

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Mention : Spectrochimie

par

Rachid EL HAMRI

ETUDE DES ORTHOPHOSPHATES DOUBLES DE TERRE RARE ET DE POTASSIUM PAR SPECTROSCOPIES MOLECULAIRES



Soutenue le 12 Juillet 1986 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM.	F.	WALLART	Président
		F.	BAERT	Rapporteur
		L.	BENARAF	Rapporteur
		M.	DELHAYE	Examineur
		A.	LORRIAUX	Membre Invité
		F.	ROMAIN	Membre Invité

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, sous la direction de Monsieur le Professeur **M. DELHAYE**. Je le remercie respectueusement pour avoir bien voulu me faire l'honneur de se joindre aux Membres du Jury et d'apporter au présent mémoire la caution de sa haute autorité scientifique.

Que Monsieur le Professeur **F. WALLART**, qui a bien voulu accepter la présidence du jury, veuille bien trouver ici, l'expression de ma profonde gratitude pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie bien vivement :

- Messieurs **F. BAERT**, Directeur de Recherches C.N.R.S. et **L. BENARAF**, Maître de Conférences à l'Université Mohammed V de Rabat, pour avoir accepté de juger ma thèse.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma très profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à :

- Madame **A. LORRIAUX**, Ingénieur C.N.R.S., pour m'avoir fait profiter de son expérience par ses inestimables conseils et constants encouragements.

- Monsieur **F. ROMAIN**, Ingénieur C.N.R.S., qui m'a fait bénéficier de ses précieuses connaissances dans le domaine des études de transition de phase.

Que tous les membres du laboratoire et amis de cette Université, dont le soutien m'a été précieux dans les moments difficiles, veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je ne saurais oublier Mesdames **C. DESCAMPS** et **G. PETIT** pour le soin et l'efficacité qu'elles ont apportés à la réalisation matérielle de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE DE L'ORTHO-PHOSPHATE DOUBLE DE POTASSIUM ET DE NEODYME $K_3Nd(PO_4)_2$

A. Structure cristalline et étude du groupe facteur 5-7.

- 1) Rappel des données cristallographiques
- 2) Dénombrement des modes de vibration

B. Résultats expérimentaux et discussion 8-20

- 1) Spectre de l'ion isolé
- 2) Etude du spectre infrarouge à 300 et 80 K
- 3) Spectroscopie de transmission dans le domaine du visible de $K_3Nd(PO_4)_2$
- 4) Etude du spectre de diffusion Raman à 300 et 80 K
- 5) Etude du spectre Raman d'un monocristal orienté
- 6) Discussion sur la symétrie apparente du cristal

CHAPITRE II : CHAMP DE FORCE DE SYMETRIE LOCALE DE L'ION PO_4^{3-}
A L'ETAT ISOLEA. Champ de force de l'ion phosphate de symétrie T_d 21-28

- 1) Introduction
- 2) Rappels de la méthode de prévision des constantes de force
- 3) Analyse en coordonnées normales
- 4) Résultats et discussion

B. Champ de force de symétrie locale de l'ion PO_4^{3-} dans le groupe de site C_s 28-33

- 1) Analyse en coordonnées normales
- 2) Résultats et discussion

CHAPITRE III : CALCUL DE CHAMP DE FORCE DU CRISTAL $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$

A. Définition des coordonnées internes et des constantes de force 34-36

B. Validité du champ de force 37-41

C. Conclusion 42

CHAPITRE IV : POLYMORPHISME CRISTALLIN DE $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$

SPECTROSCOPIE RAMAN - ENTHALPIMETRIE DIFFERENTIELLE

A. Structure cristalline et étude du groupe facteur 44-46

- 1) Rappel des données cristallographiques
- 2) Spectres de vibration

B. Transition de phase II - I 46-51

C. Transition de phase III - II 51-64

- 1) Traitement des données expérimentales
- 2) Résultats expérimentaux et discussion

D. Transition de phase IV - III 64-67

CONCLUSION GENERALE 68-69

ANNEXES 70-82.

BIBLIOGRAPHIE 83-85.

INTRODUCTION

Au cours de la dernière décennie, les composés oxygénés de terre rare de structure glaserite [1] de formule $A_3Ln(PO_4)_2$ ($A = Na, K, Rb$; $Ln = La, \dots, Lu$) ont fait l'objet de nombreuses études [2,3] en raison des propriétés optiques présentées par certains de ces matériaux.

L'aptitude de ces structures à accepter un grand nombre d'ions en substitution a suscité un important intérêt en vue de réalisation de luminophores performants. Ainsi l'étude des propriétés optiques de certains de ces composés a été orientée vers des problèmes liés à des objectifs industriels actuels, à savoir:

- la réalisation de microlasers au néodyme
- la mise au point d'un nouveau luminophore vert utilisable notamment comme composante de mélange trichrome servant à convertir le rayonnement UV en lumière blanche, dans les lampes à vapeur de mercure sous basse pression.

L'objectif du présent travail est d'apporter des renseignements physico-chimiques complémentaires aux études structurales de rayons X de deux phosphates mixtes de formule $K_3Ln(PO_4)_2$ ($Ln = Nd, Lu$)

Ces composés font partie d'une analyse systématique de la famille des orthophosphates doubles de terre rare et d'alcalins [4] la synthèse de ces composés étant réalisée au laboratoire de spectroscopie infrarouge de l'Université Mohammed V de Rabat et les études spectroscopiques au laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman (CNRS LP 2641) de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois.

La quasi totalité des orthophosphates de potassium et de terre rare présentent, sous l'influence de la température, des transitions polymorphiques. Les structures de toutes les phases connues de ces composés dérivent de la phase parente de plus haute température qui appartient au système trigonal et dont le groupe spatial est $P\bar{3}m1$ (D_{3d}). C'est en fait la structure bien connue de la glasérite $K_3Na(SO_4)_2$ dans laquelle les ions soufre et sodium ont été remplacés respectivement par les ions phosphore et terre rare.

L'analyse des spectres infrarouge et Raman du cristal de $K_3Nd(PO_4)_2$ montre un caractère pseudo-orthorhombique de ce composé. Nous avons alors entrepris un calcul de champ de force dans le cristal en utilisant une version du programme SCHIMANOUCI [5] afin de mieux comprendre certaines observations faites sur les spectres de diffusion Raman.

Nous pouvons donc accéder :

- aux constantes de force relatives à l'élongation des liaisons et à la déformation des principaux angles.

- et à la contribution à l'énergie potentielle des différents mouvements atomiques pour chaque mode normal de vibration.

L'étude par analyse enthalpique différentielle et par spectroscopie Raman nous a montré un phénomène de polymorphisme cristallin du composé $K_3Lu(PO_4)_2$. A partir des valeurs des variations d'enthalpie et d'entropie mesurées au cours des transitions et par comparaison des spectres Raman des quatre phases, il nous a été possible de distinguer trois types de transition : ordonnée - désordonnée, displacive et réentrante.

CHAPITRE I

ETUDE PAR SPECTROMETRIE MOLECULAIRE
DE L'ORTHOPHOSPHATE DOUBLE DE POTASSIUM
ET DE NEODYME $K_3Nd(PO_4)_2$

A. STRUCTURE CRISTALLINE ET ETUDE DU GROUPE FACTEUR

I. Rappel des données cristallographiques

L'étude radiocristallographique de l'orthophosphate double de potassium et de néodyme a été réalisée par H.Y.P.HONG et S.R.CHINN [6]. Les auteurs montrent que ce composé cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace

$P2_1/m(C_{2h}^2)$ avec deux édifices formulaires par maille de paramètres :

$$a = 9,532 (2) \text{ \AA}$$

$$b = 5,631 (3) \text{ \AA}$$

$$c = 7,444 (3) \text{ \AA}$$

$$\beta = 90,95 (2)^\circ$$

Les atomes de phosphore, potassium et néodyme se situent tous dans des sites 2e de symétrie $m(C_s)$. Les atomes d'oxygène occupent 4 sites $2e(C_s)$ et 4 sites $4f(C_1)$. La structure met en évidence des tétraèdres (PO_4) et des décaèdres (NdO_7) tous isolés. La figure I.A.1 montre que les ions PO_4^{3-} sont identiques deux à deux. Ils apparaissent légèrement déformés, aussi bien en distances qu'en angles. Il faut également noter la dissymétrie de leur environnement.

- L'atome de phosphore noté P(1) est au centre d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène : un atome O(1) à une distance de 1,4317 Å, deux atomes O(2) à 1,5034 Å et un atome O(3) à 1,6034 Å

- L'atome de phosphore noté P(2) est également lié à 4 atomes d'oxygène: un atome O(4) à 1,4781 Å, deux atomes O(5) à 1,5138 Å et un atome O(6) à 1,569 Å

- Sept atomes d'oxygène environnent l'atome de néodyme. Ils sont situés entre 2,3726 et 2,5152 Å et appartiennent à six tétraèdres anioniques.

- Les atomes de potassium K(1), K(2) et K(3) sont entourés respectivement de 7, 7 et 6 atomes d'oxygène situés à des distances comprises entre 2,6672 et 2,9698 Å.

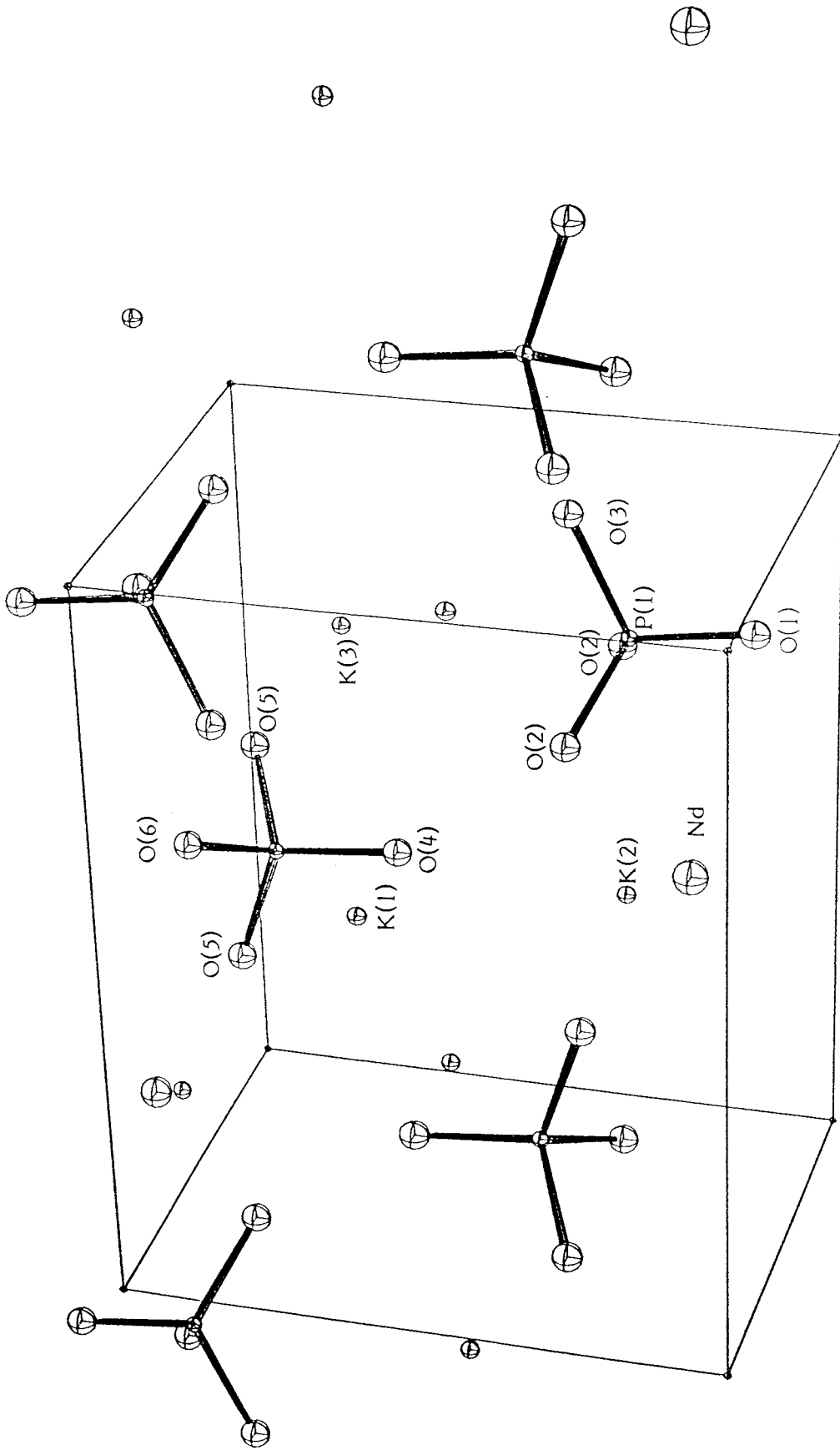


FIGURE I.A.1 : Vue tridimensionnelle de la maille de $K_3Nd(PO_4)_2$

2. Dénombrément des modes de vibration

Le cristal ionique est formé par les anions orthophosphates PO_4^{3-} et les cations K^+ et Nd^{3+} . Le groupement PO_4^{3-} à l'état isolé possède la symétrie tétraédrique; les modes normaux de vibration se répartissent de la manière suivante:

$$\Gamma_{\text{vib}}^{\text{PO}_4^{3-}} = 1 A_1 + 1 E + 2 F_2$$

Les règles de sélection montrent que les espèces A_1 , E et F_2 sont toutes actives en diffusion Raman alors que seules les vibrations de symétrie F_2 sont actives en absorption infrarouge. Le dénombrement des modes normaux de vibration dans le cristal a été réalisé suivant les méthodes de BHAGAVANTAM [7] et du site de HALFORD [8].

Le diagramme de corrélation faisant intervenir le groupe moléculaire, le groupe de site et le groupe facteur s'écrit : **TABLEAU I.A.1**

Groupe moléculaire T_d	Groupe de site C_s	Groupe facteur C_{2h}	Activité Raman infrarouge
A_1	A'	A_g	α_{xx}, α_{yy} inactive
E		B_g	α_{zz}, α_{xy} α_{yz}, α_{zx} inactive
F_2	A''	A_u	inactive T_z
		B_u	inactive T_x, T_y

En ne considérant que les modes de vibration à $\vec{q} = 0$, nous obtenons la représentation :

$$\Gamma = 26 A_g + 16 B_g + 16 A_u + 26 B_u$$

En retranchant les trois modes acoustiques ($A_u + 2 B_u$), il reste 42 modes actifs en Raman et 39 modes actifs en infrarouge.

Etant donné que ce composé cristallise dans un groupe centré C_{2h} , la règle de mutuelle exclusion s'applique.

B. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

1. Spectre de l'ion isolé

Afin de mieux localiser les modes internes de vibration, il faut connaître la valeur des fréquences de l'anion PO_4^{3-} à l'état libre. BRAGG , MORGAN puis HOYAMA et SAITO [9,10] ont étudié l'ion PO_4^{3-} et ont localisé les valeurs de fréquences de vibration :

$$\begin{aligned} \nu_1(A_1) &= 938 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_2(E) &= 420 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_3(F_2) &= 1017 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_4(F_2) &= 567 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

2. Etude du spectre infrarouge à 300 et 80 K

Etant donné que l'orthophosphate double de potassium et de néodyme peu hygroscopique ne réagit pas avec le bromure de potassium, l'iodure de césium et le polyéthylène, nous avons utilisé la technique de pastillage. Le domaine spectral couvert est de 1600 à 10 cm^{-1} (Fig. I.B.1).

Une large bande dont les maxima sont relevés entre 900 et 1100 cm^{-1} est obtenue à température ambiante. Elle est due aux vibrations de valence symétrique $\nu_1(A_1)$ et antisymétrique $\nu_3(F_2)$. Les raies fines situées dans la région $650 - 500 \text{ cm}^{-1}$ sont relatives aux composantes de la déformation antisymétrique $\nu_4(F_2)$. La déformation symétrique $\nu_2(E)$ est observée vers les valeurs de fréquences de 400 cm^{-1} . Nous avons montré au paragraphe A-2 que seules les vibrations de type F_2 sont observables en absorption infrarouge et ont les valeurs de fréquences : $\nu_3(F_2) = 1017 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(F_2) = 567 \text{ cm}^{-1}$.

La figure I.B.1 montre l'existence de bandes situées à 962 et 936 cm^{-1} et à 462 , 406 et 396 cm^{-1} correspondant aux vibrations $\nu_1(A_1)$ et $\nu_2(E)$ observables respectivement à 936 cm^{-1} et 420 cm^{-1} pour l'ion PO_4^{3-} à l'état libre par diffusion Raman. Dans le cristal $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$, les effets de site et couplage intermoléculaire rendent actives ces modes de vibration.

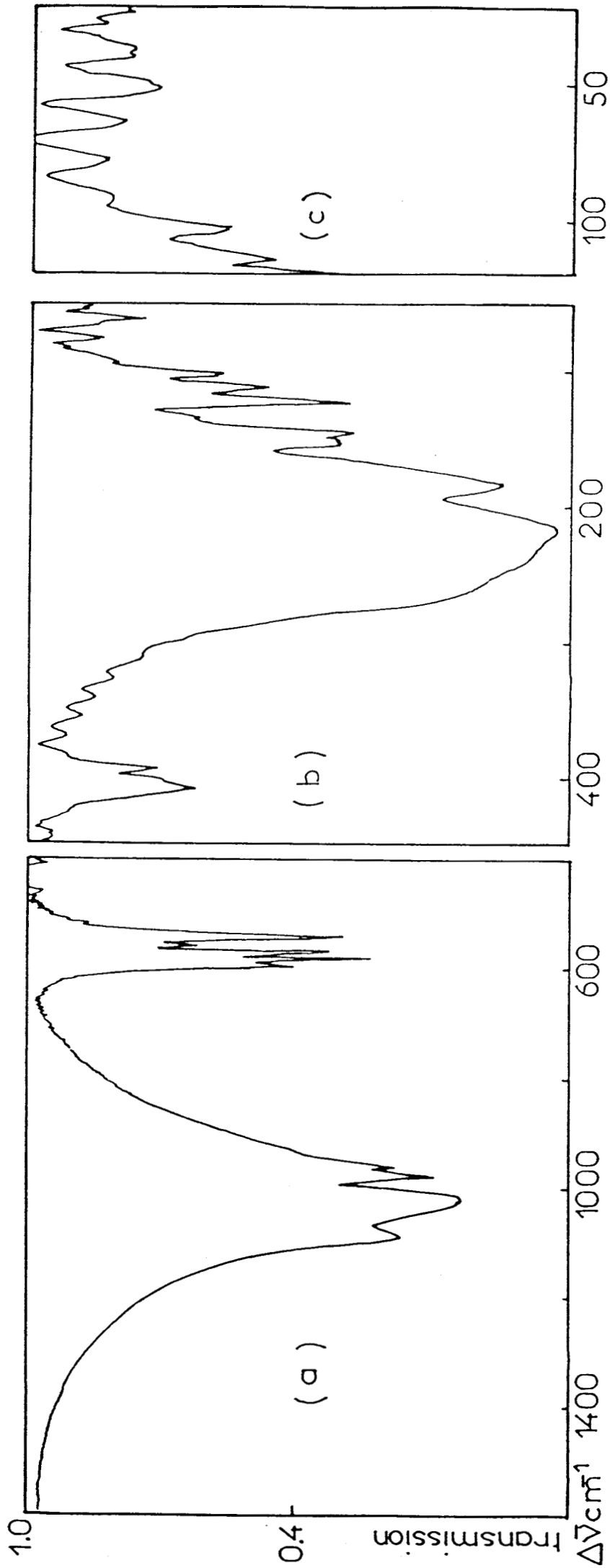


FIGURE I.B.1 : Spectre infrarouge de $K_3Nd(PO_4)_2$, température ambiante

- a) Domaine relatif aux bandes de fréquences $\nu_1(A_1)$, $\nu_3(F_2)$, $\nu_4(F_2)$
- b) Domaine relatif aux basses fréquences $\nu_2(E)$ + modes externes
- c) Domaine relatif à l'infrarouge lointain (modes externes)



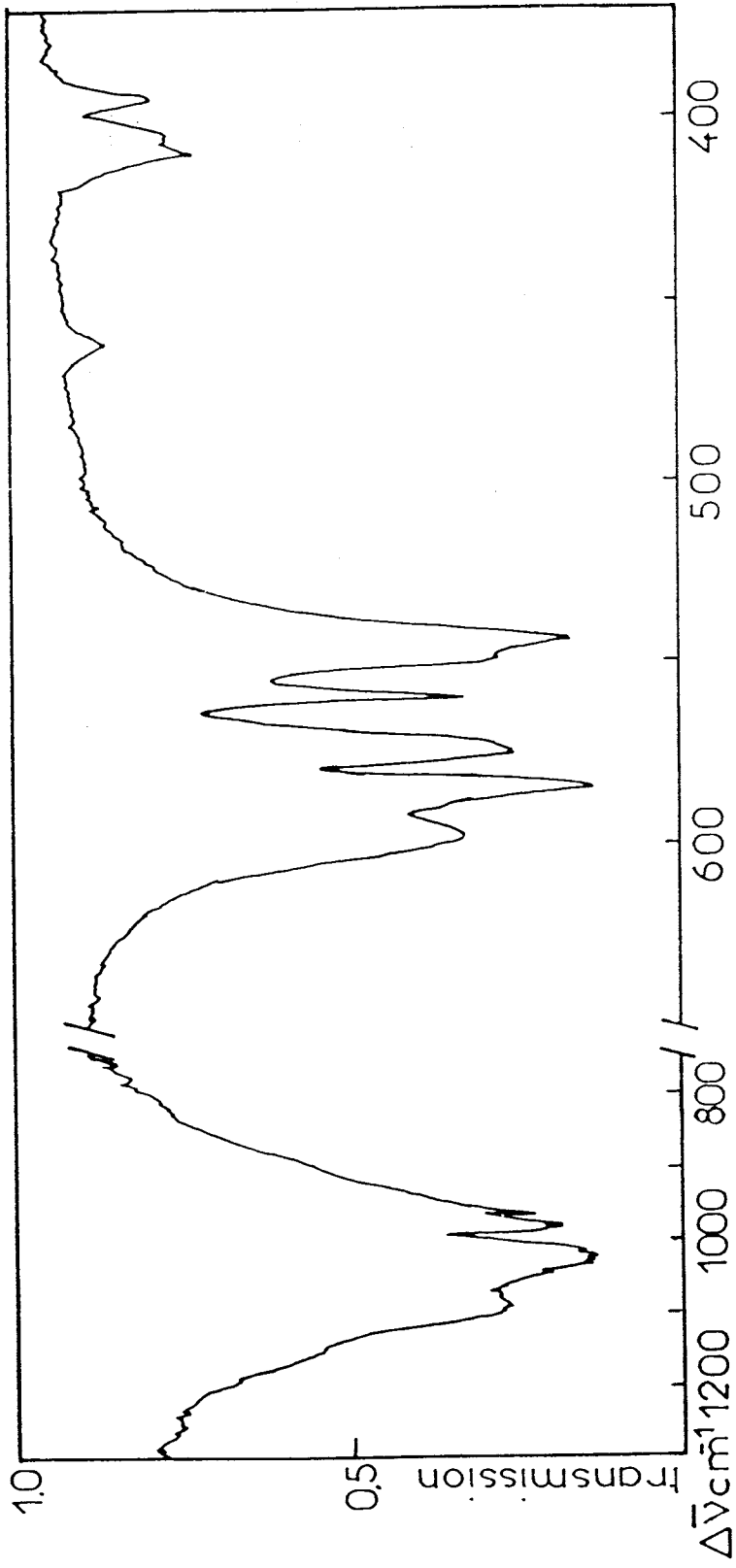


FIGURE I.B.2 : Suspension de $K_3Nd(PO_4)_2$ dans le nujol - Spectre infrarouge, température azote liquide



Nous avons enregistré le spectre d'absorption infrarouge à une température avoisinant celle de l'azote liquide. La figure I.B.2 présente le spectre obtenu dans la région des modes internes ($1200 - 300 \text{ cm}^{-1}$). L'abaissement de température entraîne un affinement des raies plus ou moins larges.

3. Spectre de transmission dans le domaine du visible de $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$

L'échantillon étant coloré, nous avons enregistré son spectre de transmission dans le domaine $400 - 700 \text{ nm}$ (Fig.I.B.3) (région où se situent les longueurs d'onde disponibles des sources Laser à argon et krypton ionisés) afin de choisir la ou les longueurs d'onde ne se trouvant pas dans une bande d'absorption pour éviter d'éventuel phénomène de résonance ou de prérésonance. Les principales raies d'un Laser à argon ionisé se situent dans les différentes bandes d'absorption du composé ($457,9 ; 488,0 ; 514,5 \text{ nm}$). Par contre, la radiation $647,1 \text{ nm}$ d'un Laser à krypton ionisé se trouve dans un domaine où l'échantillon absorbe peu. Les spectres de diffusion Raman enregistrés avec les excitatrices $514,5$ et $647,1 \text{ nm}$ ne présentent pas de différences notables. Nous avons donc utilisé de façon indifférente l'une ou l'autre de ces radiations.

4. Etude du spectre Raman à 300 et 80 K

Etant donné que le composé est très peu hygroscopique, nous avons pu l'irradier directement à l'air libre. A température ambiante, le spectre d'un échantillon polycristallin de $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ présente les quatre bandes correspondant à l'anion PO_4^{3-} (Fig.I.B.4) :

- 8 maxima sont relevés à $1099, 1045, 1025, 1012, 988, 973, 968$ et 937 cm^{-1} . Cette région spectrale est relative aux modes d'élongation symétrique $\nu_1(A_1)$ et antisymétrique $\nu_3(F_2)$.

- deux bandes de moyenne intensité dont les maxima situés à $447, 427$ et 417 cm^{-1} correspondent au mode de déformation symétrique $\nu_2(E)$ pour la première, $606, 589, 578, 572$ et 562 cm^{-1} sont relatives au mode de vibration $\nu_4(F_2)$ pour la seconde.

- les raies situées dans la région inférieure à 250 cm^{-1} correspondent aux modes de réseau.

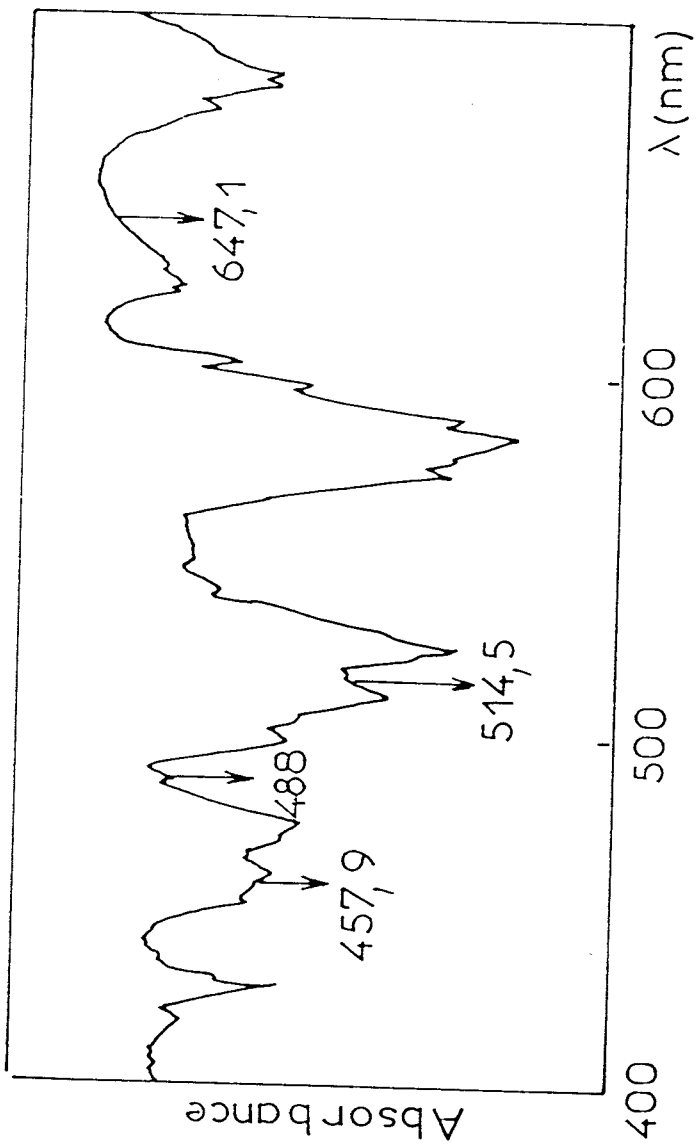


FIGURE I.B.3 : Spectre de transmission dans le domaine du visible de $K_3Nd(PO_4)_2$

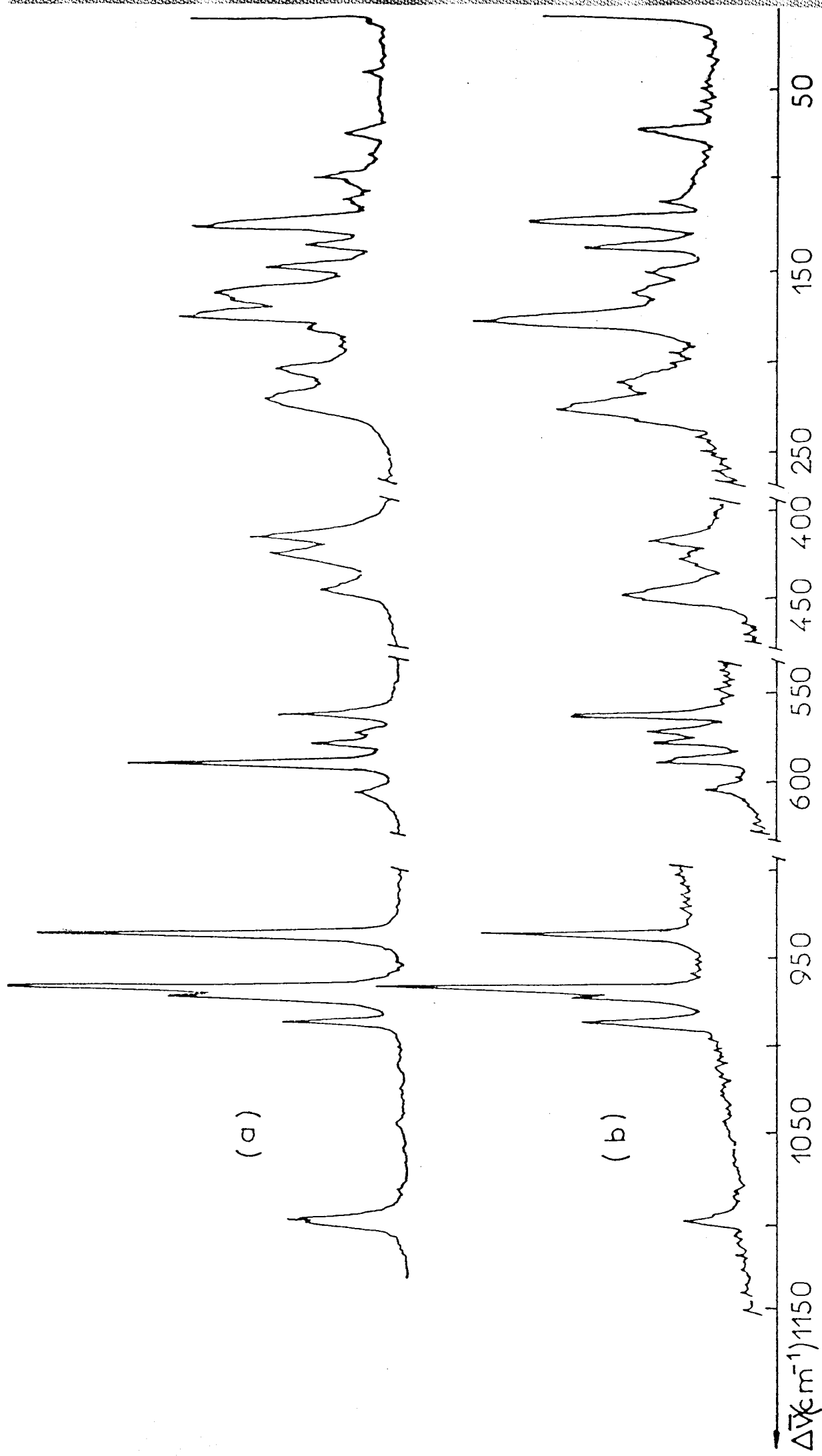


FIGURE I.B.4. : Spectre de diffusion Raman de $K_3Nd(PO_4)_2$

- a) température ambiante $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ $P = 0,3 \text{ W}$ largeur des fentes $130 \mu\text{m}$ ($\Delta\bar{\nu} > 900 \text{ cm}^{-1}$)
 $700 \mu\text{m}$ ($\Delta\bar{\nu} < 650 \text{ cm}^{-1}$)
- b) température azote liquide $\lambda = 647,1 \text{ nm}$ $P = 0,4 \text{ W}$ largeur des fentes $290 \mu\text{m}$ ($\Delta\bar{\nu} > 900 \text{ cm}^{-1}$)
 $700 \mu\text{m}$ ($\Delta\bar{\nu} < 650 \text{ cm}^{-1}$)



Une étude à basse température doit permettre, par affinement des raies d'obtenir plus facilement les effets de site et les couplages intermoléculaires. Au cours du refroidissement, l'observation des glissements vers les hautes valeurs de fréquences pour les modes de réseau doit nous aider pour l'attribution. L'examen de l'ensemble du spectre Raman enregistré à basse température nous a permis de remarquer :

- un meilleur affinement des raies par rapport à celui obtenu à 300 K, ce qui a contribué à l'obtention d'une meilleure résolution au niveau des vibrations externes

- le triplet observé à température ambiante dans la région spectrale relative aux composantes de la déformation angulaire symétrique ν_2 n'apparaît pas sous forme d'un quadruplet à basse température prévue par la théorie

- que la phase monoclinique $K_3Nd(PO_4)_2$ ne présente pas de transition de phase dans cette gamme de température.

Les valeurs de fréquences de $K_3Nd(PO_4)_2$ enregistrées par spectrométrie Raman et infrarouge sont consignées dans le tableau I.B.1

5. Etude du spectre Raman d'un monocristal orienté de $K_3Nd(PO_4)_2$

Les faibles dimensions du monocristal voisin de $1 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ en forme de bâtonnet ont permis d'orienter ce cristal à l'aide des clichés de Weissenberg obtenus à des temps de pose suffisamment importants. La position des axes cristallographiques a ainsi été effectuée sans ambiguïté.

Comme l'échantillon présente des faces bien nettes, il n'a pas été nécessaire de le tailler.

Dans le groupe C_{2h} , les deux espèces actives en diffusion Raman sont les A_g et B_g qui se répartissent de la façon suivante :

Tableau I.B.1 : Valeurs des fréquences en cm^{-1} de $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$

$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})				Localisation des modes
Absorption infrarouge		Diffusion Raman		
300 K	80 K	300 K	80K	
1089	1092	1100	1102	
	1045	1045	1044	
1019	1022	1026	1025	
	1015	1012	1012	
979	981	988	989	
962	965	974	975	
936	936	968	969	
		937	938	
598	598	607	608	$\nu_4 (F_2)$
584	585	589	589	
574	575	578	578	
561	561	572	572	
549	549	562	564	
465	463	447	446	$\nu_2 (E)$
412	410	427	426	
406	405	417	416	
396	395			
234		227	234	Librations et translations des ions PO_4^{3-} , K^+ et Nd^{3+}
216		210	224	
184		185	214	
156		178	209	
147		166	196	
126		160	186	
112		150	179	
102		137	168	
91		127	163	
79		113	150	
63		103	137	
38		99	126	
22		84	111	
		40	102	
			73	
			38	

Composantes du tenseur de polarisabilité Modes de symétrie	X(YY)Z	X(YX)Z	X(ZY)Z	X(ZX)Z
A_g	+	+	-	-
B_g	-	-	+	+

+ : raie demeurant inchangée pour cette combinaison

- : raie partiellement polarisée pour cette combinaison

Les spectres Raman du monocristal orienté sont représentés par la figure I.B.5. D'après les corrélations du tableau I.A.1 et l'expression du tenseur de polarisabilité, les spectres obtenus sur monocristal en utilisant la convention de PORTO [11] devraient être identiques deux à deux. Les enregistrements obtenus montrent à l'évidence qu'il n'en est pas ainsi. En effet, les orientations $x(yy)z$ et $x(yx)z$ doivent révéler les composantes attribuées aux modes A_g avec des intensités comparables. Or, nous constatons des anomalies de l'intensité des raies relatives à ces modes dans le cas de l'orientation $x(yx)z$.

6. Discussion sur la symétrie apparente du cristal

Les études des spectres de polarisation impliquent que le cristal de $K_3Nd(PO_4)_2$ ne peut pas s'interpréter aisément dans le groupe facteur C_{2h} . Nous avons donc été amenés à chercher le ou les groupes compatibles avec les résultats expérimentaux. Les spectres des quatre orientations étant différents, nous pouvons en effet penser qu'il existe plus de deux modes de vibration distincts, ce qui implique un autre choix de groupe facteur.

L'angle de la maille monoclinique β s'écartant peu de 90° , nous pouvons supposer que la symétrie apparente du cristal $K_3Nd(PO_4)_2$ pour la diffusion Raman correspond à celle d'un système orthorhombique. Les groupes facteurs se limitent dès lors à D_{2h} , C_{2v} et D_2 .

D'après la multiplicité de la maille ($z = 2$) et de la symétrie de site de l'atome de phosphore (σ_{xz}), l'hypothèse des groupes D_{2h} et D_2 est à rejeter. Par contre avec le groupe facteur C_{2v} , le phosphore est forcément dans un site C_s . Le tableau I.B.2 montre que le diagramme de corrélation est compatible

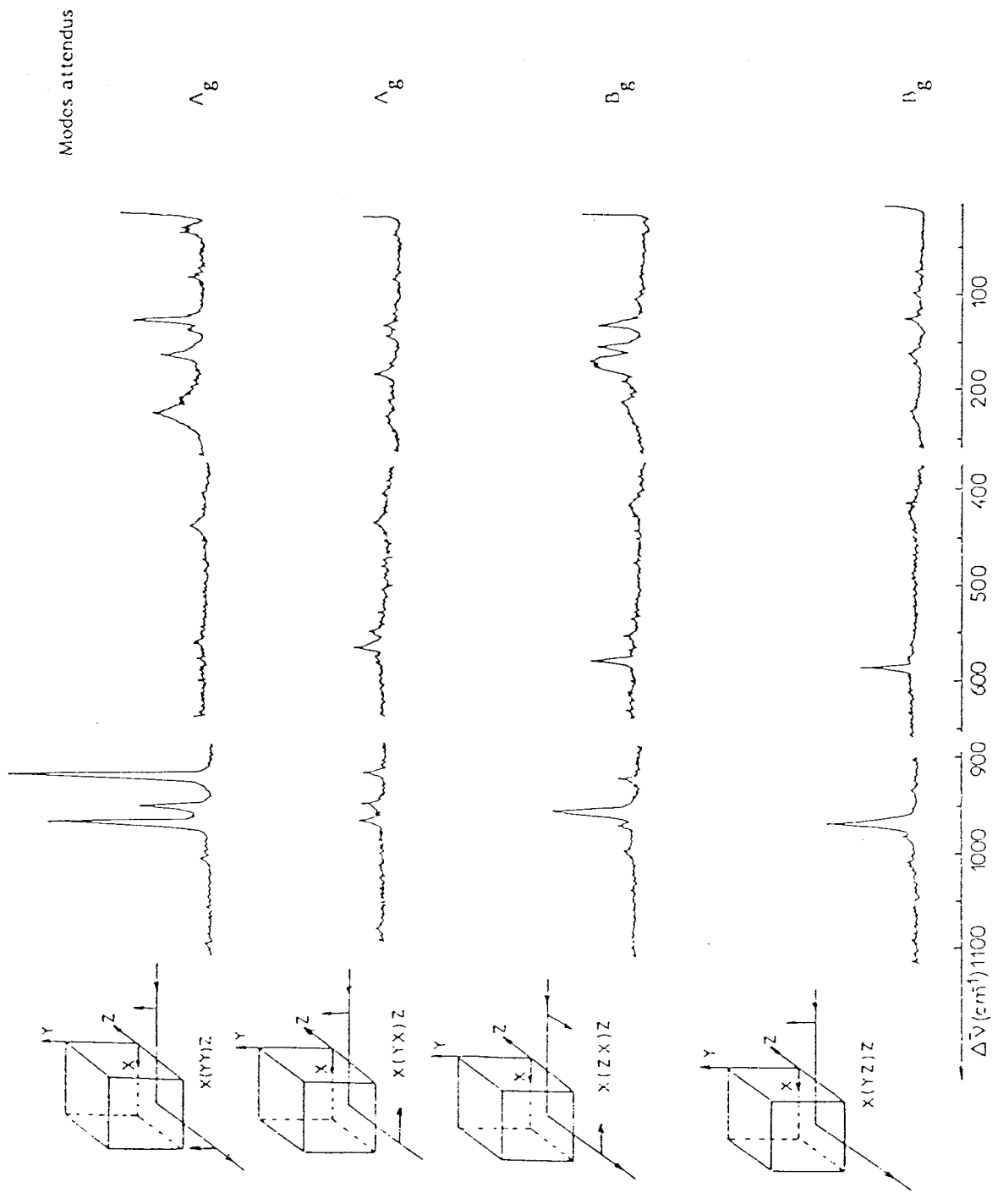


FIGURE I.B.5. : Spectres de diffusion Raman sur un monocristal orienté de $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$
 $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, $P = 0,4 \text{ W}$, Largeur des fentes = $140 \mu\text{m}$ ($\Delta \bar{\nu} > 900 \text{ cm}^{-1}$) et $300 \mu\text{m}$ ($\Delta \bar{\nu} < 650 \text{ cm}^{-1}$)

avec la différence des spectres des quatre orientations. Il ne nous autorise cependant pas à discerner les bandes relatives à la fréquence $\nu_1(A_1)$ et celles de la fréquence $\nu_3(F_2)$.

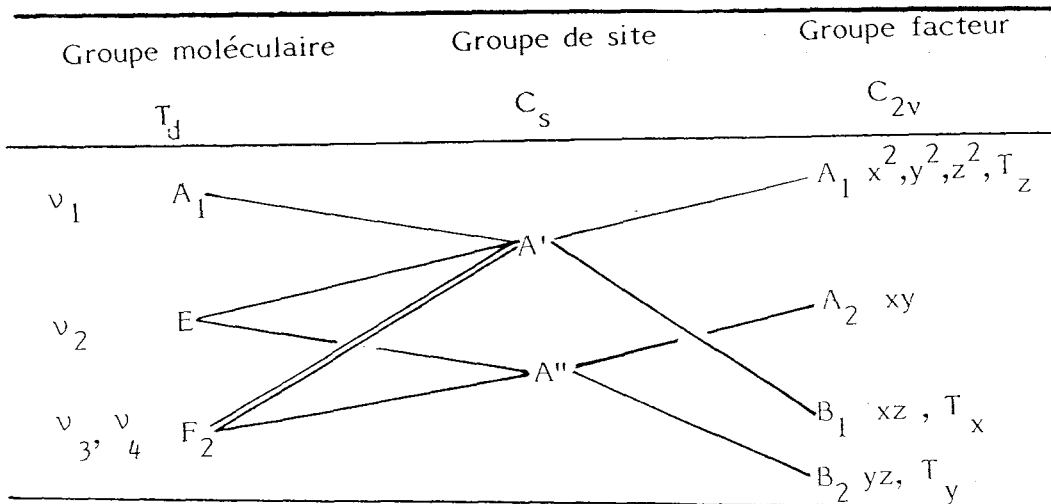


Tableau I.B.2 : Diagramme de corrélation dans l'hypothèse du groupe facteur C_{2v}

La spectroscopie moléculaire montre donc que le cristal $K_3Nd(PO_4)_2$ a un caractère pseudo-orthorhombique. Afin de faciliter l'interprétation des spectres de vibration, nous avons effectué un calcul de champ de force de l'ion PO_4^{3-} dans son groupe moléculaire T_d , dans son groupe de site C_s et dans le cristal $K_3Nd(PO_4)_2$. Le tableau I.B.3 porte les intensités relatives de chaque raie Raman pour les différentes orientations.

Tableau I.B.3 : Valeurs de fréquences et intensités relatives du cristal $K_3Nd(PO_4)_2$
pour différentes orientations

MODES INTERNES

Polarisation - Intensités relatives *				
YY	ZZ	XY	XZ	YZ
1099 (1,1)	-	1099 (1,1)	-	1099 (0,1)
-	1045 (1,4)	1045 (0,5)	1045 (0,2)	-
-	1024 (3,4)	1024 (0,7)	-	-
-	1012 (0,9)	-	1012 (1,4)	1012 (0,9)
987 (1,1)	987 (8,2)	987 (6,8)	987 (0,9)	987 (0,2)
-	-	-	973 (5,9)	973 (2,5)
968 (3,9)	968 (3,6)	968 (4,8)	968 (1,8)	-
936 (4,3)	936 (10)	936 (5,2)	936 (0,9)	936 (0,5)
606 (1,1)	-	-	-	-
589 (0,2)	589 (1,1)	589 (0,7)	589 (2,5)	589 (4,8)
577 (0,9)	577 (0,5)	577 (1,6)	577 (0,2)	-
571 (0,5)	571 (1,6)	-	571 (0,5)	-
562 (2,3)	562 (0,9)	562 (0,9)	562 (0,9)	562 (0,9)
447 (0,9)	447 (5,5)	447 (0,9)	447 (0,5)	447 (0,7)
-	-	-	426 (0,9)	426 (3,0)
-	416 (1,8)	416 (0,5)	-	416 (4,1)

MODES EXTERNES

Polarisation - Intensités relatives				
YY	ZZ	XY	XZ	YZ
-	-	-	-	230 (1,6)
225 (3,6)	225 (5,5)	-	-	-
213 (2,5)	213 (2,7)	-	-	-
-	-	-	210 (0,9)	210 (0,5)
-	206 (3,2)	206 (0,5)	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	186 (1,1)	-
178 (5,9)	178 (1,8)	-	-	-
-	-	-	166 (2,0)	166 (1,1)
-	160 (6,4)	-	-	-
150 (0,5)	-	-	150 (1,6)	150 (0,5)
137 (4,1)	137 (1,8)	137 (0,5)	-	-
123 (1,4)	123 (8,7)	123 (0,7)	125 (1,6)	125 (1,6)
112 (1,4)	-	-	-	-
-	-	-	-	98 (1,1)
74 (0,7)	74 (1,8)	74 (0,2)	-	-
-	39 (1,6)	-	-	-
-	-	25 (0,5)	-	-



* Une intensité de 10 a été attribuée à la composante ZZ de la raie située à 936 cm^{-1}

CHAPITRE II

CHAMP DE FORCE DE SYMETRIE LOCALE
DE L'ION PO_4^{3-} A L'ETAT ISOLE

A. CHAMP DE FORCE DE SYMETRIE LOCALE DE L'ION PHOSPHATE DE SYMETRIE Td

1. Introduction :

Les fréquences normales de vibration d'une molécule peuvent être déterminées en résolvant l'équation séculaire de Wilson (12)

$$[GF - E \lambda_i] = 0 \quad (1)$$

G : matrice inverse de la "matrice énergie-cinétique",

F : "matrice énergie potentielle"

E : matrice unité,

λ_i : valeurs propres de l'équation séculaire; elles sont liées aux nombres d'ondes ν_i des vibrations normales par la relation :

$$\lambda_i = 4 \pi^2 C^2 \nu_i^2 \quad (2)$$

c : vitesse de la lumière.

G et F sont des matrices carrées et symétriques dont l'ordre est égal au nombre i de vibrations normales de la molécule (les vibrations dégénérées n'étant comptées qu'une fois).

Pour un groupement XY_4 de symétrie Td, la théorie des groupes permet de prévoir 4 vibrations normales (13)

$$\nu_1 (A_1) [Ra], \nu_2 (E) [Ra], \nu_3 \text{ et } \nu_4 (F_2) [Ra + I.R.]$$

[Ra] : raie active en diffusion Raman

[I.R.] : bande active en infrarouge

La matrice G est unique et ses éléments s'obtiennent aisément grâce aux formules de Décius (12). Par contre, il est possible de proposer des expressions variées pour les éléments de la matrice F. Nous avons utilisé dans notre calcul, le champ de force le plus complet, le champ de force de valence généralisé (C.F.V.G.).

Pour l'ion PO_4^{3-} , il intervient 7 constantes de force dont :

- 2 constantes de force de rappel :

f_r : constante de force de déformation de valence de la liaison P-O,

f_α : constante de force de déformation angulaire O-P-O

- 5 constantes de force d'interaction :

f_{rr} : constante de force liaison-liaison,

$f_{\alpha\alpha}$: constante de force angle-angle, les angles ayant un côté commun,

$f'_{\alpha\alpha}$: constante de force angle-angle, les angles n'ayant que leur sommet commun,

$f_{r\alpha}$: constante de force liaison-angle, la liaison constituant un côté de l'angle,

$f'_{r\alpha}$: constante de force liaison-angle, la liaison est extérieure à l'angle.

Il est très important de noter que pour la plupart des molécules et les molécules tétraédriques ne font pas exception, le nombre de fréquences normales est insuffisant pour déterminer l'ensemble des éléments de la matrice F du C.F.V.G. Nous nous heurtons en effet à une difficulté fondamentale : n représentant le nombre de fréquences normales de même espèce de symétrie, il faudrait déterminer $n(n+1)/2$ éléments de matrice F.

L'indétermination dans le cadre du C.F.V.G. n'est levée que pour quelques rares molécules en tirant parti, en plus des fréquences normales, de données expérimentales complémentaires :

- les fréquences normales de molécules substituées isotopiques (14),
- les amplitudes moyennes de vibration déterminées par diffraction électronique (15)
- les intensités des raies (16)
- les constantes de Coriolis déduites de l'étude des forces de Coriolis (17).

Pour la majorité des molécules, ces données complémentaires font défaut, aussi, en est-on réduit soit à simplifier le C.F.V.G., soit de disposer d'une méthode qui permet de lever l'indétermination dans le cadre du C.F.V.G. en ne faisant appel qu'aux seules fréquences normales. C. CERF (18) a, en effet, montré qu'il est

possible de calculer les fréquences de vibration en exprimant les constantes de force en fonction d'un paramètre p . Cette méthode peut être appliquée à toute molécule penta-atomique tétraédrique. Nous en rappelons brièvement le principe.

2. Rappels de la méthode de prévision des constantes de force :

En appliquant la méthode de Wilson, les 7 constantes de force intervenant dans le C.F.V.G. se réduisent à 5 en ne tenant compte que des quantités : f_r , f_{rr} , $f_{\alpha} - f'_{\alpha\alpha}$, $f_{\alpha} - f'_{\alpha\alpha}$ et $f_{r\alpha} - f'_{r\alpha}$.

Le nombre de constantes de force étant encore supérieur aux 4 valeurs des fréquences normales de vibration d'une molécule XY_4 tétraédrique, il a fallu les exprimer en fonction d'un paramètre p .

C. CERF (18) a défini ce paramètre par une relation entre 2 constantes de force relatives aux coordonnées de symétrie locale et de même nature, soit :

$$p = \frac{F_{33}(F_2)}{F_{11}(A_1)} = \frac{f_r - f_{rr}}{f_r + 3f_{rr}} \quad (3)$$

En posant :

$$F_{\alpha} = \frac{f_{\alpha} - f'_{\alpha\alpha}}{r^2} \quad (4)$$

$$F_{\alpha\alpha} = \frac{f_{\alpha} - f'_{\alpha\alpha}}{r^2} \quad (5)$$

$$F_{r\alpha} = \frac{f_{r\alpha} - f'_{r\alpha}}{r} \quad (6)$$

et en tenant compte de la définition du paramètre p , la résolution des équations séculaires de Wilson (12) s'écrivent :

$$f_r = \frac{3p + 1}{4} \frac{\lambda_1}{\mu_x} \quad (7)$$

$$f_{rr} = \frac{1 - p}{4} \frac{\lambda_1}{\mu_x} \quad (8)$$

$$F_{\alpha} = \frac{1}{r^2 G_{44}^2} (\lambda_3 + \lambda_4) G_{44} + \frac{\lambda_1}{\mu_x} (G_{34}^2 - |G|) p + 2 \frac{\lambda_1 G_{34}}{\mu_x} |G| (p - \frac{\lambda_4 G_{44} \mu_e}{\lambda_1 G}) (\frac{\lambda_3 G_{44} \mu_e}{\lambda_1 G} - p)^{1/2} \quad (9)$$

$$F_{\alpha\alpha} = 1/2 (F_{\alpha} - \frac{\lambda_2}{3\mu_o}) \quad (10)$$

$$F_{r\alpha} = \frac{\sqrt{2}}{4rG_{34}} (\lambda_3 + \lambda_4 - G_{44} F_{\alpha} r^2 - \frac{G_{33}\lambda_1}{\mu_o} p) \quad (11)$$

$$\text{avec } |G| = G_{33}G_{44} - G_{34}^2$$

Après avoir tracé les ellipses correspondant aux expressions (9), (10) et (11), nous déterminons les valeurs valables du paramètre p que peuvent atteindre F_{α} , $F_{\alpha\alpha}$ et $F_{r\alpha}$. Seules les valeurs minimales représentées en trait plein sur la figure II.A.1 ont un sens physique. En effet, les constantes F_{α} et $F_{r\alpha}$ sont des constantes de force d'interaction, donc faibles à priori.

3. Analyse en coordonnées normales :

Les coordonnées de symétrie locale de l'ion PO_4^{3-} de symétrie T_d sont définies de la manière suivante :

- Valence totalement symétrique $v_1(A_1)$

$$SL_1 = 1/2(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4)$$

- Valence antisymétrique triplement dégénérée $v_3(F_2)$

$$SL_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_2 - \Delta r_1)$$

$$SL_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta r_1 + \Delta r_2 - 2\Delta r_3)$$

$$SL_4 = \frac{1}{\sqrt{12}} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 - 3\Delta r_4)$$

- Déformation antisymétrique triplement dégénérée $\nu_4(F_2)$

$$SL_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\alpha_{12} - \Delta\alpha_{34})$$

$$SL_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{24})$$

$$SL_7 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{23})$$

- Déformation symétrique doublement dégénérée $\nu_2(E)$

$$SL_8 = 1/2 (\Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{23} - \Delta\alpha_{24})$$

$$SL_9 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\Delta\alpha_{12} - \Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{23} + 2\Delta\alpha_{34} - \Delta\alpha_{24})$$

avec les paramètres structuraux (19)

$$\text{longueur P-O} = 1,543 \text{ \AA}$$

$$\text{angle O-P-O} = 109,47^\circ$$

Le passage du système des dix coordonnées internes à celui des neuf coordonnées de symétrie locales nécessite d'exprimer une relation de redondance :

$$S_{\text{Rd}}^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{14} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{34}) = 0$$

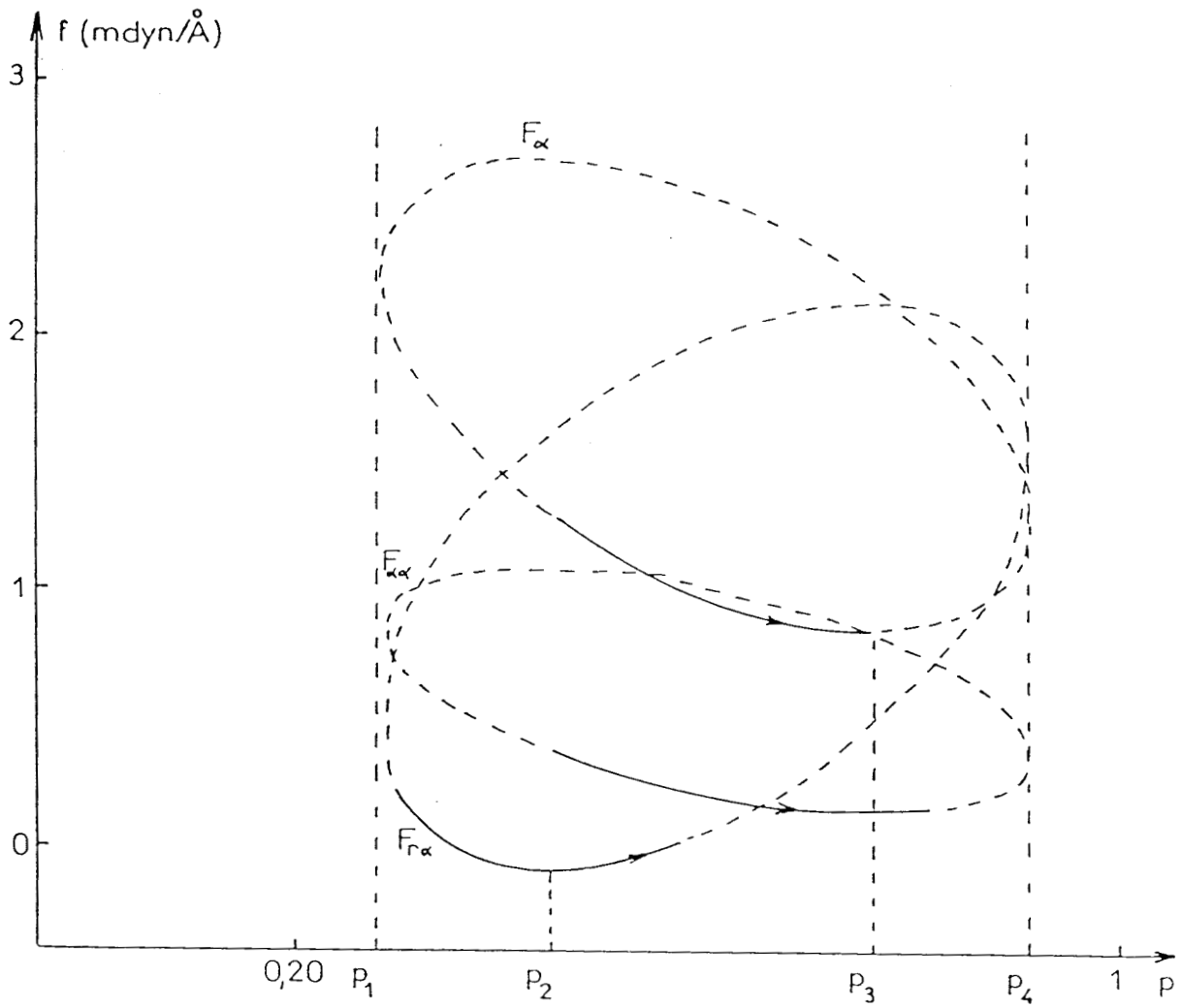


FIGURE II.A.1 : Variations des constantes de force en fonction du paramètre p

Nombre d'ondes observés (cm ⁻¹)	Nombre d'ondes calculés (cm ⁻¹)	Symétrie	Distribution de l'énergie potentielle (%)	Attribution
1017	1017 1017 1016,99	F ₂	21 SL ₂ + 51 SL ₄ + 14 SL ₆ + 14 SL ₇ 46 SL ₂ + 19 SL ₄ + 25 SL ₅ 65 SL ₃ + 13 SL ₆ + 13 SL ₇	Valence antisymétrique ν ₃ (P - O)
938	938,01	A ₁	100 SL ₁	valence symétrique γ(P-O)
567	567 567 566,99	F ₂	18 SL ₃ + 24 SL ₅ + 14 SL ₆ + 34 SL ₇ 26 SL ₄ + 28 SL ₆ + 35 SL ₇ 17 SL ₂ + 10 SL ₃ + 39 SL ₅ + 26 SL ₆	Déformation angulaire antisymétrique ν ₁ (O-P-O)
420	420,07 420,07	E	100 SL ₈ 100 SL ₉	Déformation angulaire symétrique ν ₂ (O-P-O)
$F_{11} = f(SL_1) = 8,2936$; $F_{22} = f(SL_8) = 1,32$; $F_{33} = f(SL_2) = 4,651$; $F_{44} = f(SL_5) = 2,4661$				
$P = 0,56$; $f_r = 5,557$; $f_{rr} = 0,912$; $f_{\alpha} - f'_{\alpha\alpha} = 1,03$; $f_{\alpha} - f'_{\alpha\alpha} = 0,24$; $f_{r\alpha} - f'_{r\alpha} = 0,003$				

Les unités sont la mdyn/Å pour les constantes de valence (F₁₁ et F₃₃) et la mydn.Å pour les constantes de déformation angulaire (F₂₂ et F₄₄)



Nous avons utilisé une version du programme intitulé N.C.T.B. de T. SHIMANOUCI (20). Les calculs ont été effectués au C.I.T.I. de l'Université de Lille I.

4. Résultats et discussion :

Quatre constantes de force diagonales ont permis d'obtenir le champ de force de l'ion PO_4^{3-} de symétrie T_d . La comparaison entre les valeurs des fréquences calculées avec celles observées a conduit l'optimisation du paramètre défini par C. CERF (18). La valeur $p = 0,56$ concorde parfaitement les fréquences calculées et observées. Le tableau II.A.1. rassemble ces résultats. Nous reportons également dans ce tableau les valeurs des deux constantes de force f_r et f_{rr} ainsi que les trois différences de constantes de force : $f_\alpha - f'_{\alpha\alpha}$; $f_{\alpha\alpha} - f'_{\alpha\alpha}$; $f_{r\alpha} - f'_{r\alpha}$. Nous constatons que la constante d'interaction angle-liaison est négative, ce qui semble contredire l'hypothèse de FADINI (21) pour laquelle G_{34} et F_{34} ne peuvent être du même signe.

Cependant, la condition de TORKINGTON (22) pour que G_{34} et F_{34} ($F_{34} = \sqrt{2} F_{r\alpha}$) aient le même signe, soit :

$$\frac{G_{33}G_{44}}{G_{34}^2} \frac{(\lambda_3 - \lambda_4)^2}{(\lambda_3 + \lambda_4)^2} > 1$$

est respectée. Pour le groupement PO_4^{3-} , la valeur trouvée est 1,17. SADWONY (23) estime ce cas possible avec $|F_{34}| < 0,5 \text{ md/\AA}$. Notre valeur reste nettement inférieure à cette limite. La méthode utilisée fait intervenir ce type de constante de force plus comme un terme correctif que comme un terme important de couplage.

B. CHAMP DE FORCE DE SYMETRIE LOCALE DE L'ION PO_4^{3-} DANS LE GROUPE DE SITE C_s

Nous avons effectué un calcul de champ de force pour chacun des deux groupements (PO_4) contenus dans le cristal $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$. Les paramètres structuraux utilisés sont ceux issus des travaux de HONG et CHINN (6).

$$\begin{aligned}
 & SL_1 = \Delta r_1 \\
 & SL_2 = \Delta r_2 \quad \text{valence P-O} \\
 A' \quad & SL_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_3 + \Delta r_4) \quad \text{valence symétrique PO}_2 \\
 & SL_4 = \Delta \alpha_{12} \\
 & SL_5 = \Delta \alpha_{34} \quad \text{déformation angulaire O-P-O} \\
 & SL_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \alpha_{13} + \Delta \alpha_{14}) \quad \text{déformation angulaire symétrique O-P-O} \\
 & SL_7 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_3 - \Delta r_4) \quad \text{valence antisymétrique PO}_2 \\
 A'' \quad & SL_8 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \alpha_{14} - \Delta \alpha_{13}) \\
 & SL_9 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{24}) \quad \text{déformation antisymétrique O-P-O}
 \end{aligned}$$

2. Résultats et discussion :

Le champ de force pour chacun des deux ions phosphate est obtenu en définissant neuf constantes diagonales correspondant aux neuf coordonnées de symétrie locales et six constantes d'interaction dans le premier bloc de symétrie.

Dans un premier temps, nous avons tenté de réaliser le calcul en initialisant ces constantes d'interaction à zéro. Dans ce cas, le problème admet une solution unique puisqu'au neuf constantes de force diagonales correspondent neuf fréquences observées relatives aux modes de vibration internes de chaque PO_4^{3-} .

Le résultat du calcul est tout à fait remarquable dans le bloc de symétrie d'espèce A'' puisque les trois constantes de force diagonales sont suffisantes pour obtenir une concordance parfaite entre les fréquences calculées et observées.

D'autre part, ces constantes sont indépendantes et peuvent être raffinées en même temps quelles que soient leurs valeurs initiales.

Premier ion PO_4^{3-} noté P(1)

$$\begin{array}{l} \text{liaisons} \quad r_1 = 1,6034 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ \quad \quad \quad r_2 = 1,4317 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ \quad \quad \quad r_3 = r_4 = 1,50034 \overset{\circ}{\text{Å}} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Angles} \quad \alpha_{12} = 106^\circ \\ \quad \quad \quad \alpha_{34} = 109^\circ \\ \quad \quad \quad \alpha_{23} = \alpha_{24} = 110,12^\circ \\ \quad \quad \quad \alpha_{13} = \alpha_{14} = 110,68^\circ \end{array}$$

Second groupement PO_4^{3-} noté P(2)

$$\begin{array}{l} \text{Liaisons} \quad r_1 = 1,569 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ \quad \quad \quad r_2 = 1,4781 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ \quad \quad \quad r_3 = r_4 = 1,5138 \overset{\circ}{\text{Å}} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Angles} \quad \alpha_{12} = 106,21^\circ \\ \quad \quad \quad \alpha_{34} = 107,19^\circ \\ \quad \quad \quad \alpha_{23} = \alpha_{24} = 110,45^\circ \\ \quad \quad \quad \alpha_{13} = \alpha_{14} = 110,93^\circ \end{array}$$

1) Analyse en coordonnées normales :

L'ion phosphate possède 5 atomes, nous définissons 10 coordonnées internes qui se composent en :

- 4 coordonnées d'élongation de liaison
- 6 coordonnées de déformation angulaire.

Parmi ces 10 coordonnées internes, il existe une relation de redondance

$$SL_{\text{Red}}^{(A')} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{14} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{34}) = 0$$

Les 9 coordonnées de symétrie locale définies par rapport aux opérations du groupe Cs s'écrivent :

Cependant, il a été impossible d'affiner simultanément les constantes relatives aux modes d'espèce A' en raison d'un couplage très important d'une part, entre les trois valences (SL_1 , SL_2 , SL_3) et d'autre part entre les trois déformations. Il est donc nécessaire d'introduire dans l'affinement les constantes d'interaction : $f(SL_1, SL_2)$, $f(SL_1, SL_3)$, $f(SL_2, SL_3)$, $f(SL_4, SL_5)$, $f(SL_4, SL_6)$ et $f(SL_5, SL_6)$. Après avoir réalisé tous les calculs possibles en combinant l'une des constantes de force diagonales avec les autres, nous avons choisi le jeu de constantes qui donne la plus faible dispersion.

Les tableaux II.A.2 et 3 regroupent les valeurs obtenues ainsi que les fréquences calculées, observées et leur attribution.

TABLEAU II.A.3

Attribution	Symétrie	Nombres d'ondes (en cm^{-1})			Calculés	Distribution de l'énergie potentielle (en %)
		Infrarouge	Raman			
Valence PO	A'	-	1045	1064	$12,29 \text{ SL}_2 + 28,79 \text{ SL}_3 + 38,43 \text{ SL}_1 + 10,27 \text{ SL}_4 + 10,1 \text{ SL}_5$	
Valence PO	A'	-	988	987	$34,59 \text{ SL}_1 + 46,68 \text{ SL}_2 + 7,51 \text{ SL}_3 + 10,46 \text{ SL}_6$	
Valence antisymétrique PO_2	A''	979	974	973	$78,66 \text{ SL}_7 + 16,02 \text{ SL}_8 + 5,31 \text{ SL}_9$	
Valence symétrique PO_2	A'	962	968	959	$46,87 \text{ SL}_1 + 4,09 \text{ SL}_2 + 47,37 \text{ SL}_3 + 1,66 \text{ SL}_6$	
Déformation angulaire OPO	A''	-	572		$17,01 \text{ SL}_7 + 82,98 \text{ SL}_8$	
	A'	561	562	562	$5,85 \text{ SL}_2 + 3,27 \text{ SL}_3 + 59,09 \text{ SL}_4 + 1,4 \text{ SL}_5 + 30,38 \text{ SL}_6$	
	A'	549	-	555	$7,36 \text{ SL}_1 + 1,17 \text{ SL}_2 + 8,29 \text{ SL}_3 + 7 \text{ SL}_4 + 64,46 \text{ SL}_5 + 11,72 \text{ SL}_6$	
Déformation angulaire symétrique OPO	A'	465	447	436	$6,76 \text{ SL}_1 + 6,26 \text{ SL}_2 + 17,18 \text{ SL}_4 + 15,57 \text{ SL}_5 + 54,23 \text{ SL}_6$	
	A''	396	417	414	$4,32 \text{ SL}_7 + 94,68 \text{ SL}_9 + 1 \text{ SL}_8$	

Constantes diagonales de valence

$$f(\text{SL}_1) = 5,8$$

$$f(\text{SL}_2) = 6,152$$

$$f(\text{SL}_3) = 6,922$$

$$f(\text{SL}_7) = 4,55$$

Constantes d'interaction valence - valence

$$f(\text{SL}_1, \text{SL}_2) = 0,995$$

$$f(\text{SL}_1, \text{SL}_3) = 1,25$$

$$f(\text{SL}_2, \text{SL}_3) = 1,25$$

Constantes diagonales de déformation

$$f(\text{SL}_4) = 2,76$$

$$f(\text{SL}_5) = 2,73$$

$$f(\text{SL}_6) = 2,82$$

$$f(\text{SL}_8) = 2,418$$

$$f(\text{SL}_9) = 1,142$$

Constantes d'interaction déformation-déformation

$$f(\text{SL}_4, \text{SL}_5) = 0,49$$

$$f(\text{SL}_4, \text{SL}_6) = 0,48$$

$$f(\text{SL}_5, \text{SL}_6) = 0,6$$

CHAPITRE III

CALCUL DU CHAMP DE FORCE DU CRISTAL $K_3Nd(PO_4)_2$

CHAMP DE FORCE DE $K_3Nd(PO_4)_2$

Dans ce chapitre, la première partie sera consacrée à la définition des coordonnées internes utilisées ainsi qu'au champ de force présentant la meilleure approche entre les fréquences calculées et observées. Les caractéristiques du champ de force obtenu sera discuté dans la dernière partie de ce chapitre.

A. DEFINITION DES COORDONNEES INTERNES ET DES CONSTANTES DE FORCE

La géométrie cristalline utilisée dans le calcul de champ de force est celle décrite au premier chapitre. Les coordonnées cartésiennes ont été déduites des positions atomiques de l'affinement de structure effectué par HONG et CHINN (6). Nous avons tenu compte, en nous limitant à une distance de 3 \AA :

- des élongations des liaisons P-O
- des déformations angulaires O-P-O
- des répulsions entre atomes d'oxygène de même et différente molécule
- des interactions K...O et Nd...O.

Au total, 55 atomes (4 atomes de phosphore, 2 atomes de néodyme, 6 atomes de potassium et 43 atomes d'oxygène) sont intervenus dans le calcul. Il a été défini initialement 33 coordonnées internes se répartissant en :

- 6 coordonnées internes d'élongation des liaisons P-O (fp_1 à fp_6)
- 8 coordonnées internes de déformation angulaire O-P-O ($f\theta_1$ à $f\theta_4$ pour le premier tétraèdre PO_4^{3-} , $f\delta_1$ à $f\delta_4$ pour le second).
- 5 coordonnées d'interactions Nd...O (fn_1 à fn_5)
- 1 coordonnée d'interaction O...O de molécule différente (f_{ox}^*)
- 13 coordonnées d'interactions K...O (fk_1 à fk_{13}).

Dès les premiers essais d'ajustement, nous avons constaté l'impossibilité d'obtenir les fréquences expérimentales à partir des seules 33 constantes de force choisies. Ce résultat était prévisible car même pour un groupe tétraédrique PO_4^{3-} libre, il est nécessaire d'introduire des interactions pour calculer ses fréquences de vibration (cf. chapitre II).

Nous avons finalement retenu 49 types distincts de constantes de force dont 16 constantes d'interaction ayant des valeurs non nulles.

Il est vite apparu que l'on obtenait une bonne convergence entre les nombres d'onde calculés et observés en variant linéairement les constantes de force en fonction de la distance interatomique. Les constantes de force angulaires des anions PO_4^{3-} ont été prises égales entre 20-25% des valeurs des constantes de valence des côtés de l'angle. Les valeurs finales des constantes de force sont consignées dans le tableau III.1 ainsi que la distance interatomique correspondante.

La comparaison entre les fréquences expérimentales et celles calculées avec ces constantes de force est indiquée dans les tableaux III.2 (pour les modes actifs en diffusion Raman) et III.3 (pour ceux actifs en absorption infrarouge) ainsi que la distribution de l'énergie potentielle (D.E.P). Les valeurs de la D.E.P. représentent la somme des contributions des différentes constantes de force impliquées. Par exemple, la contribution P-O pour le mode à 988 cm^{-1} est la somme de fp_4 et fp_5 pour la fréquence considérée. En raison de la dispersion sur l'ensemble des coordonnées, nous nous sommes limités à représenter au moins 85 % de l'énergie pour chaque mode en ne donnant que les contributions les plus influentes.

TABLEAU III.1. : Définition des coordonnées internes. Constantes de force pour le cristal $K_3Nd(PO_4)_2$ de groupe spatial $P2_1/m$ (C_{2h}^2)

Définition	Valeurs (mdyn/Å)	Distance interatomique (Å)
Valence P – O f_{p_1}	6,8014	1,4317
Déformation O – P – O f_{δ_1}	1,498	
Interaction valence - valence f_{ox_1}	0,943	2,4064
Interaction Néodyme ... oxygène f_{n_1}	0,3975	2,3726
Interaction Potassium ... oxygène f_{k_1}	0,3025	2,6672
Interaction valence - valence de molécules différentes f_{ox}^*	0,135	2,9922
Interaction déformation - déformation, les angles n'ayant que leur sommet commun $f'_{\delta\delta}$	- 0,8588	
Interaction déformation - déformation, les angles ayant un côté commun $f_{\delta\delta}$	- 0,2398	
Interaction valence - déformation $f_{p\delta}$ $f'_{p\delta}$	0,125 0,105	



Nous reportons, pour chaque famille de constantes de force, une seule valeur, les autres se déduisent par une interprétation linéaire en fonction de la distance interatomique

B. VALIDITE DU CHAMP DE FORCE

La simulation du spectre Raman par le calcul peut être considérée comme satisfaisante, l'écart moyen entre les fréquences calculées et observées sur l'ensemble du spectre est d'environ 1,12 %.

Par contre, en ce qui concerne les modes actifs en infrarouge, cet accord est moins bon (1,67 %). Ce désaccord n'est qu'apparent car les maxima observés ne peuvent coïncider avec les fréquences calculées à cause de l'imprécision due à la largeur des bandes. Il est donc tout à fait normal que la convergence obtenue pour le spectre Raman soit meilleure que celle correspondante au spectre infrarouge.

Les attributions issues du calcul de champ de force avec celles des différentes orientations du spectre polarisé (Tableau I.B.3) sont bonnes. Les domaines de fréquence proposés pour les différents types de mouvements vibrationnels sont également vérifiés.

Dans le domaine $610-400 \text{ cm}^{-1}$ faisant intervenir les modes ν_4 et ν_2 du tétraèdre, le calcul montre que la bande du spectre Raman à 577 cm^{-1} est la superposition de deux modes de symétrie A_g ; nous obtenons en effet une fréquence proche (579 et 578 cm^{-1}). Nous constatons que seules les raies relatives au mode de déformation angulaire symétrique $\nu_2(E)$ peuvent être attribuées à des modes pratiquement purs. En effet, les constantes de force angulaires contribuent à 100 % de l'énergie potentielle (D.E.P.) .

Par contre, nous avons noté pour le domaine de $\nu_4 (F_2)$, des couplages importants entre les élongations de la liaison P-O, les déformations angulaires O-P-O et les interactions inter-angulaires ayant une liaison commune.

La distribution de l'énergie potentielle montre que les constantes de force d'interaction valence-valence participent pour plus de 20 % dans les modes relatifs à la valence symétrique $\nu_1 (A_1)$.

Dans le domaine des basses fréquences ($< 250 \text{ cm}^{-1}$), la D.E.P. ne permet pas une visualisation facile des modes normaux. La séparation entre les vibrations des groupements (PO_4) et celles des atomes de potassium et de néodyme afin de décrire cette région spectrale n'est pas possible. En effet, un mélange complexe de différentes coordonnées internes intervient dans la contribution de l'énergie potentielle et la séparation entre les librations et translations apparaît sans signification physique. L'analyse des matrices des déplacements atomiques LX et jacobienne aboutit à la même conclusion.

Cependant, pour certains modes l'effet prédominant dû à des translations d'atomes de potassium peut être retrouvé. C'est le cas des modes actifs en diffusion Raman de symétrie B_g à 227, 156 et 29 cm^{-1} où respectivement 93 %, 94% et 92 % de l'énergie potentielle provient de coordonnées internes faisant intervenir les atomes de potassium.

C. CONCLUSION

L'analyse en coordonnées normales déterminées pour l'orthophosphate double de potassium et de néodyme nous a permis d'interpréter convenablement les résultats expérimentaux des spectres Raman et infrarouge dans le système monoclinique de groupe spatial $P_{21/m}$ (C_{2h}^2).

Les constantes de force les plus importantes sont évidemment celles relatives à l'élongation des liaisons P-O du groupe tétraédrique. Elle est de 6,8014 $\text{mdyn}/\text{Å}$ pour la plus courte liaison et 5,3402 $\text{mdyn}/\text{Å}$ pour la plus longue distance interatomique. Elle reste du même ordre de grandeur que celle déterminée par le calcul de champ de force de l'ion PO_4^{3-} à l'état libre ($f_r = 5,557 \text{ mdyn}/\text{Å}$) (Cf. Chapitre II).

Les valeurs fortes des constantes relatives aux déformations angulaires révèlent une compacité importante de la structure de $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$. Nous avons été amenés à introduire deux types d'interactions :

- entre d'une part, les différentes déformations angulaires
- et d'autre part, entre les élongations des liaisons P-O et les déformations angulaires.

TABLEAU III.2 : Comparaison des fréquences calculées et observées en diffusion Raman

Modes internes

Description	Symétrie	Nombre d'ondes observés (cm^{-1})	Nombre d'ondes calculés (cm^{-1})	Distribution de l'énergie potentielle (%)
Valence anti-symétrique $\nu_3(\text{F}_2)$	A_g	1099	1087	92 fp
	A_g	1045	1049	95 fp + 14 f_θ
	A_g	1024	1024	83 fp + 16 f_δ
	B_g	1012	1011	87 fp + 16 f_δ
	A_g	987	988	87 fp + 14 f_θ
	B_g	973	973	93 fp + 15 f
Valence symétrique $\nu_1(\text{A}_1)$	A_g	968	957	67 fp + 27 fox
	A_g	936	935	70 fp + 23 fox
Déformation angulaire antisymétrique $\nu_4(\text{F}_2)$	A_g	606	602	26 fp + 42 f + 24 f'_δ
	B_g	589	589	27 fp + 40 f + 26 f'_δ
	A_g	577	571	20 fp + 45 f + 23 f'_δ
	A_g			23 fp + 46 f + 19 f'_θ
	A_g	572	571	23 fp + 49 f + 25 f'_θ
	B_g	562	563	21 fp + 46 f + 23 f'_θ
Déformation angulaire symétrique $\nu_2(\text{E})$	A_g	447	440	100 f_δ + 34 f_δ
	A_g		433	99 f_θ + 32 f_θ
	B_g	426	427	100 f_δ + 33 f_δ
	B_g	416	417	100 f_θ + 37 f_θ

TABLEAU III.2 : Comparaison des fréquences calculées et observées en diffusion Raman
Modes externes

Description	Symétrie	Nombre d'ondes observés (cm ⁻¹)	Nombre d'ondes calculés (cm ⁻¹)	Distribution de l'énergie potentielle(%)
Librations et translations des ions PO ₄ ³⁻ K ⁺ et Nd ³⁺	B _g	230	227	93f _k
	A _g	225	223	66f _n + 30 f _k
	A _g	213	212	19 f _n + 75 f _k
	B _g	210	210	24 f _n + 65 f _k
	B _g		202	32 fox + 27 f _n + 38 f _k
	A _g	205	201	17 f _n + 77 f _k
	A _g	193	191	14 f _n + 80 f _k
	B _g	186	191	14 f _n + 72 f _k
	A _g	178	173	31 f _n + 67 f _k
	B _g	166	171	11 fox + 79 f _k
	B _g	160	156	94 f _k
	A _g	150	154	16 f _n + 79 f _k
	A _g	137	135	19 f _n + 76 f _k
	A _g	123	125	22 f _n + 68 f _k
	A _g	98	99	43 f _n + 45 f _k + 12 f _δ
	B _g		92	11 fox + 38f _n + 33f _k + 20f _δ
	A _g		91	29 f _n + 65 f _k
	B _g		81	57 f _n + 33 f _k
A _g	74	74	41 f _n + 49 f _k	
A _g		71	53 f _n + 33 f _k	
A _g		57	26 f _n + 62 f _k + 11 f _θ	
B _g	39	35	17fox+16f _n + 53f _k +14f _θ	
B _g		29	92 f _k	
A _g	25	28	11fox+16f _n +63f _k	

TABLEAU III.3 : Comparaison des fréquences calculées et observées en absorption infrarouge

Modes internes

Description	Symétrie	Nombre d'ondes observés (cm ⁻¹)	Nombre d'ondes calculés (cm ⁻¹)	Distribution de l'énergie
Valence antisymétrique $\nu_3(F_2)$	B _u	1089	1088	93 f
	B _u		1049	92 f + 14 f _θ
	B _u	1019	1024	83 f + 15 f _δ
	A _u		1011	86 f + 15 f _δ
	B _u		988	87 f + 14 f _θ
	A _u	979	973	93 f + 14 f _θ
valence symétrique $\nu_1(A_1)$	B _u	962	957	67 f + 27 fox
	B _u	936	935	70 f + 23 fox
Déformation angulaire antisymétrique $\nu_4(F_2)$	B _u	598	601	26 f + 42 f _δ + 24 f' _δ
	A _u	584	580	27 f + 41 f _δ + 27 f' _δ
	B _u		578	20 f + 45 f _δ + 25 f' _δ
	B _u	574	578	23 f + 46 f _θ + 20 f' _θ
	B _u	561	570	23 f + 49 f _θ + 25 f' _θ
	A _u	549	563	21 f + 47 f _θ + 23 f' _θ
Déformation angulaire symétrique $\nu_2(E)$	B _u	465	437	100 f _δ + 35 f _{δδ}
	B _u	412	433	99 f _θ + 32 f _{θθ}
	A _u	406	427	100 f _δ + 33 f _{δδ}
	A _u	396	402	106 f _θ + 40 f _{θθ}

TABLEAU III.3 : Comparaison des fréquences calculées et observées en absorption infrarouge

Modes externes

Description	symétrie	nombre d'ondes observés(cm^{-1})	Nombre d'ondes calculés (cm^{-1})	Distribution de l'énergie potentielle(%)
Librations et translations des ions PO_4^{3-} , K^+ et Nd^{3+}	A_u	234	226	$93 f_k$
	B_u		224	$17 f_n + 78 f_k$
	A_u	216	212	$22 f_n + 71 f_k$
	B_u		210	$72 f_n + 25 f_k$
	B_u		203	$91 f_k$
	A_u		191	$33 f_n + 64 f_k$
	B_u	184	182	$26 f_n + 72 f_k$
	A_u		177	$87 f_k + 12 f$
	B_u		168	$26 f_n + 69 f_k$
	A_u	156	157	$94 f_k$
	B_u	147	155	$12 f_n + 78 f_k$
	B_u		132	$26 f_n + 69 f_k$
	A_u	126	126	$36 f_n + 44 f_k + 23 f_\theta$
	B_u		125	$28 f_n + 65 f_k$
	B_u	112	110	$72 f_n + 15 f_k$
	B_u	102	102	$20 f_n + 75 f_k$
	B_u	91	91	$26 f_n + 63 f_k$
	A_u	79	84	$43 f_n + 50 f_k$
A_u	63	67	$32 f_n + 59 f_k$	
B_u		54	$50 f_n + 45 f_k$	
A_u	22	21	$11 f_n + 83 f_k$	

CHAPITRE IV

POLYMORPHISME CRISTALLIN DE $K_3Lu(PO_4)_2$
SPECTROSCOPIE RAMAN. ENTHALPIMETRIE DIFFERENTIELLE

Nous étudions dans ce chapitre le polymorphisme cristallin du composé $K_3Lu(PO_4)_2$. Pour aborder ce problème, nous avons utilisé la calorimétrie différentielle et la spectroscopie Raman; la première technique permet à la fois de mettre en évidence les transitions de phase et de mesurer les variations d'enthalpie et d'entropie qui leur correspondent alors que la deuxième, par l'étude des changements spectraux observés, aide à préciser la nature des perturbations structurales accompagnant la transition solide-solide.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la phase Haute Température (phase I). Nous discuterons, dans une deuxième partie, des modifications spectrales dans la gamme 200-300 K où l'échantillon passe progressivement de la première phase intermédiaire (phase II) à la phase I. Ensuite, sera traitée d'une part, la transition III-II, la phase III étant la deuxième phase intermédiaire et d'autre part, le changement structural III-IV, la phase IV étant celle à très basse température.

Les spectres Raman de $K_3Lu(PO_4)_2$ à des températures allant de 10 K à 300 K mettent en évidence trois transitions de phase dont une réentrante (Fig. IV).

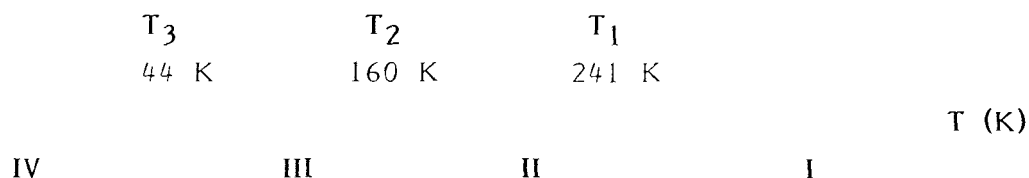


Fig. IV : Les 4 phases de $K_3Lu(PO_4)_2$

- Phase I : $P_3^-(C_{3i}^1)$
- Phase II : $C_c (C_s^4)$
- Phase III : $P_{21/m} (C_{2h}^2)$
- Phase IV : Phase I

Ces systèmes ne permettent aucune relation de groupe à groupe, nous devons nous attendre dans les spectres Raman à une brusque modification à la transition. En effet, les phénomènes expérimentaux révèlent une évolution du profil des raies et une variation des fréquences aussi bien dans la région des modes de réseau que dans celles des modes internes de valence.

A. STRUCTURE CRISTALLINE ET ETUDE DU GROUPE FACTEUR

1. Rappel des données cristallographiques

Une étude par rayons X de $K_3Lu(PO_4)_2$ à température ambiante a été réalisée par EFREMOV et MEL'NIKOV (24). Ces auteurs concluent que ce composé cristallise dans le système trigonal de paramètres :

$$a = 9,601 (2) \text{ \AA}$$

$$c = 7,725 (4) \text{ \AA}$$

La maille primitive contient trois édifices formulaires et son groupe d'espace est $P3^- (C_3^1)$. La structure est constituée de tétraèdres (PO_4) et d'environnement octaédrique dû aux atomes d'oxygène autour du luthétium et peut être considérée à celle de la glasérite déformée :

- (i) Les tétraèdres XO_4 ($X = S, P$) passent d'une symétrie C_{3v} dans la glasérite à C_1 dans $K_3Lu(PO_4)_2$.
- (ii) Les atomes de potassium occupent 3 sites au lieu de 2 dans la glasérite.
- (iii) Les atomes de luthétium occupent 2 sites dans $K_3Lu(PO_4)_2$ tandis que les atomes de sodium n'occupent qu'un seul dans $K_3Na(SO_4)_2$.

Les projections dans le plan (001) des structures trigonales de $K_3Lu(PO_4)_2$ et de $K_3Na(SO_4)_2$ sont schématisées sur les figures IV.A.1.1. et IV.A.1.2.

Ion PO_4^{3-} (T_d)Groupe de Site (C_{3i})Groupe facteurs (C_3)

Modes Internes:

<u>P-O valence</u>	A_1 F_2'	A 3A	$A_g + E_g + A_u + E_u$ $3A_g + 3E_g + 3A_u + 3E_u$
<u>O-P-O déformation</u>	E F_2	2A 3A	$2A_g + 2E_g + 2A_u + 3E_u$ $3A_g + 3E_g + 3A_u + 3E_u$

Modes Externes:

Rotation de PO_4^{3-}	3A	$3A_g + 3E_g + 3A_u + 3E_u$
Translation de PO_4^{3-}	3A	$3A_g + 3E_g + 3A_u + 3E_u$
Translation de $K^+(3)$	3A	$3A_g + 3E_g + 3A_u + 3E_u$

Groupe de Site (C_{3i})

Translation de $K^+(1)$	$A_u + E_u$	$A_u + E_u$
Translation de $Li^{3+}(1)$	$A_u + E_u$	$A_u + E_u$

Groupe de Site (C_3)

Translation de $K^+(2)$	A + E	$A_g + E_g + A_u + E_u$
Translation de $Li^{3+}(2)$	A + E	$A_g + E_g + A_u + E_u$

Tableau IV-1: Diagramme de corrélation de vibrations
de $K_3Li(PO_4)_2$

2. Dénombrement des modes de vibration

Le diagramme de corrélation (Tableau IV.1) indique que nous devons attendre 18 modes internes de vibration en diffusion Raman répartis en 2 composantes pour le mode A_1 , 4 pour le mode E et 6 pour chacun des 2 modes F_2 . Le même raisonnement est valable en absorption infrarouge.

3. Spectres de vibration

La figure IV.A.3 présente les spectres de vibration d'un échantillon polycristallin de $K_3Lu(PO_4)_2$ à température ambiante. Nous remarquons les quatre bandes caractéristiques de l'anion PO_4^{3-} :

- Trois maxima distincts sont relevés dans le domaine spectral relatif aux fréquences $\nu_3(F_2)$ et $\nu_1(A_1)$.

- Deux bandes de moyenne intensité avec, en diffusion Raman quatre raies situées à 604, 585, 562 et 551 cm^{-1} pour la première et un triplet à 425, 408 et 402 cm^{-1} pour la seconde tandis qu'en absorption infrarouge, nous observons trois bandes à 602, 582, 549 cm^{-1} et un doublet à 425 et 399 cm^{-1} .

Cette région est relative aux fréquences $\nu_4(F_2)$ et $\nu_2(E)$.

Les nombres d'onde inférieurs à 250 cm^{-1} correspondent aux modes de réseau.

Nous constatons que le nombre de raies observées sur l'ensemble des deux spectres est nettement inférieur à la prévision théorique. Ainsi par exemple, 6 raies Raman sont relevés dans la région des basses fréquences au lieu de 22 prévue par la théorie.

B. TRANSITION DE PHASE II-I

La figure IV.B.1. montre le changement des spectres Raman de $K_3Lu(PO_4)_2$ dans l'intervalle de température 200-300 K. Elle révèle une évolution du nombre et profil des raies caractérisée par une finesse et une variation des intensités dans les régions des modes de réseau et de valence. L'augmentation du nombre de raies

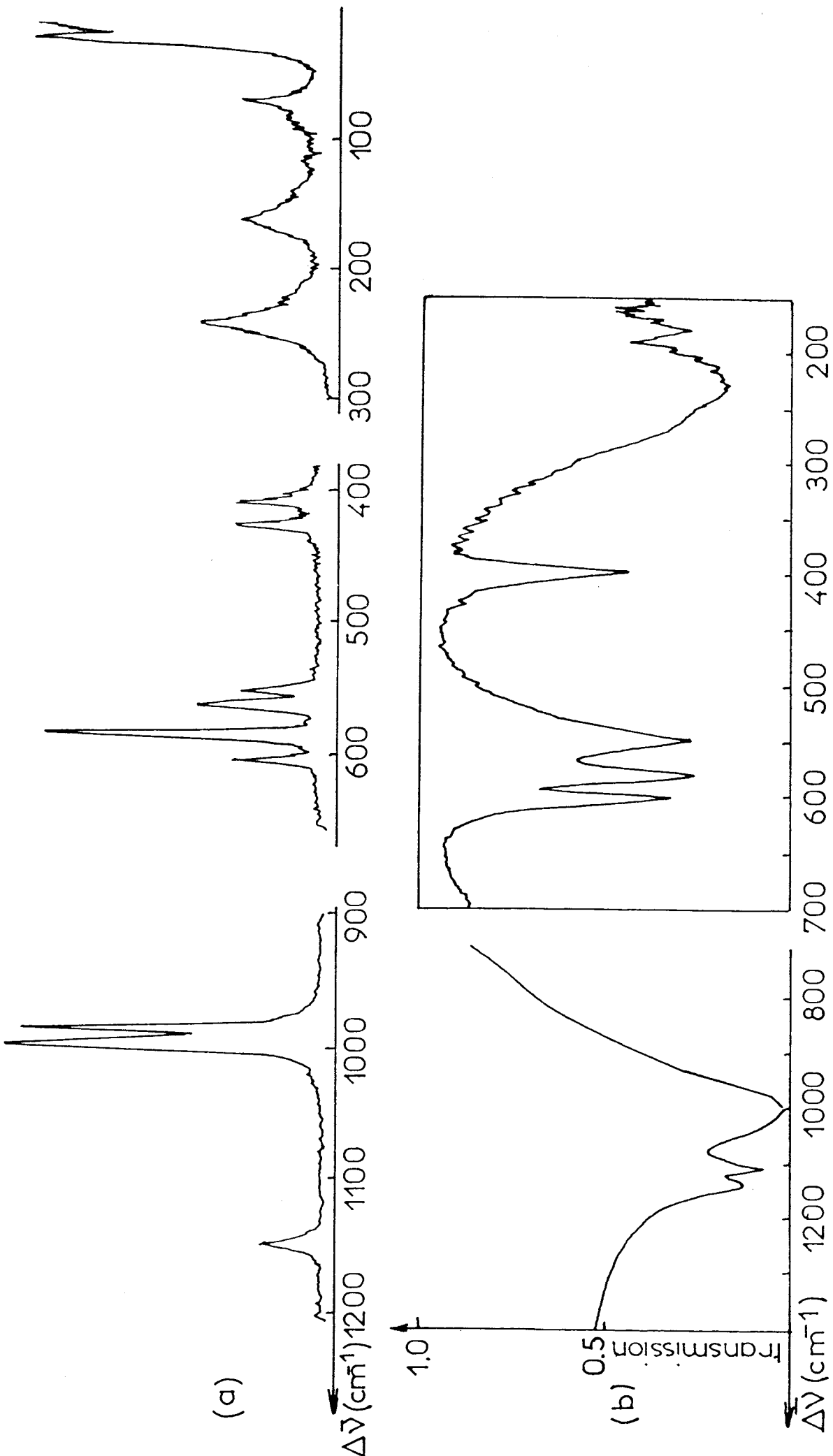


FIGURE IV.A.3 : (a) Spectre de diffusion Raman de $K_3Lu(PO_4)_2$ polycristallin à température ambiante

$\lambda = 647,1$ nm $P = 0,3$ W largeur des fentes 370 μ m , $\Delta\bar{\nu} > 900$ cm⁻¹
700 μ m $\Delta\nu = 650$ cm⁻¹

(b) Spectre d'absorption infrarouge



dans la phase II est la conséquence de l'abaissement de la symétrie du site de certains atomes. Cela peut s'expliquer de deux manières différentes :

- D'une part, la symétrie globale du cristal diminue. Certaines vibrations du centre de la zone de Brillouin (phonons caractérisés par le vecteur d'onde $\vec{q} = 0$) qui n'avaient pas la même symétrie que le tenseur $\alpha\beta$ dans la phase I possèdent cette propriété dans la phase II (cf. annexe I).

- D'autre part, le nombre d'édifices formulaires dans la maille élémentaire de la phase II est un multiple entier de celui de la phase haute température (phase I). Le nombre total des raies de basses fréquences passant de 6 dans la phase I à 12 dans la phase II permet d'avancer l'hypothèse que le cristal $K_3Lu(PO_4)_2$ double sa maille.

De plus, la ressemblance du spectre enregistré à 203 K avec ceux des phases monocliniques $Na_3Ln(PO_4)_2$ ($Ln = Gd, \dots, Yb$) dont l'étude par rayons X a été réalisée par C. PARENT (2) et l'étude vibrationnelle par L. BENARAF (4) permet de dire que cette nouvelle phase cristalline est très proche de celle de ces composés, résolue dans le groupe d'espace $C_c(C_s^4)$.

Dans la phase I de symétrie C_{3i} , les modes à $\vec{q} = 0$ se transforment comme les représentations A_u et E_u alors que le tenseur $\alpha\beta$ se décompose suivant les représentations A_g et E_g : tous les phonons ne sont donc pas actifs en diffusion Raman dans cette phase. Les mêmes phonons se transforment dans la phase II de symétrie C_s , comme les représentations A' et A'' , représentations toutes deux actives, tous les phonons $\vec{q} = 0$ seront donc visibles en diffusion Raman pour une température inférieure à celle de transition. Celle-ci a été déterminée d'une façon précise par analyse enthalpique différentielle (A.E.D.) (Fig. IV.B.2). La température de transition a été relevée au point d'invariant : $T_1 = 241$ K.

L'étude de transition de phase II-I de $K_3Lu(PO_4)_2$ en diffusion Raman se caractérise par deux points importants :

- L'existence d'un phénomène d'hystérésis dans les changements observés selon que l'échantillon est refroidi ou réchauffé ;

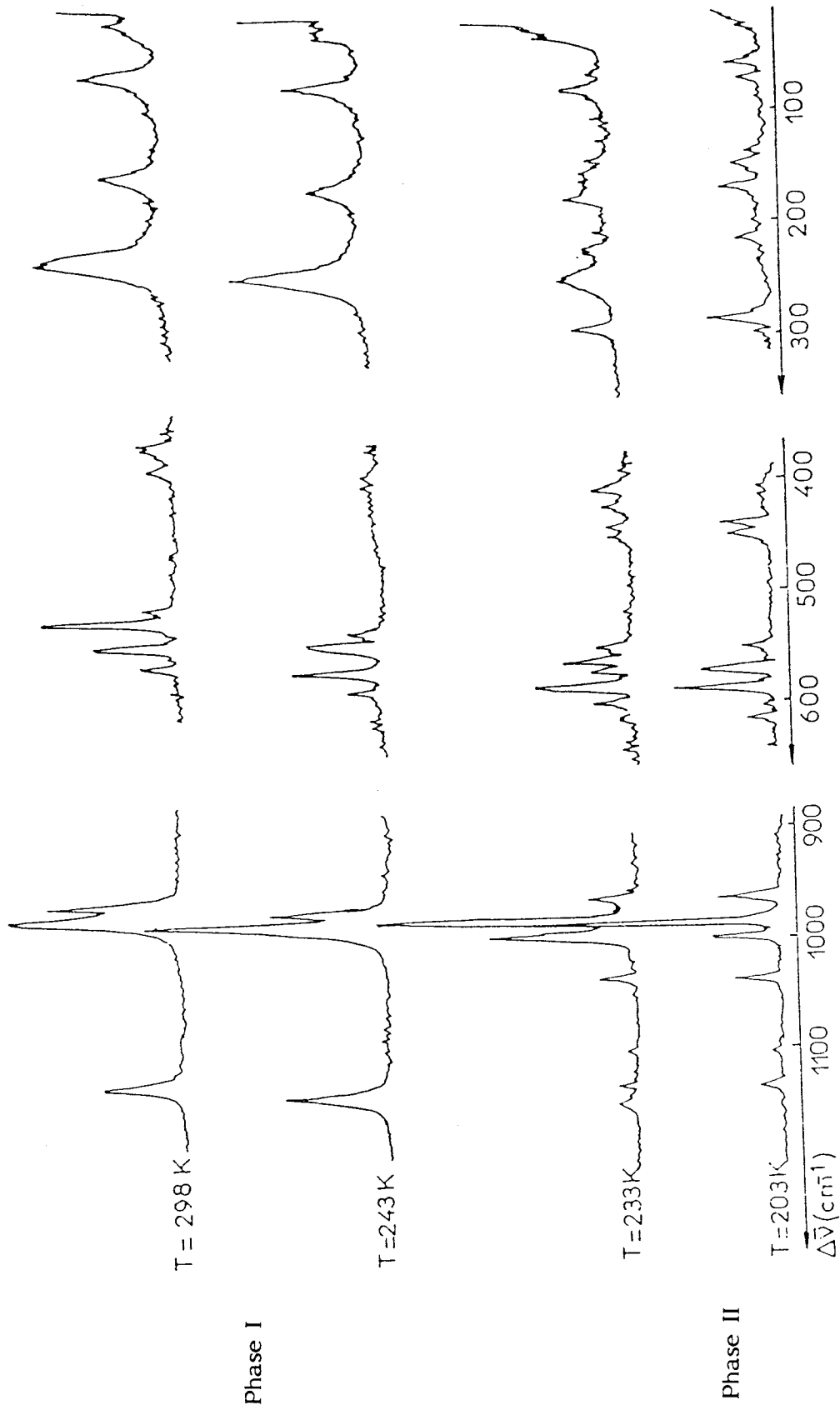


FIGURE IV.B.1 Spectres de diffusion Raman de $K_3Lu(PO_4)_2$ dans les phases II et I

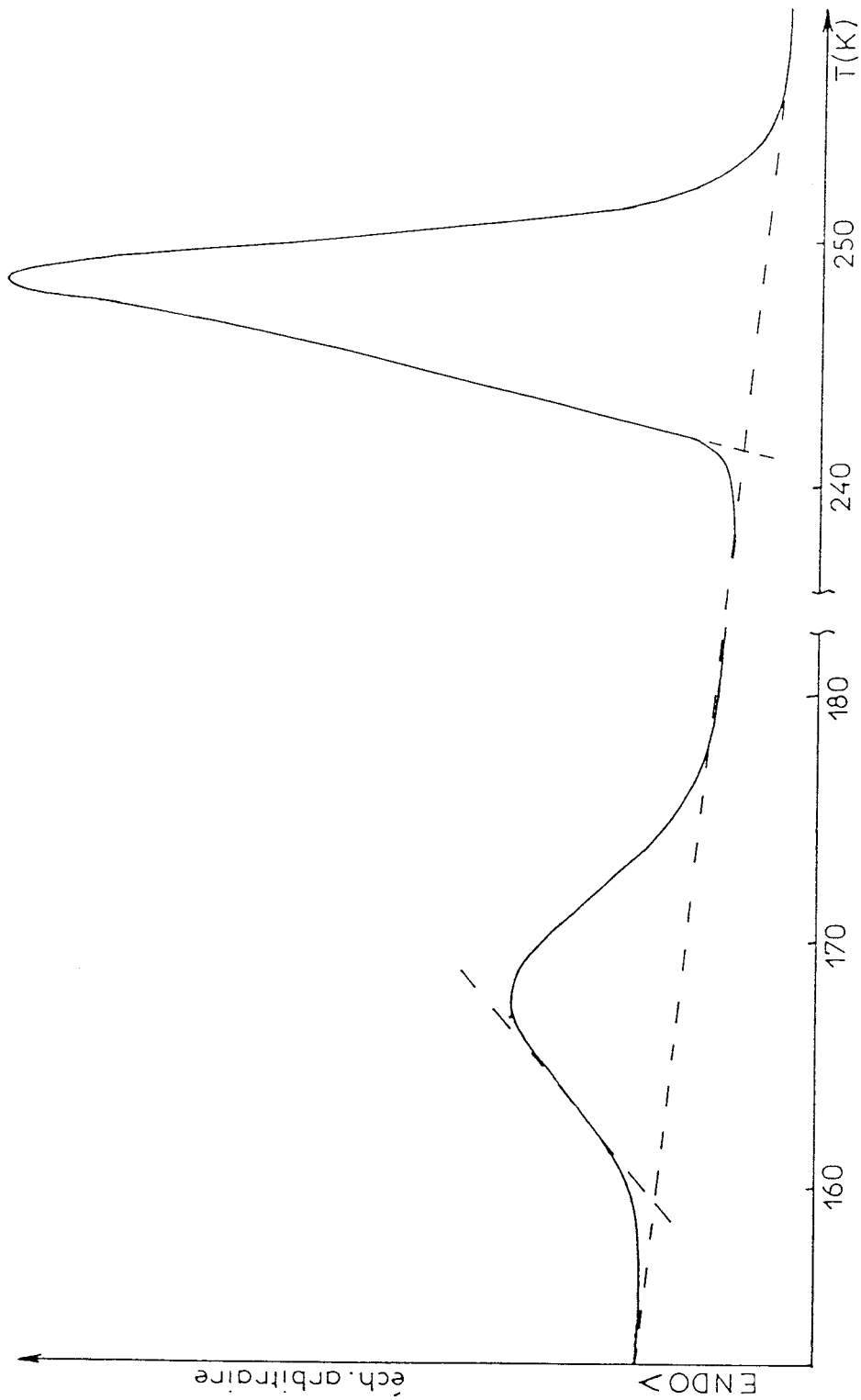


FIGURE IV.B.2 : Thermogrammes de $K_3Lu(PO_4)_2$ à température croissante

- une augmentation des largeurs de raies lorsqu'on approche la transition à partir de la phase basse température.

Le premier point montre que la transition est de premier ordre tandis que le second exprime la nature ordre-désordre.

L'étude par A.E.D. a permis la détermination des variations d'enthalpie et d'entropie à la transition : $\Delta H_1 = 3000$ J/mole et $\Delta S_1 = 12,45$ J/mole K. Cette valeur étant supérieure à l'énergie thermique. (1 $KT = 1,254$ Joule/mole à 300 K) confirme la nature ordre-désordre de la transition.

C. TRANSITION DE PHASE III-II

La figure IV.C.1 montre l'évolution des spectres Raman dans la gamme de température 120-190 K. Les spectres à 147 et 191 K donnent la confirmation de deux structures parfaitement stables du point de vue thermodynamique. Ils correspondent aux phases III et II.

Dans le cas du spectre à 173 K, nous observons des raies caractéristiques des deux phases avec un affaiblissement très marqué des raies de la phase basse température et un développement continu vers les raies de la phase II. Nous notons l'existence d'un phénomène d'hystérésis, ce qui est significatif d'une transition de premier ordre. Le nombre total des vibrations de basse fréquence reste constant dans les deux domaines de température. Nous avançons donc l'hypothèse que le groupe spatial du cristal change sans augmentation du volume de la maille. Le spectre enregistré à basse température est identique à celui du cristal $K_3Nd(PO_4)_2$ traité en détail précédemment. Cette nouvelle phase cristalline peut être décrite dans le système monoclinique de groupe d'espace $P_{21/m}$ (C_{2h}^2). La théorie des groupes prévoit dans ce cas 18 modes internes et 24 modes externes actifs en diffusion Raman. Le spectre à 147 K montre une bonne concordance avec la prévision théorique dans le domaine des modes internes ; 16 bandes sont observées sur les 18 modes attendus. Par contre, dans la région des modes de réseau, nous relevons seulement 13 raies. Ceci s'explique qu'en diffusion Raman, il est souvent délicat de séparer très précisément les bandes, ces difficultés étant dues à différentes raisons dont par exemple la qualité optique du cristal, la faible intensité de certains modes, l'existence ou non d'épaulement sur certaines raies. Une interprétation plus précise du spectre exigerait un calcul complet de tous les modes, ce qui n'est pas possible actuellement en l'absence de données structurales

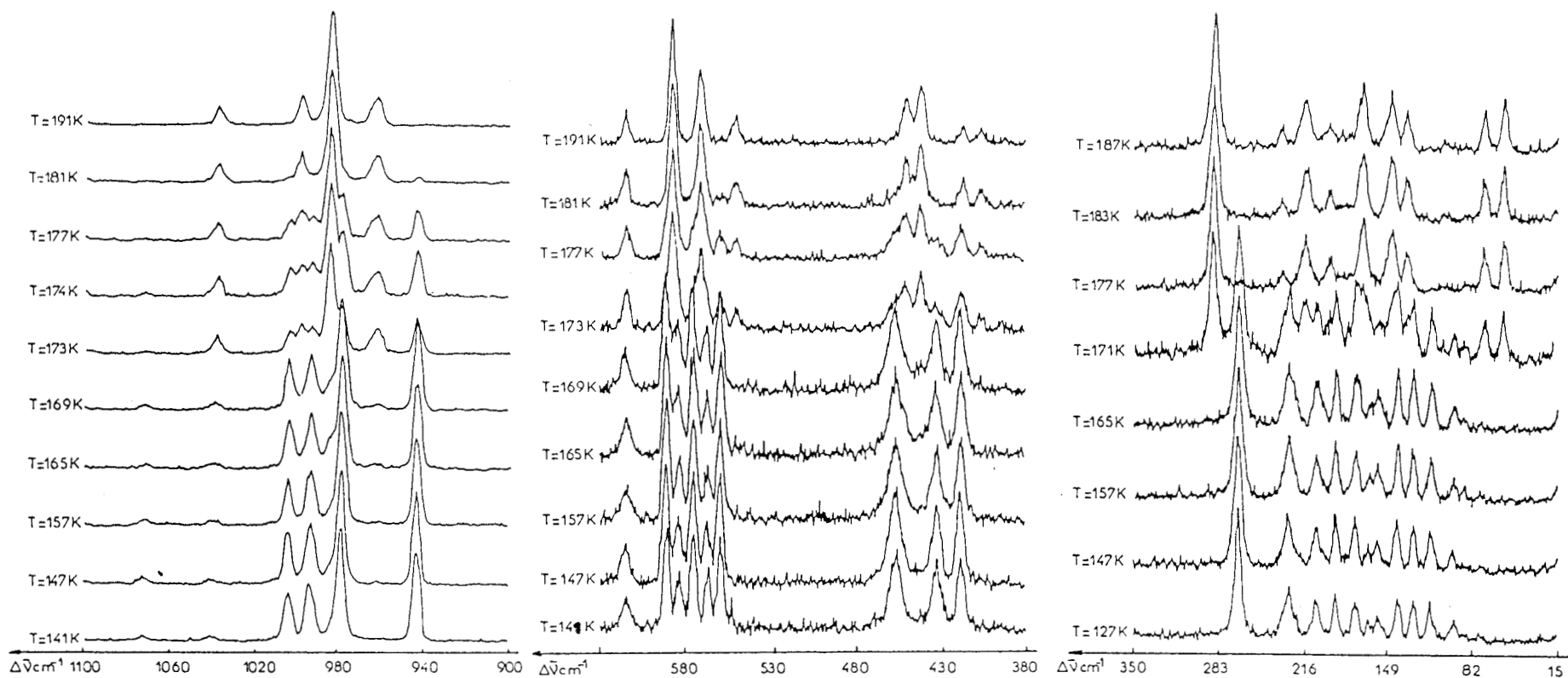


FIGURE IV.C.1. Evolution du spectre Raman de $K_3Lu(PO_4)_2$ dans la gamme de température 120 - 200 K . Le cristal commence à évoluer vers 165 K et le changement de phase III - II est terminé vers 181 K

$\lambda = 514,5 \text{ nm}$ $P = 0,3 \text{ W}$ largeur des fentes $300 \mu\text{m}$ ($\Delta\bar{\nu} > 900 \text{ cm}^{-1}$)

$600 \mu\text{m}$ ($\Delta\bar{\nu} < 650 \text{ cm}^{-1}$)



complètes.

La spectroscopie Raman nous donne expérimentalement toute une série de bandes qu'il s'agit ensuite d'analyser de façon à en extraire le maximum de renseignements possible, c'est à dire les fréquences, les largeurs et éventuellement les intensités. Avant de présenter les résultats expérimentaux, nous exposons d'abord la méthode de traitement des données utilisée.

1. Traitement mathématique des données expérimentales

Ce traitement est effectué par l'intermédiaire d'un programme écrit en mode conversationnel qui procède en plusieurs étapes (25) :

- après le transfert au P.D.P. 11/34, les spectres se trouvent alors sous la forme de fichiers ;
- dans l'analyse de nos résultats, nous avons assimilé les raies Raman suivant un profil lorentzien, celui-ci étant mieux adapté à la structure des raies que la forme gaussienne qui, elle, est beaucoup plus aplatie.

A cette étape du programme, nous rentrons les données des raies au P.D.P. 11 qui sont :

- les fréquences de vibrations estimées
- les demi-largeurs à mi-hauteur, également estimées.

L'ordinateur effectue une décomposition en profil lorentzien des différentes raies Raman qui, ensuite les additionne pour former le spectre calculé.

Plusieurs itérations sont effectuées de façon à ce que ce spectre se rapproche le plus possible du spectre original.

Les itérations tiennent compte de plusieurs facteurs tels que : l'intensité, la largeur, la fréquence et la ligne de base des différentes raies Raman.

Nous avons utilisé un critère qui permet d'apprécier les résultats les uns par rapport aux autres :

- la somme des carrés des écarts entre les valeurs observées et calculées :

$$\Sigma = (I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}})^2$$

Il est évident que cet écart moyen sera d'autant plus faible que l'on aura des bandes étroites et bien séparées que des raies qui se rapprochent les uns des autres en s'amortissant.

La figure IV.C.2 montre un exemple de chacun de ces deux cas limites. Le tracé des résultats se déroule en plusieurs parties :

- . tout d'abord le tracé du spectre original,
- . puis les différentes formes décomposées,
- . puis l'ensemble du spectre calculé
- . et enfin, la différence des deux spectres.

2. Résultats expérimentaux

La figure IV.C.3 présente les affinements réalisés à 181 K. Nous pouvons remarquer un bon accord entre les spectres observés et calculés. La figure IV.C.4 montre les résultats obtenus pour deux modes internes. Tout d'abord, la raie située à 1072 cm^{-1} relative au mode de valence antisymétrique P-O diminue en fonction de la température. Sa largeur est constante aux basses températures, elle commence à croître à partir de 170 K puis s'annule au delà de 174 K.

Ensuite la raie fine à 943 cm^{-1} relative au mode de valence symétrique P-O n'évolue pratiquement pas avec la température. Le comportement linéaire de la largeur s'explique par l'effet prépondérant de l'anharmonicité sur l'élargissement de la raie. Les figures IV.C.5 et 6 montrent l'évolution de divers modes de basses fréquences dans la gamme de température 120-190 K et nous notons nettement pour certains modes, la variation rapide de fréquence et de largeur dans la zone de changement de phase.

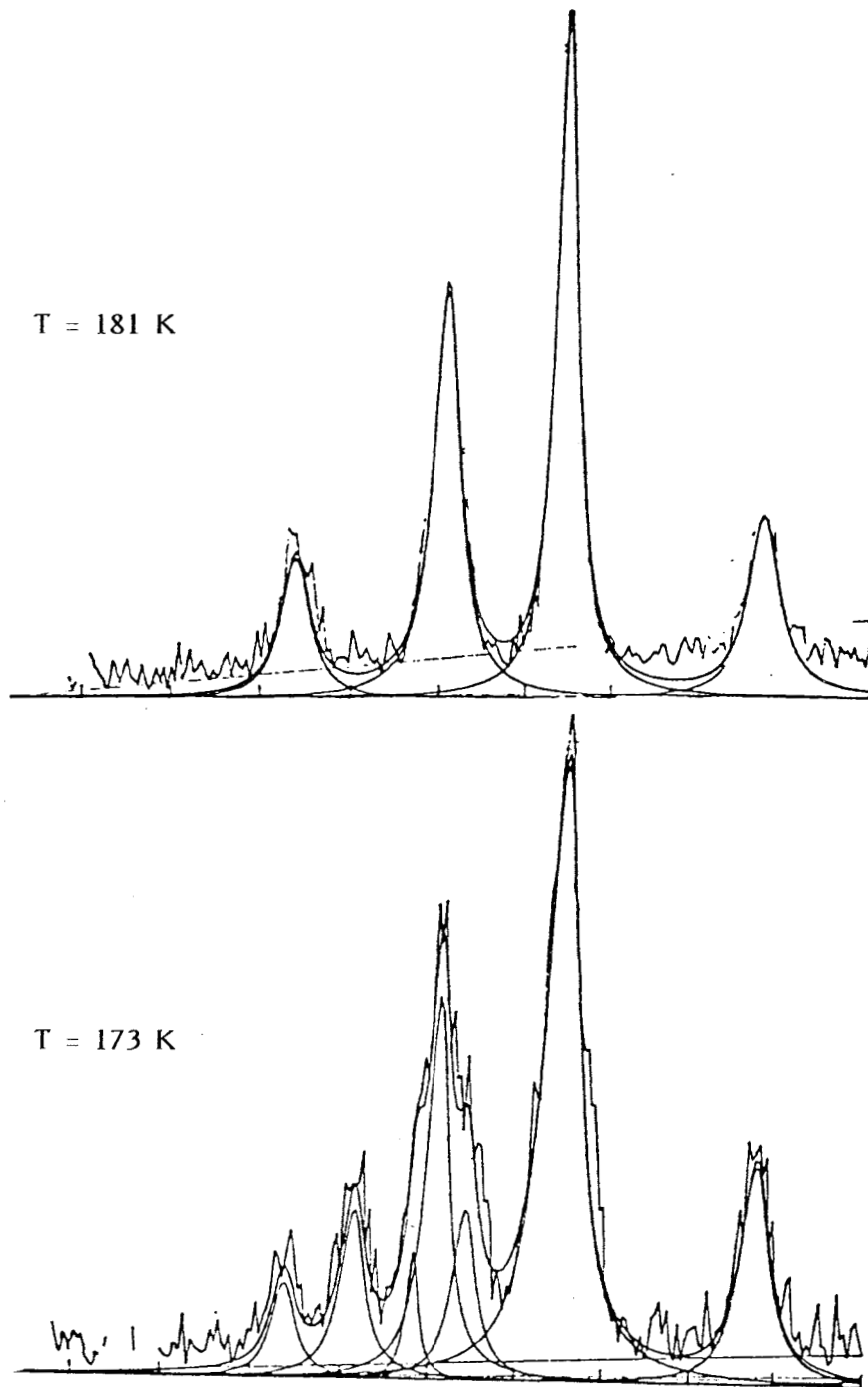


FIGURE IV.C.2 : Exemples d'affinements de 4 et 7 lorentziennes pour $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$ dans 2 cas limites, d'une part 4 raies bien séparées (181K), d'autre part des bandes se recouvrant

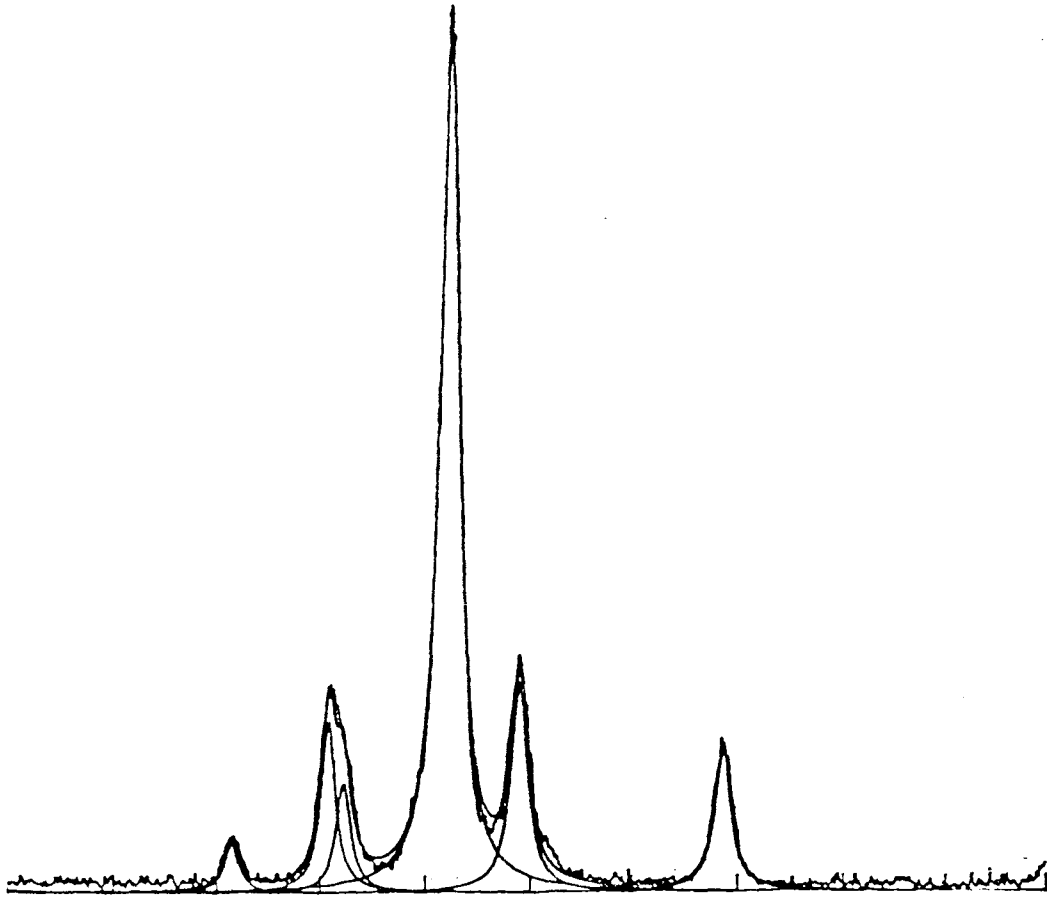


FIGURE IV.C.3 : Résultats des affinements des raies de $K_3Lu(PO_4)_2$ à
T = 181 K
Région spectrale relative aux modes $\nu_1(A_1)$ et $\nu_3(F_2)$

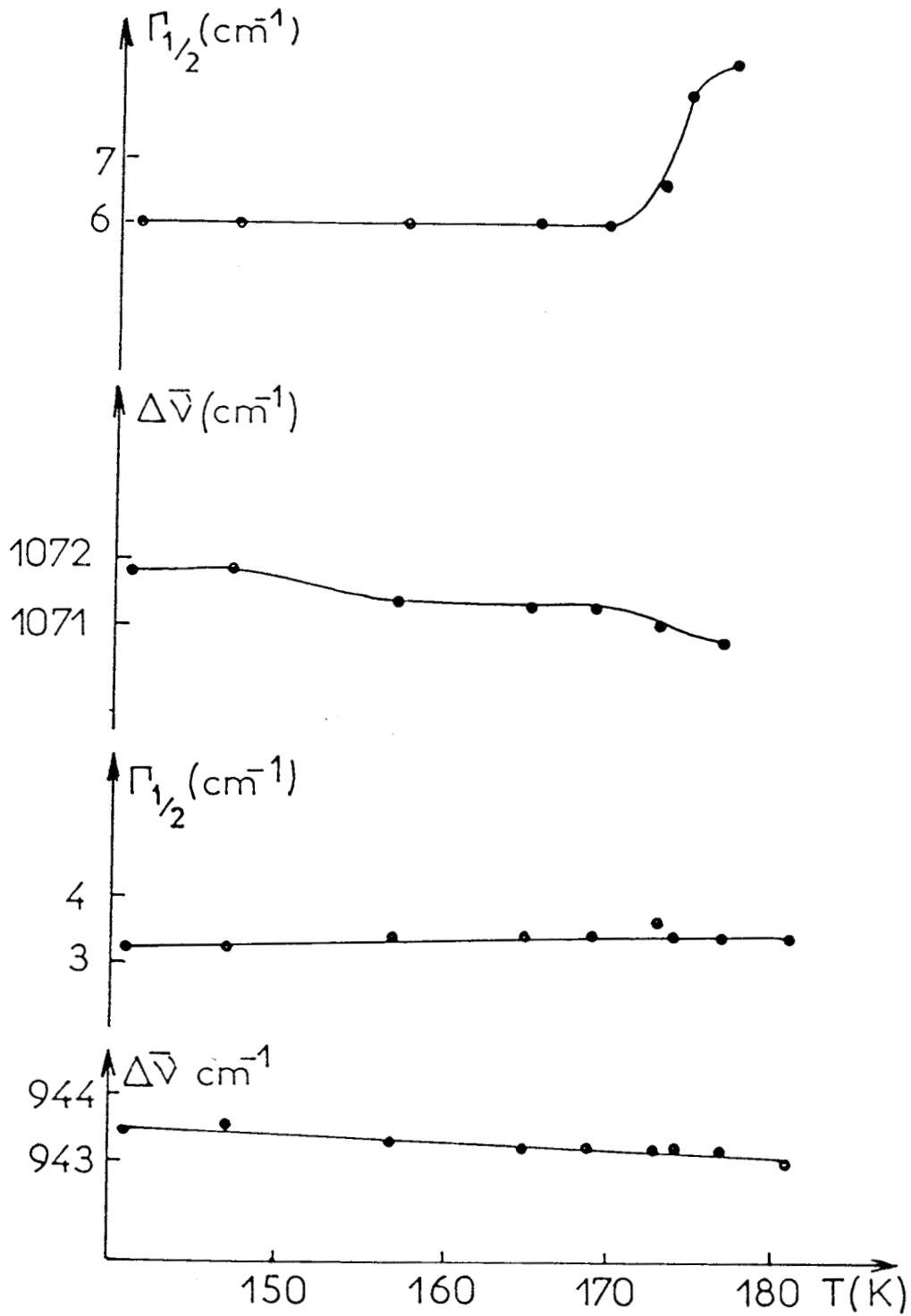


FIGURE IV.C.4 : Evolution en fonction de la température des fréquences 1072 et 943 cm^{-1} ainsi que des largeurs Γ_i correspondantes



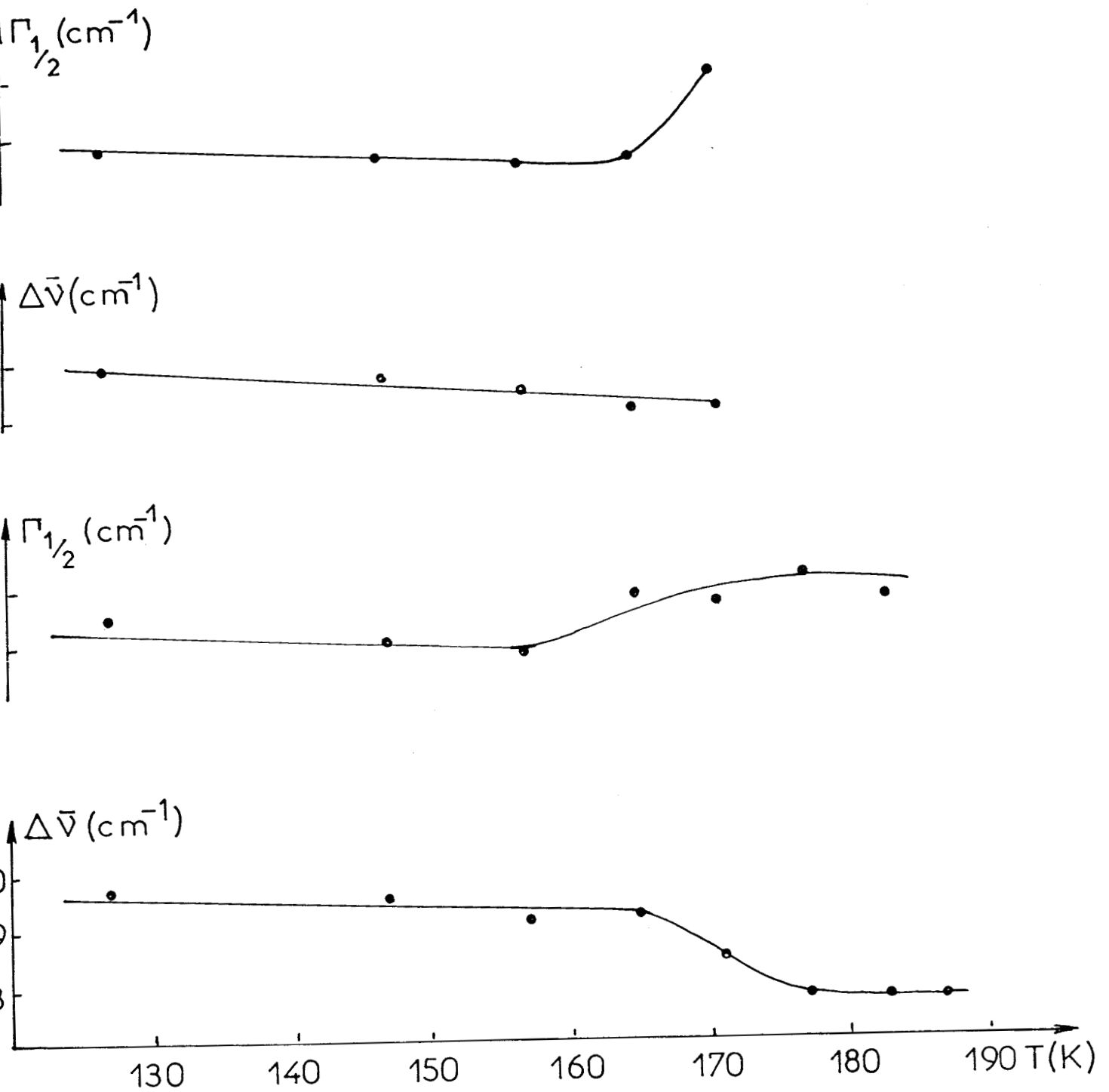


FIGURE IV.C.5 : Evolution des largeurs et des nombres d'onde situés vers 98 et 89 cm^{-1} en fonction de la température

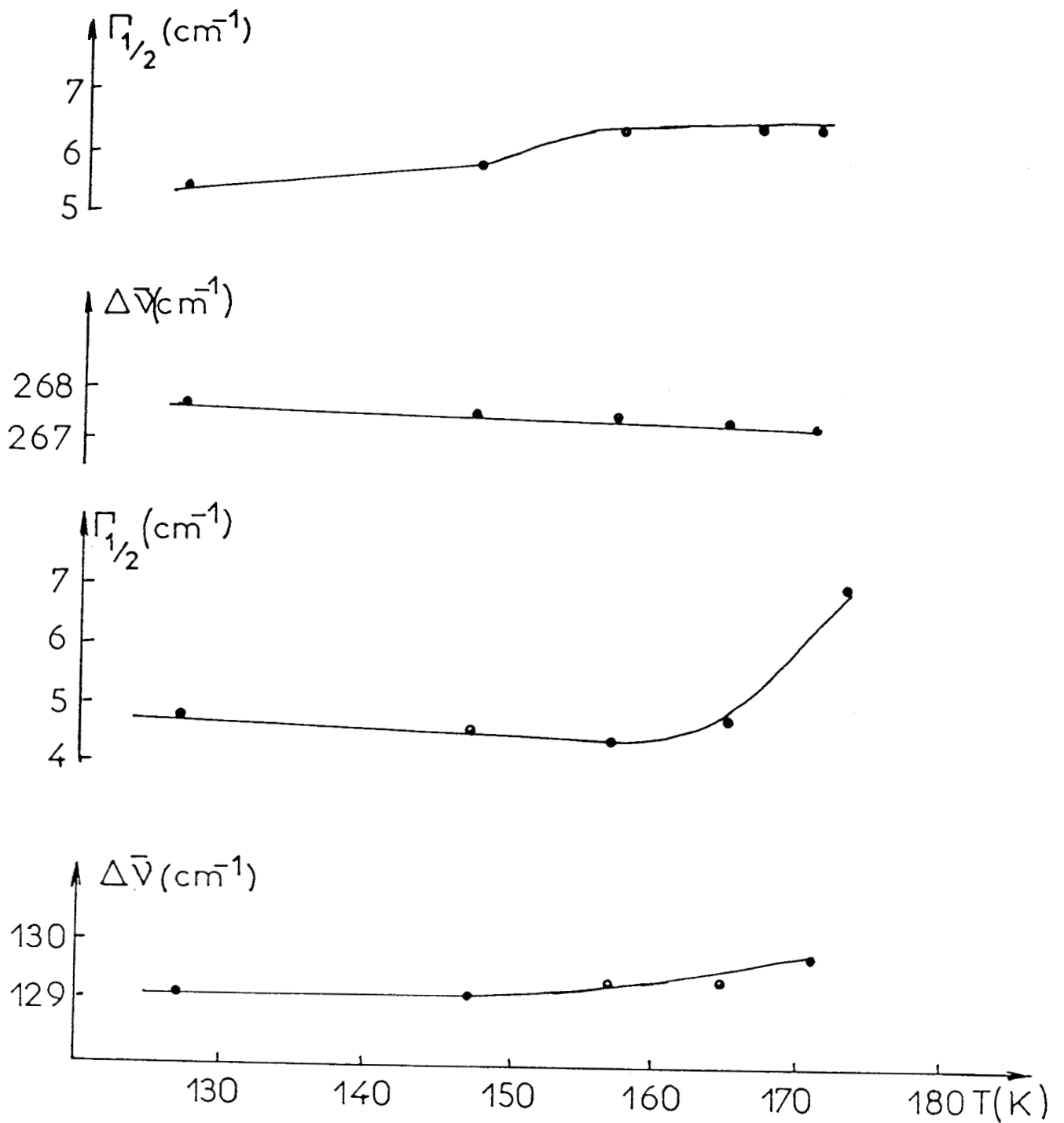


FIGURE IV.C.6 : Evolution des largeurs et fréquences situées vers 268 et 129 cm^{-1} en fonction de la température

Pour la raie située à 175 cm^{-1} (Fig. IV.C.7), la discontinuité de la largeur est de plus en plus nette et nous constatons que celle-ci suit une loi linéaire dans pratiquement toute la phase basse température.

Sur la figure IV.C.8, sont reportées les courbes $\Gamma = f(T)$ pour deux modes plus favorables à l'observation. Ce sont les raies à 191 cm^{-1} (phase III) et 196 cm^{-1} (phase II). A la transition, les courbes présentent une anomalie par rapport au comportement linéaire. La variation exponentielle de la largeur de la raie étudiée dans les phases basse température au voisinage de la transition traduit un phénomène de réorientation moléculaire. La largeur de la raie correspondante dans la phase II présente une variation rapide dans la région d'hystérisis qui peut être due à une augmentation de l'amplitude du mouvement des molécules au fur et à mesure que l'effet de contrainte du réseau de la phase basse température diminue.

Dans notre étude, nous avons envisagé deux causes possibles à l'élargissement des modes au voisinage de la transition :

- L'une émise par ANDRADE et PORTO (26), associant l'élargissement au temps de relaxation entre les deux puits de potentiel, la largeur étant donnée par la formule ci-dessous :

$$= a + b + c$$

La partie linéaire de l'équation correspond à un élargissement anharmonique classique alors que la deuxième partie correspond au saut de la particule d'un site à l'autre en accord avec un temps de relaxation $\propto \exp(U/KT)$ ou U est la hauteur de barrière de potentiel. Cette interprétation a déjà été utilisée dans certains cristaux tels que l'acide squarique (27) et $(\text{PDA})\text{MnCl}_4$ (28).

- L'autre associant l'élargissement à l'établissement progressif du désordre dans la phase basse température à l'approche de la transition.

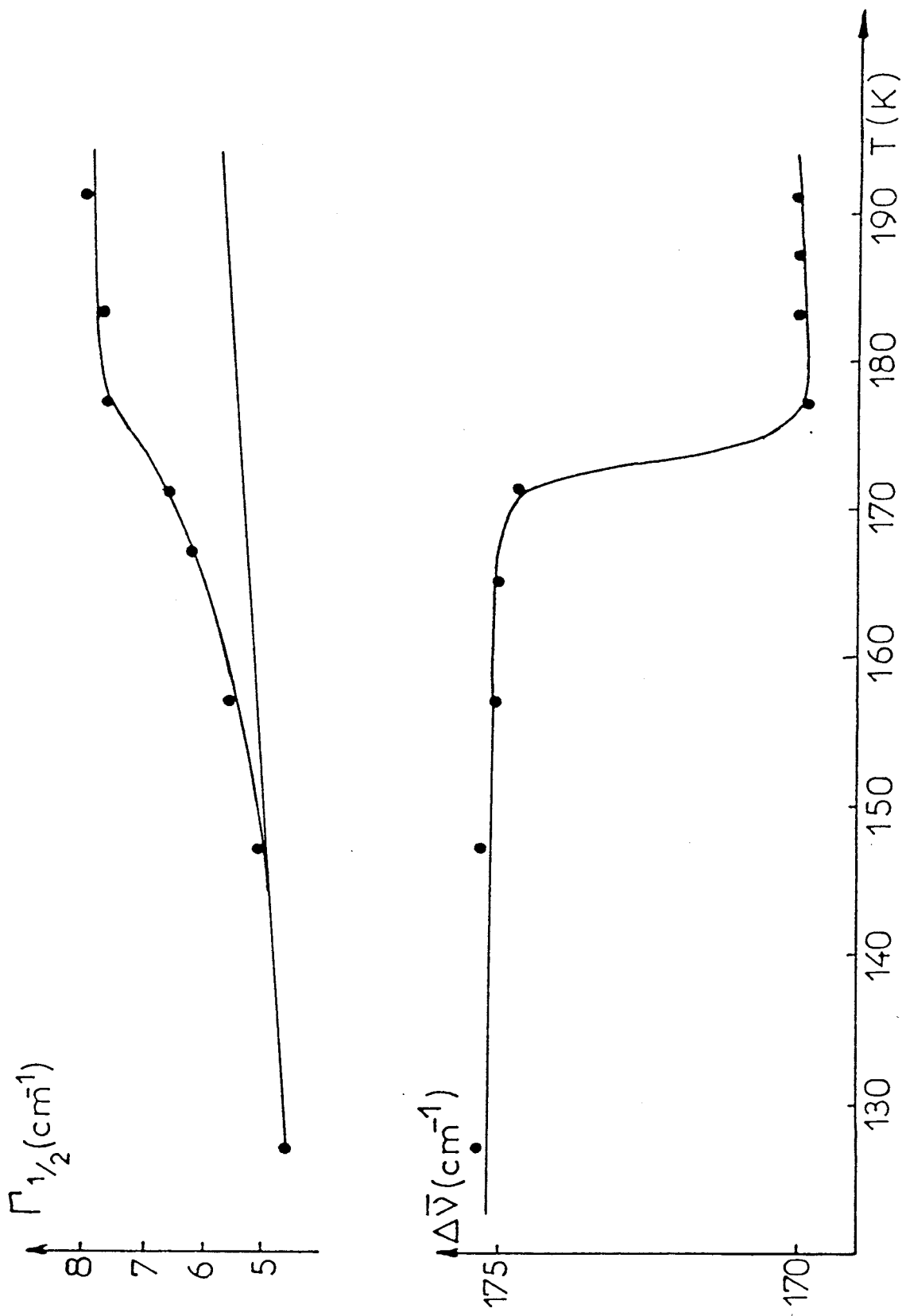


FIGURE IV.C.7 : Evolution en fonction de la température de la température du mode situé à 175 cm^{-1}



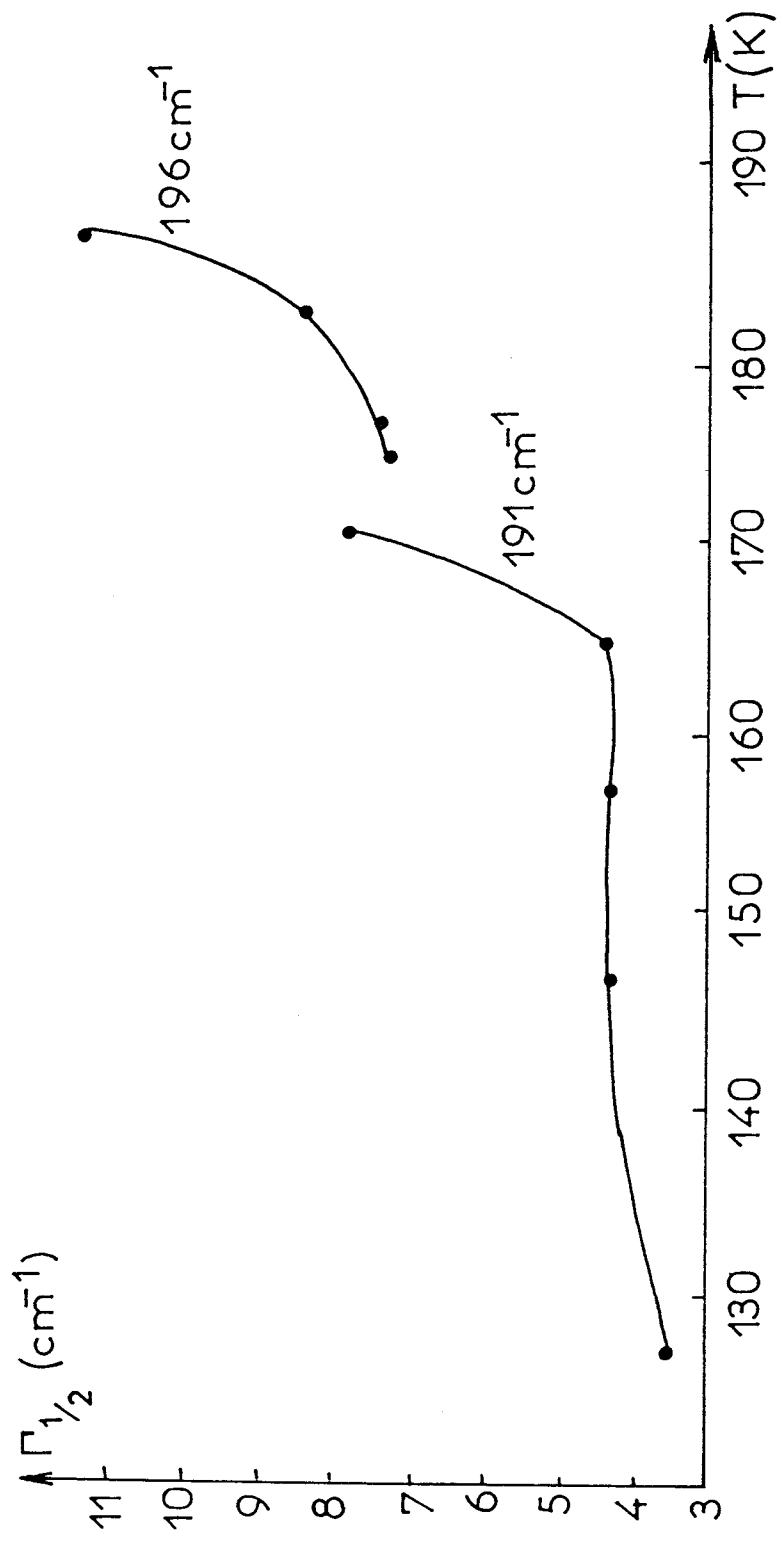


FIGURE IV.C.8 : Evolution de deux largeurs de raies de part et d'autre de la transition III - II



C'est par exemple le cas de NH_4Br (28) où le désordre brise la symétrie de translation du cristal et où les auteurs considèrent que l'ensemble des phonons de la zone de Brillouin contribue à la diffusion Raman et provoque ainsi l'élargissement des modes dispersifs. Dans NH_4Cl (30) FRITZ fait d'ailleurs remarquer la grande similitude des spectres de diffusion Raman avec les courbes de densité d'état de phonons.

Dans notre étude, nous avons marqué notre préférence pour la première hypothèse sans toutefois exclure catégoriquement la deuxième. Pour trancher, nous allons voir comment varie, dans l'hypothèse d'ANDRADE et al., l'élargissement du mode à 175 cm^{-1} à différentes températures. Nous avons tout d'abord calculé la contribution anharmonique classique en extrapolant la partie linéaire de part et d'autre de la température de transition $T_2 = 160\text{ K}$.

Ayant cette valeur, il est alors immédiat en la retranchant, d'obtenir l'accroissement de la largeur Δ lié, selon ANDRADE et al., au temps de relaxation entre les puits de potentiel. La figure IV.C.7 illustre cette méthode de détermination de Δ et le tableau IV.C.1. présente les résultats obtenus.

$\Delta = - (a+b) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Température (K)
0,2	150
0,45	158
0,68	164
1,1	170
1,7	174

Tableau 14 : Evolution de l'accroissement de largeur de la raie à 175 cm^{-1} en fonction de la température.

Nous remarquons que Δ augmente lorsque la température croît. Dans l'hypothèse d'ANDRADE et al., la croissance de Δ indique que le temps de relaxation diminue, ce qui implique une diminution de la barrière de potentiel.

Ceci est en accord avec les résultats enthalpimétriques (Figure IV.B.2) où les valeurs des variations d'enthalpie et d'entropie sont faibles :

$$\Delta H_2 = 1240 \text{ J/mole}, \Delta S_2 = 7,75 \text{ J/mole.K à } T_2 = 160 \text{ K.}$$

Ceci confirme donc qu'il est plus cohérent d'associer l'élargissement de ce mode au temps de relaxation entre les puits de potentiel. Si nous considérons que sous l'influence de la température, la barrière de potentiel diminue, nous pouvons penser que l'on se rapproche d'un régime displacif.

Nous pouvons constater que la largeur de l'ensemble des modes de basses fréquences diminue sous l'influence de la température, ce qui est en accord avec une évolution de la transition d'un mécanisme ordre-désordre vers un mécanisme displacif. Un autre argument en faveur du régime displacif nous est fourni par l'évolution de la fréquence en fonction de la température. L'évolution normale d'un mode soumis à une température décroissante est une augmentation de sa fréquence, la température provoquant une contraction de la maille et ainsi un durcissement des modes.

D. Transition IV-III

La figure IV.D.1 présente l'évolution de la région spectrale relative aux modes ν_1 et ν_3 dans la gamme de température 10-54 K.

Le spectre à 32 K confirme une nouvelle structure stable thermodynamiquement. Elle correspond à la phase IV. Une coexistence des phases III et IV est notée à 47 K, le passage peut être estimé qu'il se réalise vers 44 K. Le mécanisme de cette nouvelle transition s'expliquerait éventuellement par un système réentrant qui consiste en une succession de phases avec une phase haute température de même symétrie que la phase basse température. A titre d'exemple, on peut citer le malonitrile $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ étudié par M. KRAUZMAN et al. (31), qui présente deux transitions de phase, de premier ordre et réentrante.

L'explication pourrait consister dans la dégénérescence à nouveau de la bande vers 1000 cm^{-1} , c'est à dire que sa symétrie redeviendrait de type F_2 ; cela

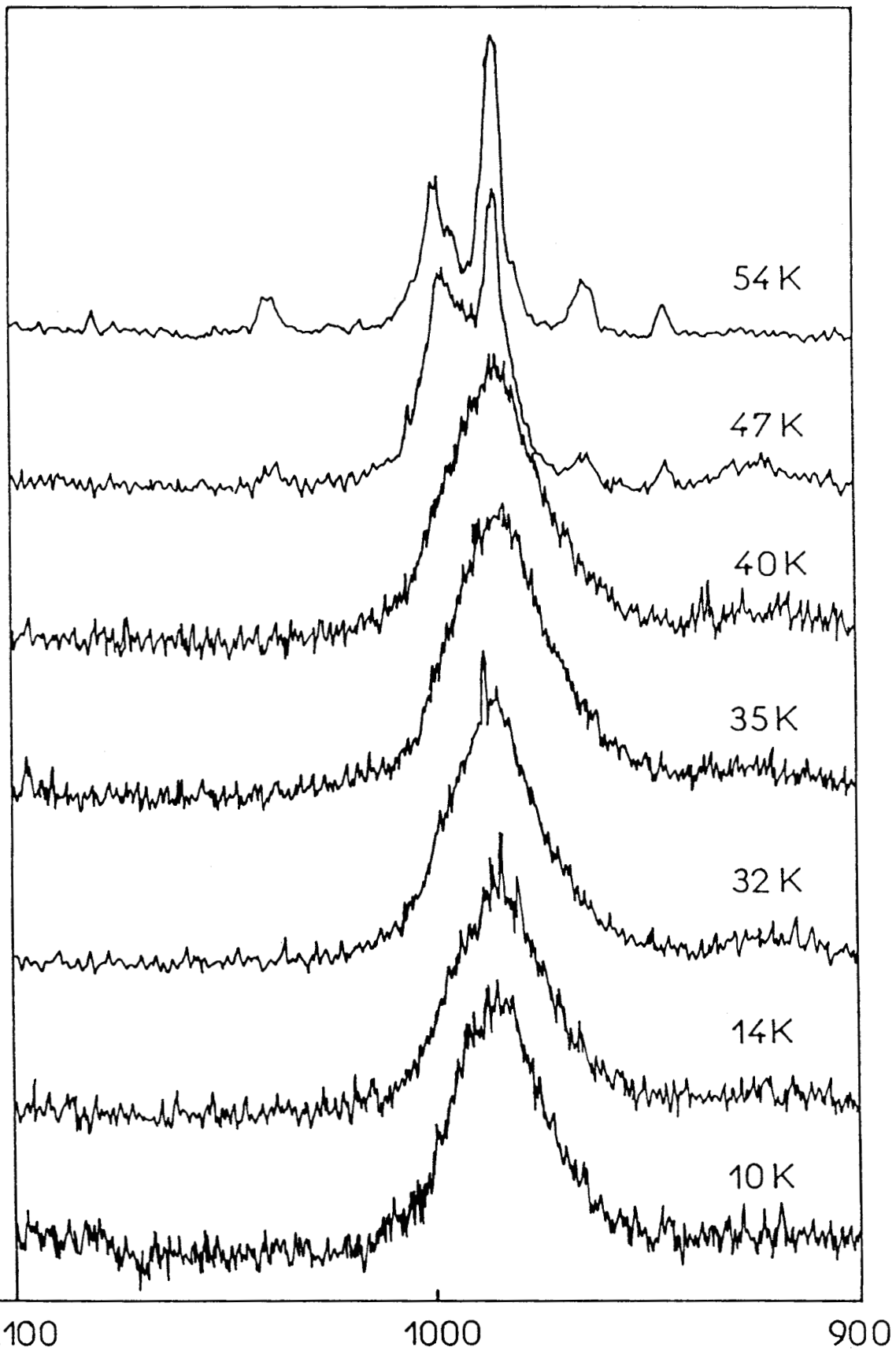


FIG.IV.D.1 Evolution dans la gamme de température 10 - 54 K du spectre $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$. Domaine relatif aux modes $\nu_1 (A_1)$ et $\nu_3 (F_2)$
 $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ $P = 0,3 \text{ W}$ Largeur des fentes = $300 \mu\text{m}$

sous-entend que le groupe d'espace serait de haute symétrie, probablement isotype de celui de la phase I. Le tableau IV.2 rassemble les valeurs des fréquences de $K_3Lu(PO_4)_2$ des 4 phases étudiées par spectrométrie Raman.

TABLEAU IV.D.1 Valeurs des nombres d'onde de $K_3Lu(PO_4)_2$ par diffusion Raman dans les 4 phases

Phase I	Modes Internes			Localisation des Modes
	Phase II	Phase III	Phase IV	
1148	1132	1115		$\nu_3(F_2)$,
	1102	1072		
	1038	1040		$\nu_1(A_1)$
999	998	1004	994	
986	984	993	985	
	966	979		
604	614	615		$\nu_4(F_2)$
585	587	591		
		584		$\nu_2(E)$
562	571	576		
551	551	567		
	451	457		
425	442	433		
408	417	419		
402	407			

Localisation des Modes	Modes Externes		
	Phase I	Phase II	Phase III
Librations	241	287	268
	162	234	228
et	142	215	206
	103	197	191
Translations	71	170	175
	27	148	164
des ions		136	158
		106	143
PO_4^{3-}, K^+		88	129
		73	116
Nd^{3+}		58	97
		27	89
			77

CONCLUSION GENERALE

Le jeu de coordonnées internes que nous avons défini à partir des considérations structurales nous a permis d'obtenir les valeurs de fréquences calculées qui sont en bon accord avec les nombres d'onde observés par spectroscopies infrarouge et Raman. Le calcul de champ de force dans le cristal $K_3Nd(PO_4)_2$ a démontré dans la région des modes de réseau l'existence d'interactions importantes entre les groupements phosphate et les atomes de potassium et de néodyme.

L'analyse de la D.E.P., des matrices jacobiennes et des déplacements atomiques LX ne permet pas de séparer les librations des translations.

L'intérêt d'une telle analyse a été de pouvoir :

- Caractériser les différentes liaisons chimiques par leur constante de force ;
- préciser les interactions entre les différents vibrateurs dans le cristal à partir de la distribution d'énergie potentielle.

L'autre partie de notre travail a consisté à suivre le comportement de $K_3Lu(PO_4)_2$ en fonction de la température. Un phénomène de polymorphisme a été mis en évidence à la fois par mesures enthalpimétriques et par spectroscopie Raman. Ces transitions de phase ont un comportement calorimétrique et spectroscopique caractéristique de transition **de premier ordre** : phénomène isotherme, hystérisis, disparition discontinue des raies à la température de transition, absence de modes mous. Nous avons pu montrer l'existence de trois natures différentes de transition : **ordre-désordre (II-I)** ; **displacive (III-II)** et **réentrante (IV-III)** avec $IV = I$.

Par analogie avec les phases monocliniques des composés $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ (Ln = Gd, ..., Yb) (2-4) et $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$, nous avons proposé deux structures isomorphes de C_s et C_{2h} respectivement pour les phases II et III avec un doublement de maille par rapport à la phase de haute symétrie.

Cependant, il est nécessaire d'enregistrer les spectres d'absorption infrarouge en fonction de la température. Ils permettront de préciser la nature des perturbations structurales, confirmeront, par le nombre de bandes dans la région des modes de réseau, la multiplicité de la maille dans les phases II et III et montreront l'existence ou non de la centrosymétrie.

ANNEXES

ANNEXE I : LES TRANSITIONS STRUCTURALES

Dans un solide il peut apparaître un certain nombre de transitions de phase de différents types (magnétiques, ferroélectriques, ordre-désordre, ...). Parmi celles-ci, celles associées à un changement de la structure du solide et donc de la disposition des atomes ou des molécules sont appelées "**transitions structurales**".

Certaines de ces transitions correspondent à une modification importante de la structure cristalline, les atomes ou les molécules reconstruisent un nouvel édifice cristallin qui n'a souvent aucun lien de symétrie avec le précédent. Elles sont appelées "**reconstructives**". La transformation du carbone graphite en carbone diamant en est un exemple classique. Dans ces transitions le changement de structure se fait de manière abrupte et les grandeurs physiques qui varient le font de façon discontinue. Le passage d'une phase à l'autre se fait sans phénomènes prétransitionnels.

D'autres transitions correspondent à de légères distorsions de l'édifice cristallin. Celles-ci peuvent provenir de petits déplacements atomiques ou moléculaires à l'intérieur de la maille (**transition displacive**) ou bien la mise en ordre d'atomes ou de molécules parmi un ensemble de positions équivalentes (**transition ordre-désordre**). Dans ce cas il existe d'importants liens de symétrie entre les deux phases. Bien qu'à la transition la symétrie du réseau change immédiatement, la modification structurale peut se faire d'une manière continue. Pour la compréhension des transitions structurales non reconstructives la théorie de LANDAU constitue un apport essentiel.

I. Théorie de LANDAU

Pour développer sa théorie (32-33) LANDAU considère la variation, autour de la transition, de la fonction densité $\rho(\vec{r})$ qui détermine les probabilités des différentes positions des atomes dans le cristal. Cette quantité doit être invariante pour toutes les opérations de symétrie du groupe spatial du cristal.

Soit $\rho_0(\vec{r})$ la fonction densité dans la phase haute symétrie. Dans la phase de basse symétrie la nouvelle fonction densité $\rho(\vec{r})$ s'écrit :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \Delta\rho(\vec{r}) \quad (1)$$

$\Delta\rho(\vec{r})$ correspond à la variation de la fonction densité.

La variation de l'édifice cristallin traduite par $\Delta\rho(\vec{r})$ peut se faire de différentes manières :

- le nombre d'atomes ou de molécules dans la maille élémentaire est identique dans les deux phases. Dans ce cas la transition est appelée "**ferro-distorsive**".
- le nombre d'atomes ou de molécules dans la maille élémentaire est un multiple entier de celui de la phase haute température. Dans la plupart des cas, ceci se traduit dans les spectres de diffraction X ou de neutrons par l'apparition de réflexions de surstructure en bord de zone de Brillouin. Dans ce cas la transition est appelée "**antiferro-distorsive**".
- le changement de symétrie peut aussi se faire avec perte de la symétrie de translation du cristal.

Il n'existe plus à proprement parler de maille élémentaire et on a alors une **phase incommensurable**.

Il apparaît des réflexions satellites en des points de l'espace réciproque qui sont incommensurables avec le réseau de base.

LANDAU a également introduit la notion de paramètre d'ordre " η ". Il définit cette grandeur comme étant nulle dans la phase HT et non nulle dans la phase BT. Dans les transitions structurales avec déplacement d'atomes ou de molécules, on prend comme paramètre d'ordre le déplacement.

Si le paramètre d'ordre est discontinu au point de la transition, on dit que la transition est du **1er ordre** ; par contre si le paramètre d'ordre est continu au point de la transition, elle est dite du **2ème ordre**.

Pour étudier la variation du paramètre d'ordre au voisinage de la transition, LANDAU a supposé que l'énergie du cristal F pouvait être développée en fonction des puissances de :

$$F = F_0 + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \dots \quad (2)$$

Pour chaque condition de température et de pression, l'énergie libre doit être minimale, c'est à dire :

$$\partial F / \partial \eta = 0 \text{ et } \partial^2 F / \partial \eta^2 > 0 \quad (3)$$

Dans la phase HT, le minimum se situe à $\eta = 0$, aussi le développement précédent ne comporte pas de terme d'ordre 1. De plus l'inégalité ci-dessus entraîne que le coefficient A soit positif.

Dans la phase BT, l'état stable correspond à $\eta \neq 0$ et on trouve alors $A \ll 0$. La transition étant continue, il en résulte que $A = 0$ à T_c . L'expression la plus simple répondant à ces conditions est $A = a(T - T_c)$ où a est une constante positive. De plus pour que la transition soit continue, la minimisation de l'énergie libre conduit à $B = 0$ et $C > 0$. Dans ces conditions, l'équation (2) s'écrit :

$$F(T, \eta) = F_0 + a(T - T_c)\eta^2 + C\eta^4$$

$$\text{à l'équilibre } \partial F / \partial \eta = 2a(T - T_c)\eta + 4C\eta^3 = 0$$

Quand $T > T_c$ la seule solution est $\eta = 0$

Quand $T < T_c$, les valeurs minimisant F sont données par : $\eta^2 = \frac{a}{2C} (T_c - T)$

Dans ces conditions le paramètre d'ordre évolue de façon continue dans la phase BT pour s'annuler à T_c . La transition est du 2ème ordre (Figure I.1). Par contre lorsque la symétrie autorise un terme d'ordre 3 dans le développement de F , on observe alors une discontinuité de à T_c . La transition est alors du 1er ordre.

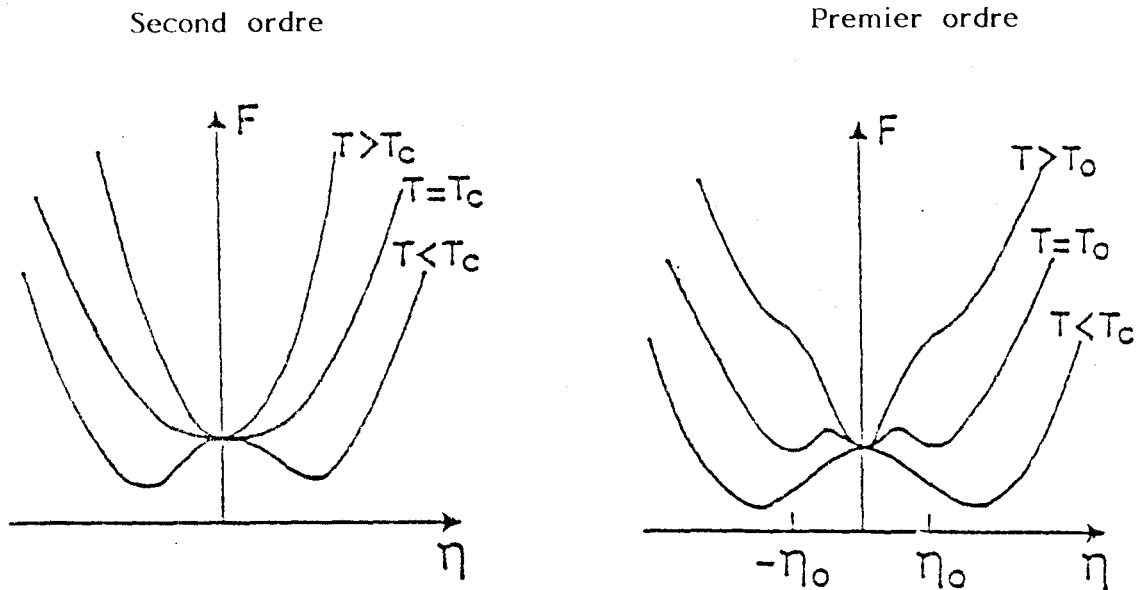


Figure I.1 : Comportement de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre ($B = 0$ et $C > 0$).

II. Dynamique des transitions structurales

Dans le cas des transitions structurales, la dynamique prétransitionnelle dépend du mécanisme microscopique. On distingue deux cas extrêmes de mécanisme :

- Le mécanisme displacif.
- Le mécanisme ordre-désordre.



A) *Transition displacive*

Le potentiel dans lequel oscille un atome ou une molécule a la forme d'un double puits dont la barrière E est nettement inférieure à l'énergie thermique (Fig. II.A)

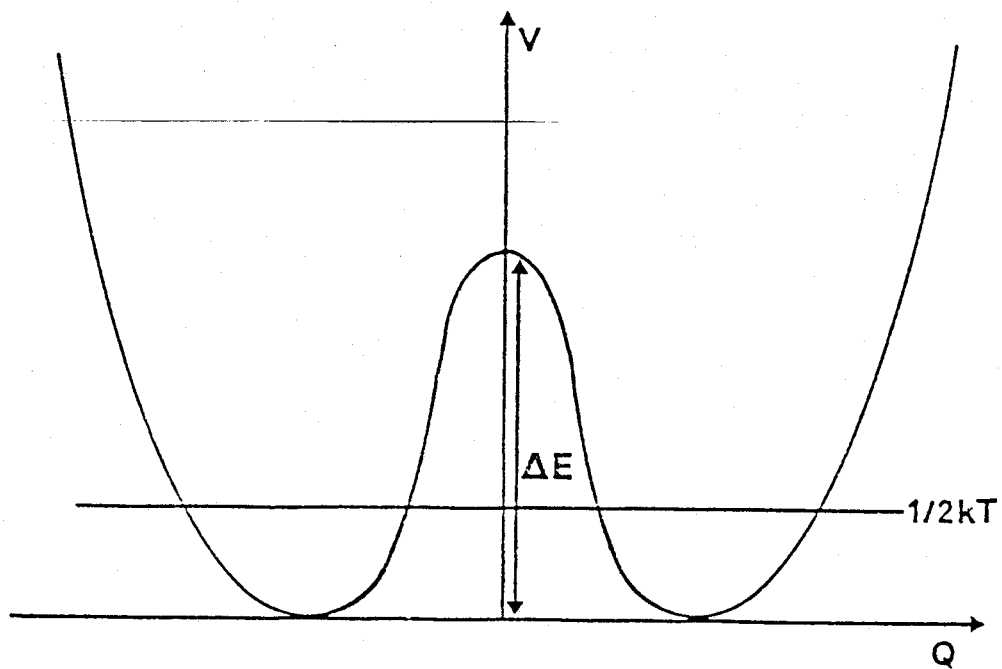


Figure II.B : Représentation schématique du potentiel d'un atome ou molécule dans le cas d'un mécanisme ordre-désordre.

$$V(Q) = aQ^2 + bQ^4 \text{ avec } a > 0 \text{ et } b > 0$$

Dans la phase haute température la particule oscille au-dessus de la barrière et le système est pratiquement harmonique. Lorsqu'on diminue la température, le caractère anharmonique du mouvement commence à devenir non négligeable et on a un comportement de type "mode mou" : la fréquence tend vers zéro au fur et à mesure que la température se rapproche de celle de la transition. Dans la phase basse température le déplacement devient statique, l'atome ou la molécule se stabilise dans un des deux puits.

B) Transition ordre-désordre

La molécule ou l'atome oscille également dans un double puits mais dans ce cas la hauteur de la barrière de potentiel E est nettement supérieure à l'énergie thermique $1/2kT$ (Fig. II.B).

Dans ce cas, dans la phase haute température, chaque atome ou molécule saute d'un puits à l'autre. Entre deux sauts la particule oscille dans un des deux puits et les atomes ou molécules du cristal sont répartis équiprobablement entre ces deux puits. Dans la phase basse température la mise en ordre correspond au fait que le nombre d'atomes ou de molécules dans chacun des puits devient différent.

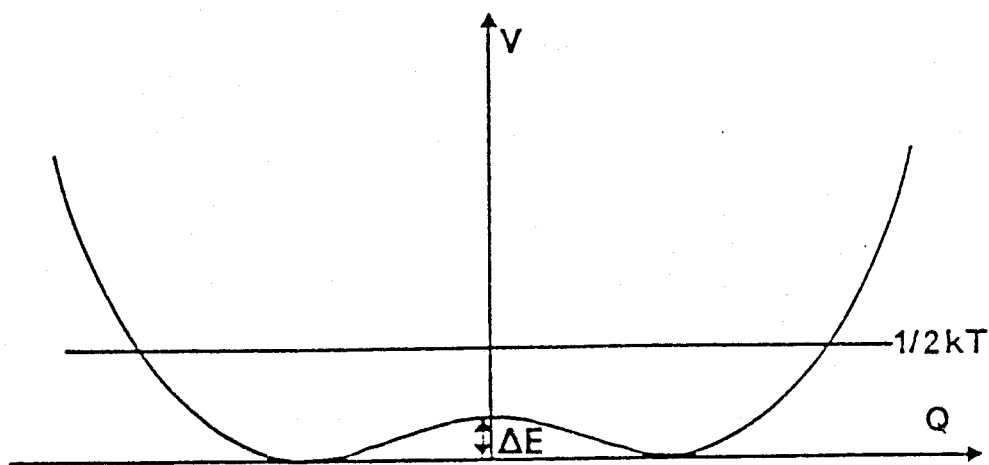


Figure II.A : Représentation du potentiel d'un atome ou d'une molécule dans le cas d'un mécanisme displacif.

ANNEXE II : APPAREILLAGE UTILISE

I. Spectromètre Raman-Laser

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés sur un spectromètre DILOR type RTI 30 dont le schéma de principe est rappelé à la figure 1. Cette installation comporte :

- une source Laser
- une platine de transfert qui permet la concentration du faisceau laser et comporte le dispositif nécessaire aux mesures de polarisation des raies Raman
- un triple monochromateur qui isole une bande étroite de longueur d'onde et qui est muni d'un système de balayage permettant d'explorer successivement les divers éléments du spectre de diffusion (Fig. 2).
- un photomultiplicateur, refroidi par effet Peltier afin de diminuer le bruit thermique qui engendre à partir du flux lumineux sortant du spectromètre un signal électrique qui, convenablement amplifié, est ensuite enregistré.

1) Source Laser

Le spectromètre est équipé de deux lasers Spectra-Physics : un à Argon ionisé dont les principales raies d'émission sont 488,0 et 514,5 nm de puissance 1 W et l'autre à Krypton ionisé possédant comme raies principales d'émission : 530,9 nm, 568,2 et 647,1 nm. La puissance disponible est de 0,4 W pour les deux premières et 0,8 W pour la dernière. Les spectres de diffusion Raman enregistrés avec les excitatrices 514,5 et 647,1 nm ne présentant pas de différences notables, nous avons utilisé de façon indifférente l'une ou l'autre de ces radiations.

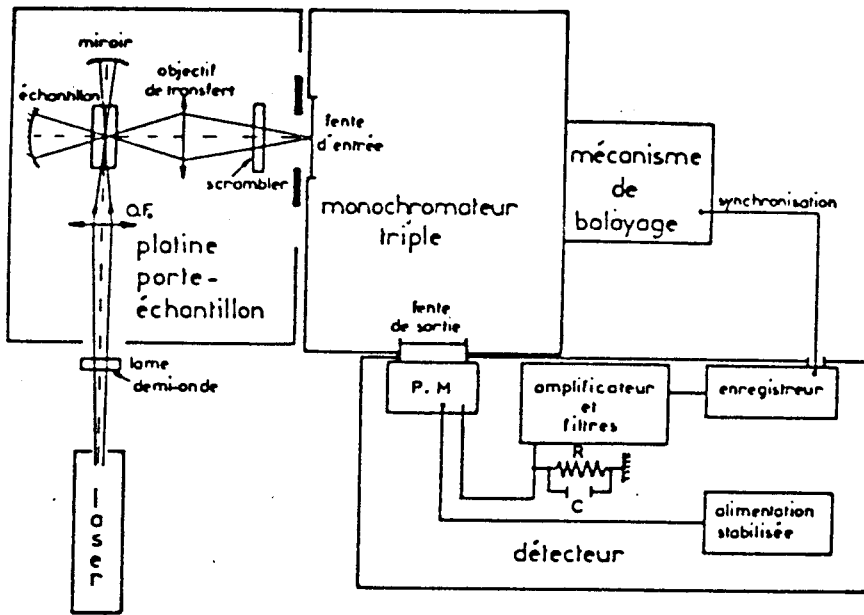


Fig:1 Installation Raman-laser de type conventionnel

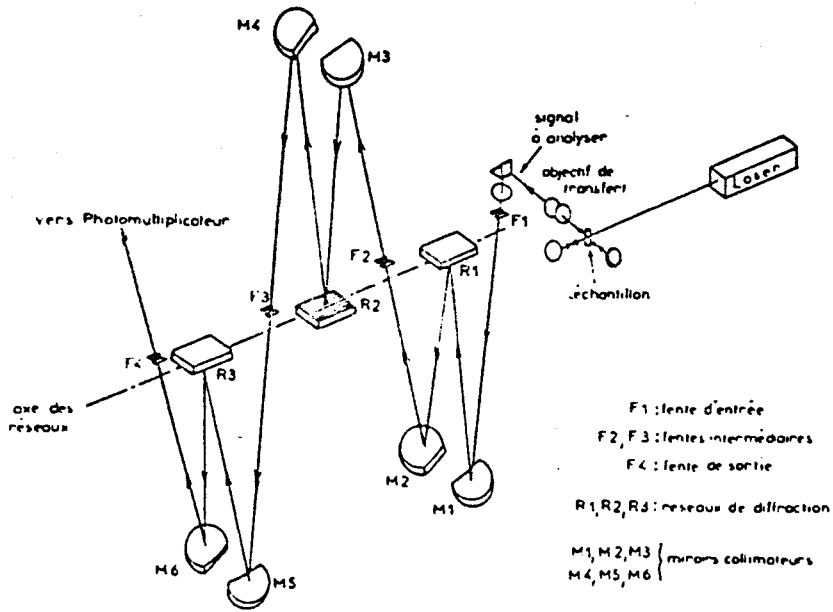


Fig: 2 Schéma optique du triple monochromateur

2) Platine de transfert

Elle assure et maintient la focalisation optimale du faisceau Laser dans l'axe du porte échantillon et le transfert de la lumière diffusée sur la fente d'entrée F_1 du triple monochromateur par l'intermédiaire de l'objectif de transfert (Fig. 2)

II. Cryostats

Pour obtenir les spectres Raman entre la température ambiante et 80 K, l'échantillon était placé dans un cryostat optique C₃N DILOR. Cet ensemble est composé des éléments suivants (Fig. 3) :

1. **Le cryostat de mesure (A)** est un DEWAR en Pyrex, optique claire dont le vide est scellé. Il est protégé mécaniquement et comporte :

- 4 fenêtres à 90°
- un accès vertical pour tubes échantillons
- une mesure de la température (Pt 100)
- une résistance de 25 Ω qui sert à la régulation de température et au réchauffage rapide
- une résistance de 30 Ω permettant le désembuage des fenêtres
- un clapet "anti-retour" placé à la sortie du fluide. Il évite les entrées d'humidité pendant le réchauffage de la cellule.

2. **La canne de pressurisation (B)** est munie d'un raccord assurant l'étanchéité entre le récipient et la ligne de transfert. Elle permet grâce à sa résistance chauffante d'élever la pression sur le bain d'azote liquide.

3. **Le récipient pressurisable (C)** de 5 litres (P max 0,7 bar) est muni d'un raccord "Pneurop" NW50. Ces pertes statiques sont inférieures à 0,25 l/jour.

4. **La régulation de température (D)** comporte : un régulateur R.26 (Thermel), une entrée pour Sonde Pt 100, une sortie sur relais modulant à actions PIDM. Les résolutions de la consigne et de l'affichage sont respectivement 0,1 et 1°C.

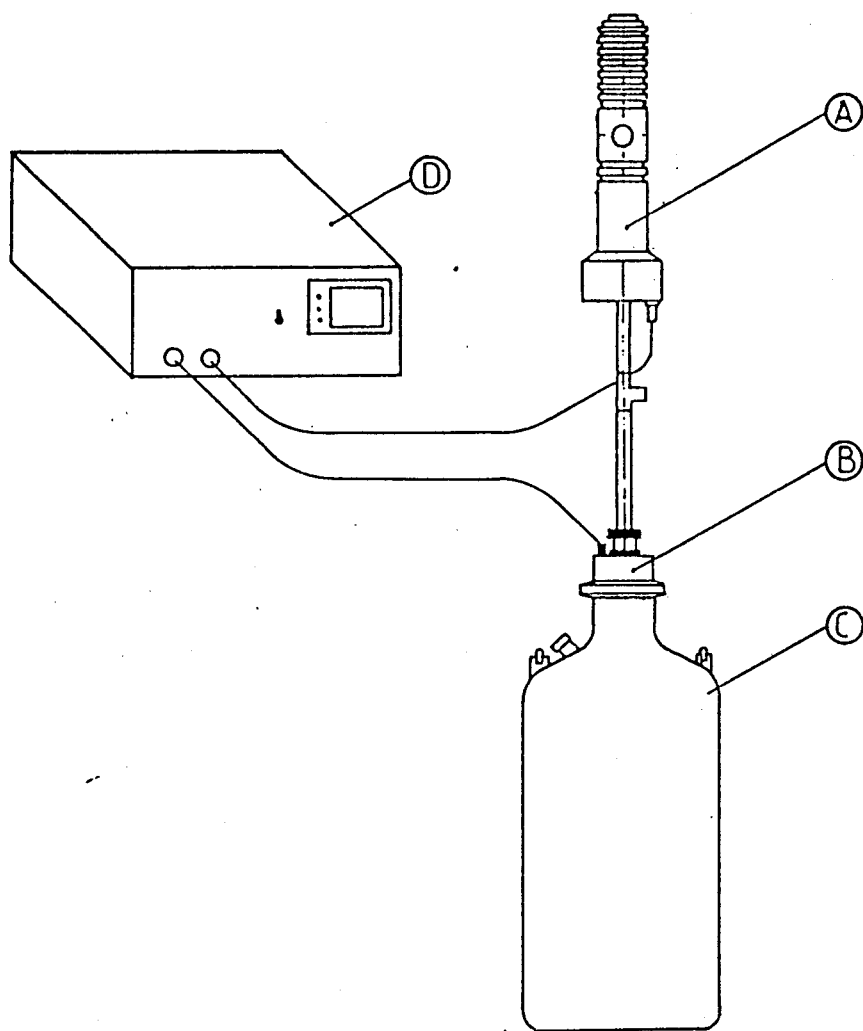


Fig 3: Cryostat optique C₃N

Nous avons également utilisé un cryostat à hélium Méric qui nous a permis d'enregistrer des spectres entre 10 et 60 K.

III. Géométrie de diffusion

Pour l'étude du monocristal, un support goniométrique Siemens prévu pour l'analyse des cristaux par diffraction de rayons X a été adapté sur la platine de transfert. La rotation du cristal est possible selon trois axes concourants perpendiculaires entre eux. Ce dispositif permet de faire varier la position du monocristal grâce à deux secteurs croisés et de mesurer les angles d'orientation avec précision. Ainsi, les éléments de symétrie cristallographique de l'échantillon, placé sur le support, peuvent être au préalable repérés par clichés de Weisseberg et servir ensuite de direction de référence pour l'étude par spectroscopie Raman.

Pour affiner le réglage du monocristal sur la platine, nous mesurons le taux de dépolarisation d'une raie totalement symétrique. La convention utilisée est celle préconisée par PORTO (11). Pour réaliser les conditions expérimentales désirées, nous plaçons sur le faisceau incident polarisé rectilignement une lame demi-onde faisant varier le plan de polarisation, et sur le faisceau diffusé un analyseur qui permet de sélectionner les vecteurs champ électrique dans la direction des axes cristallographiques. Un "scrambler" ou une lame quart-onde est également interposé sur le faisceau diffusé afin d'éviter la polarisation par les réseaux.

IV. Spectromètre Infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur deux spectromètres :

- un à transformée de Fourier IFS 113V de Bruker
- et un Perkin Elmer 180.

Nous présentons succinctement le premier (Fig. 4)

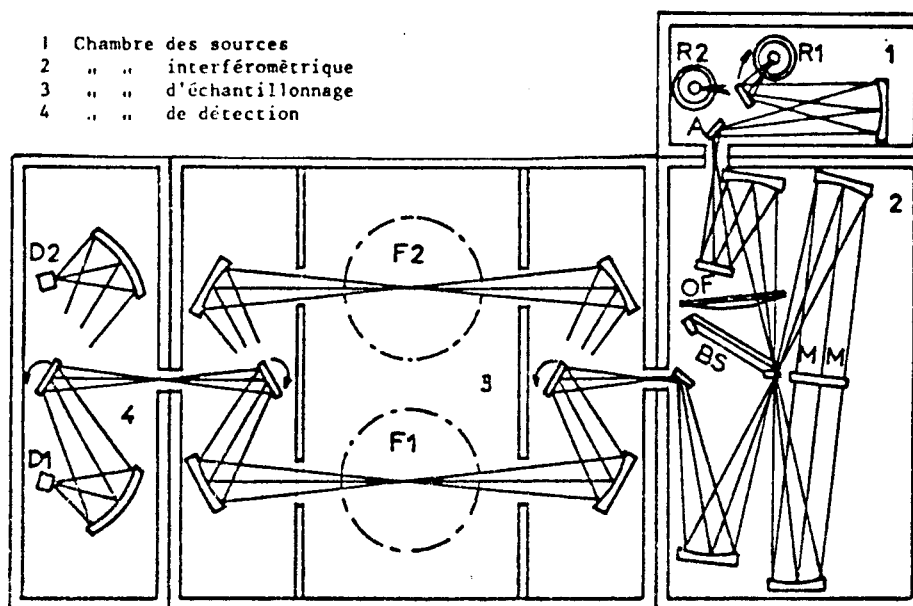


Figure 4 : Schéma de l'ensemble de l'appareil I.R.T.F.

La fonction principale de ce spectromètre est constituée par un interféromètre de Mickelson.

L'appareil dispose de deux sources :

- une lampe Global pour l'I.R. moyen de 4000 à 400 cm^{-1}
- une lampe à vapeur de mercure pour l'I.R. lointain de 700 à 10 cm^{-1} .

6 séparatrices permettent d'explorer les domaines suivants :

- de 4000 à 500 cm^{-1}
- de 700 à 200 cm^{-1}
- de 400 à 150 cm^{-1}
- de 100 à 50 cm^{-1} .



La résolution est liée à la différence de marche de l'interféromètre. Elle est une caractéristique importante de l'appareil. Elle peut varier approximativement de 4 cm^{-1} à $3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$. Un support électronique, relié au spectromètre, permet à moyenne résolution, d'obtenir un interférogramme en quelques dizaines de ms.

V. Méthode de calcul du champ de force cristallin

Le calcul a été mis en équation selon la méthode de la matrice F_{XSM} , matrice des constantes de force en coordonnées cartésiennes symétriques pondérées afin de calculer séparément les quatre blocs de symétrie Ag, Bg, Au puis Bu.

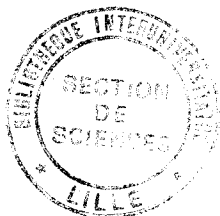
L'utilisation des coordonnées de symétrie permet de factoriser au maximum les matrices de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique grâce à la symétrie du cristal. Ce calcul a été réalisé sur MINI 6 MOD 400 du laboratoire à l'aide de programmes analogues à ceux décrits par SHIMANOUCI (5).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. H.F. FISCHMEISTER
Monastsh., 93, 420, (1962).
2. C. PARENT
Thèse d'Etat, Bordeaux (1980).
3. J.P. BUDIN, J.C. MICHEL and F. AUZEL
J. Appl. Phys., 50 (2), (1979).
4. L. BENARAFI
Thèse d'Etat, Rabat (1985).
5. T. SHIMANOUCI
Computer programs for NCT of Polyatomic molecules (1968).
6. H.Y.P. HONG and S.R. CHINN
Mat. Res. Bull., 11, 421-428, (1976).
7. S. BHAGAVANTAM, T. VENKATARAYNDU
Proc. Indian. Acad. Sc., A 9, p. 224 (1939).
8. R.S. HALFORD
J. Chem. Phys., 14, 8, (1946).
9. W.H. BRAGG and G.T.M. MORGAN
Proc. Loga. Soc. A 104, 437 (1923).
10. H. HOYAMA AND Y. SAITO
Bull. Chem. Soc., Japan, 27, 133 (1954).

11. S.P. PORTO, P.A. FLEURY, T.C. DAMEN
Phys. Rev., 154, 522 (1967).
12. E.B. WILSON, J.C. DECIUS and P.C. CROSS
Molecular vibrations, Mc Graw-Hill, Inc., New-York, (1955).
13. K. NAKAMOTO
Infrared spectra of Inorganic and coordination compounds, New-York (1963).
14. J. HEICKEN and V. KNIGHT
Spectrochim. Acta., t. 20, p. 295 (1964).
15. S.J. CYVIN
Spectrochim. Acta, t. 15, p. 828 (1959).
16. G.W. CHANTRY and L.A. WOODWARD
Spectrochim. Acta, t. 21, p. 1007 (1965).
17. J.L. DUNCAN and I.M. MILLS
Spectrochim. Acta, t. 20, p. 523 et 1089 (1964).
18. C. CERF
Thèse d'Etat, Lille (1972).
19. A. ADDOU
Thèse d'Etat, Lille (1981).
20. T. SHIMANOUCI
Computer programs for N.C.T. of Polyatomic molecules (1975).
21. A. FADINI
Z. Naturforsch., 21 a, 2055, (1966).
22. P. TORKINGTON
J. Chem. Phys., 17, 357, (1949).

23. SADWONY
J. Mol. Spectry, 30, 56, (1969).
24. V.A. EFREMOV, P.P. MEL'NIKOV
Koord. Khim, 7, 3, 467, (1981).
25. R. FLETCHER and M.J. POWEL
F.M.F.P. Computer Journal, Vol. 6, p. 163-168, (1963).
26. P.D.R. ANDRADE, S.P.S. PORTO
Solid State Comm. 14, 547, (1974).
27. D. BOUGEARD, A. NOVAK
Solid State Comm., 27, 453, (1978).
28. C. SOURISSEAU, G. LUCAZEAU
J. Raman Spectr., 8, 311, (1979).
29. C.H. WANG, P.A. FLEURY
dans "Light Scattering Spectra in Solids" Springer-Verlag New York, p. 651 (1969)
30. I.J. FRITZ
Solid State Comm. 12, 271, (1973).
31. M. KRAUZMAN, R.M. PICK, N. LE CALVE, and B. PASQUIER
J. Phys., 44, 849-858, (1983).
32. L. LANDAU
Zh. Eksp. Teor. Fiz., 7, 19, (1939).
33. L. LANDAU, E. LIFEHITZ
"Physique statistique" Editions Mir (1967).



RESUME DE LA THESE

L'attaque alcaline d'un phosphate naturel, opération classique dans l'industrie phosphatière à pour conséquence la formation des phosphates de potassium pouvant contenir également les éléments des terres rares présents dans le minerai initial. Connaissant les nombreuses applications possibles des composés oxygénés des lanthanides, nous nous sommes intéressés à étudier par spectroscopies moléculaires, deux phosphates mixtes de formule $K_3Ln(PO_4)_2$.

Un calcul de champ de force dans le cristal $K_3Nd(PO_4)_2$ a été réalisé afin de mieux comprendre certaines observations faites sur les spectres de diffusion Raman. Nous avons pu ainsi caractériser les différentes liaisons chimiques par leur constante de force et préciser les interactions entre les divers vibreurs dans le cristal.

L'autre partie de ce travail a mis en évidence un phénomène de polymorphisme dans $K_3Lu(PO_4)_2$ par enthalpimétrie différentielle et diffusion Raman. Nous avons pu montrer l'existence de trois natures différentes de transition : ordonnée-désordonnée; displacive et réentrante.

Mots clés :

- Spectre Raman de $K_3Nd(PO_4)_2$
- Spectre infrarouge de $K_3Nd(PO_4)_2$
- Champ de force de $K_3Nd(PO_4)_2$
- Spectre Raman de $K_3Lu(PO_4)_2$
- Transitions de phase de $K_3Lu(PO_4)_2$