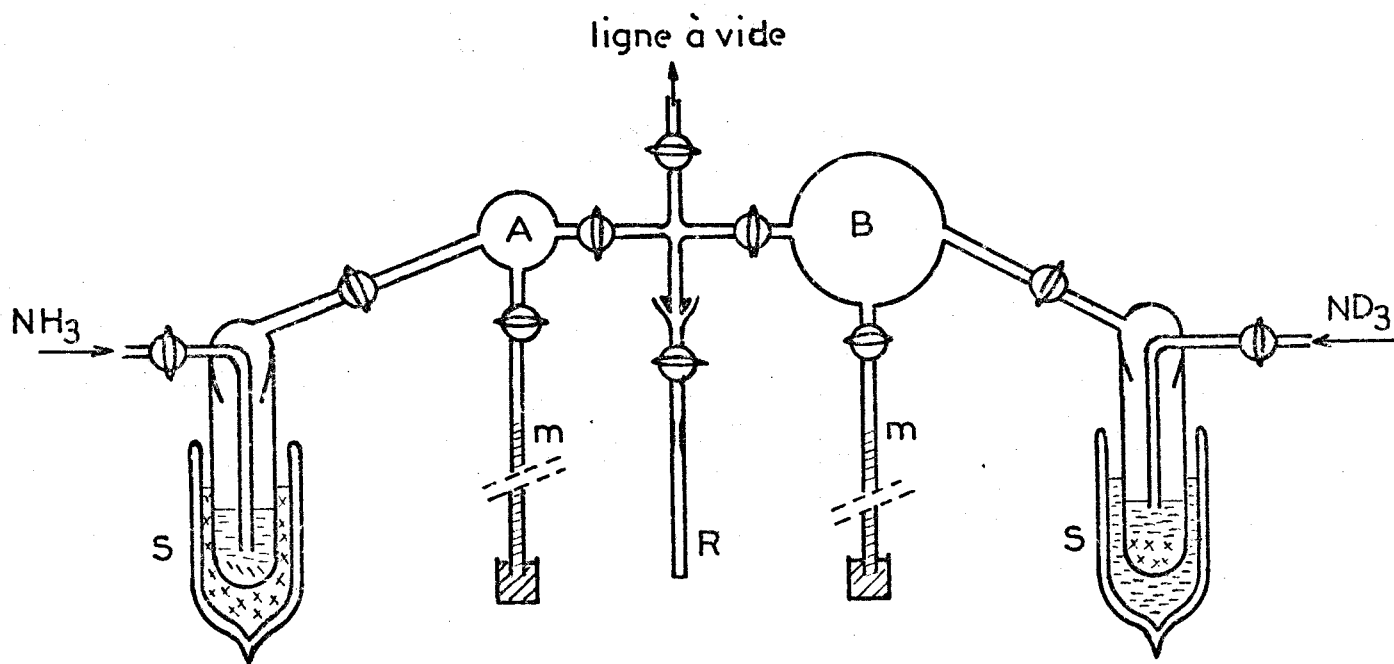


Fig.74: Principe de l'appareillage pour la préparation des solutions

- ANNEXE II -

LES MONTAGES EXPÉRIMENTAUX

I. L'APPAREILLAGE SPECTROSCOPIQUE

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide de différentes installations, toutes construites suivant les mêmes principes généraux, et schématisés sur la figure 75 ; nous allons en rappeler brièvement les différentes caractéristiques.

Les sources les plus utilisées ont été les lasers à argon ionisé (CRL modèle 52 ou Spectra-Physics 164 B) émettant les raies 488,0 et 514,5 nm principalement. Nous avons aussi utilisé les raies 568,2 et 647,1 nm d'un laser à krypton ionisé (Spectra-Physics 164) ainsi que la radiation 632,8 nm d'un laser Hélium-Néon (OIP 180).

Le faisceau laser traverse un filtre interférentiel et une lame demi-onde avant d'atteindre l'échantillon au travers duquel il est focalisé.

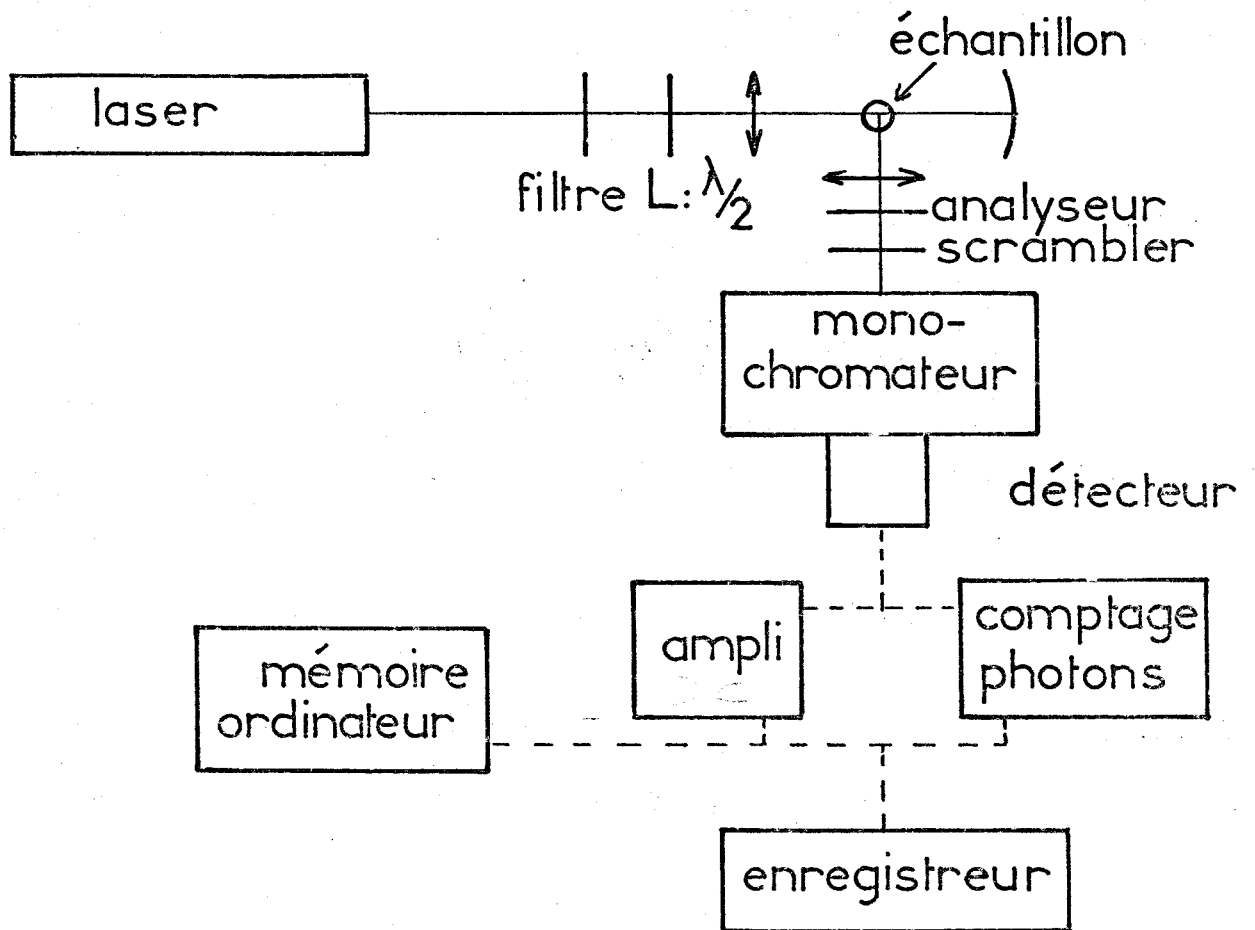


Fig.75: Principe de l'appareillage spectroscopique



Pour étudier nos diverses solutions, nous avons été amenés à éclairer le tube les contenant sous différentes incidences. Outre le montage conventionnel qui consiste à analyser la lumière diffusée à 90° du rayon excitateur incident, nous avons réalisé un montage permettant l'étude de la lumière rétrodiffusée (ou faisant un angle de 180° avec le faisceau incident). Les études à basses températures ont été faites à l'aide de différents montages représentés sur la figure 76. Pour les petits échantillons, un cryostat Coderg est refroidi par un flux d'azote gazeux régulé en température et en débit (partie A de l'installation) ; dans la tête en cuivre du cryostat, une résistance chauffante commandée par l'unité de régulation et de mesure (117) permet de maintenir la température stabilisée à $\pm 1^\circ$. Lorsque les dimensions de l'échantillon ne permettaient pas l'utilisation de ce cryostat, nous l'avons remplacé par le montage B' constitué essentiellement d'un vase Dewar à parois transparentes dans lequel circule un jet d'azote froid fourni par la partie A ; une sonde au platine, collée sur le tube, mesure la température.

BIS
LILLE

Dans certains cas, nous avons utilisé le montage indiqué B'' permettant d'avoir une cellule tournante à basse température, et fonctionnant comme le montage B'.

La lumière diffusée par l'échantillon est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur après avoir traversé éventuellement un analyseur et un "scrambler" ; ce dernier est un coin de quartz d'épaisseur variable qui transforme la lumière polarisée rectiligne en une lumière se comportant comme une lumière naturelle.

Dans le cas de la figure 75, on enregistre successivement les composantes $I_{//}$ et I_{\perp} de la lumière diffusée en tournant l'analyseur de 90° . La valeur limite du taux de dépolarisation est $\rho = \frac{I_{//}}{I_{\perp}} = \frac{3}{4}$. Si l'on n'utilise pas d'analyseur, on peut enregistrer les composantes I et i de la lumière diffusée en tournant de 45° la lame demi-onde L , ce qui revient à faire tourner de 90° le vecteur champ électrique de la radiation incidente. La valeur limite du taux de dépolarisation est, dans cette configuration $\rho = \frac{i}{I} = \frac{6}{7}$.

Pour analyser la lumière diffusée, nous avons pu utiliser quatre spectromètres différents :

- *Le Cary 82, de l'Université du Texas à Austin :*

Il peut être relié à un ordinateur (PDP 12) permettant un premier traitement du signal tel que lissage, addition ou soustraction (15). L'enregistrement des données spectrales est commandé point par point par l'ordinateur et le spectre ne peut être visualisé qu'après son enregistrement complet dans la mémoire de l'ordinateur.

- *Le Spex 1301 de la Texas Christian University :*

Cet instrument, équipé d'un comptage de photons (PAR 1105) avec discriminateur d'amplitude (PAR 1120) peut être mis également sous contrôle d'un ordinateur (PDP 11/20) pour enregistrer le spectre. Ce dernier n'était alors obtenu sur table traçante qu'après lecture de la bande magnétique par un second ordinateur à l'aide d'un programme "Raman Data Processor" écrit par J.W. Lundeen.

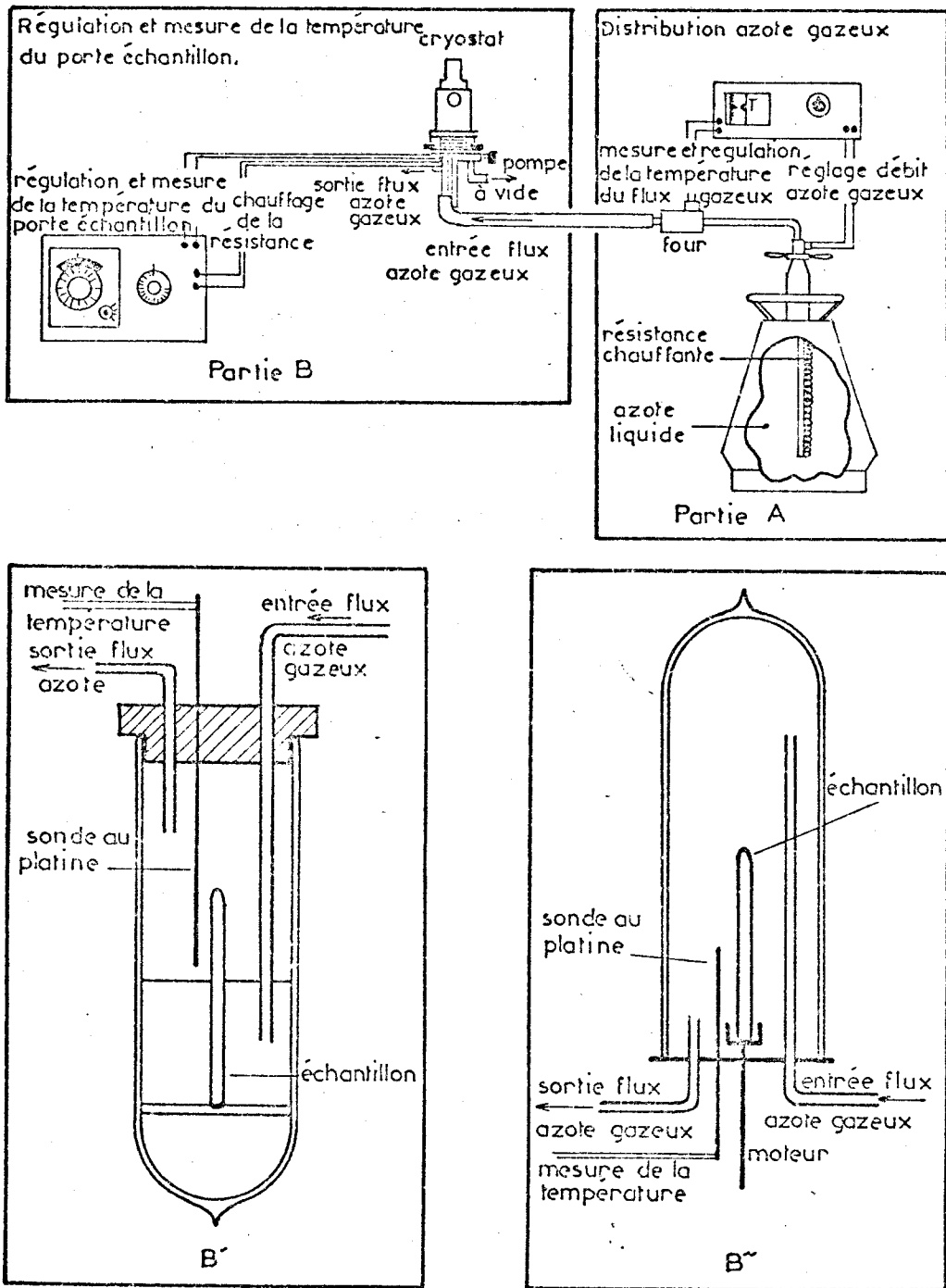


Fig.76 Les divers types de cryostat utilisés



- *Un double monochromateur du type Coderg PH.1 :*

Cet appareil, prototype de la série, a été modifié par F. Wallart (118) en y adjoignant un mécanisme de balayage rapide. Il peut être relié à un échantillonneur ou à un ordinateur (Intertechnique Plurimat S) qui fournit en temps réel le spectre que l'on enregistre, en l'additionnant éventuellement à ceux précédemment mis en mémoire. L'accumulation de "n" spectres permet d'améliorer le rapport signal/bruit d'un facteur \sqrt{n} . On peut ainsi mettre en évidence des raies particulièrement faibles.

- *Un triple monochromateur à réseaux plans :*

Cet appareil, prototype du Coderg T.800, a été conçu au laboratoire pour permettre l'étude des très basses fréquences Raman, jusqu'à quelques nombres d'onde de la raie Rayleigh.

Ces divers instruments sont tous équipés d'un détecteur qui est constitué par un tube photomultiplicateur à photocathode trialkaline S 20.

Les spectres sont obtenus sur enregistreur soit directement à la sortie de l'amplificateur à courant continu ou du comptage de photons, soit après traitement sur ordinateur. Les spectres réalisés au laboratoire ont été ensuite digitalisés manuellement lorsqu'une déconvolution s'avérait nécessaire.

Nous avons pu ainsi comparer les résultats obtenus sur ces différentes installations. Réalisés dans des conditions équivalentes, les spectres enregistrés sur ces appareils sont presque semblables. Cependant, le tri-

ple monochromateur donne les meilleurs résultats. Nous avons été obligés de tenir compte de la fonction d'appareil lors de l'utilisation du Cary et du Spex, tandis que cela n'était pas nécessaire sur les instruments du laboratoire d'autant plus que la largeur à mi-hauteur des raies ($W_{1/2}$) était habituellement supérieure à 10 fois la largeur spectrale des fentes.

Enfin dans notre étude des amidures métalliques, nous avons pu utiliser la Microsonde Raman, mise au point au laboratoire par P. Dhamelincourt (119).

- ANNEXE III -

PRINCIPES DES PROGRAMMES DE CALCUL

Nous avons utilisé essentiellement deux programmes de déconvolution que nous avons adapté sur l'ordinateur du centre de calcul interuniversitaire de Lille, nous n'en donnerons ici que les principes mathématiques.

1. - PROGRAMME RESOL

Ce programme, mis au point par D.D. Tunnicliff (120), a été réécrit pour l'analyse des spectres infrarouge et Raman par P.F. Rusch (13) qui nous l'a procuré. C'est un programme de raffinement par itération successive suivant le principe des moindres carrés non linéaires amortis.

Le programme permet de décomposer un massif en un maximum de dix bandes, chacune étant, soit gaussienne, soit lorentzienne, soit une

combinaison linéaire gaussienne et lorentzienne.

Les fonctions utilisées sont des développements en série de Taylor de :

$$I_G = Y_1 \exp \left[- 4 \pi n^2 \left(x_i - \frac{x_0}{W} \right)^2 \right]$$

$$I_L = Y_2 \left[1 + 4 \left(x_i - \frac{x_0}{W} \right)^2 \right]^{-1}$$

Le programme, lorsque l'on utilise une combinaison de ces deux fonctions, impose le même sommet x_0 et la même largeur à mi-hauteur W pour chacune des fonctions.

Chaque spectre est composé de n paires de données, chacune avec une ordonnée y_i et une abscisse x_i . Si on appelle F_i la fonction décrivant l'ensemble des y_i , on peut l'exprimer sous la forme :

$$F_i = \sum_{j=1}^{10} [I_{Gj} + I_{Lj}] + (BKG)$$

(BKG) étant la fonction représentant le bruit de fond. La condition des moindres carrés s'écrit alors :

$$R = \sum_{i=1}^n W_i (F_i - y_i)^2 = \text{minimum}$$

avec W_i comme facteur de pondération.

Le critère de convergence utilisé par le programme est l'erreur standard σ :

$$\sigma = \left(\frac{R}{n-m}\right)^{1/2}$$

où n est le degré de liberté et m le nombre de paramètres ajustables. Les itérations s'arrêtent lorsque la valeur calculée pour $\Delta\sigma$ atteint celle imposée, ou lorsque le nombre d'itérations maximum fixé est atteint :

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma^{(q-1)} - \sigma^q}{\sigma^{(q-1)}}$$

le programme permet donc d'obtenir les valeurs les plus probables statistiquement pour les paramètres de chaque bande

$$X_0, W, Y_1, Y_2$$

il calcule également l'aire A de chaque bande en utilisant l'approximation suivante :

$$A = 1,06446 (W \cdot I_G) + 1,5708 (W \cdot I_L)$$

2 - CALCUL DES PARAMETRES DES OSCILLATEURS COUPLES

La densité spectrale Raman $I_{ij}(w)$, normée dans un trièdre $0 \times y \times z$ lié au laboratoire, est proportionnelle à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de $\frac{\delta\alpha_{ij}(t)}{\delta q}$. q , si α_{ij} est la composante du ten-

seur de polarisabilité $\vec{\alpha}$ des molécules étudiées sous l'effet de la vibration analysée telle que :

$$(1) \quad I_{ij}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} dt \left\langle \frac{\delta\alpha_{ij}(0)}{\delta q} \cdot q(0) \cdot \frac{\delta\alpha_{ij}(t)}{\delta q} \cdot q(t) \right\rangle$$

où $i, j = x, y, z$ correspondent aux vecteurs polarisation des radiations incidente et diffusée.

Pour obtenir la lumière diffusée "polarisée", on fixe $i = j = z$; dans ce cas, l'intensité mesurée est reliée à :

$$\frac{\delta\alpha_{zz}}{\delta q} \cdot q$$

que l'on peut écrire sous la forme :

$$(2) \quad \frac{\delta\alpha_{zz}}{\delta q} \cdot q = \frac{1}{3} \frac{\delta\bar{\alpha}}{\delta q} \cdot q + \frac{1}{3} \left(3 \frac{\delta\alpha_{zz}}{\delta q} \cdot q - \frac{\delta\bar{\alpha}}{\delta q} \cdot q \right)$$

$$\text{où } \bar{\alpha} = \frac{1}{3} \text{Tr } \vec{\alpha}$$

Dans l'équation (2), le premier terme ne dépend pas de la rotation, il ne peut être modulé que par des processus non orientationnels et donne lieu à ce que l'on appelle l'intensité "isotrope". Le second terme de cette équation dépend des mouvements de réorientation des molécules étudiées et contribue à l'intensité "anisotrope". Dans le cas des vibrations ν_1 et $2\nu_4$ de l'ammoniac pour lesquels les rapports de dépolarisation

sont voisins de 0,05, ce second terme est très petit et pourra être négligé.

En introduisant $\alpha_{//}$ et α_{\perp} composantes du tenseur de polarisabilité respectivement parallèles et perpendiculaires à l'axe principal de symétrie de la molécule, on pourra écrire :

$$(3) \quad \alpha_{zz} = \frac{1}{3} (2 \alpha_{\perp} + \alpha_{//}) = \mathcal{C}$$

Dans le cas particulier où nous sommes, de deux vibreurs en résonance, l'équation (2) se met sous la forme :

$$(4) \quad \frac{\delta \alpha_{zz}}{\delta q} \cdot q = \frac{\delta \mathcal{C}}{\delta q} \cdot q = \frac{\delta \mathcal{C}}{\delta q_1} \cdot q_1 + \frac{\delta \mathcal{C}}{\delta q_2} \cdot q_2 = C_1 q_1 + C_2 q_2$$

où l'indice 1 représente la vibration ν_1 et l'indice 2 la composante d'espèce A_1 de l'harmonique 2 ν_4 .

L'équation (1) peut se transformer dans ce cas particulier :

$$(5) \quad I_{zz}(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 C_i C_j \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt \langle q_i(0) \cdot q_j(t) \rangle$$

Les vibrations A_1 sont ici actives en infrarouge comme en diffusion Raman ; le moment dipolaire principal sera modulé par la vibration. Ceci permet en admettant la théorie de la réponse linéaire et en utilisant

le théorème des fluctuations (120) :

$$(6) \quad I_{zz}(\omega) = \frac{1}{2\pi} (n(\omega) + 1) \sum_{ij} C_i C_j I_m \chi_{ij}(\omega)$$

Dans cette expression $n(\omega)$ est le facteur de population de Bose-Einstein et $\chi_{ij}(\omega)$ représente les composantes du tenseur de susceptibilité électrique généralisée. $\chi_{ij}(\omega)$ peut se calculer, en effet :

$$(7) \quad q_i(\omega) = \chi_{ij}(\omega) E_j^\circ$$

si $q_i(\omega)$ et E_j° sont respectivement les transformées de Fourier des coordonnées normales $q_i(t)$ et du champ électrique incident $E(t) = E^\circ \exp(i\omega t)$ pour le mode j .

Lax (121) a montré que les équations des mouvements pour deux oscillateurs couplés pouvaient s'écrire :

$$(8) \quad \begin{aligned} E_1^\circ &= q_1(\omega) \left[\omega_{01}^2 - \omega^2 + b_{11}(\omega) \right] + b_{12}(\omega) \cdot q_2(\omega) \\ E_2^\circ &= q_2(\omega) \left[\omega_{02}^2 - \omega^2 + b_{22}(\omega) \right] + b_{21}(\omega) \cdot q_1(\omega) \end{aligned}$$

dans lesquelles ω_{01} et ω_{02} sont les fréquences des oscillateurs non couplés, b_{11} et b_{22} , les termes d'auto énergie des oscillateurs tandis que b_{12} et b_{21} représentent les termes d'énergie d'interaction. Pour obtenir χ_{ij} il faut réécrire les équations précédentes sous forme matricielle et

si Δ représente le déterminant du second ordre :

$$(9) \begin{bmatrix} q_1(\omega) \\ q_2(\omega) \end{bmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{bmatrix} \omega_{02}^2 - \omega^2 + b_{22}(\omega) & b_{21}(\omega) \\ b_{12}(\omega) & \omega_{01}^2 - \omega^2 + b_{11}(\omega) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1^\circ \\ E_2^\circ \end{bmatrix}$$

En fait les termes b_{ii} sont complexes et dépendent de la fréquence ; cependant $\text{Re}(b_{ii})$ est une fonction paire tandis que $\text{Im}(b_{ii})$ est une fonction impaire.

Dans un domaine étroit de fréquence, on écrira :

$$(10) \quad b_{ii}(\omega) = \text{Re}(b_{ii}) + \text{Im}(b_{ii})$$

soit encore :

$$(11) \quad b_{ii}(\omega) = \text{Re}(b_{ii}) + i \omega \Gamma_i$$

ce qui revient à considérer que dans ce domaine $\text{Re}(b_{ii})$ est indépendant de la fréquence et que seul le premier terme de $\text{Im}(b_{ii})$ est à utiliser ici.

Avec les équations (9) et (11), on voit que la partie réelle du terme d'auto-énergie entraîne un déplacement pour ω_{01} tandis que $\text{Im}(b_{ii}) = i\omega\Gamma_i$ provoque un élargissement sur le spectre avec une constante d'amortisse-

ment Γ .

Cet élargissement des raies est dû à la relaxation vibrationnelle causée par les termes anharmoniques de l'hamiltonien. On peut ainsi obtenir un temps de corrélation vibrationnelle :

$$\tau = \frac{1}{2\pi C\Gamma_i}$$

Les termes d'interactions b_{12} et b_{21} sont également des fonctions complexes de la fréquence mais usuellement on ne considère que leurs parties réelles que l'on admet égales.

En écrivant $\Omega_i^2 = \omega_{oi}^2 + \text{Re}(b_{ii})$ et $b_{12} = b_{21} = b$ on peut, à l'aide des équations (6) et (9) obtenir l'expression de l'intensité polarisée de la diffusion Raman :

$$(12) \quad I_{zz}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left[n(\omega) + 1 \right] \left[\begin{aligned} & C_1^2 \frac{(\Omega_2^2 - \omega^2) B - \omega\Gamma_2 A}{A^2 + B^2} \\ & + C_2^2 \frac{(\Omega_1^2 - \omega^2) B - \omega\Gamma_1 A}{A^2 + B^2} \\ & + 2 C_1 C_2 \frac{bB}{A^2 + B^2} \end{aligned} \right]$$

Dans cette expression :

$$A = \Omega_1^2 \Omega_2^2 - \omega^2 (\Omega_1^2 + \Omega_2^2) - \omega^4 - \omega^2 \Gamma_1 \Gamma_2 - b^2$$

(13)

$$B = \omega (\Omega_2^2 \Gamma_1 + \Omega_1^2 \Gamma_2) - \omega^3 (\Gamma_1 + \Gamma_2)$$

En considérant que $\Gamma_i \ll \omega_i$, de l'ordre du pour cent, on en déduit :

$$\Omega_1^2 = \frac{1}{2} (\omega_1^2 + \omega_2^2) + \frac{1}{2} \left[(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 - 4 b^2 \right]^{1/2}$$

(14)

$$\Omega_2^2 = \frac{1}{2} (\omega_1^2 + \omega_2^2) - \frac{1}{2} \left[(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 - 4 b^2 \right]^{1/2}$$

D'après les équations (12) et (13), on voit qu'un tel calcul contient sept paramètres indépendants à priori. En fait C_1 et C_2 sont liés car on ne mesure que des intensités relatives et donc seul le rapport C_2/C_1 est significatif. En outre, il est possible à l'aide du programme RESOL de connaître ω_1 et ω_2 avec précision ; ceci permet de n'avoir que cinq paramètres variables dans ce calcul et d'éviter de trop grandes fluctuations autour du point selle. C'est en effet par une procédure de moindres carrés non linéaires amortis que le programme ajuste les différents paramètres, pour obtenir les fréquences Ω_1 et Ω_2 des oscillateurs non couplés.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1 - "The chemistry of non aqueous solvents", vol.II, J.J. LAGOWSKI, ed.
Academic Press, New York 1967.
- 2 - "Non aqueous solvents systems", T.C. WADDINGTON, eds, Academic Press,
London 1965.
- 3 - I.V. DEMIDENKOVA et L.D. SHERRA, Izvest. Acad. Nauk, SSSR, Ser Fiz,
22, 1122, 1958.
- 4 - S. KINUMACHI et K. AIDA, Sc. Repts. Res. Inst. Tokohu Univ.,
6, 186, 1954.
- 5 - J. CORSET, Thèse, Bordeaux 1967.
- 6 - "Metal-Ammonia Solutions", G. LEPOUTRE et M.J. SIENKO eds, W.A. BENJAMIN
Inc., New York, 1964.

- 7 - "Metal-Ammonia Solutions", J.J. LAGOWSKI et M.J. SIENKO eds,
Butterworths, London, 1970.
- 8 - "Electrons in Fluids", J. JORTNER et N.R. KESTNER eds,
Springer Verlag, Berlin, 1973.
- 9 - Proceedings Colloque Weyl IV, J. Phys. Chem. 79, n° 23, 1975.
- 10- B. DE BETTIGNIES et F. WALLART, Comptes Rendus, Paris, 271 B, 640, 1970.
- 11- M. SCHWARTZ et C.H. WANG, J. Chem. Phys., 59, 5258, 1973.
- 12- J.W. LUNDEEN et W.H. KOEHLER, J. Phys. Chem., 79, 2958, 1975.
- 13- P.F. RUSCH, PH.D Thesis, University of Texas, Austin, 1970.
- 14- B. DE BETTIGNIES, Thèse 3ème Cycle, Lille, 1971.
- 15- K.R. PLOWMAN, PH.D Thesis, University of Texas, Austin, 1975.
- 16- D.J. GARDINER, R.E. HESTER, W.E.L. GROSSMAN, J. Raman Spect.
1, 87, 1973.
- 17- B. DE BETTIGNIES, F. WALLART, Comptes Rendus, Paris, 275 B, 283, 1972.

- 18 - J.H. ROBERTS et B. DE BETTIGNIES, J. Phys. Chem., 78, 2106, 1974 ;
79, 1852, 1975.
- 19 - B. DE BETTIGNIES, J.W. LUNDEEN et W.H. KOEHLER, Proceedings 5th
Raman Conference, Schmid ed., H.F. Schulz Verlag, Freiburg, 1976.
- 20 - J.W. LUNDEEN, Ph.D Thesis, Purdue University , La Fayette, 1975
- 21 - B.L. SMITH, Master Thesis, TCU, Fort Worth, 1973.
- 22 - W.H. KOEHLER, Communication personnelle.
- 23 - D.J. GARDINER, R.E. HESTER et W.E.L. GROSSMAN, J. Chem. Phys.
59, 175, 1973.
- 24 - D.J. GARDINER, A.H. HAJI, et B.P. STRAUGHAM, J. Mol. Struct.
37, 79, 1977.
- 25 - A.T. LEMLEY, et J.J. LAGOWSKI, J. Phys. Chem., 78, 708, 1974.
- 26 - K.R. PLOWMAN et J.J. LAGOWSKI, J. Phys. Chem., 78, 143, 1974.
- 27 - P. GANS, J.B. GILL, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2202, 1977.
- 28 - P. GANS, J.B. GILL, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 779, 1976.

- 29 - P. GANS, J.B. GILL, Applied Spectr., 31, 4661, 1976.
- 30 - P. GANS, J.B. GILL, M. GRIFFIN, J. ACS, 98, 4661, 1976.
- 31 - M.G. DE BACKER, P.F. RUSCH, B. DE BETTIGNIES, et G. LEPOUTRE
in Ref. 8, p. 161.
- 32 - B. DE BETTIGNIES, M.G. DE BACKER, J.P. LELIEUR, Proceedings 6 th
Raman Conference, Schmid ed, Heyden, vol. 2, p.74, 1978.
- 33 - P. DAMAY et G. LEPOUTRE, J. Chimie Physique, 1276, 1972.
- 34 - J.J. LAGOWSKI, in ref. 8, p. 29.
- 35 - E. AMALDI et C. PLACZEK, Z. Physik, 81, 259, 1933.
- 36 - L.M. LEWIS et W.V. HOUSTON, Phys. Rev. 44, 903, 1933.
- 37 - C. CUMMING et H.L. WELSH, J. Chem. Phys., 21, 1119, 1953.
- 38 - W.S. BENEDICT et E.K. PLYLER, Can. J. Phys., 35, 1235, 1957.
- 39 - V. SPIRKO, J.M.R. STONE et D. PAPOUSEK, J. Mol. Spectr., 60, 159, 1976.
- 40 - P.A. KOLHMAN et L.C. ALLEN, Chem. Rev., 72, 283, 1972.

- 41 - P. SCHUSTER, Z. Chem. 13, 41, 1973.
- 42 - R.M. STEVENS, J. Chem. Phys., 55, 1725, 1971.
- 43 - O. BASTIANSEN et B. BEAGLEY, Acta Chem. Scan., 18, 2077, 1964.
- 44 - T. SHIMANOUCI, I. NAKAGAWA, J. HIRAIISHI et M. ISHIE, J. Mol. Spect.
19, 78, 1966.
- 45 - H. MARK et E. POHLAND, Z. Krist, 61, 532, 1925.
- 46 - J. DE SMEDT, Bull. Classe Sci., Acad. Roy. Belge, 11, 655, 1925.
- 47 - I. OLOVSSON et D.H. TEMPLETON, Acta Crist., 12, 832, 1959.
- 48 - J.W. REED et P.M. HARRIS, J. Chem. Phys., 19, 594, 1951.
- 50 - A. BROMBERG, S. KUMEL et A. RON, Chem. Phys. Letters, 46, 262, 1977.
- 51 - P.F. REDING, et D.F. HORNIG, J. Chem. Phys., 22, 1926, 1954.
- 52 - O.S. BINBREK et A. ANDERSON, Chem. Phys. Letters, 15, 421, 1972.
- 53 - A.S. PINE, C.J. GLASSBRENNER et A. DRESSELHAUS, Proc. Int. Conf.
Phonons, Rennes, M.A. Nusimovici Ed., Flammarion, Paris, 1972, p.258.

- 54 - R.F. KRUH et J.I. PEZZ, J. Chem. Phys., 41, 890, 1964.
- 55 - M. BUBACK et E.Ü. FRANCK, J. Chim. Phys., Chim. Biol., 72, 601, 1975.
- 56 - M. BUBACK et K.R. SCHULZ, J. Phys. Chem., 80, 2478, 1976.
- 57 - P. DAURE, Ann. Phys., 12, 375, 1929.
P. DAURE, A. KASTLER, et H. BERRY, Comptes Rendus, Paris, 202,
569, 1936.
- 58 - S. BHAGAVANTAM, Indian, J. Phys., 5, 54, 1930.
- 59 - A. DADIEU, et K.W.F. KOLRAUCH, Naturwissensch., 18, 154, 1930.
- 60 - G. SEILLIER, M. CECCALDI et J.P. LEICKNAM, Méth. Phys. Analyse
(GAMS), 4, 388, 1968.
- 61 - T. BIRCHALL, et J. DRUMMOND, J. Chem. Soc. A, 11, 1859, 1970.
- 62 - R. CAVAGNAT, J.J. MARTIN, et G. TURRELL, J. Applied. Spect., 23,
172, 1969.
- 63 - C.A. PLINT, R.M.B. SMALL, H.L. WELSH, Can. J. Phys., 32, 653, 1954.
- 64 - A.T. LEMLEY, J.H. ROBERTS, K.R. PLOWMAN, et J.J. LAGOWSKI,
J. Phys. Chem., 77, 2185, 1973.

- 65 - G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules
Van Nostram, New York, 1968, p. 221.
- 66 - R.J. DAMBURG et R.K. PROPIN, Chem. Phys. Letters, 14, 82, 1972.
- 67 - G. AMAT. J. Pure and Applied Chemistry, 18, 3, 1969.
- 68 - J.F. SCOTT, Light Scattering in Solids, M. BALKANSKI ed.,
Flammarion, Paris, 1971, p. 387.
- 69 - T.R. WHITE et W.S. GLAUNSINGER, J. Phys. Chem., 79, 2942, 1975.
- 70 - H. WOLFF, H.G. ROLLAR et E. WOLFF, J. Chem. Phys. 55, 1313, 1971.
- 71 - J. CORSET, J. GUILLERMET, J. LASCOMBE, Bull. Soc. Chim. Fr., 1231, 1966.
- 72 - A. DADIEU et A. KOPPER, Naturwiss, 72, 127, 1935.
- 73 - M. ALEI Jr. et W.M. LITCHMAN, J. Chem. Phys., 57, 4167, 1972.
- 74 - KIMBALL et STOCKMEYER, S.A.M. report, 100 XR, 1637, 1942 d'après
P. PASCAL, Nouveau traité de Chimie Minérale, tome I, Masson,
Paris, 1956, p. 879.
- 75 - H.W. MORGAN, P.A. STAATS et J.H. GOLDSTEIN, Phys. Prog. Report,
unclassified, ORNL-LR-DW G-12383, 1957, p.96.

- 76 - J.S. BURGESS, Phys. Rev., 76, 1267, 1947.
- 77 - F.P. REDING et D.F. HORNIG, J. Chem. Phys., 23, 1053, 1955.
- 78 - D.E. IRISH et M.H. BROOKER, Advances in infrared and Raman spectroscopy, vol. 2, R. CLARK et R.E. HESTER eds., Heyden, London, 1976, p.212
- 79 - A. REGIS, J. LIMOUZI et J. CORSET, J. Chim. Phys.Chim. Biol., 69, 707, 1972.
- 80 - J.W. LUNDEEN et R.S. TOBIAS, J. Chem. Phys., 62, 924, 1975.
- 81 - G. RITZHAUPT et J.P. DEVLIN, J. Phys.Chem., 79, 2265, 1975.
- 82 - PORTNOV et DWILEWITCH, Zh. obsh. Khim., 7, 2149, 1937.
- 83 - J.P. LELIEUR, Communication personnelle.
- 84 - L.J. JONES. J. Chem. Phys., 25, 1069, 1956.
- 85 - J.L. BURMEISTER, R.L. HUSSEL et R.J. PHELAN, Inorg. Chem., 10, 2032, 1971.
- 86 - D. FOSTER, et W.de W. HORROCK, Inorg. Chem., 6, 339, 1967.
- 87 - R.A. BAILEY, S.L. KOZAK, T.W. MICHELSEN et W.N. MILLS, Coord. Chem. rev., 6, 407, 1971.

- 88 - M. CHABANEL, C. MENARD et G. GUIHENEUF, Comptes Rendus, Paris, 272 C
253, 1971.
C. MENARD, Thèse 3ème Cycle, Nantes, 1973.
- 89 - C.B. BADDIEL et G.J. JANZ, Trans Far. Soc., 60, 2009, 1964.
- 90 - A. REGIS, J. LIMOUZI et J. CORSET, J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biol.,
69, 698, 1972.
- 91 - H.M. ROBERTS, A.T. LEMLEY, et J.J. LAGOWSKI, Spectros. Letters,
5, 271, 1972.
- 92 - G.W. LEONARD, E.R. LIPPINCOTT, R.D. NELSON et D.E. SELLERS
JACS, 77, 2029, 1955.
- 93 - M. PICON, Comptes Rendus, Paris, 168, 895, 1919.
- 94 - W. BILTZ et W. HANSEN, Z. Anorg. Allg. Chem., 127, 133, 1923.
- 95 - W. BILTZ, Z. Anorg. Allg. Chem., 130, 93, 1923.
- 96 - I. OLOVSON, Acta Cristal, 18, 879, 1965.
- 97 - R.M. MORAVIE et J. CORSET, J. Chim. Phys., 74, 707, 1977.

- 98 - H.H. SISLER, Chemistry in non aqueous solvent, Reinhold, New York, 1961, p.30.
- G. JANDER, Die Chemie in Wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer Verlag, Berlin, 1949.
- 99 - A. NOVAK, J. PORTIER et P. BOUCLIER, Comptes Rendus, Paris, 261 C 455, 1965.
- 100 - HOWELL et PYTLEWSKI, J. Less Common metals, 19, 399, 1969.
- 101 - C. HADENFELDT, H. JACOBS et R. JUZA, Z. anorg. Allg. Chem., 379, 144, 1970.
- 102 - M. JACOBS et R. JUZA, Z. Anorg. Allg. Chem., 391, 271, 1972.
- 103 - W. WEYL, Ann. Physik, 121, 601, 1864.
- 104 - R.R. DEWALD et J.H. ROBERTS, J. Phys. Chem., 72, 4242, 1968.
- 105 - J.J. LAGOWSKI, in ref. 8, p. 29.
- 106 - R. CATTERALL, in ref. 7, p. 105.
- 107 - J.M. WORKOCK et S.P.S. PORTO, Phys. Rev. Letters, 15, 697, 1965.

- 108 - S. RADHAKRISHNA et H.K. SEHGAL, Phys. Letters, 29 A, 286, 1969.
- 109 - B.L. SMITH et W.H. KOEHLER, J. Phys. Chem., 77, 1753, 1973.
- 110 - D.E. O'REILLY. J. Chem. Phys.. 50. 5378. 1969.
- 111 - R.A. PINKOWITZ et T.J. SWIFT. J. Chem. Phys.. 54. 2858. 1971.
- 112 - L. SACCONI. A. SABATINI. et P. GANS, Inorg. Chem., 3, 1772, 1964.
- 113 - T. SHIMANOUCI, et I. NAKAGAWA, Inorg. Chem. 3, 1805, 1964.
- 114 - I. NAKAGAWA et T. SHIMANOUCI, Spectrochim. Acta., 22, 759, 1966.
- 115 - P.J. HENDRA, Spectrochim. Acta, 23 A, 1275, 1967.
- 116 - R. PLUS, J. Raman Spect., 1, 551, 1973.
- 117 - M. CONSTANT, Thèse d'Etat, Lille 1978.
- 118 - F. WALLART, Thèse d'Etat, Lille 1970.
- 119 - P. DHAMELINCOURT et P. BISSON, Microscopica Acta, 79, 267, 1977.
- 120 - D.D. TUNNICLIFF, Shell development Company, Emeryville C.A.

121 - M. LAX, J. Phys. Chem. Solids, 25, 487, 1964.

122 - R. KUBO, J. Phys. Soc. Japan, 12, 570, 1957.

123 - M. DE BACKER, J.N. DECARPIGNIES, M. LANNOO, J. Phys. Chem., 81
159, 1977.

-00000-

