

50376
1987
17

N° D'ordre : 709

50376
1987
17

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES ARTOIS

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Annick LORRIAUX-RUBBENS



**SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE DE QUELQUES
ANIONS HALOGENES TETRAEDRIQUES DE
METAUX DU GROUPE III B (Al, In).
CALCUL DE CHAMPS DE FORCES. EVOLUTION EN
FONCTION DU CATION ALCALIN ASSOCIE.**

SOUTENUE LE 2 FEVRIER 1987 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.

F. WALLART
C. SANDORFY
G. MAIRESSE
M. DELHAYE
E. CONSTANT
M. LEROY

Président et Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (L.P. 2641) sous la direction de Monsieur DELHAYE, Directeur d'Institut au C.N.R.S.. Je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers Monsieur le Professeur WALLART pour l'expérience et les précieux conseils dont il m'a fait bénéficier dans l'élaboration et la réalisation de ce travail.

Que Monsieur le Professeur SANDORFY veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait de juger ce mémoire.

Après avoir contribué à la réalisation de certaines parties de ce travail, Monsieur MAIRESSE Maître de Conférences, a bien voulu en être rapporteur. Qu'il soit assuré de mes sincères remerciements.

Je suis sensible à l'honneur que me font Messieurs les Professeurs CONSTANT et LEROY qui, s'intéressant à ce travail, acceptent de faire partie du jury.

Toute ma reconnaissance est acquise à Messieurs BARBIER et WIGNACOURT pour leur étroite et sympathique collaboration.

Il m'est agréable de remercier les chercheurs et techniciens du laboratoire pour leur esprit d'entraide et d'amitié.

J'associe à mes remerciements Mademoiselle COURRIERE, Madame SAINLEGER et Monsieur LABAEYE qui se sont chargés de la réalisation matérielle du présent mémoire.

A mon Mari,

A mon Fils,

A ma Famille.

INTRODUCTION.

Ce travail concerne principalement l'étude vibrationnelle des tétrachloroaluminates alcalins et pseudo alcalins à l'état solide. Il nous a paru nécessaire de bien connaître leurs propriétés structurales pour mieux comprendre leurs activités électrochimiques et catalytiques (1). Leurs études structurales vont de l'état solide à l'état gaz en passant par le milieu fondu ou en solution. En se limitant aux cations minéraux monoatomiques, les structures cristallines de quelques sels de métaux de transition ont été récemment réalisées (2 - 5).

A l'état fondu, ces composés font surtout l'objet de mesures électrochimiques (6) et en solution, ils sont utilisés industriellement comme électrolytes de piles (surtout LiAlCl_4). De très nombreux brevets sont déposés par les compagnies telles que Saft Leclanché, Japas Storage Battery, Union Carbide Corporation, G.T.E. Laboratories. En phase gaz, ce sont également des méthodes électrochimiques et spectroscopiques (7 - 12) qui sont employées.

Une extension de cette étude systématique aux tétrachlorogallates d'alcalins et pseudo-alcalins ne présente pas d'intérêt particulier, car ces composés sont isostructuraux des sels d'Aluminium ; la différence notable du spectre Raman est que l'écart entre les bandes relatives aux vibrations d'élongations symétrique et antisymétrique devient très faible. Nous avons donc préféré étendre nos travaux aux halogénures d'indium où la coordinance six est la plus stable dans le but d'obtenir des matériaux à propriétés non linéaires (piézoélectricité, ferroélectricité, pyroélectricité,

etc...) qui ont des applications dans les télécommunications, condensateurs à fortes capacité volumique, capteurs, dispositifs piezzoélectriques (générateurs d'ultra-sons) et électrooptiques. Tous ces halogénométallates d'alcalins ont été préparés en solution (13-19), les cristaux issus de ces synthèses ont la qualité recherchée pour des études par spectrométrie Raman ; la fusion des quantités stoechiométriques des constituants initiaux ne nous a pas donné satisfaction.

La radiocristallographie a permis d'établir pour la famille des tétrachloroaluminates d'alcalin et pseudo alcalin une évolution en fonction du cation associé (20) que nous ne sommes pas en mesure de faire à partir uniquement des résultats obtenus par spectroscopies moléculaires. Connaissant les structures X détaillées à température ambiante, nous avons décidé de réaliser des calculs de champs de forces dans ces cristaux et d'établir une corrélation entre les divers groupes spatiaux auxquels appartient la série des $MAICl_4$ (M = alcalins, pseudo-alcalins).

Pour les composés du type $M^I M^{III} X_4$
où l'édifice anionique $M^{III} X_4^-$ est
à l'état isolé tétraédrique, cette géométrie est rarement conservée dans le cristal, le tétraèdre se déforme, une symétrie plus basse est alors observée. Dans ce présent travail, nous avons classé les différents sels par symétrie décroissante de l'anion dans le réseau cristallin.

Le premier chapitre est consacré à l'étude vibrationnelle du tétrabromoindate de Potassium où l'ion InBr_4^- dans le cristal, appartient au groupe ponctuel C_2 . C'est le seul halogénure d'Indium issu du diagramme ternaire $\text{KX-InX}_3\text{-H}_2\text{O}$ non hydraté, possédant une coordinance 4 à géométrie tétraédrique pour l'anion isolé InBr_4^- . Nous rappellerons les résultats de l'analyse par radiocristallographie nécessaires aux calculs du champ de forces puis présenterons l'étude par spectrométrie de diffusion Raman en proposant une attribution à partir de la mesure du taux de dépolarisation sur cristal orienté pour terminer par un calcul de champ de forces dans le cristal en utilisant une version du programme conçu par T. SHIMANOUCI (21).

Les tétrachloroalumites de Césium, Rubidium, Ammonium et Nitrosyle seront présentés dans le second chapitre suivant le même plan que pour KInBr_4 . Ils appartiennent au même groupe spatial $Pnma$ et ont l'anion AlCl_4^- de symétrie C_s . Nous traiterons d'abord les sels de Césium et Rubidium, composés les plus simples puisqu'à cations monoatomiques, puis le sel d'Ammonium où l'ion NH_4^+ appartenant aux toupies sphériques peut être assimilé à une sphère pour terminer par le sel de nitrosyle à cation linéaire.

Toujours suivant le même plan, NaAlCl_4 , LiAlCl_4 et KAlCl_4 feront l'objet du troisième chapitre. Ces trois tétrachloroaluminates ont l'anion AlCl_4^- dans le cristal de symétrie C_1 et appartiennent à des groupes d'espace différents. Nous exposerons en premier le composé du Sodium cristallisant dans le

groupe d'espace $P2_12_12_1$, puis le sel de Lithium de groupe spatial $P2_1/c$ et enfin le tétrachloroaluminate de Potassium appartenant au groupe le moins symétrique $P2_1$.

Dans le quatrième chapitre, nous étudierons l'évolution des champs de forces de la famille des $MA\text{Cl}_4$ (M = alcalins, pseudo-alcalins) en fonction du cation associé. Nous justifierons le choix du champ de forces, puis montrerons l'effet de l'environnement à longues distances sur les valeurs de certaines constantes de force d'interaction ainsi que sur le nombre de bandes obtenues sur le spectre de diffusion Raman, relatif à la fréquence d'élongation antisymétrique Al-Cl. Nous exprimerons la variation de certaines grandeurs issues du calcul de champs de forces en fonction du rayon cationique minimum calculé lors de l'étude comparative des structures par radiocristallographie. Nous montrerons également que des relations ont été obtenues, sans à priori au départ, à propos des constantes de force d'interactions liaison-angle et angle-angle en fonction de certaines constantes de forces principales dans les édifices pentaatomiques de géométrie tétraédrique à l'état isolé que nous avons traités jusqu'à présent.

Une extension aux halogénoindates hydratés à coordinance six est proposée au cinquième chapitre. Une attribution détaillée de spectre de diffusion Raman sera réalisée à partir des résultats de structure X, de la mesure du taux de dépolarisation des raies sur monocristal orienté et de l'étude de l'environnement des édifices anioniques dans $K_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $K_2(\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$;

l'existence de liaisons Hydrogène sera également discutée. Pour les autres corps de fond issus des diagrammes ternaires $KX-InX_3-H_2O$ ($X = Cl, Br$), une localisation des bandes fondamentales sera donnée.

CHAPITRE I

ETUDE VIBRATIONNELLE DU TETRABROMOINDATE DE POTASSIUM

Le tétrabromoindate de potassium est un cristal ionique constitué de l'anion tétraédrique InBr_4^- et du cation K^+ dont la synthèse a été réalisée par J.P. WIGNACOURT.

C'est le seul sel non hydraté issu du diagramme ternaire $\text{KBr-InBr}_3-\text{H}_2\text{O}$ (19) identifié à tort dans un premier temps comme étant le composé $\text{K}_3\text{In}_2\text{Br}_9$ (17,18) et qui n'apparaissait pas dans le système binaire KBr-InBr_3 de FEDOROV et Il'INA (22). C'est la première fois que l'ion tétraédrique tétrabromoindate est caractérisé à l'état solide ; la coordinance 6 de l'Indium étant la plus stable. Les cristaux de KInBr_4 sont fortement hygroscopiques et leur récupération se fait dans le nujol séché sur sodium. Ils sont ensuite placés sous atmosphère inerte dans des capillaires de quartz scellés adaptés à leurs dimensions.

L'ion tétrabromoindate dans le cristal apparait comme étant l'anion de symétrie la plus élevée des tétrahalogénométallates exposés dans cette thèse, l'Indium occupant des sites de symétrie C_2 .

I. Rappels cristallographiques

La structure de KInBr_4 a été récemment déterminée radiocristallographiquement par J.P. WIGNACOURT (23) et nous en rappelons ici les principaux résultats nécessaires à l'étude

vibrationnelle.

Le tétrabromoindate de potassium cristallise dans une maille orthorhombique, de groupe d'espace $Pnna$ (D_{2h}), de paramètres $a = 7,891$; $b = 10,390$ et $c = 10,390$ Å avec quatre édifices formulaires. Les Indium occupent des sites $4c$ de symétrie C_2 , les Brome $8e$ (C_1) et les Potassium $4d$ (C_2).

Les monocristaux se présentent sous la forme d'aiguilles dont l'axe de croissance est a et dont les faces naturelles appartiennent à la famille de plans réticulaires (100) , (010) et (001) .

Le tableau I.1 rassemble les valeurs des coordonnées atomiques du motifs, en appliquant les codes de symétrie suivantes : x, y, z ; $-x, -y, -z$; $1/2 + x, 1/2 -y, 1/2 + z$ et $1/2 -x, 1/2 + y, 1/2 - z$; nous définissons la position de tous les atomes de la maille.

	x/a	y/b	z/c
In	0,25	0	0,1808
Br (1)	0,3428	0,1875	0,0486
Br (2)	-0,0018	0,0544	0,3197
Br (3)	0,1572	-0,1875	0,0486
Br (4)	0,5018	-0,0544	0,3197
K	0,6792	0,25	0,25



Tableau I.1 : Coordonnées atomiques de $KInBr_4$.

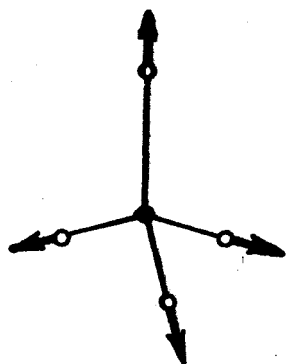
La figure I.1 représente la maille et l'auteur montre également que l'ion Potassium est entouré par huit Brome provenant de six ions InBr_4^- .

Deux de ces édifices contribuent chacun par deux de leurs sommets (atomes 1-2 et 3-4) alors que les quatre autres anions n'interagissent que par un seul atome de Brome noté 5, 6, 7 et 8. Cette structure peut être rapprochée du tétrachlorothallate de potassium (24), à la différence que ce dernier cristallise dans une maille quadratique, où le Potassium est également environné par huit Chlore.

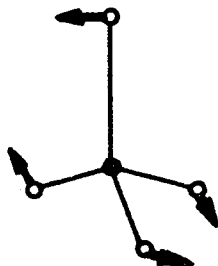
II Etude par spectrométrie Raman

II.1. Généralités

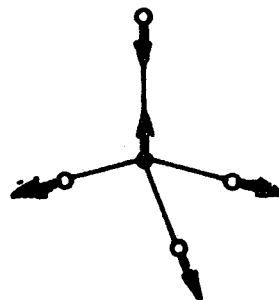
Un édifice pentaatomique de symétrie tétraédrique à l'état isolé a pour représentation irréductible $\Gamma_v = A_1 + E + 2F_2$ dont les mouvements correspondants sont les suivants :



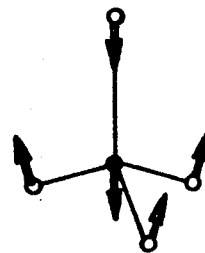
$\nu_1 (A_1)$



$\nu_2 (E)$



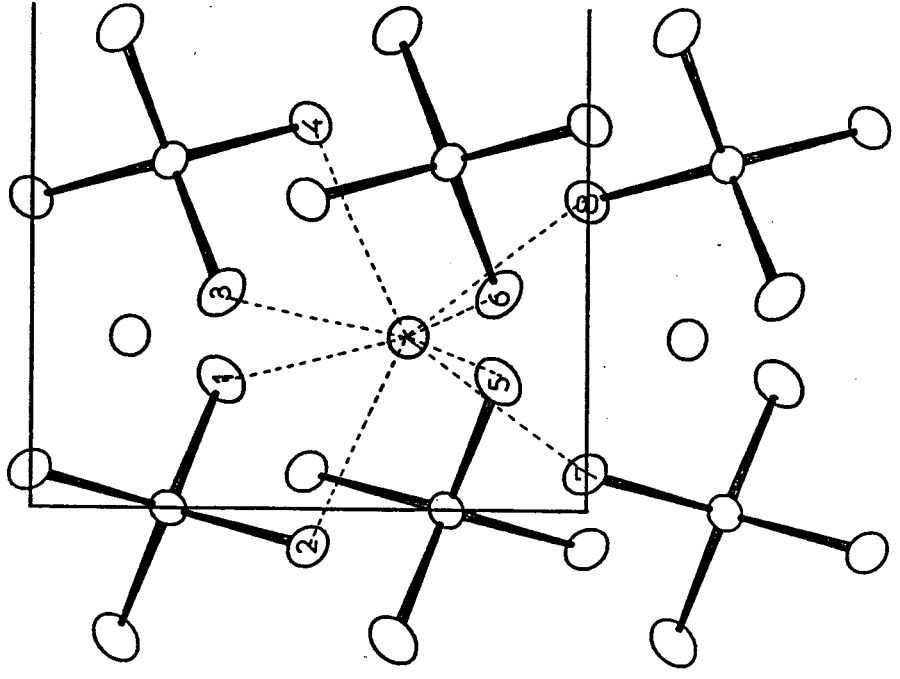
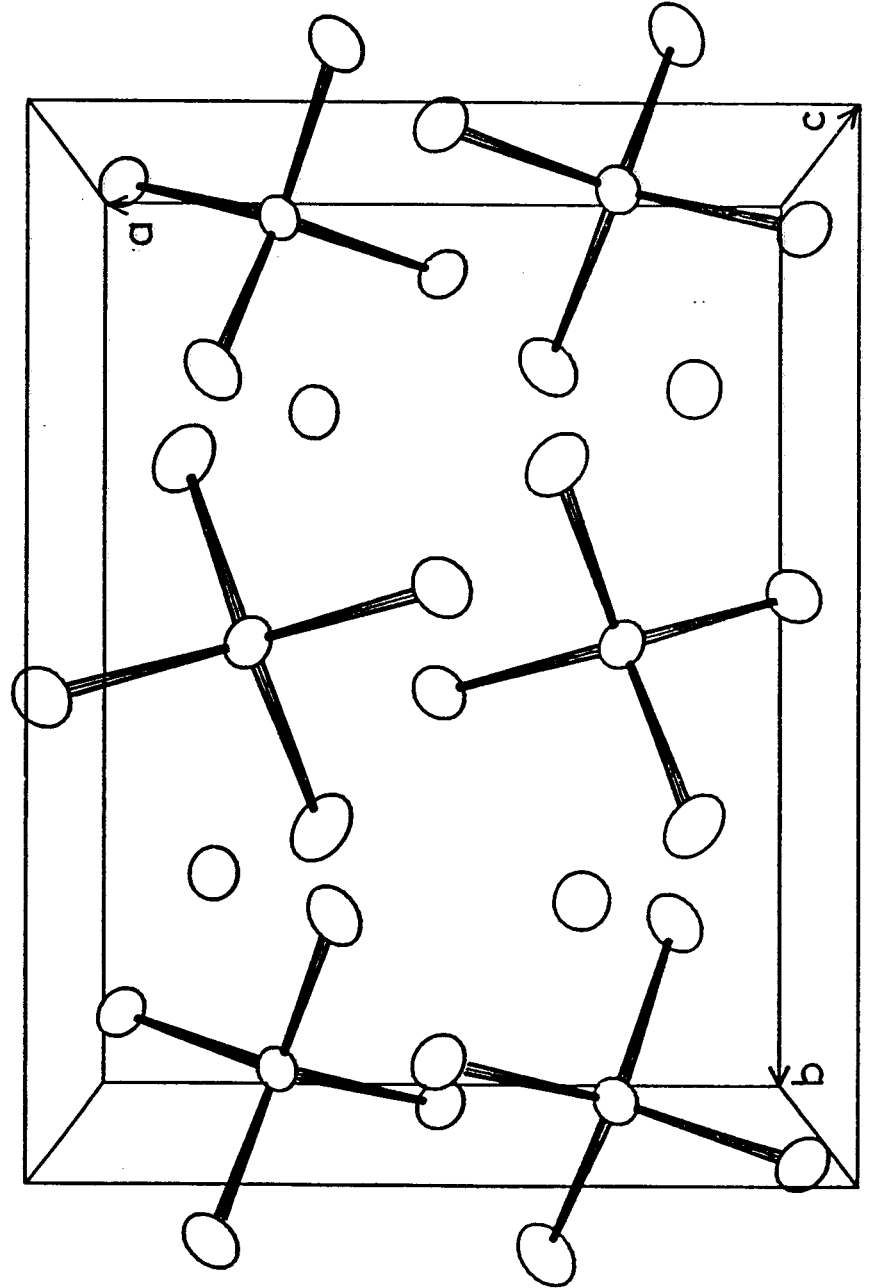
$\nu_3 (F_2)$



$\nu_4 (F_2)$



Fig.I.1: Représentation tridimensionnelle de la maille de KInBr_4



Toutes ces espèces sont actives en diffusion Raman tandis que seules celles de type F_2 le sont en absorption Infrarouge.

D'une manière générale, la connaissance du spectre de vibration à l'état isolé, fondu ou en solution, permet de définir les zones spectrales des modes internes dans le cristal.

Dans ce cas particulier, un tel spectre ne peut-être obtenu avec le tétrabromoindate de potassium à cause de son instabilité. Dans la littérature (25, 26) les fréquences de vibrations pour l'ion

InBr_4^- dans HInBr_4 sont notées aux valeurs

suivantes : $\nu_1(A_1) = 197 \text{ cm}^{-1}$,

$\nu_2(E) = 55 \text{ cm}^{-1}$,

$\nu_3(F_2) = 239 \text{ cm}^{-1}$ et

$\nu_4(F_2) = 79 \text{ cm}^{-1}$.

WALTON (27) quant à lui localise trois modes de vibration par spectroscopie Raman aux valeurs identiques aux précédentes à la différence que la raie relative au mode E n'est pas observée.

J. GISLASON et al (28) montre que dans des composés où l'ion

InBr_4^- est associé à un cation organique, les

valeurs des fréquences fondamentales de l'anion tétrabromoindate sont proches de celles citées précédemment.

II.2. Dénombrement des modes normaux de vibration dans le cristal.

Le dénombrement des modes normaux de vibration peut s'effectuer suivant deux méthodes : l'une est préconisée par HALFORD (29) et

l'autre par BHAGAVANTHAM et VENKATARAYUDU (30). La première possède deux avantages par rapport à la seconde : il n'est pas nécessaire de connaître la symétrie de site de tous les atomes de la maille mais uniquement celle des atomes centraux des différents groupements qui composent le cristal, ce qui est intéressant lorsque nous ne connaissons que le groupe d'espace. Par ailleurs, nous avons accès directement à l'effet de site et au couplage intermoléculaire.

Dans le cas présent, la corrélation entre le groupe de site C_2 (In et K) et le groupe facteur D_{2h} peut se faire sur les trois axes C_2 ($C_2(X)$, $C_2(Y)$ et $C_2(Z)$).

La notation complète du groupe d'espace Pnna qui est $P2_1/n2_1/n2_1/a$ relevée dans les Tables Internationales de Radiocristallographie (31) nous autorise à rejeter l'axe $C_2(Y)$ qui est un axe hélicoïdal donc pas compatible avec un groupe ponctuel. Les tables BECKMAN (32) s'appuyant sur la méthode de BHAGAVANTAM et al a permis de fixer le choix entre les axes $C_2(X)$ et $C_2(Z)$.

L'utilisation de ces tables nécessite la connaissance des sites de tous les atomes de la maille.

Le dénombrement des modes normaux de vibration dans le cristal est donné dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Dénombrement des modes normaux de vibration de KInBr_4

D_{2h}	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}
4c (In)	1	1	2	2	1	1	2	2
8e (Br)	3	3	3	3	3	3	3	3
8e (Br)	3	3	3	3	3	3	3	3
4d (K)	1	2	2	1	1	2	2	1
Γ_v (total)	8	9	10	9	8	9	10	9
R (InBr_4^-)	1	1	2	2	1	1	2	2
T + T_A	2	3	4	3	2	3	4	3
Γ_v (internes)	5	5	4	4	5	5	4	4

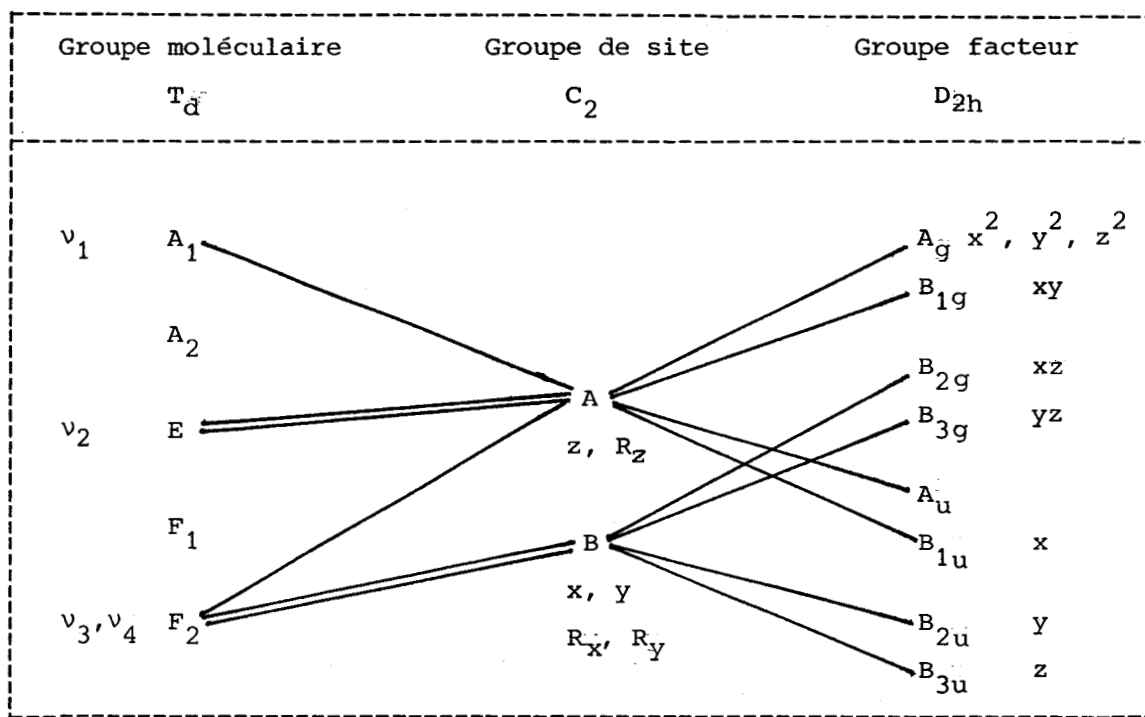
Comme le cristal de KInBr_4 ne possède qu'un ion polyatomique, il est possible d'après les résultats du tableau précédent de fixer notre choix sur l'élément de symétrie sur lequel s'effectue la corrélation. Pour l'anion InBr_4^- , l'Indium occupe des sites 4c et l'élément de symétrie est l'axe $C_2(Z)$; pour le cation K^+ localisé dans des sites 4d l'élément de symétrie est l'axe $C_2(X)$. Il est maintenant possible d'établir les diagrammes de corrélation représentés par le tableau I.3.



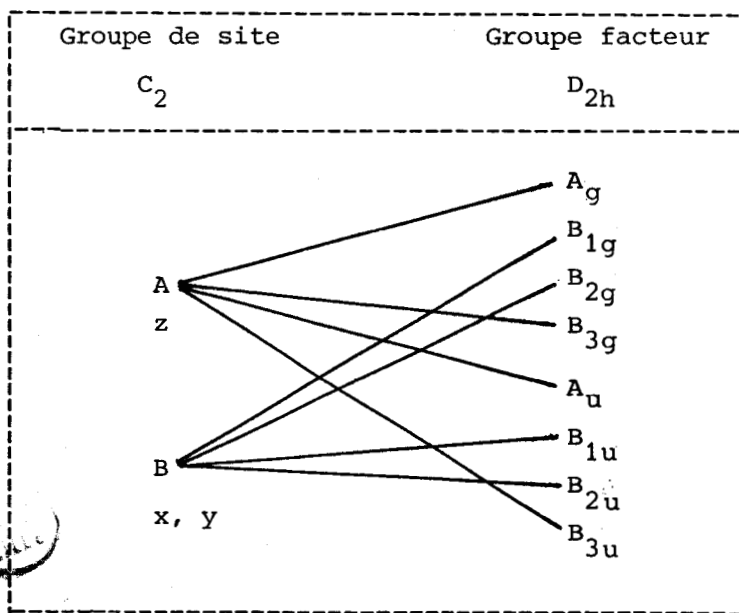
Tableau I.3 : Diagrammes de corrélations pour

a) l'ion tétrabromoindate

b) l'ion potassium



(a)



(b)

II.3 Exploitation des spectres de diffusion Raman.

II.3.a - Conditions expérimentales.

L'enregistrement des spectres de diffusion Raman a été réalisé sur les spectromètres à triple monochromateur en montage additif (T800 Coderg et RT30 Dilor) possédant un très bon taux de réjection de lumière parasite au voisinage de la raie excitatrice et une bonne résolution spectrale ; ces deux caractéristiques sont particulièrement intéressante pour l'étude de cristaux. Les échantillons hygroscopiques placés dans des capillaires de quartz scellés sont directement irradiés par des sources monochromatiques provenant de lasers à Argon ou Krypton ionisés modèles 164 ou 2020 Spectra Physics. Les raies situées à 647,1 et 514,5 nm ont été utilisées de façon indifférente car les échantillons analysés et présentés ici sont tous transparents et incolores, écartant ainsi tout phénomène de résonance ou pré-résonance (33).

Pour les études sur monocristal orienté, la platine peut recevoir à température ambiante l'ensemble échantillon-tête goniométrique. Un ajustement parfait du cristal au point de focalisation du faisceau laser est rendu possible grâce à des déplacements X, Y et Z ainsi qu'une possibilité de rotation de l'échantillon sur lui-même.

L'orientation fine du cristal dont les axes et les faces ont été préalablement repérés par Rayons X se fait sur la platine par mesure du taux de dépolarisation d'une raie totalement symétrique. La convention utilisée est celle préconisée par Porto (34). Pour

réaliser les conditions expérimentales désirées, nous plaçons sur le faisceau incident polarisé rectilignement une lame $\lambda/2$ 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 $\lambda/4$ peut-être interposé entre l'analyseur et la fente d'entrée du spectromètre afin d'éviter une éventuelle polarisation par les réseaux.

Les microcristaux utilisés pour la détermination de la structure, bien que supportant l'irradiation ne conviennent pas à une étude par spectrométrie Raman conventionnelle sur cristal orienté. En effet, à cause de la taille de ces micro cristaux non adaptés à la dimension du rayon laser, nous obtenons un phénomène d'interférences qui fausse les mesures du taux de dépolarisation. Des cristaux plus volumineux de l'ordre du mm^3 et de bonne qualité optique ont du être synthétisés.

D'autre part, il n'a pas été nécessaire de corriger toutes ces mesures (35) car l'objectif de collection de la lumière est de faible ouverture.

Pour les études à température plus basse, nous utilisons un cryostat à circulation d'azote liquide muni d'une régulation de température

II.3.b - Analyse de l'échantillon polycristallin de



Le spectre Raman de KInBr_4 est un spectre de très basses fréquences ; toutes les raies se situent dans la région spectrale inférieure à 250 cm^{-1} à température ambiante, domaine où se trouvent à la fois les modes internes et les modes de réseaux. Une raie très intense est relevée à une valeur de fréquence de 198 cm^{-1} , une autre d'intensité moindre à 80 cm^{-1} chevauchant avec une bande nettement plus faible à 67 cm^{-1} et enfin une dernière dont l'intensité se situe entre les deux précédentes à 229 cm^{-1} . La première est attribuable à la vibration $\nu_1(A_1)$ relative au mouvement d'élongation totalement symétrique In-Br ; les deux les deux suivantes correspondent à la région spectrale des vibrations $\nu_2(E)$ et $\nu_4(F_2)$ et enfin la dernière est une des composantes de la vibration $\nu_3(F_2)$ se rapportant à l'élongation antisymétrique In-Br. Il est très difficile à ce stade de justifier à l'aide des références bibliographiques (25 28) l'attribution des raies localisées à 80 et 67 cm^{-1} . A cause de la très forte intensité de ces raies réunies dans un faible domaine spectral, les bandes d'intensité nettement plus faibles sont totalement masquées.

Disposant de monocristaux, nous avons réalisé une étude par diffusion Raman sur monocristal.

II.3.c - Analyse du monocristal orienté.

D'après l'expression des tenseurs de polarisabilité du groupe facteur D_{2h} (tableau I.3), l'intensité des raies relatives aux composantes de type A_g , B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} seules espèces actives en diffusion Raman, demeure inchangée pour les combinaisons $Y(XX)Z$, $Y(XY)Z$, $Y(ZX)Z$ et $Y(ZY)Z$ respectivement ; pour les autres orientations les espèces sont partiellement polarisées.

II.3.c.1 - Etude des modes internes.

D'après le tableau de corrélation (tableau 1.3) et la figure I.2 représentant la polarisation des bandes à température ambiante :

- la fréquence $\nu_1(A_1)$ est constituée de deux raies de type A_g et B_{1g} ; nous les relevons toutes les deux à 198 cm^{-1} ,

- la fréquence $\nu_2(E)$ doit éclater en quatre composantes : $2 A_g + 2 B_{1g}$ dont les valeurs des nombres d'onde sont notés à $80,67 \text{ cm}^{-1}$ et 67 et 61 cm^{-1} respectivement,

- les fréquences $\nu_3(F_2)$ et $\nu_4(F_2)$ donnent par effet de site et couplage intermoléculaire six raies chacune : $A_g + B_{1g} + 2 B_{2g} + 2 B_{3g}$.

Pour la première des deux correspondant au mouvement d'élongation antisymétrique, nous proposons l'attribution suivante :

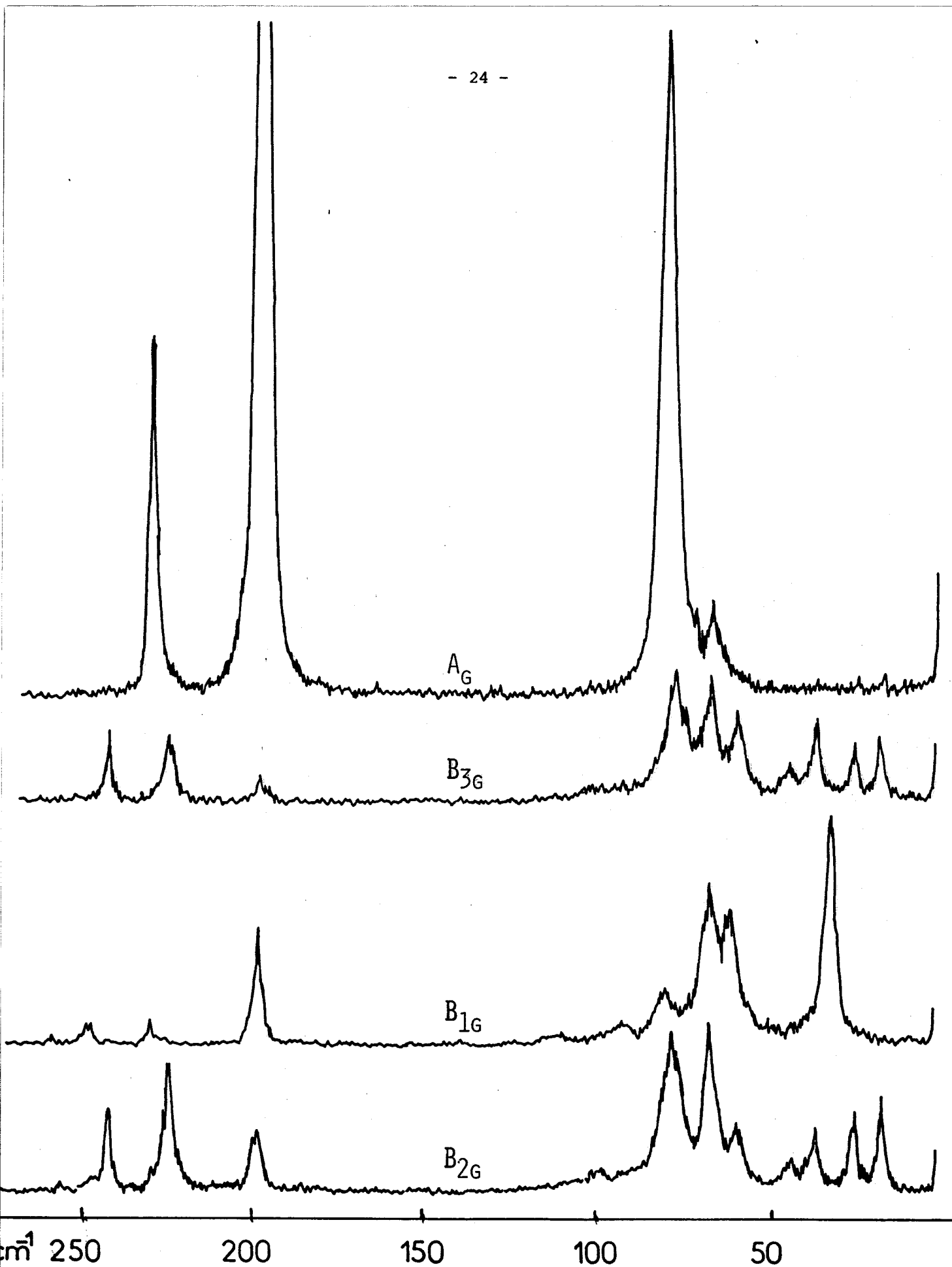


FIG.I.2: SPECTRES RAMAN DU CRISTAL ORIENTÉ DE KInBr_4
À TEMPÉRATURE AMBIANTE.



- les modes A_g et B_{1g} se situent à 229 cm^{-1}
- les modes B_{2g} à 224 et 242 cm^{-1} ,
- et les modes B_{3g} à 225 et 242 cm^{-1} .

La seconde dont le mouvement fait intervenir une déformation angulaire a ses composantes localisées aux valeurs suivantes :

- la bande située à 80 cm^{-1} de forte intensité doit être à la fois attribuée aux composantes A_g de fréquences ν_2 et ν_4 ,

- le mode B_{1g} à 93 cm^{-1} ,
- les modes B_{2g} à 67 et 77 cm^{-1} ,
- les modes B_{3g} à 67 et 77 cm^{-1} .

II.3.c.2 - Etude des modes externes.

Nous avons pu réaliser une étude sur monocristal jusqu'à une température proche de celle de l'azote liquide et constatons un glissement de quelques cm^{-1} vers les hautes fréquences de tout le spectre (figure I.3). Les "modifications" spectrales que nous observons sont dues à des affinements des raies et au glissement plus important des modes de réseau, en particulier les modes de libration. Il ne nous est pas toutefois possible d'affirmer qu'il se produit une transition de phase à laquelle nous aurions pu penser étant données les valeurs originales des paramètres de la maille

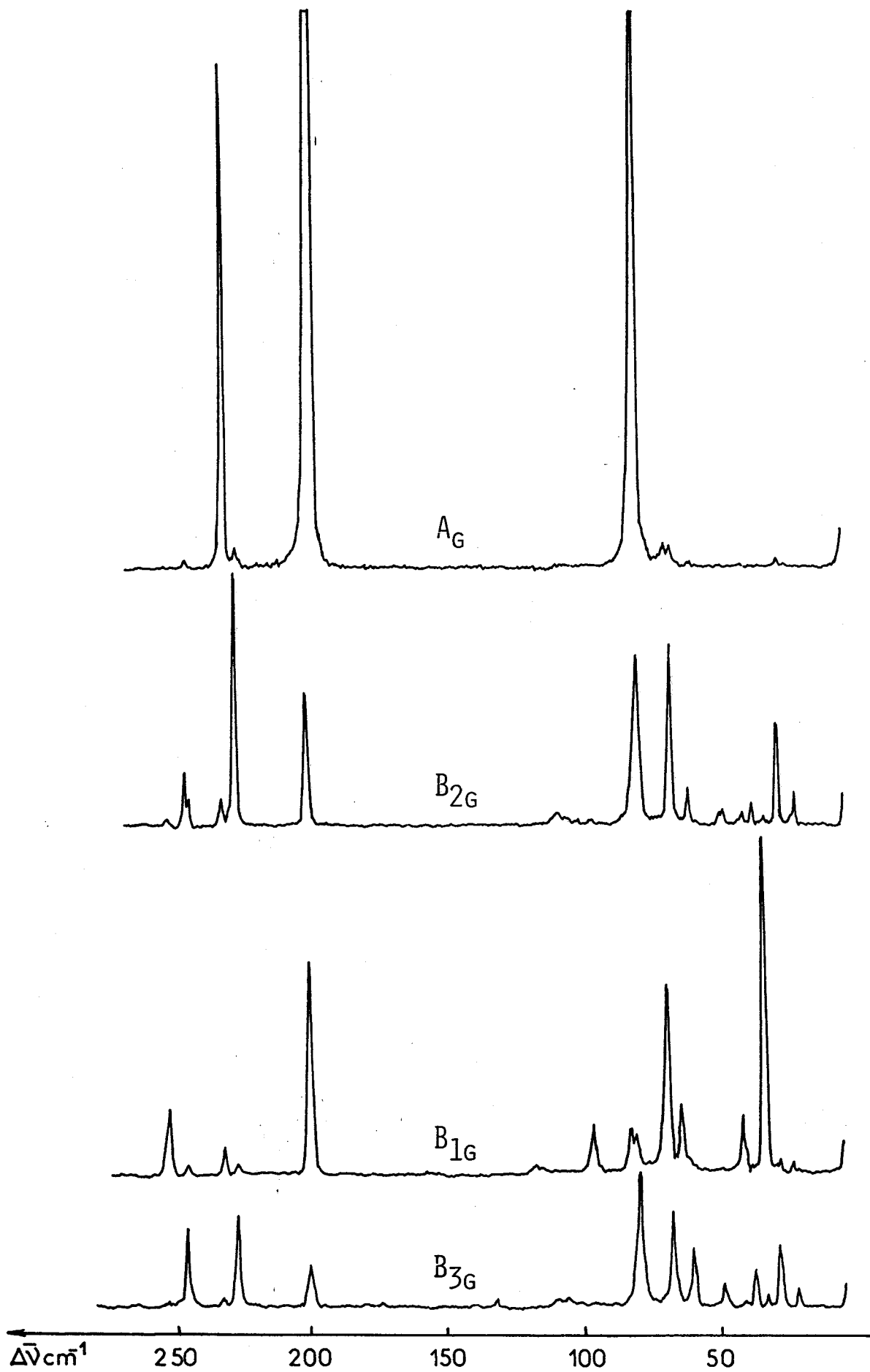


FIG.I.3: SPECTRES RAMAN DU CRYSTAL ORIENTÉ DE KInBr_4 A 100K .

pseudoquadratique.

L'attribution proposée est alors la suivante :

- pour l'ion Potassium les modes de translation sont localisés à 248 cm^{-1} et 109 cm^{-1} pour les deux espèces

B_{1g} à température ambiante,

- pour l'ion tétrabromoindate les modes de translation se situent à :

- 32 cm^{-1} pour l'espèce B_{1g} ,
- 18 et 26 cm^{-1} pour les espèces B_{2g} ,
- et 36 cm^{-1} pour l'espèce B_{3g} ,

et les modes de libration à :

- 44 cm^{-1} pour l'espèce B_{2g} ,
- 59 cm^{-1} pour l'espèce B_{3g} .

III.3.c.3 - Conclusion.

le tableau I.4 récapitule l'attribution proposée pour les modes actifs en diffusion Raman à température ambiante et à 100 K.

Devant une attribution assez complexe à cause de la superposition d'une part des modes externes avec les modes internes et d'autre part des modes internes entre eux en particulier pour les fréquences ν_2 et ν_4 un calcul du champ de forces s'avère nécessaire à la compréhension du spectre de diffusion Raman.

Tableau I.4 : Attribution proposée des modes actifs en diffusion Raman de KInBr_4 à 298K et 100K.

Effet de site	Couplage intermoléculaire	Valeurs de $\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ à température ambiante	Valeurs de $\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ à 100K
$\nu_1(\text{A}_1)$	A $\rightarrow$ A_g B_{1g}	198	200
$\nu_2(\text{E})$	A $\rightarrow$ A_g B_{1g} A $\rightarrow$ A_g B_{1g}	80 67 67 61	81 70 70 64
$\nu_3(\text{F}_2)$	A $\rightarrow$ A_g B_{1g} B $\rightarrow$ B_{2g} B_{3g} B $\rightarrow$ B_{2g} B_{3g}	229 229 242 242 225 225	232 232 246 246 227 227
$\nu_4(\text{F}_2)$	A $\rightarrow$ A_g B_{1g} B $\rightarrow$ B_{2g} B_{3g} B $\rightarrow$ B_{2g} B_{3g}	80 ⁺ 93 67 67 77 77	83 96 68 68 80 80
$\text{T}(\text{K}^+)$	A $\rightarrow$ A_g B_{3g} B $\rightarrow$ B_{1g} B_{2g} B $\rightarrow$ B_{1g} B_{2g}	248 109 100	252 117 108
$\text{R}(\text{InBr}_4^-)$	A $\rightarrow$ A_g B_{1g} B $\rightarrow$ B_{2g} B_{3g} B $\rightarrow$ B_{2g} B_{3g}	 44 59 25 44	 41 48 60 28 49
$\text{T}(\text{InBr}_4^-)$	A $\rightarrow$ A_g B_{1g} B $\rightarrow$ B_{2g} B_{3g} B $\rightarrow$ B_{2g} B_{3g}	32 18 36 26 36	34 22 37 28 37

III. Calcul du champ de forces.

WOODWARD et TAYLOR (26) ont été le premier à notre connaissance à proposer une valeur de constante de force pour la liaison In-Br dans l'ion InBr_4^- . Plusieurs auteurs (36-39) ont par la suite proposé, en utilisant divers champs de forces (de valence général, quadratique ou Urey - Bradley) des valeurs de constantes toujours pour l'anion tétrabromoindate isolé ou en solution.

Nos calculs ont été effectués à l'aide d'un programme dérivé de celui de T. SHIMANOUCI (21) dont la description a été faite par D. DOHY (40). Nous avons adapté ce programme sur le mini ordinateur disponible au laboratoire MINI 6 Bull.

III.1 - Définitions des coordonnées internes et des constantes de forces.

La maille étant primitive, la géométrie du cristal utilisée est celle décrite par l'étude radiocristallographique au paragraphe I. Nous avons tenu compte des environnements de chaque atome de la maille jusqu'à une distance de 5 Å. Outre les coordonnées internes de l'édifice InBr_4^- , nous avons considéré les interactions Potassium-Brome, Brome-Brome entre anions, Indium - Potassium et Indium-Brome d'ions tétrabromoindates différents. Le tableau I.5 rassemble toutes les coordonnées internes retenues avec leurs caractérisations.

Distances entre atomes en Å	Caractérisations
2,4936 2,5200	liaisons In-Br de l'anion InBr_4^-
3,9781 4,1316 4,1522 4,1624	interactions Br-Br de l'anion InBr_4^-
3,3153 3,4225 3,4419 3,5337	interactions K - Br
3,7883 3,9136 4,0568 4,0727 4,0769 4,2401 4,2496 4,3149 4,3820 4,7282	interactions Br-Br d'anions différents
4,3283	interaction In - K
4,3570 4,4498	interactions In-Br d'anions différents



Tableau I.5 : Caractérisation des coordonnées internes du
cristal de KInBr_4 .

J.P WIGNACOURT montre une coordinance 8 des atomes de Brome autour des atomes de Potassium (figure I.1) avec des distances comprise entre 3,3153 Å et 3,5337 Å.

Si nous regardons l'environnement cationique de l'anion, nous remarquons que l'ion InBr_4^- est entouré de 6 ions K^+ distants de 3,3153 Å à 3,5337 Å des Brome. Ces six cations décrivent deux plans prenant en sandwich l'anion tétrabromoindate comme l'indique la figure I.4.

A plus longues distances, nous notons une coordinance 4 tétraédrique des atomes d'Indium. En effet quatre atomes de Brome situés à des distances variant de 4,3570 Å à 4,4498 Å forment un tétraédre déformé dont les longueurs In-Br sont égales deux à deux et dont les angles valent $99,62^\circ$; $123,40^\circ$ $98,08^\circ$ et $115,23^\circ$; la géométrie engendrée par cette disposition appartient toujours au groupe ponctuel C_2 (figure I.5.).

Au total 36 atomes différents voisins immédiats de ceux de la maille ont été introduits ainsi que 156 coordonnées internes. Pour réaliser le calcul de champ de forces, nous avons utilisé un champ de forces généralisé ce qui nous conduit à considérer 31 constantes de forces qui se répartissent de la façon suivante :

- 2 constantes de force pour la liaison In-Br
- 4 constantes de force pour la déformation angulaire
- 4 constantes de force pour l'interaction d'une liaison sur

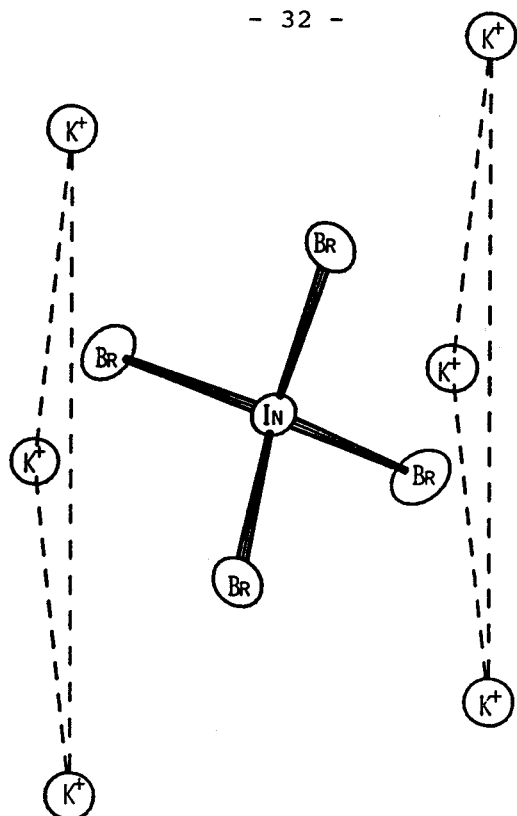


FIG.I.4: ENVIRONNEMENT DE L'ANION InBr_4^- PAR LES CATIONS K^+

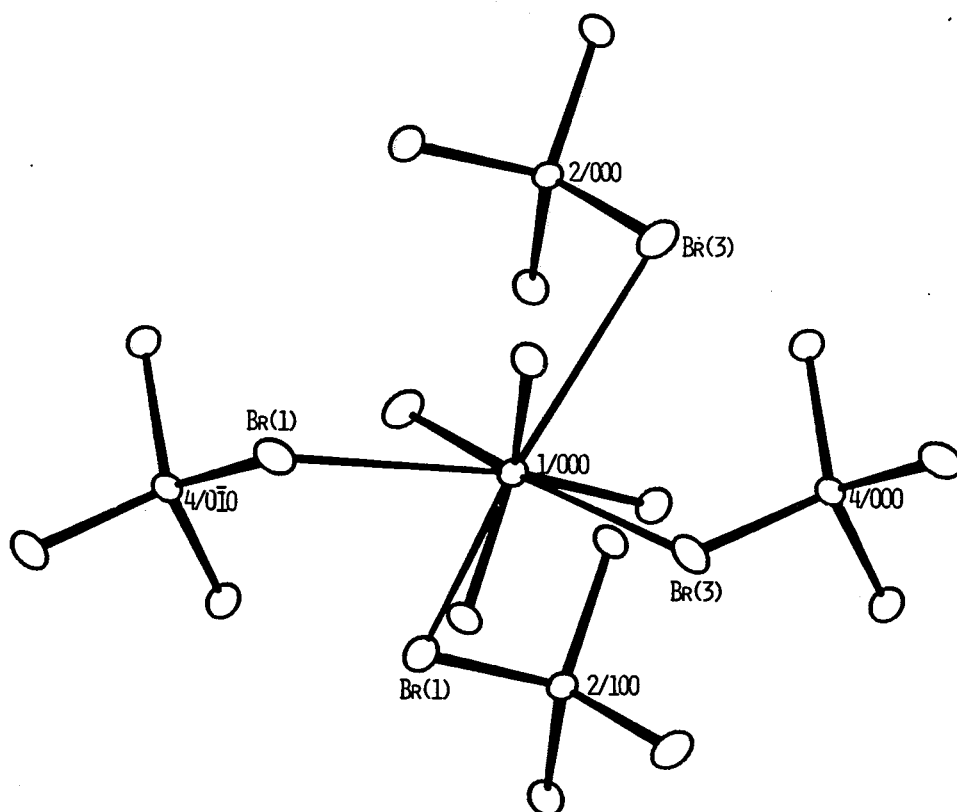


FIG.I.5: ENVIRONNEMENT TÉTRAÉDRIQUE À LONGUES DISTANCES DE L'ATOME D'INDIUM PAR LES ATOMES DE CHLORE.



une autre dans un même anion

- 4 constantes de force pour l'interaction des atomes de Potassium sur les atomes de Brome
- 10 constantes de force pour l'interaction des atomes de Brome entre eux issus d'ions InBr_4^- différents
- 1 constante de force pour l'interaction Indium-Potassium
- 2 constantes de force pour l'interaction entre atomes d'Indium et de Brome appartenant à des anions distincts
- 2 constantes de force pour les interactions liaison-angle d'un même édifice
- 2 constantes de force pour les interactions angle-angle également d'un même ion tétrabromoindate.

A chaque distance interatomique différente, nous avons associé une valeur de constante de force dont la variation est linéaire en fonction de cette longueur pour chaque type de coordonnées internes. Nous avons différencié dans un même édifice tétraédrique les interactions :

* liaison-angle celles où la liaison est un côté de l'angle de celles où la liaison et l'angle sont indépendants.

* angle-angle celles où les angles ont un côté commun de celles où les angles sont opposés par le sommet.

Le tableau I.6 rassemble les valeurs de ces constantes de force et leurs caractérisations.

Tableau I.6 : Valeurs et caractérisations des constantes de force.

Valeurs des constantes de force en m $\text{dyn}/\text{\AA}$	Caractérisations	Distances interatomiques en $\text{\AA}$
1,4473	liaison In-Br	2,4936
0,10967	interaction liaison- liaison du même anion	3,9781 (Br-Br)
0,3326	déformation angulaire Br-In-Br	3,9781 (Br-Br)
0,12235	interaction K-Br	3,3159
0,01252	interaction Br-Br d'anions différents	3,7883
0,00000	interaction In-K	4,3283
0,00000	interaction In-Br d'anions différents	4,3570
0,03326	interaction liaison-angle (côté commun)	sans objet
-0,05709	interaction liaison-angle (indépendants)	sans objet
-0,08407	interaction angle-angle (côté commun)	sans objet
-0,10967	interaction angle-angle (opposés par le sommet)	sans objet



III.2 : Résultats : Description des modes en terme de distribution d'énergie potentielle.

La distribution d'énergie potentielle ainsi que les déplacements cartésiens sont calculés pour chaque mode. Les tableaux I.7 et I.8 rendent compte de la distribution d'énergie potentielle de tous les modes normaux actifs en diffusion Raman et les tableaux I.9 et I.10 suivants des modes actifs en absorption Infrarouge.

Nous n'avons malheureusement pas de spectres Infrarouge à cause de la très grande fragilité de l'échantillon. Les auteurs qui réalisent des calculs de champ de forces admettent que la distribution d'énergie potentielle est significative lorsque sa contribution est supérieure ou égale à 15 % ; c'est donc la limite que nous avons adoptée.

Nous obtenons également la description de chaque espèce en terme de déplacements cartésiens, ce qui facilite par analyse des amplitudes, l'attribution des modes impurs et des modes externes où l'obtention de leur raie caractéristique et souvent difficile à cause de la présence de bandes intenses dues à l'édifice anionique.

III.3 : Discussion et conclusion.

Les résultats du calcul de champ de forces du tétrabromoindate de potassium montre bien la complexité de l'attribution difficile à réaliser à partir des simples mesures de taux de dépolarisation. Ils nous ont néanmoins permis de la justifier à partir des distribution

Tableau I. 7 : Description des modes internes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle...

Fréquences Raman				Attribution des modes	
	Valeurs observées en cm ⁻¹ à 293 K	Valeurs observées en cm ⁻¹ à 100 K	Valeurs calculées en cm ⁻¹ à 293 K	Symétrie	Distribution de l'énergie potentielle
$\nu_1(A_1)$	198	200	198	A _g	77 % In-Br + 17 % Br-Br (même ion)
			197	B _{1g}	78 % In-Br + 17 % Br-Br (même ion)
$\nu_2(E)$	80	81	80	A _g	43 % Br-In-Br + 37 % K-Br
	67	70	77	B _{1g}	44 % Br-In-Br + 38 % K-Br
	67	70	67	A _g	58 % Br-In-Br
	61	64	70	B _{1g}	64 % Br-In-Br + 16 % angle-angle
$\nu_3(F_2)$	229	232	229	A _g	93 % In-Br
	229	232	229	B _{1g}	93 % In-Br
	242	246	239	B _{2g}	93 % In-Br
	242	246	239	B _{3g}	93 % In-Br
	225	227	229	B _{2g}	93 % In-Br
	225	227	228	B _{3g}	93 % In-Br
$\nu_4(F_2)$	80 ⁺	83	85	A _g	53 % Br-In-B ₁ + 19 % K-Br + 16 % angle-angle
	93	96	91	B _{1g}	45 % Br-In-Br + 38 % K-Br
	77	80	81	B _{2g}	62 % Br-In-Br + 21 % angle-angle
	77	80	95	B _{3g}	43 % Br-In-Br + 34 % K-Br
	67	68	69	B _{2g}	61 % Br-In-Br + 20 % angle-angle
	67	68	84	B _{3g}	53 % Br-In-Br + 18 % angle-angle



Tableau I. 8: Description des modes externes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Raman				Attribution des modes	
	Valeurs observées en cm^{-1} à 293 K	Valeurs observées en cm^{-1} à 100 K	Valeurs calculées en cm^{-1} à 293 K	Symétrie	Distribution de l'énergie potentielle
$\text{T}(\text{K}^+)$	248 (combinaison)	252 (combinaison)	139	A_g	89 % K-Br
			129	B_{3g}	98 % K-Br
			124	B_{1g}	93 % K-Br
			134	B_{2g}	93 % K-Br
$\text{T}(\text{InBr}_4^-)$	108	117	114	B_{1g}	97 % K-Br
	100	108	127	B_{2g}	95 % K-Br
	32	34	32	A_g	74 % Br-Br (ions $\neq$) + 18 % K-Br
	36	37	31	B_{1g}	67 % Br-Br (ions $\neq$) + 15 % K-Br
				B_{2g}	82 % Br-Br (ions $\neq$)
	26	28	24	B_{3g}	49 % Br-Br (ions $\neq$) + 43 % K-Br
	18	22	18	B_{2g}	97 % Br-Br (ions $\neq$)
	36	37	30	B_{3g}	90 % Br-Br (ions $\neq$)
$\text{R}(\text{InBr}_4^-)$			47	A_g	53 % K-Br + 25 % Br-In-Br + 17 % Br-Br (ions $\neq$)
		41	45	B_{1g}	38 % K-Br + 22 % Br-In-Br + 35 % Br-Br (ions $\neq$)
	44	48	46	B_{2g}	75 % K-Br + 21 % Br-Br (ions $\neq$)
	58	60	60	B_{3g}	68 % K-Br + 16 % Br-Br (ions $\neq$)
	25	28	26	B_{2g}	73 % K-Br + 25 % Br-Br (ions $\neq$)
	44	49	46	B_{3g}	51 % K-Br + 37 % Br-Br (ions $\neq$)

Tableau I. 9 : Description des modes internes actifs en absorption infrarouge en terme de
distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Infrarouge		Attribution des modes	
	Valeurs calculées en cm ⁻¹ à 293 K	Symétrie	Distribution de l'énergie potentielle
$\nu_1(A_1)$	196	A_u	79 % In-Br + 18 % Br-Br (même ion)
	198	B_{1u}	77 % In-Br + 17 % Br-Br (même ion)
$\nu_2(E)$	89	A_u	36 % Br-In-Br + 46 % K-Br + 17 %
	72	B_{1u}	65 % Br-In-Br
	71	A_u	53 % Br-In-Br + 18 % K-Br + 18 % Br-Br (ions ≠)
	60	B_{1u}	65 % Br-In-Br + 13 % Br-Br (ions ≠)
$\nu_3(F_2)$	229	A_u	93 % In-Br
	229	B_{1u}	93 % In-Br
	239	B_{2u}	93 % In-Br
	239	B_{3u}	93 % In-Br
	228	B_{2u}	93 % In-Br
	229	B_{3u}	93 % In-Br
$\nu_4(F_2)$	83	A_u	56 % Br-In-Br + 17 % K-Br
	82	B_{1u}	51 % Br-In-Br + 29 % K-Br
	87	B_{2u}	41 % Br-In-Br + 41 % K-Br
	89	B_{3u}	47 % Br-In-Br + 29 % K-Br
	75	B_{2u}	68 % Br-In-Br
	78	B_{3u}	63 % Br-In-Br

Tableau I. 10 : Description des modes externes actifs en absorption infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Infrarouge		Attribution des modes	
	Valeurs calculées en cm^{-1} à 293 K	Symétrie	Distribution de l'énergie potentielle
$\text{T}(\text{K}^+)$	133	A_u	92 % K-Br
	136	B_{3u}	96 % K-Br
	134	B_{1u}	91 % K-Br
	115	B_{2u}	98 % K-Br
	123	B_{1u}	92 % K-Br
	128	B_{2u}	92 % K-Br
$\text{T}(\text{InBr}_4^-)$	30	A_u	52 % Br-Br (ions $\neq$) + 36 % K-Br
	0	B_{1u}	
	51	B_{2u}	60 % K-Br + 15 % Br-Br (ions $\neq$) + 17 % Br-In-Br
	55	B_{3u}	77 % K-Br + 16 % Br-Br (ions $\neq$)
	24	B_{2u}	91 % Br-Br (ions $\neq$)
	27	B_{3u}	95 % Br-Br (ions $\neq$)
$\text{L}(\text{InBr}_4^-)$	51	A_u	49 % K-Br + 26 % Br-Br (ions $\neq$) + 21 % Br-In-Br
	43	B_{1u}	39 % K-Br + 53 % Br-Br (ions $\neq$)
	42	B_{2u}	75 % K-Br + 18 % Br-Br (ions $\neq$)
	0	B_{3u}	
	0	B_{2u}	
	43	B_{3u}	47 % K-Br + 31 % Br-Br (ions $\neq$) + 16 % Br-In-Br

d'énergie potentielle et des déplacements cartésiens et amenés à faire plusieurs observations. La raie située à 248 cm^{-1} n'aurait pas sans le calcul été interprétée comme étant le produit d'un mode A_g avec un mode B_{1g} de translation relatif à l'ion Potassium ; c'est la seule façon d'affecter cette bande car une valeur trop élevée de la constante de force d'interaction K...Br ne nous autorise pas à obtenir les autres modes de réseaux aux valeurs observées expérimentalement sur le spectre de diffusion Raman. Ce qui n'est également pas prévisible sans le calcul, ce sont les éclatements importants par couplage intermoléculaire lorsque les amplitudes du cation K^+ sont fortement différentes pour les espèces s'y rapportant ou lorsque les amplitudes des atomes de Brome diffèrent de façon importante pour les modes de translation relatifs à l'ion Potassium.

La divergence obtenue entre les valeurs calculées des fréquences et les valeurs expérimentales est de 4,23 % sur l'ensemble du spectre de diffusion Raman. Une convergence plus fine ne peut-être obtenue qu'en étudiant la famille des tétrabromoindates d'alcalins ou l'effet d'une substitution atomique progressive, par exemple en analysant la série de composés KMX_4 où $M = B, Al, Ga, In, Tl$ et $X = Cl, Br$.

Le tétrabromoindate de potassium est le seul composé solide synthétisé à ce jour où l'édifice $InBr_4^-$ est mis en évidence ; son homologue chloré $KInCl_4$ n'est malheureusement pas un corps de fond de diagramme ternaire $KCl - InCl_3 - H_2O$.

CHAPITRE II

ETUDE VIBRATIONNELLE DES TETRACHLOROALUMINATES

- DE CESIUM
- DE RUBIDIUM
- D'AMMONIUM
- DE NITROSYLE

Les tétrahalogénométallates dont la symétrie de l'anion dans le cristal appartient au groupe ponctuel C_s sont les tétrachloroaluminates de nitrosyle, d'ammonium, de césium et de rubidium. Tous ces composés ont été synthétisés en présence d'un solvant selon la méthode préconisée par BARBIER et MAIRESSE (13,14) dont nous décrirons le principe en annexe. Etant donnée leur hygroscopicité, ils sont placés sous atmosphère inerte dans des tubes ou capillaires de quartz. Ils cristallisent tous dans le groupe d'espace $Pnma$ (D_{2h}), structure type $BaSO_4$, et tous les atomes d'Aluminium occupent des sites $4c$ de symétrie C_s . La première partie de ce chapitre est consacré au tétrachloroaluminate de césium, composé à cation monoatomique, et la seconde au tétrachloroaluminate de rubidium isotype du précédent. La troisième partie est relative au tétrachloroaluminate d'ammonium car l'ion ammonium tétraédrique appartenant aux toupies sphériques peut-être assimilé à un groupement ponctuel, et la dernière au tétrachloroaluminate de nitrosyle dont le cation est linéaire.

A) Le Tétrachloroaluminate de Césium

I. Rappels cristallographiques.

La structure de $CsAlCl_4$ a été décrite par isotypie avec le composé $CsGaCl_4$ par GEARHART (41, 42). Les conditions de synthèse des monocristaux ainsi que celles d'échantillonnages n'ont pas permis aux auteurs d'obtenir une bonne convergence de leur affinement. Plus tard, G. MEYER (43) trouve une isotypie entre les

sels CsFeCl_4 et CsAlCl_4 et les décrit dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Pbnm . La difficulté de préparation et de manipulation de ces sels dues à leur pouvoir hydratant important incita MAIRESSE (15, 44) à redéterminer la structure de CsAlCl_4 . Le monocristal de tétrachloroaluminate de Césium se présente sous la forme d'un parallélépipède à bases losanges et délimité par les faces (210) , (-210) , $(-2-10)$, $(2-10)$, (001) et $(00\bar{1})$. La maille appartenant au système orthorhombique de groupe d'espace Pnma , a pour paramètres $a = 11,641 \text{ \AA}$, $b = 7,116 \text{ \AA}$ et $c = 9,373 \text{ \AA}$ et possède quatre édifices formulaires. Les sites occupés sont de symétrie C_s pour les atomes d'aluminium, de Césium et pour huit Chlore, et de symétrie C_1 pour les huit chlore restant. Les valeurs des coordonnées atomiques du motif sont données dans le tableau II.1 :

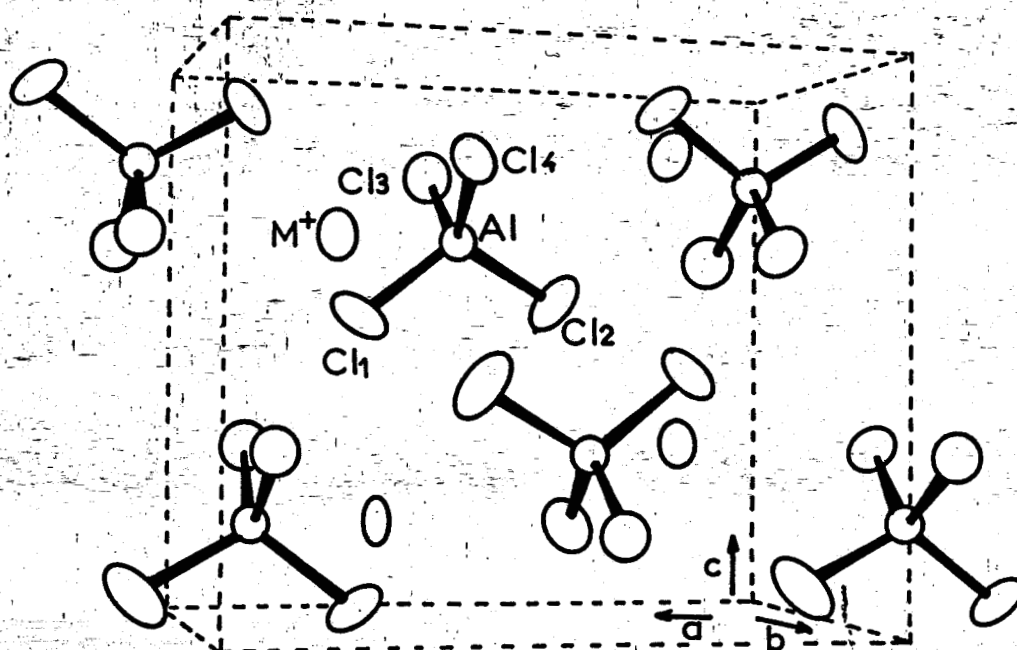
Tableau II. 1 : Coordonnées cartésiennes du motif de CsAlCl_4

	x/a	y/b	z/c
Al	0,57016	0,25	0,69293
Cl(1)	0,71186	0,25	0,55165
Cl(2)	0,40999	0,25	0,58962
Cl(3)	0,58375	0,00915	0,82699
Cl(4)	0,58375	0,49085	0,82699
Cs^+	0,81944	-0,25	0,66536

Le code des positions équivalentes utilisé x, y, z ; $-x, 1/2 + y$; $-z$; $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 + z$ et $1/2 + x, y, 1/2 - z$. La représenta-

tion tridimensionnelle de la maille de CsAlCl_4 est donnée par la figure II.1.

Fig. II.1 : VUE TRIDIMENSIONNELLE DE LA MAILLE ORTHORHOMBIQUE DE GROUPE D'ESPACE Pnma DES MAlCl_4 ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{NO}$).



II. Etude par Spectrométrie Raman

Seules les valeurs de fréquences du tétrachloroaluminate de césium à l'état fondu ont été publiées par RYTTER et al (45, 46). Ils localisent les bandes de l'ion AlCl_4^- à 344 cm^{-1} pour la fréquence $\nu_1(\text{A}_1)$, 120 cm^{-1} pour la $\nu_2(\text{E})$, 483 cm^{-1} pour la $\nu_3(\text{F}_2)$ et 178 cm^{-1} pour la $\nu_4(\text{F}_2)$

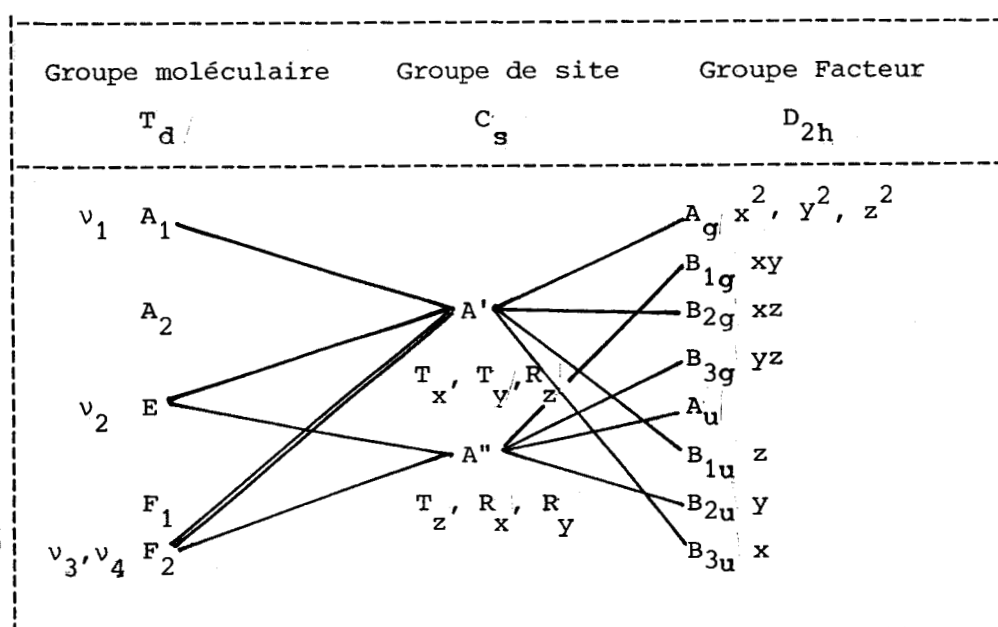


Nous avons réalisé l'étude par spectroscopie Raman de CsAlCl_4 à l'état polycristallin et sur monocristal (47). Le cristal étudié était approximativement un cube de $4 \times 4 \times 4$ mm

II.1. Analyse de l'échantillon polycristallin

Le dénombrement des modes normaux de vibration est effectué à partir du tableau II.2 en utilisant la méthode du site de HALFORD (29) afin d'obtenir les effets de site et les couplages intermoléculaire. La corrélation entre le groupe de site C_s et le groupe facteur D_{2h} se fait sur le plan de symétrie xz qui est le seul élément de symétrie (miroir) compatible avec le groupe ponctuel D_{2h} .

Tableau II.2 : Tableau de corrélations pour le cristal de CsAlCl_4



A température ambiante, les quatres bandes caractéristiques de l'anion AlCl_4^- sont notées à 353, 128, 485-503 et 180-187 cm^{-1} pour les fréquences $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$, $\nu_3(F_2)$ et $\nu_4(F_2)$ respectivement. Ces valeurs montrent que l'anion tétraédrique AlCl_4^- dans le tétrachloroaluminate de Césium solide est légèrement déformé ce qui est en excellent accord avec les résultats cristallographiques (44).

A 80 K, la bande relative au mode $\nu_2(E)$ éclate en deux composantes, celle attribuable au mode $\nu_4(F_2)$ en quatre composantes et celle correspondante au mode $\nu_3(F_2)$ en trois. L'examen du profil de la raie la plus intense du spectre due à l'élongation symétrique Al-Cl montre l'existence de plusieurs épaulements ; les valeurs de fréquences sont 357, 354, 351 et 348 cm^{-1} . Nous pouvons constater que l'écart est de 3 cm^{-1} , ce qui est un bon accord avec la variation théorique calculée à partir de la règle de TELLER et REDLICH (48, 49) de l'effet isotopique du chlore. L'écart total en passant de $\text{Al}^{35}\text{Cl}_4^-$ à $\text{Al}^{37}\text{Cl}_4^-$ est de 10,5 cm^{-1} ; en admettant que les raies sont régulièrement espacées, les composantes se situent tous les 2,6 cm^{-1} . L'attribution des modes de vibration a été réalisée à partir de l'étude du cristal orienté.

II.2. Analyse du cristal orienté

Les spectres ont été enregistrés selon la convention de PORTO (34) de la température ambiante à celle de l'azote liquide (figure II.2). L'évolution de ces spectres entre 298K et 80K est faible : une meilleure résolution est obtenue à basse température ainsi qu'un mode externe supplémentaire.

II.2.a. Etude des modes internes.

L'orientation Z(YY)X laisse l'intensité des raies relatives au mode A_{1g} inchangée, les deux composantes attendues de la bande relative à la fréquence $\nu_3(F_2)$ sont observées à 503 et 491 cm^{-1} , celle de la fréquence $\nu_1(A_1)$ à 357 cm^{-1} , celles de la fréquence $\nu_4(F_2)$ à 186 et 178 cm^{-1} et enfin celle de la fréquence $\nu_2(E)$ à 127 cm^{-1} .

Par contre, la combinaison Z(XY)X laisse l'intensité des bandes du mode B_{1g} intacte. Les raies localisées à 489, 182 et 128 cm^{-1} sont attribuées aux composantes B_{1g} des fréquences $\nu_3(F_2)$, $\nu_4(F_2)$ et $\nu_2(E)$ respectivement.

Les raies relatives au mode B_{2g} voient leur intensité non affectée dans l'orientation Z(XZ)X, elles sont notées à 510, 190 et

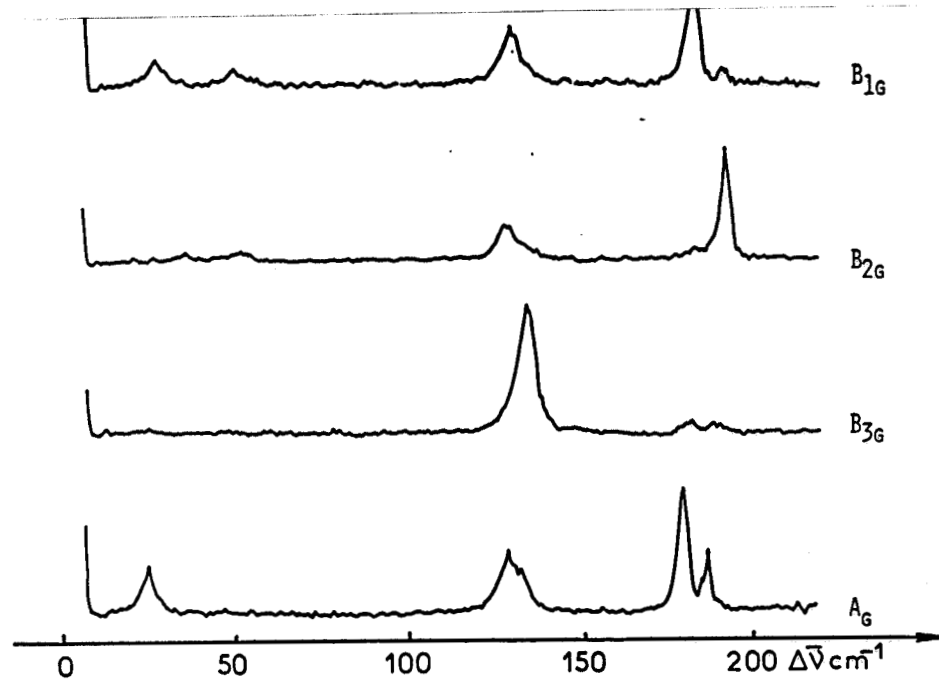


FIG. II.2A: SPECTRES RAMAN DE BASSES FRÉQUENCES D'UN MONOCRISTAL ORIENTÉ DE CsAlCl_4 A 80K.

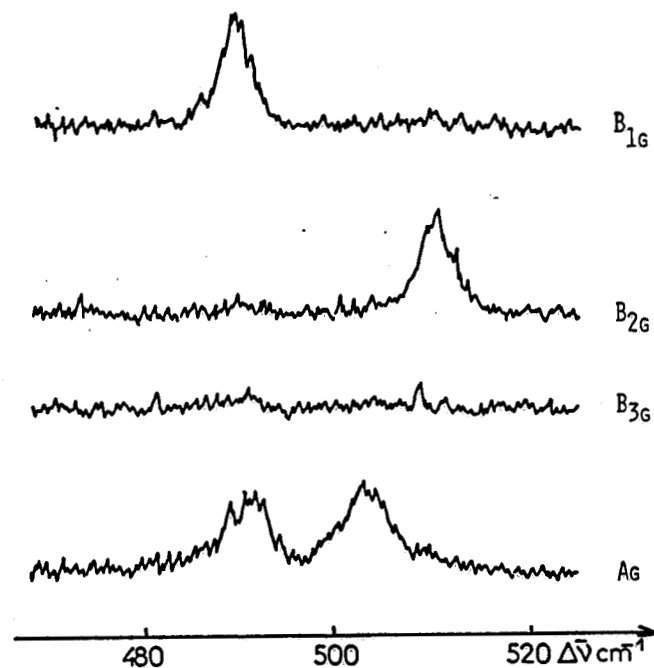


FIG. II.2C: SPECTRES RAMAN D'UN MONOCRISTAL ORIENTÉ DE CsAlCl_4 A 80K, DOMAINE RELATIF A L'ÉLONGATION ANTISYMETRIQUE AL - CL.

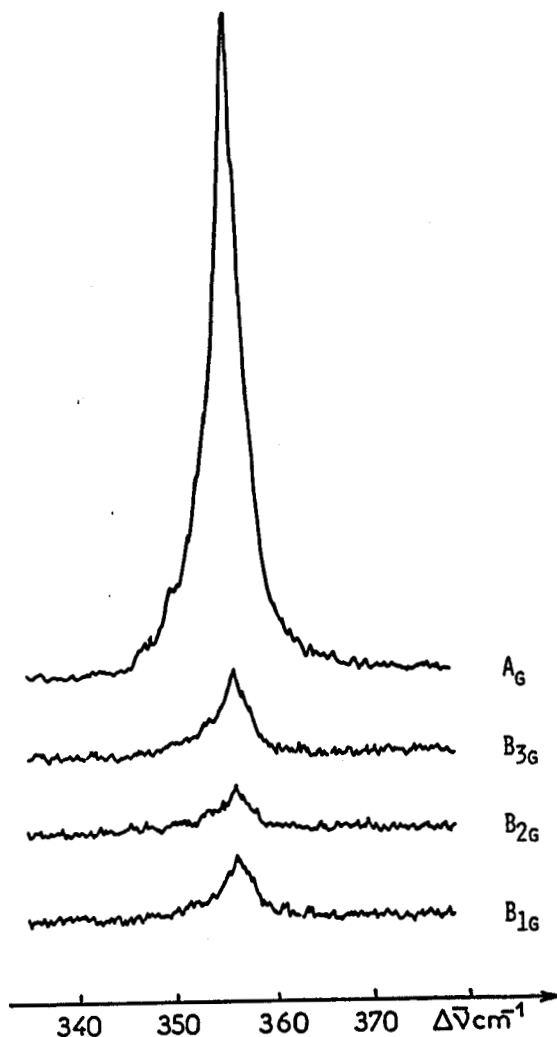


FIG. II.2B: SPECTRES RAMAN D'UN MONOCRISTAL ORIENTÉ DE CsAlCl_4 A 80K, DOMAINE RELATIF A L'ÉLONGATION SYMETRIQUE AL - CL.

127 cm^{-1} pour les fréquences $\nu_3(\text{F}_2)$,
 $\nu_4(\text{F}_2)$ et $\nu_2(\text{E})$ respectivement.

Et enfin la dernière orientation Z(YZ)X où les intensités des bandes du mode B_{3g} sont inchangées. Nous relevons 489, 180 et 132 cm^{-1} pour les fréquences $\nu_3(\text{F}_2)$, $\nu_4(\text{F}_2)$ et $\nu_2(\text{E})$ respectivement. Il est à noter que la bande à 132 cm^{-1} possède une intensité anormalement intense par comparaison avec les deux autres ; ceci peut-être dû à la présence d'un mode externe à cette valeur de fréquence.

L'effet isotopique du Chlore mentionné précédemment sur la bande à 357 cm^{-1} est également constaté dans la combinaison Z(YY)X.

II.2.b. Etude des modes externes.

Le glissement des raies vers les hautes fréquences au cours de l'abaissement de température est trop faible ($\sim 1\text{ cm}^{-1}$) pour les attribuer à des modes de libration de l'anion AlCl_4^- . Nous avons donc affecté ces bandes à des modes de translation, la distinction entre celles relatives à l'anion et celles relatives au cation s'est faite par comparaison avec le sel de Rubidium isotype du sel de Césium.

Les valeurs de fréquences ainsi que les attributions de toutes les bandes observées sont rassemblées dans le tableau II.3.

Tableau II.3: Valeurs des fréquences de vibrations Raman de CsAlCl_4 (en cm^{-1}).

Fondu	Polycristallin		Monocristallin		Attributions (pour monocristaux)
	298K	80K	298K	80K	
483	503	510	506	510	$\left. \begin{array}{l} B_{2g} \\ A_g \\ A_g \\ B_{1g}, B_{3g} \end{array} \right\} \nu_3(F_2)$
		503	499	503	
			488	491	
	485	489	484	489	
344	353	357		357	$\left. \begin{array}{l} A_g \\ A_g \\ A_g \\ A_g \\ A_g \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Al}^{35}\text{Cl}_4 \\ \text{Al}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl} \\ \text{Al}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2 \\ \text{Al}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3 \end{array} \nu_1(A_1)$
		354		354	
			354		
		351		351	
		348		348	
178	187	190	189	190	$\left. \begin{array}{l} B_{2g} \\ A_g \\ B_{1g} \\ B_{3g} \\ A_g \end{array} \right\} \nu_4(F_2)$
		186	185	186	
			182	182	
		181			
		180		180?	
120	128	179	179	178	$\left. \begin{array}{l} B_{3g} \\ B_{1g} \\ A_g \\ B_{2g} \end{array} \right\} \nu_2(E)$
		132	130	132	
		128	128	128	
			126	127	
				127	
			131		$A_g \text{ T AlCl}_4^-$
			48	48	$B_{1g} \text{ T AlCl}_4^-$
			33	34	$B_{2g} \text{ T AlCl}_4^-$
			26	25	$B_{2g} \text{ T Cs}^+$
			22	23	$A_g \text{ T AlCl}_4^-$



II.2.c. Conclusion.

La bonne qualité des spectres de diffusion Raman obtenus sur un monocristal de CsAlCl_4 ainsi qu'un domaine spectral de basses fréquences double par rapport à celui de KInBr_4 , facilitent l'attribution des raies observées.

Un calcul de champ de force a été entrepris sur le tétrachloroaluminate de Césium avec la structure réalisée à température ambiante.

III. Calcul du champ de forces.

Des calculs à priori de valeurs de fréquences sur l'ion AlCl_4^- en solution ont fait l'objet de plusieurs travaux. K.BALASUBRAHMANYAM et L.NANIS (50) en étudiant les spectres Raman de $\text{AlCl}_3 - \text{KCl}$ et $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$ en phase liquide ont été amenés à réaliser des calculs de champs de forces sur l'ion AlCl_4^- .

Pour l'ion tétrachloroaluminate avec une symétrie tétraédrique C_{2v} , les auteurs utilisant un champ de force généralisé obtiennent comme valeurs de constante de forces : 1,8 et 2,4 mdyne/Å pour l'élongation, 0,14, 0,23 et 0,145 mdyne/Å, pour la déformation angulaire et 0,07 mdyne/Å pour les interactions entre atomes non liés.

Les valeurs de constantes de force pour l'ion AlCl_4^- avec une symétrie tétraédrique T_d , sur la base d'un champ de

valence généralisé sont données par ces mêmes auteurs à $2,74 \text{ m dyn}/\text{\AA}$ pour l'élongation, $0,166 \text{ m dyn}/\text{\AA}$ pour la déformation angulaire et $-0,05 \text{ m dyn}/\text{\AA}$ pour l'interaction entre atomes non liés. Plus tard R.H. BRADLEY et P.N. BRIER (51) utilisant un champ de forces de type Urey-Bradley trouvent selon les valeurs de fréquences données dans la littérature et en s'appuyant sur les travaux de MÜLLER et Al (52, 53) des valeurs de constante de forces de $1,66$ ou $1,69 \text{ m dyn}/\text{\AA}$ pour l'élongation, $0,053$ ou $0,032 \text{ m dyn}/\text{\AA}$ pour la déformation angulaire et $0,22 \text{ m dyn}/\text{\AA}$ pour l'interaction d'une liaison sur une autre. E. RYTTER et Al (54) donnent également des valeurs de constantes de forces pour des édifices plus complexes en solution. De même que R.M. CANADINE et D.E.H. JONES (55) dans un calcul simple d'orbitales moléculaires sur les ions tétrahalogénoaluminates présentent des valeurs de constantes de forces en considérant différents champs de forces.

III.1. Définitions des coordonnées internes et des constantes de force.

La maille étant primitive, nous avons utilisé la géométrie du cristal décrite par l'étude radiocristallographique. Nous avons tenu compte des environnements de chaque atome de la maille jusqu'à une distance de $4,5 \text{ \AA}$, l'introduction d'interactions à plus longues distances ont peu d'influence sur le résultat. Les liaisons Al-Cl, les déformations d'angle Cl-Al-Cl, les interactions $\text{Cs}^+ \dots \text{Cl}$, $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ de même et d'anions différents, $\text{Al} \dots \text{Cl}$ d'anions différents constituent l'ensemble des coordonnées internes considérées dont les caractéristiques sont données dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Caractérisations des coordonnées internes de CsAlCl_4

Distances interatomiques en Å	caractérisations
2,1010	Liaisons Al-Cl de l'anion AlCl_4^-
2,1153	
2,1310	
3,4278	Interactions Cl..Cl de l'anion AlCl_4^-
3,4383	
3,4611	
3,5320	
3,5840	Interactions Cs..Cl
3,5879	
3,6390	
3,6364	
3,7771	
3,9196	
4,3640	
3,6737	Interactions Cl..Cl d'anions différents
3,6882	
3,7865	
4,0527	
4,0774	
4,2393	
4,3190	
4,4580	
4,4414	Interactions Al..Cl d'anions différents
4,4501	



La répartition des cations autour de l'anion AlCl_4^- est représentée par la figure II.3 pour une distance comprise entre 3,5840 et 4,3640 Å, six ions Cs^+ appartiennent à deux plans de la même famille. Comme l'indique MAIRESSE (15), 3 ions Cs^+ environnent le Cl(1), 3 également pour le Cl(2), le Cl(3) et le Cl(4) et les distances interatomiques la plus courte et la plus longue font uniquement contribuer le Cl(2). Les cations en 4/-111, 4/-101, 1/010 et 1/000 forment un rectangle dont la distance à l'atome d'Aluminium est faible et ceux en 2/101, 3/101 et 3/100 définissent le plan $y = 1/4$.

Sur la figure II.4, nous voyons que les atomes de chlore se répartissent en quatre plans autour du cation : un plan est confondu avec le miroir et les trois autres lui sont perpendiculaires.

Un tétraèdre légèrement déformé est mis en évidence entre les atomes de chlore et d'Aluminium à longues distances comme le montre la figure II.5. Les distances interatomiques $\text{Al} \dots \text{Cl}$ sont de 4,4414, 4,4501 et 4,8092 Å et les angles Cl-Al-Cl de 106,5, 103, 110 et 123°.

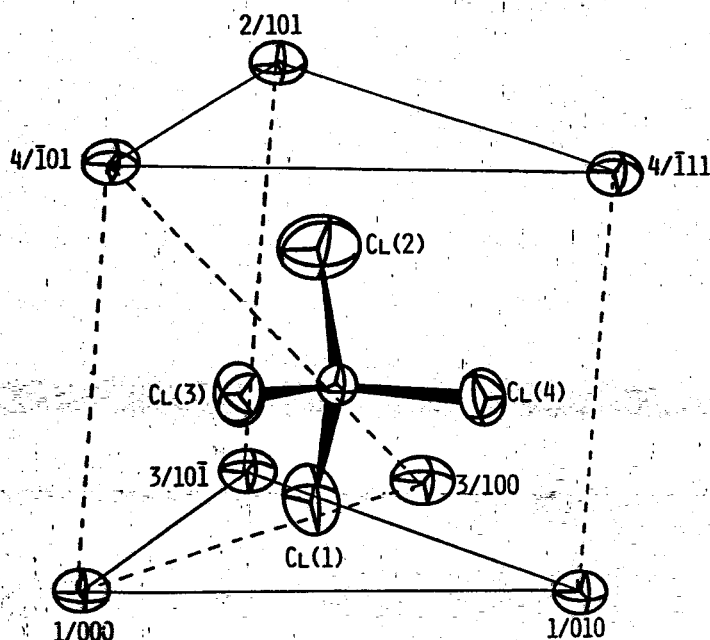


FIG. II.3: ENVIRONNEMENT DE L'ANION AlCl_4^- PAR LES CATIONS DANS LES TÉTRACHLOROALUMINATES CRISTALLISANT DANS LE GROUPE D'ESPACE Pnma .

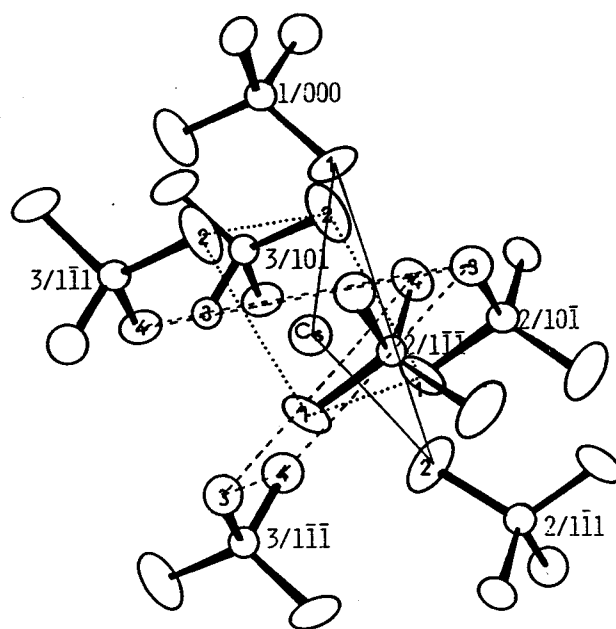
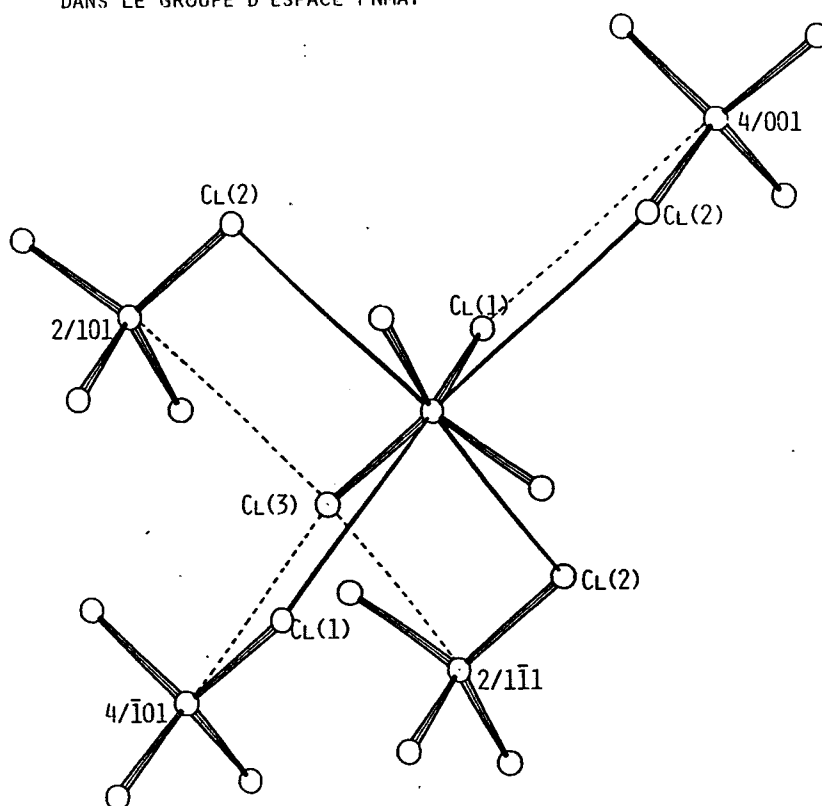


FIG. II.4: ENVIRONNEMENT DU CATION PAR LES ATOMES DE CHLORE
DANS LES TÉTRACHLOROALUMINATES CRISTALLISANT DANS
LE GROUPE D'ESPACE $Pnma$.

FIG. II.5: ENVIRONNEMENT TÉTRAÉDRIQUE À LONGUES DISTANCES DE L'ATOME D'ALUMINIUM
PAR LES ATOMES DE CHLORE DANS LES TÉTRACHLOROALUMINATES CRISTALLISANT
DANS LE GROUPE D'ESPACE $Pnma$.



Les 148 coordonnées internes retenues ont été définies à partir de trente deux atomes différents voisins immédiats de ceux de la maille. Le champ de force retenu nous amène à considérer 32 constantes se répartissant de la façon suivante :

- 3 constantes de force pour la liaison Al-Cl
- 4 constantes de force pour la déformation angulaire Cl-Al-Cl
- 4 constantes de force pour l'interaction d'une liaison sur une autre dans un même anion
- 7 constantes de force pour les interactions des atomes de Césium sur ceux de chlore
- 8 constantes de force pour les interactions Chlore-Chlore d'anions différents
- 2 constantes de force pour les interactions Aluminium-Chlore d'anions différents
- 2 constantes de force pour les interactions liaison-angle d'un même anion.
- 2 constantes de force pour les interactions angle-angle d'un même anion.

Le tableau II.5 rassemble les valeurs de ces constantes de force et leur caractérisation, leur variation pour un même type est linéaire avec la distance interatomique.

III.2 : Résultats : Description des modes en terme de distribution d'énergie potentielle.

Les tableaux II.6 à II.9 donnent la distribution d'énergie potentielle pour les modes actifs en diffusion Raman et en absorption infrarouge respectivement résultant du calcul de champ de force. Seules les contributions supérieures ou égales à 15 % sont prises en compte.

III.3 : Discussion et conclusion.

Les résultats obtenus par le calcul sont très satisfaisants puisque la divergence entre les valeurs des fréquences calculées et celles observées est inférieure à 1 % sur l'ensemble du spectre de diffusion Raman. Le bon affinement de la structure X et l'absence de désordre contribuent certainement à une bonne convergence de ces nombres d'onde. De plus l'attribution des modes normaux de vibration à partir de la mesure du taux de dépolarisation des bandes est facilitée par la bonne qualité des spectres de diffusion Raman et à la localisation distincte des différentes régions spectrales relatives à l'anion AlCl_4^- .

Tableau II.5: Valeurs et caractérisations des constantes de forces.

Valeurs des constantes de force en m dyn / Å	Caractérisations	Distances interatomiques en Å
1,8810	Liaison Al-Cl	2,1010
0,2443	Interaction liaison- liaison du même anion	3,4278 (Cl..Cl)
0,4914	Déformation angulaire Cl-Al-Cl	3,4278 (Cl..Cl)
0,01200	Interaction Cs..Cl	3,5840
0,01000	Interaction Cl..Cl d'anions différents	3,6737
0,00500	Interaction Al..Cl d'anions différents	4,4414
0,04914	Interaction liaison- angle (côté commun)	sans objet
0,00000	Interaction liaison- angle (indépendants)	sans objet
-0,10328	Interaction angle-angle (côté commun)	sans objet
-0,24430	Interaction angle-angle (opposés par le sommet)	sans objet



Tableau II. 6 : Description des modes internes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Raman				Attribution des modes	
	Valeurs observées en cm ⁻¹ à 298 K	Valeurs observées en cm ⁻¹ à 80 K	Valeurs calculées en cm ⁻¹ à 298 K	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle
$\nu_1(A_1)$	354	354	354	A _g	71 % Al-Cl + 27 % Cl-Cl même anion
			353	B _{2g}	72 % Al-Cl + 28 % Cl-Cl même anion
$\nu_2(E)$	126	127	126	A _g	97 % Cl-Al-Cl
		127	125	B _{2g}	98 % Cl-Al-Cl
	128	128	127	B _{1g}	98 % Cl-Al-Cl
	130	132	127	B _{3g}	97 % Cl-Al-Cl
$\nu_3(F_2)$	499	503	504	A _g	99 % Al-Cl
	506	510	504	B _{2g}	99 % Al-Cl
	488	491	488	A _g	99 % Al-Cl
			489	B _{2g}	99 % Al-Cl
	484	489	485	B _{1g}	100 % Al-Cl
	484	489	485	B _{3g}	100 % Al-Cl
$\nu_4(F_2)$	185	186	183	A _g	52 % Cl-Al-Cl + 15 % Al-Cl + 26 % angle-angle
	189	190	183	B _{2g}	52 % Cl-Al-Cl + 15 % Al-Cl + 26 % angle-angle
	179	178	180	A _g	53 % Cl-Al-Cl + 15 % Al-Cl + 26 % angle-angle
			181	B _{2g}	52 % Cl-Al-Cl + 15 % Al-Cl + 26 % angle-angle
	182	182	178	B _{1g}	52 % Cl-Al-Cl + 15 % Al-Cl + 26 % angle-angle
		180	179	B _{3g}	52 % Cl-Al-Cl + 26 % angle-angle

Tableau II. 7: Description des modes externes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Raman				Attribution des modes	
Valeurs observées en cm^{-1} à 298 K		Valeurs observées en cm^{-1} à 80 K	Valeurs calculées en cm^{-1} à 298 K	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle
T(Cs^+)	22	23	20	A_g	76 % Cs-Cl + 22 % Cl-Cl anions ≠
	26	25	24	B_{2g}	96 % Cs-Cl
			18	A_g	54 % Cs-Cl + 43 % Cl-Cl anions ≠
			20	B_{2g}	78 % Cs-Cl + 19 % Cl-Cl anions ≠
			21	B_{1g}	72 % Cs-Cl + 24 % Cl-Cl anions ≠
L(AlCl_4^-)			22	B_{3g}	86 % Cs-Cl
			41	A_g	37 % Cl-Cl anions ≠ + 61 % Cs-Cl
			47	B_{2g}	75 % Cl-Cl anions ≠
			40	B_{1g}	48 % Cl-Cl anions ≠ + 49 % Cs-Cl
			42	B_{3g}	53 % Cl-Cl anions ≠ + 43 % Cs-Cl
			34	B_{1g}	34 % Cl-Cl anions ≠ + 64 % Cs-Cl
T(AlCl_4^-)			34	B_{3g}	27 % Cl-Cl anions ≠ + 71 % Cs-Cl
			45	A_g	64 % Cl-Cl anions ≠ + 20 % Cs-Cl
			41	B_{2g}	53 % Cl-Cl anions ≠ + 39 % Cs-Cl
	33	34	31	A_g	46 % Cl-Cl anions ≠ + 54 % Cs-Cl
	48	48	37	B_{2g}	46 % Cl-Cl anions ≠ + 52 % Cs-Cl
			51	B_{1g}	63 % Cl-Cl anions ≠ + 25 % Cs-Cl
			46	B_{3g}	60 % Cl-Cl anions ≠ + 23 % Cs-Cl

Tableau II.8 : Description des modes internes actifs en absorption infrarouge en terme
de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Infrarouge		Attribution des modes	
	Valeurs calculées en cm^{-1} à 298 K	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle
$\nu_1 (A_1)$	354	B_{1u}	71 % Al-Cl + 27 % Cl-Cl même anion
	353	B_{3u}	72 % Al-Cl + 28 % Cl-Cl même anion
$\nu_2 (E)$	126	B_{1u}	96 % Cl-Al-Cl
	127	B_{3u}	95 % Cl-Al-Cl
	129	A_u	94 % Cl-Al-Cl
	127	B_{2u}	97 % Cl-Al-Cl
$\nu_3 (F_2)$	504	B_{1u}	99 % Al-Cl
	504	B_{3u}	99 % Al-Cl
	488	B_{1u}	99 % Al-Cl
	489	B_{3u}	99 % Al-Cl
	485	A_u	100 % Al-Cl
	485	B_{2u}	100 % Al-Cl
$\nu_4 (F_2)$	182	B_{1u}	53 % Cl-Al-Cl + 15 % Al-Cl + 26 % angle-angle
	183	B_{3u}	52 % Cl-Al-Cl + 15 % Al-Cl + 26 % angle-angle
	180	B_{1u}	53 % Cl-Al-Cl + 16 % Al-Cl + 27 % angle-angle
	181	B_{3u}	52 % Cl-Al-Cl + 15 % Al-Cl + 26 % angle-angle
	176	A_u	54 % Cl-Al-Cl + 15 % Al-Cl + 27 % angle-angle
	176	B_{2u}	53 % Cl-Al-Cl + 15 % Al-Cl + 27 % angle-angle

Tableau II. 9: Description des modes externes actifs en absorption infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Infrarouge		Attribution des modes	
	Valeurs calculées en cm^{-1} à 298 K	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle
T(Cs^+)	31	B_{1u}	93 % Cs-Cl
	29	B_{3u}	74 % Cs-Cl + 22 % Cl-Cl anions $\neq$
	23	B_{1u}	97 % Cs-Cl
	21	B_{3u}	82 % Cs-Cl + 17 % Cl-Cl anions $\neq$
	23	A_u	90 % Cs-Cl
	32	B_{2u}	95 % Cs-Cl
L(AlCl_4^-)	0	B_{1u}	mode acoustique
	0	B_{3u}	mode acoustique
	41	A_u	47 % Cl-Cl anions $\neq$ + 46 % Cs-Cl
	47	B_{2u}	59 % Cl-Cl anions $\neq$ + 35 % Cs-Cl
	36	A_u	36 % Cl-Cl anions $\neq$ + 63 % Cs-Cl
	36	B_{2u}	37 % Cl-Cl anions $\neq$ + 62 % Cs-Cl
T(AlCl_4^-)	42	B_{1u}	62 % Cl-Cl anions $\neq$ + 25 % Cs-Cl
	40	B_{3u}	39 % Cl-Cl anions $\neq$ + 54 % Cs-Cl
	39	B_{1u}	59 % Cl-Cl anions $\neq$ + 41 % Cs-Cl
	32	B_{3u}	34 % Cl-Cl anions $\neq$ + 64 % Cs-Cl
	27	A_u	39 % Cl-Cl anions $\neq$ + 60 % Cs-Cl
	0	B_{2u}	mode acoustique



B) Le Tétrachloroaluminate de Rubidium.

I. Rappels cristallographiques.

La structure détaillée de RbAlCl_4 n'a pu être réalisée à cause de la non obtention de monocristaux de petites tailles pour l'analyse par Rayons X (15). Néanmoins, les paramètres de la maille ont pu être déterminés $a = 11,136$, $b = 7,084$ et $c = 9,258 \text{ \AA}$, et les auteurs ont vérifié que les conditions d'extinction correspondaient au groupe Pnma du système orthorhombique. Le tétrachloroaluminate de rubidium est bien isotype du sel de césium et les atomes qui le composent occupent donc des sites analogues à CsAlCl_4 .

II. Etude par Spectrométrie Raman.

Les spectres de RbAlCl_4 et CsAlCl_4 à l'état polycristallin montre une très grande similitude, ce qui ne fait que confirmer l'isotypie de ces deux composés. La seule différence est que la bande relative à la fréquence $\nu_3(\text{F}_2)$ de l'anion AlCl_4^- est d'intensité trop faible pour que nous puissions relever à 80K les valeurs de fréquence des raies qui la composent.

L'effet isotopique du chlore est également observé à température de l'azote liquide : les composantes sont situées à 357, 355 et 351 cm^{-1} . Le dénombrement des modes normaux de vibration dans le cristal est le même que pour CsAlCl_4 .

II.1. Etude du cristal orienté.

Nous avons réussi à obtenir un cristal de qualité suffisante pour réaliser une étude de polarisation suivant la convention de PORTO. Il se présente sous la forme d'un parallélépipède de $0,5 \times 0,5 \times 2,0$ mm ; l'axe de croissance est b et les faces qui délimitent le cristal sont perpendiculaires aux axes cristallographiques.

La figure II.6 montre les enregistrements obtenus sur cristal orienté à température ambiante. Les bonnes polarisations de bandes ainsi que la connaissance du spectre de vibration de CsAlCl_4 nous autorisent à proposer une attribution des différentes raies observées, données dans le tableau II.10.

II.2. Conclusion.

Le manque des coordonnées atomiques ne nous autorise pas à réaliser un calcul de champ de forces. Néanmoins son isotypie avec CsAlCl_4 nous permet d'attribuer les différentes raies visualisées de son spectre.

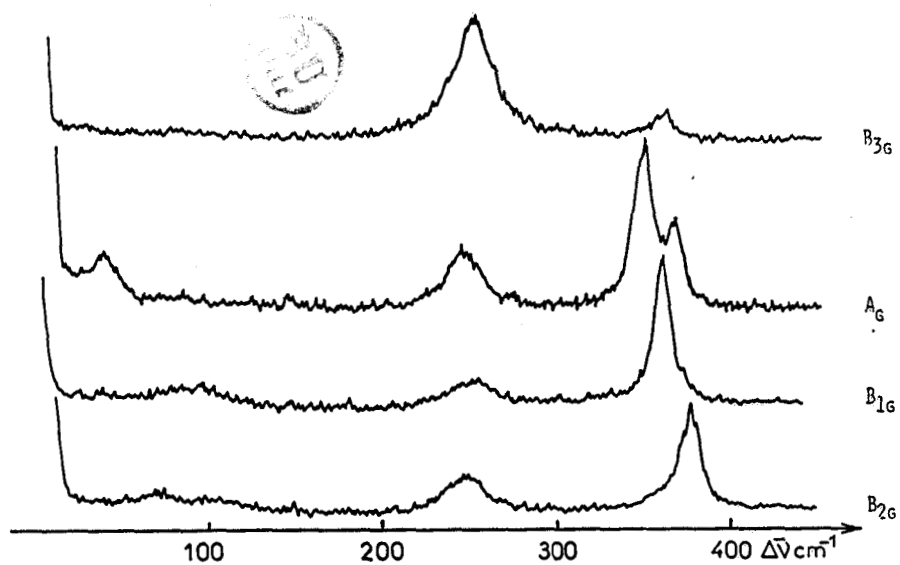


FIG. 11.6A: SPECTRES RAMAN DE BASSES FRÉQUENCES DU MONOCRISTAL ORIENTÉ DE RbAlCl_4 A 298K.

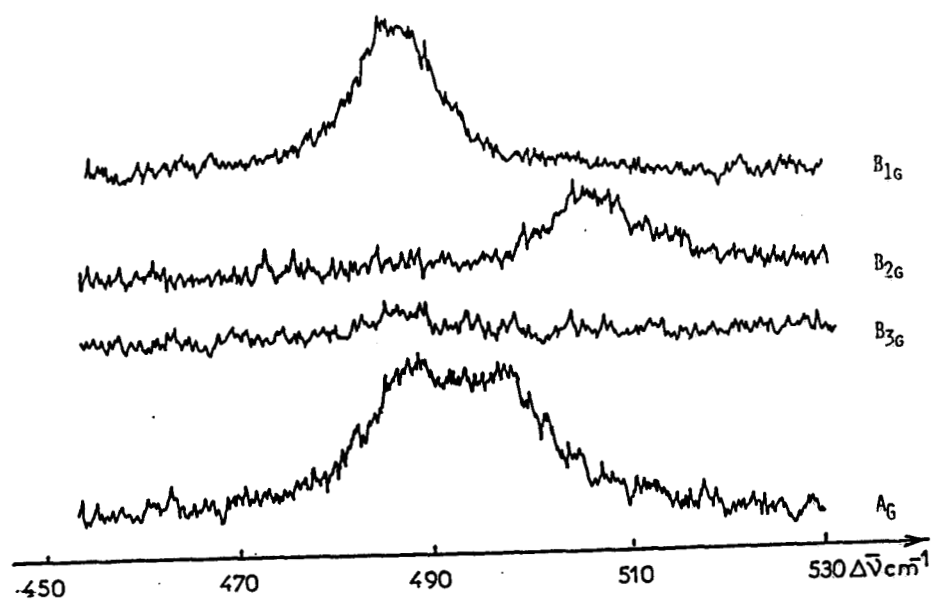


FIG. 11.6c: SPECTRES RAMAN DU MONOCRISTAL ORIENTÉ DE RbAlCl_4 A 298 K.
DOMAINE RELATIF À L'ÉLONGATION ANTISYMETRIQUE AL-CL.

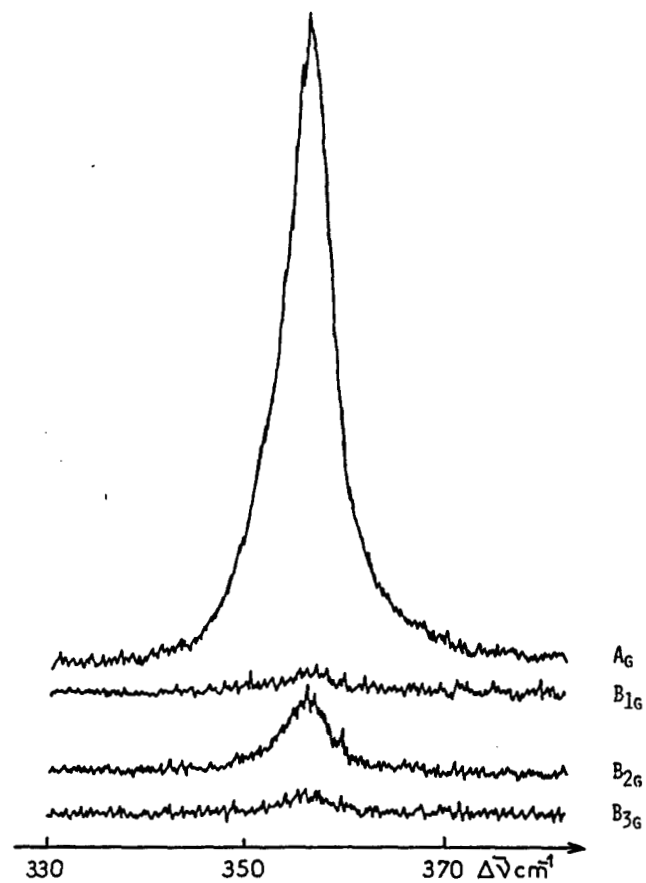


FIG. 11.6B: SPECTRES RAMAN DU MONOCRISTAL ORIENTÉ DE RbAlCl_4 A 298 K.
DOMAINE RELATIF À L'ÉLONGATION SYMETRIQUE AL-CL.

Tableau II.10: Valeurs et attribution des fréquences de vibration Raman (en cm^{-1})
de RbAlCl_4 .

RbAlCl_4			Attributions	
polycristallin monocristallin			(pour monocristaux)	
298 K	80 K	298 K		
		505	B_{2g}	
505		497	A_g	
		488	A_g	
486		486	B_{1g} B_{3g}	
	357		A_g	$\text{Al}^{35}\text{Cl}_4$
	355		A_g	$\text{Al}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$
356		356	A_g	$\text{Al}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$
	351		A_g	$\text{Al}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$
	190	190	B_{2g}	
	187	186	A_g	
185				
	184	184		
		184	B_{3g}	
180	177	178	A_g	
	130	130	B_{3g}	
		130	B_{1g}	
127		126	A_g	
	125	125	B_{2g}	
		56 ?	B_{2g}	T Rb^+
		49	B_{1g}	T AlCl_4^-
		36	B_{2g}	T AlCl_4^-
		23	A_g	T AlCl_4^-



C) Le tétrachloroaluminate d'ammonium.

I. Rappels cristallographiques.

Une étude radiocristallographique sur diagramme de poudre a été réalisée par SEMENENKO et al (56). Ils montrent que le tétrachloroaluminate d'ammonium cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace $Pnma$, de paramètres $a = 11,0 \text{ \AA}$; $b = 7,06 \text{ \AA}$ et $c = 9,26 \text{ \AA}$ avec quatre édifices formulaires par maille. Les auteurs n'indiquent pas comment ils ont pu fixer leur choix sur le groupe d'espace et nous ne voyons pas comment ils ont pu le faire car les conditions sur les indices de Miller h , k et l sont les mêmes pour les deux groupes spatiaux $Pnma$ et $Pn2_1a$. La controverse sur le choix du groupe spatial existe également sur un composé analogue constitué de deux ions tétraédriques dont le cation est également l'ion ammonium, le perchlorate d'ammonium NH_4ClO_4 . Selon les travaux de PEYRONEL et PIGNEDOLI (57) ce serait le groupe d'espace $Pn2_1a$ et selon ceux de CHOI, PRASK et PRINCE (58, 59) le bon groupe serait $Pnma$, ce qui avait déjà été annoncé par VENKATESAN (60).

La structure de NH_4AlCl_4 a donc été redéterminée et complétée par MAIRESSE (15). Les résultats des affinements obtenus en considérant les groupes centrosymétrique et non centrosymétrique ne permettent pas de trancher car ils sont trop voisins. Nous avons fait appel à la spectrométrie Raman pour lever l'ambiguïté (61, 62).

I.1. Choix du groupe d'espace.

Nous étudierons plus particulièrement les modes internes de vibration de l'anion AlCl_4^- dans ce cas car l'ion ammonium est très peu diffusant et donne un spectre mal résolu de bandes larges comme nous le verrons par la suite.

Dans l'hypothèse du groupe $\text{Pn}2_1\text{a}(\text{C}_{2\text{v}})$, tous les atomes sont en positions générales soit des sites 4a de symétrie C_1 . Le dénombrement des modes normaux de vibration en utilisant la méthode préconisée par HALFORD est obtenu à partir du tableau II.11 représentant les corrélations entre les divers groupes ponctuels.

Tableau II.11 : Tableau de corrélations dans l'hypothèse du groupe $\text{Pn}2_1\text{a}$

Groupe moléculaire	Groupe de site	Groupe facteur
T_d	C_1	$\text{C}_{2\text{v}}$
ν_1 A_1	A $\text{Rx}, \text{Ry}, \text{Rz}$ $\text{Tx}, \text{Ty}, \text{Tz}$	$\text{A}_1, \text{x}^2, \text{y}^2, \text{z}^2$
A_2		$\text{A}_2 \text{xy}$
ν_2 E		$\text{B}_1 \text{xz}$
F_1		$\text{B}_2 \text{yz}$
ν_3, ν_4 F_2		

Quatre composantes actives en diffusion Raman sont attendues pour le mode de vibration d'espèce A_1 , huit pour ceux d'espèce E et douze pour chacun des modes d'espèce F_2 . Dans l'hypothèse du

groupe $Pnma(D_{2h})$, les atomes d'Aluminium tout comme ceux d'Azote sont situés dans des sites $4c$ de symétrie C_s comme pour $CsAlCl_4$; seuls ces sites sont compatibles avec la multiplicité des conditions sur les indices h , k et l et rendent la corrélation entre groupe moléculaire et groupe de site possible. Les corrélations entre ces divers groupes sont les mêmes que le tétrachloroaluminate de césium et sont présentées par le tableau II.2.

La répartition pour la diffusion Raman est la suivante :

- 2 composantes de type A_g et B_{2g} pour le mode ν_1
d'espèce A_1
- 4 : $A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ pour le mode
 ν_2 d'espèce E
- 6 : $2A_g + B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g}$ pour chacun des
modes ν_3 et ν_4 d'espèce F_2

A température ambiante, le spectre Raman du tétrachloroaluminate d'ammonium présente les quatre bandes attendues mal résolues pour l'anion $AlCl_4^-$. Aucune structure fine n'apparaît de la température ambiante à celle de l'azote liquide. Ce n'est qu'à des températures beaucoup plus basses que la structure fine commence à apparaître. La dissymétrie du profil de la raie la plus intense du spectre correspondant au mode de vibration $\nu_1(A_1)$ apparaît pour des températures voisines de 30K, ce qui laisse supposer l'existence d'une seconde raie.

Les mesures du taux de dépolarisation sur monocristal orienté à température ambiante (figure II.7) confirme la présence de la composante B_{2g} . Ces mêmes observations sont faites sur le cristal orienté de ND_4AlCl_4 isostructural de NH_4AlCl_4 .

En ce qui concerne la vibration ν_2 d'espèce E, quatre composantes dont un épaulement apparaissent pour des températures inférieures à 30K. Elles se situent aux valeurs suivantes : 120, 125, 128 et 133 cm^{-1} (figure II.8).

Comme le mode $\nu_1(A_1)$ est constitué de deux composantes et non de quatre et le mode $\nu_2(E)$ de quatre et non de huit, il nous paraît très probable que le groupe d'espace du tétrachloroaluminate d'ammonium soit Pnma.

La description de la structure de NH_4AlCl_4 sera donc faite avec ce groupe.

I.2. Description de la structure.

Le tétrachloroaluminate d'ammonium cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace Pnma, de paramètres $a = 11,022\text{ Å}$, $b = 7,072\text{ Å}$ et $c = 9,257\text{ Å}$ avec quatre édifices formulaires par maille. Les coordonnées atomiques du motif sont données dans le tableau II.12.

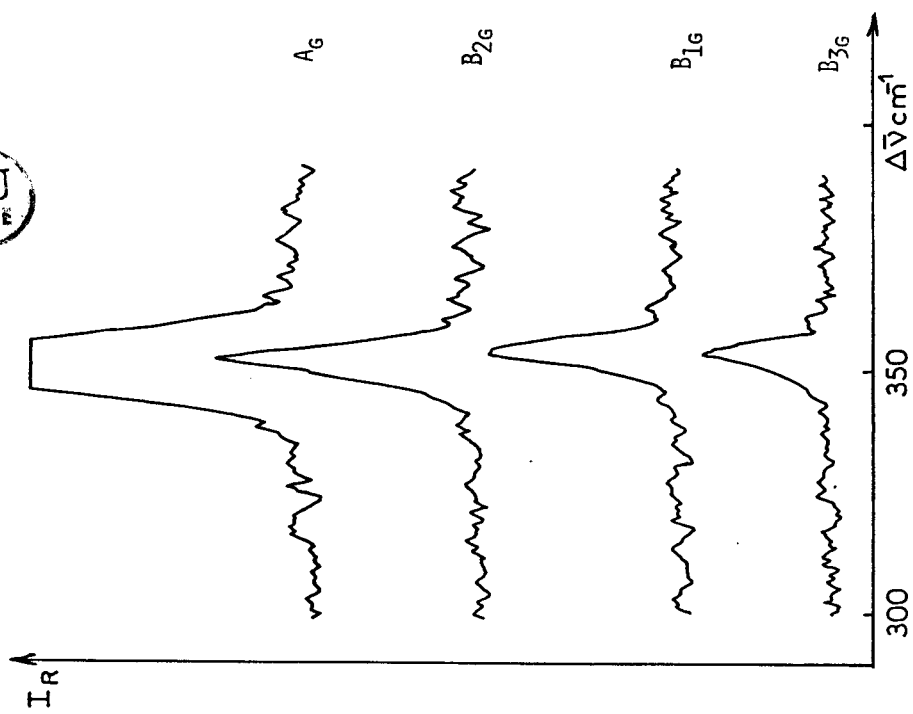


Fig: II. 7 : Spectres Raman d'un monocristal orienté de NH_4AlCl_4 (domaine de la vibration $\nu_1(A_1)$).

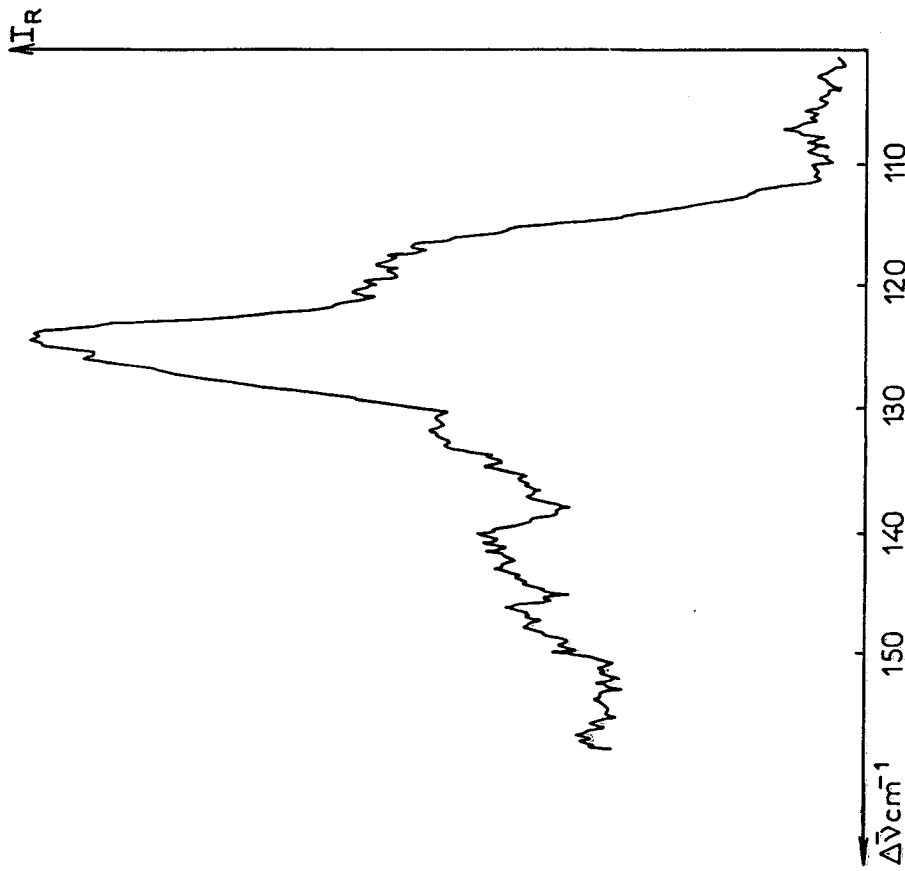


FIG. II.8: SPECTRE RAMAN DE NH_4AlCl_4 POLYCRISTALLIN A 30K, DOMAINE RELATIF A LA FRÉQUENCE DE TYPE E.

Tableau II.12 : Coordonnées atomiques de NH_4AlCl_4

	x/a	y/b	z/c
Al	0,56652	0,25000	0,68838
Cl(1)	0,71891	0,25000	0,54944
Cl(2)	0,40057	0,25000	0,57645
Cl(3)	0,57686	0,00746	0,82357
Cl(4)	0,57686	0,49254	0,82357
N	0,81536	0,75000	0,67485

Le code des positions équivalentes est : x, y, z ; $-x, -y, -z$; $1/2 + x, y, 1/2 - z$ et $1/2 - x, -y, 1/2 + z$. La position des atomes d'hydrogène ne peut être définie à cause de l'instabilité de l'ion NH_4^+ dans la maille. Ces observations ont également été citées pour le composé isotype NH_4ClO_4 . CHOI et al (58) ont montré que par diffraction neutronique, l'ion NH_4^+ était stabilisé par liaisons hydrogène à la température à 10 K. Cette position d'équilibre existait déjà à 298 K, mais les déplacements thermiques importants empêchaient la convergence de l'affinement. Il est donc clair que les positions d'équilibre du cation dans NH_4AlCl_4 ne pourront être définies à température ambiante.

Pour réaliser le calcul de champ de forces, nous avons assimiler le groupement NH_4^+ à une sphère dont le centre est la position de l'atome d'azote.

La représentation tridimensionnelle de la maille est la même que celle de CsAlCl_4 (figure II.1) puisque ces deux composés sont isostructuraux.

Les monocristaux de tétrachloroaluminate d'ammonium se présentent sous la forme d'aiguilles dont l'axe de croissance est b et dont les faces naturelles sont perpendiculaires à ces axes.

II. Etude par Spectrométries moléculaires.

Les spectres de diffusion Raman (figure II.9) ne présentent pas l'affinement habituel des bandes de vibration lorsque l'échantillon passe de la température ambiante à celle de l'azote liquide. Nous pensons que ce phénomène est lié à la présence de l'ion ammonium dans le cristal. Deux interprétations sont alors possibles :

- le cristal subit un changement de phase au cours du refroidissement.
- il existe dans la maille une agitation de l'ion ammonium comme le suggère l'étude par radiocristallographie. Cette interprétation a été proposée par certains auteurs dans le cas du perchlorate d'ammonium (57, 58, 63 - 66).

La première de ces hypothèses paraît peu probable : aucune évolution des spectres de diffusion Raman n'est observée lors de l'abaissement de température et de plus le cristal ne subit aucun

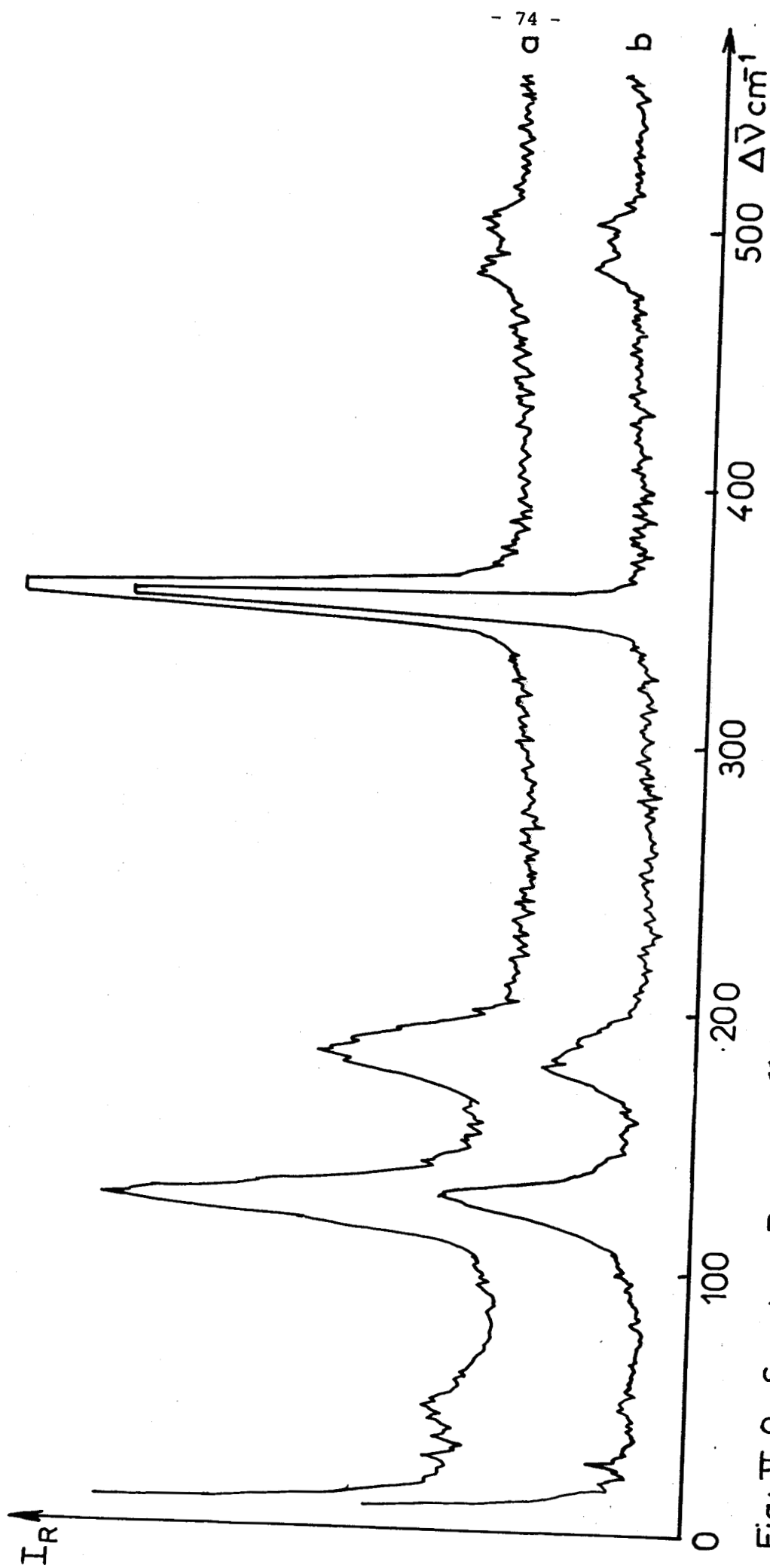


Fig: II. 9: Spectres Raman d'échantillons polycristallins de NH_4AlCl_4 (a) à 80K
(b) à 298K



clivage lors de son refroidissement. Aucun changement de phase n'est prévisible. La seconde hypothèse peut se vérifier par une étude en diffraction de neutrons ou en résonance magnétique nucléaire du proton.

II.1. Etude de l'ion ammonium.

En 1958, WADDINGTON (64) étudie le comportement de l'ion ammonium dans divers sels par spectroscopie infrarouge. Il remarque que la présence dans le spectre d'une bande d'absorption dans la région $1600-2000\text{ cm}^{-1}$ traduit la formation de liaisons hydrogène avec l'ion NH_4^+ alors que dans le cas contraire, cet ion est en rotation. Cette bande est attribuée par l'auteur à la combinaison $\nu_4^+ + \nu_6^+$ où ν_6^+ est une fréquence de torsion de l'ion NH_4^+ résultant de la rotation empêchée du cation à cause des liaisons H. (Pour distinguer les modes attribués aux différents ions, nous adoptons la convention + pour les cations et - pour l'anion).

Les conclusions sont basées sur les résultats de l'étude du fluoroborate d'ammonium réalisée par R.M.N. (64) et spectroscopie Infrarouge. WADDINGTON n'observe pas la présence de la raie de combinaison $\nu_4^+ + \nu_6^+$ dans le domaine de fréquences attendu tandis que RICHARDS montre par R.M.N. que l'ion ammonium est en libre rotation. Il semble donc que l'absence de raie vers $1600-2000\text{ cm}^{-1}$ soit une preuve de

l'agitation de l'ion ammonium dans le cristal.

II.1.a. Spectres de diffusion Raman de l'ion NH_4^+

Les valeurs de fréquences de l'ion tétraédrique NH_4^+ à l'état isolé sont connues et celles admises sont données par G. HERZBERG (67) :

$$\nu_1^+(A_1) = 3033 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_2^+(E) = 1685 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_3^+(F_2) = 3134 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_4^+(F_2) = 1397 \text{ cm}^{-1}.$$

A l'état fondu, le spectre Raman du tétrachloroaluminate d'ammonium ne montrent pas les bandes relatives à l'ion ammonium étant donné son très faible pouvoir diffusant.

Dans le tétrachloroaluminate d'ammonium à l'état polycristallin, l'azote occupe des sites $4c(C_s)$ et le dénombrement des modes internes du cation s'effectue à partir du tableau II.2. La répartition théorique est donc la même que pour l'anion AlCl_4^- soit : 2 composantes pour le mode A_1 , 4 pour le mode E et 6 pour chacun des deux modes F_2 pour la diffusion Raman.

A température ambiante, le spectre ne présente qu'une seule bande large et dissymétrique à 3176 cm^{-1} (figure II.10).

Au cours du refroidissement jusqu'à la température de l'azote liquide, nous observons un affinement de cette bande qui reste

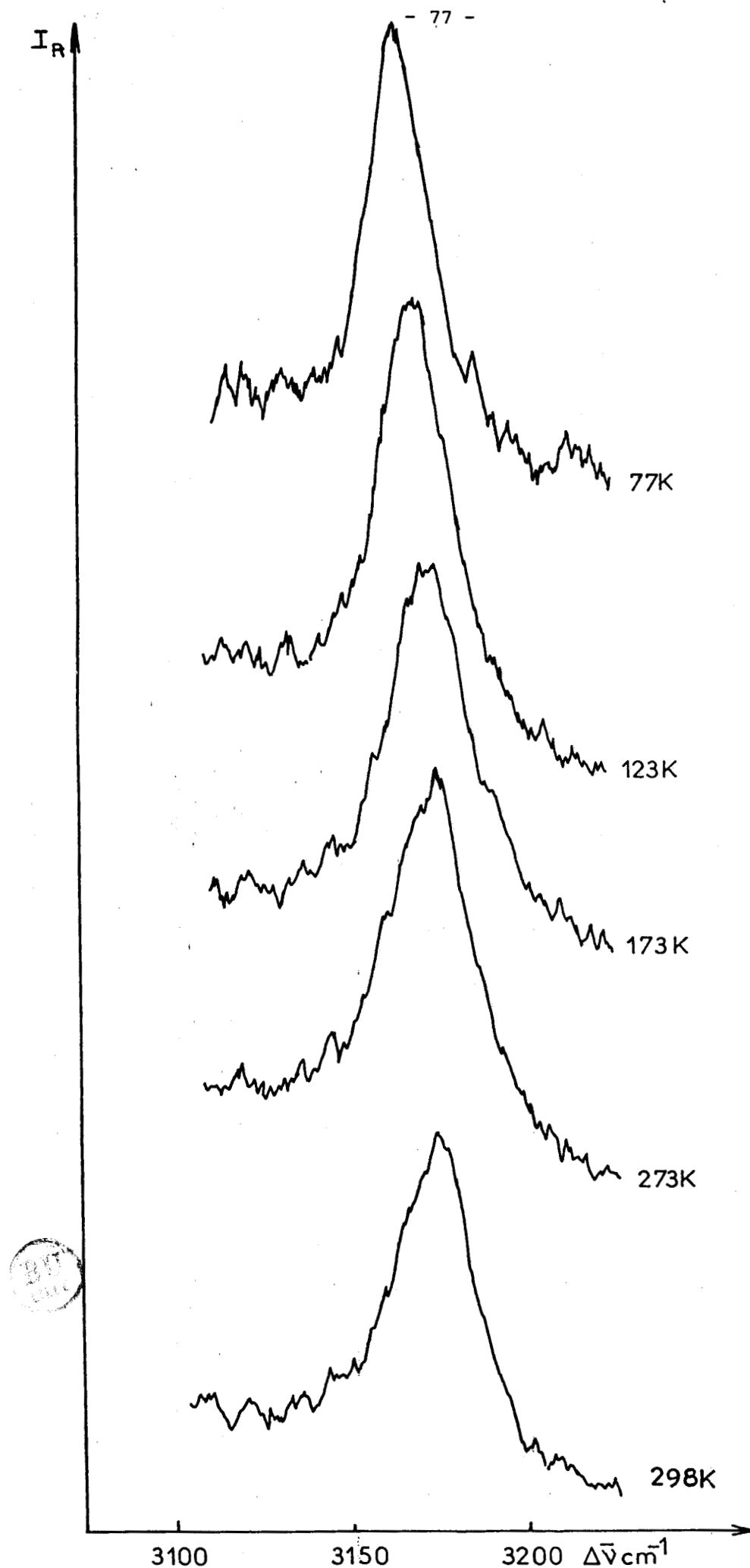


FIG. II.10: ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION DU PROFIL DE LA BANDE RELATIVE À LA BANDE DE TYPE A₁ DE L'ION NH_4^+ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.

cependant assez large et dissymétrique. A 77 K, nous notons son sommet à 3161 cm^{-1} ce qui prouve son extrême sensibilité à l'environnement. A cette même température, un massif large et de faible intensité est visible après vingt accumulations de spectres (figure II.11).

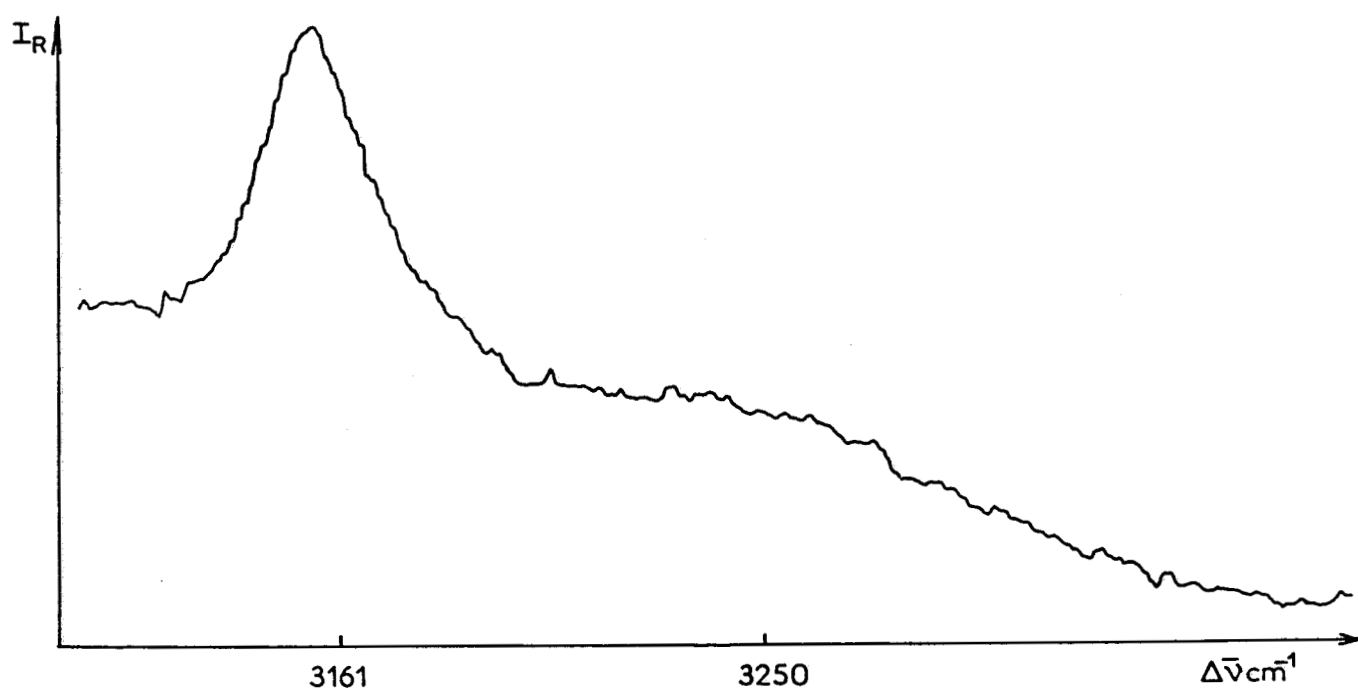


Fig: II.11: Accumulation de spectres Raman de NH_4AlCl_4 . Température azote liquide

Les bandes relatives aux modes $\nu_2^+(\text{E})$ et $\nu_4^+(\text{F}_2)$ sont par contre toujours absentes.



Dans le domaine de fréquences attendues de l'ion ammonium, à une température de l'ordre de 30 K, des bandes mal résolues apparaissent à 3250, 3161 et 1411 cm^{-1} que nous attribuons de la façon suivante :

$$\nu_1^+(A_1) = 3161 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_3^+(F_2) = 3250 \text{ cm}^{-1} \text{ et}$$

$$\nu_4^+(F_2) = 1411 \text{ cm}^{-1}$$

Une bande de très faible intensité est observée à 30 K à une valeur de fréquence de 1660 cm^{-1} , région où est attendue le mode $\nu_2^+(E)$. La présence de ce massif peut-être due à la fois à des traces d'eau et au mode recherché.

Afin d'obtenir plus de renseignements, nous avons fait appel à la spectrométrie Infrarouge.

II.1.b. Spectres d'absorption Infrarouge.

Le spectre présente, à température ambiante, une large bande centrée sur 3240 cm^{-1} , un épaulement à 3160 cm^{-1} et une autre bande à 1414 cm^{-1} . A -180°C , les valeurs correspondantes sont respectivement 3250, 3158 et 1414 cm^{-1} (Figure II.12). Nous remarquons sur le spectre de la suspension dans le nujol une faible bande à 1630 cm^{-1} à température ambiante et à 1650 cm^{-1} à -180°C , qui n'apparaît pas pour la suspension dans le fluorolube. Nous l'attribuons donc à des traces d'eau d'autant plus que le

glissement en fréquences caractérise le passage de l'état liquide à la glace.

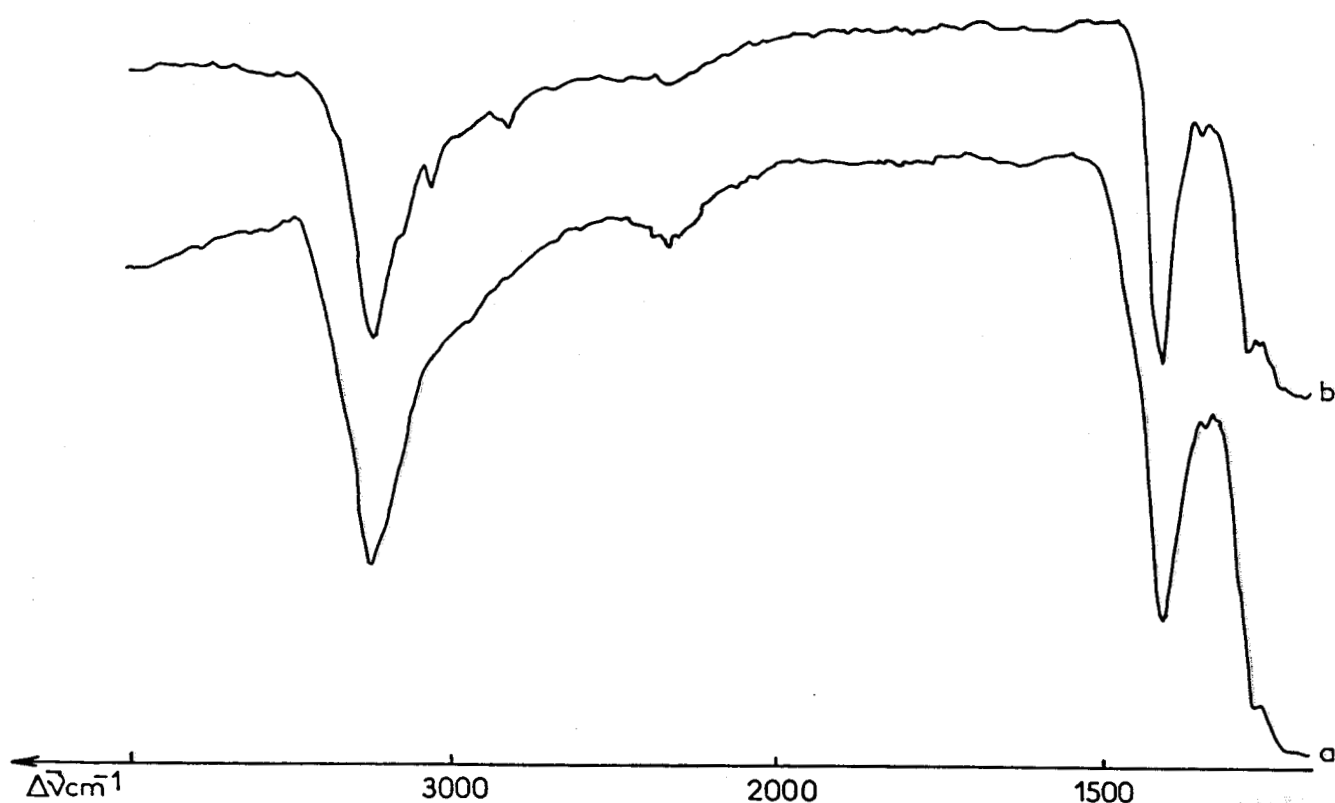


Fig: II.12: Spectres infrarouge d'échantillons polycristallins de NH_4AlCl_4 : (a) à 298 K
(b) à 80 K

Dans leurs travaux, MATHIEU et POULET (68) constatent au cours de l'étude de l'ion ammonium que les fréquences ν_1^+ et ν_3^+ sont sensibles à l'environnement tandis que les variations sont moins importantes pour les fréquences de déformation angulaire ν_2^+ et ν_4^+ .

En comparant les valeurs des fréquences $\nu_1^+(A_1)$, $\nu_3^+(F_2)$ et $\nu_4^+(F_2)$ du cation NH_4^+ dans NH_4AlCl_4 à celle de l'ion isolé, nous notons des écarts de 127 et 106 cm^{-1} respectivement tandis qu'une variation de 17 cm^{-1} est calculée pour le mode ν_4^+ . Les propositions précédentes semblent donc être confirmées. En admettant une variation identique pour le mode ν_2^+ , nous aurions dû observer la bande correspondante dans le domaine de fréquences 1668 - 1702 cm^{-1} . Ceci ne fait que renforcer l'attribution de la bande de l'eau à 1 630 cm^{-1} à température ambiante.

Il est aussi à noter que des travaux (69) plus récents par spectrométries Raman et Infrarouge sur le Perchlorate d'ammonium à basse température ne mettent pas en évidence la bande relative au mode de fréquence $\nu_2(E)$.

Les conclusions auxquelles aboutit WADDINGTON peuvent à priori être retenues.

Pour confirmer l'hypothèse de l'agitation de l'ion ammonium dans la maille, nous avons entrepris une étude du proton par résonance magnétique nucléaire. Les travaux ont été réalisés au laboratoire de chimie physique et de cristallographie de l'Université de Louvain la Neuve avec l'aide de R. TOUILLAX.

II.1.c. Etude par Résonance Magnétique Nucléaire.

Notre étude peut être facilitée par la connaissance des résultats relatifs au perchlorate d'ammonium isotype de NH_4AlCl_4 . Les conditions opératoires adoptées par J.A. IBERS (70) sont analogues aux nôtres. Il étudie par R.M.N. le perchlorate d'ammonium à l'état polycristallin à la température ambiante et à 70 K. Les valeurs des seconds moments magnétiques sont $1,18 \pm 0,01 \text{ gauss}^2$ à 298 K et $1,27 \pm 0,02 \text{ gauss}^2$ à 70 K ; valeurs très faibles par rapport à celle de 40 gauss^2 d'un modèle tétraédrique rigide. Ces résultats sont interprétés par l'auteur comme étant une réorientation au hasard de l'ion ammonium.

HENNEL et LALOWIER (71) ont plus récemment réalisé cette étude à des températures plus basses. Ils vérifient l'existence d'une seule bande à 77 K dont la valeur du second moment est de $1,20 \pm 0,05 \text{ gauss}^2$ ce qui est en bon accord avec les résultats de IBERS. A une température de 4,2 K, deux composantes sont obtenues ; en plus de la bande étroite déjà présente à température ambiante, il apparait une autre bande plus large s'affirmant nettement à 1,2 K. Ils interprètent ces résultats de la façon suivante :

- la composante étroite correspond à des actions intermoléculaires.
- la composante large est attribuable à une réorientation de l'ion ammonium autour d'un axe privilégié correspondant à une faible barrière de potentiel.

Les valeurs du second moment sont de $8,9 \text{ gauss}^2$ à $4,2 \text{ K}$ et $13,5 \text{ gauss}^2$ à $1,2 \text{ K}$.

L'étude par R.M.N. du proton du tétrachloroaluminate d'ammonium a été réalisée à température ambiante et à 77 K sur des échantillons polycristallins et sur un cristal.

La méthode d'étude que nous nous sommes proposée est celle exposée par R. TOUILLAUD (72) (c.f. annexe). Elle permet dans les cas les plus favorables d'obtenir des distances proton-proton ainsi que l'orientation des groupes par étude de la structure fine des spectres de résonance.

Expérimentalement, la valeur du second moment dipolaire magnétique représente la largeur quadratique moyenne de la raie de résonance.

Nous avons fait subir au cristal des rotations de $\pi/2$ radians sur lui-même dans le champ magnétique (Figure II.13) : aucune évolution du spectre n'est constatée. La valeur du second moment est de l'ordre de 4 gauss^2 . L'étude en fonction de la température de l'ambiante à celle de l'azote liquide montre aucune modification des spectres.

Le second moment magnétique garde la même valeur quelque soit l'orientation ou la température entre 298 et 77 K .

L'absence d'évolution sur les spectres de résonance et la faible

valeur du second moment magnétique soutiennent l'hypothèse de l'agitation de l'ion ammonium dans la maille. La différence des valeurs des seconds moments entre NH_4AlCl_4 et NH_4ClO_4 peut être attribuée à une plus forte action intermoléculaire.

Etant donnée qu'aucune modification n'est enregistrée lors de la rotation du cristal dans le champ magnétique, nous pouvons penser que les atomes d'hydrogène de l'ion ammonium sont tous équivalents ce qui s'interprète par l'hypothèse d'un ion NH_4^+ en libre rotation.

Les travaux réalisés par CHOI et Al (58) par diffraction neutronique jusqu'à une température de 10 K sur NH_4ClO_4 montrent que les mouvements de l'ion ammonium sont encore complexes même à 10 K.

Les résultats fragmentaires que nous avons obtenus jusqu'à présent sur NH_4ClO_4 indiquent que les mouvements de l'ion NH_4^+ dans ce cristal sont vraisemblablement aussi complexes.

II.2. Etude de l'ion AlCl_4^- par diffusion

Raman.

Le dénombrement des modes normaux de vibration s'effectue à partir du tableau II.2. La comparaison du spectre à température de l'hélium liquide et celui du cristal orienté à température ambiante

(figure II.14) nous autorise à proposer une attribution des raies :

- la fréquence $\nu_1^-(A_1)$ se compose de deux modes de type A_g et B_{2g} . L'attribution se fait sans ambiguïté : la valeur 351 cm^{-1} est relatif à la fréquence de type B_{2g} et 356 cm^{-1} à celle de type A_g .

- la fréquence ν_2^- doit éclater en quatre composantes : $A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$.

Trois raies et un épaulement sont mis en évidence à température de l'hélium liquide aux valeurs 120, 125, 128 et 133 cm^{-1} qui correspondent aux modes suivants :

120 cm^{-1} B_{2g}

125 cm^{-1} A_g

128 cm^{-1} B_{1g}

133 cm^{-1} B_{3g}

- les fréquences ν_3^- et ν_4^-

(F_2) donnent par effet de site puis couplage intermoléculaire six raies chacune : $2A_g + B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g}$.

Pour la première, cinq composantes sont discernables à température de l'hélium liquide aux valeurs 174, 178, 181 et 193 cm^{-1} ; l'attribution proposée est la suivante :

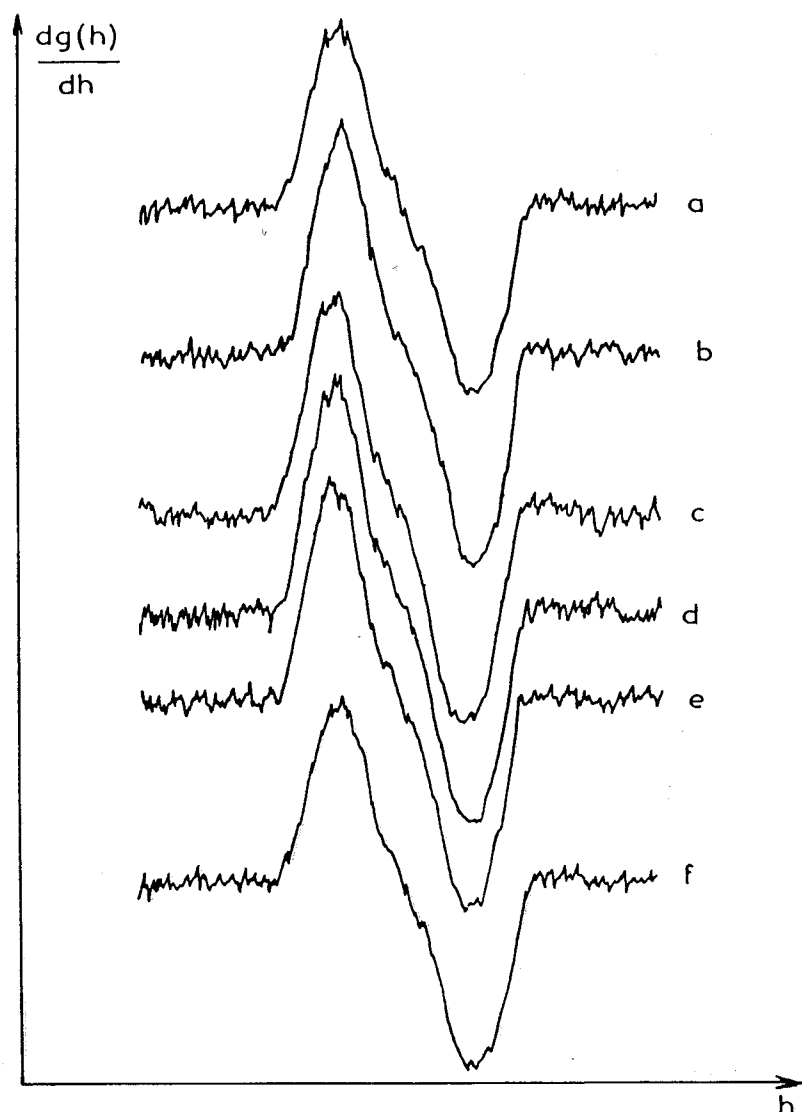


Fig.II.13: SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU PROTON DE NH_4AlCl_4 : A) ÉCHANTILLON POLYCRISTALLIN À 298K
 B) MONOCRISTALLIN À 298K
 C) MONOCRISTALLIN À 298K, TOURNÉ DE 90°
 D) MONOCRISTALLIN À 298K, TOURNÉ DE 120°
 E) MONOCRISTALLIN À 298K, TOURNÉ DE 270°
 F) ÉCHANTILLON POLYCRISTALLIN À 30K.

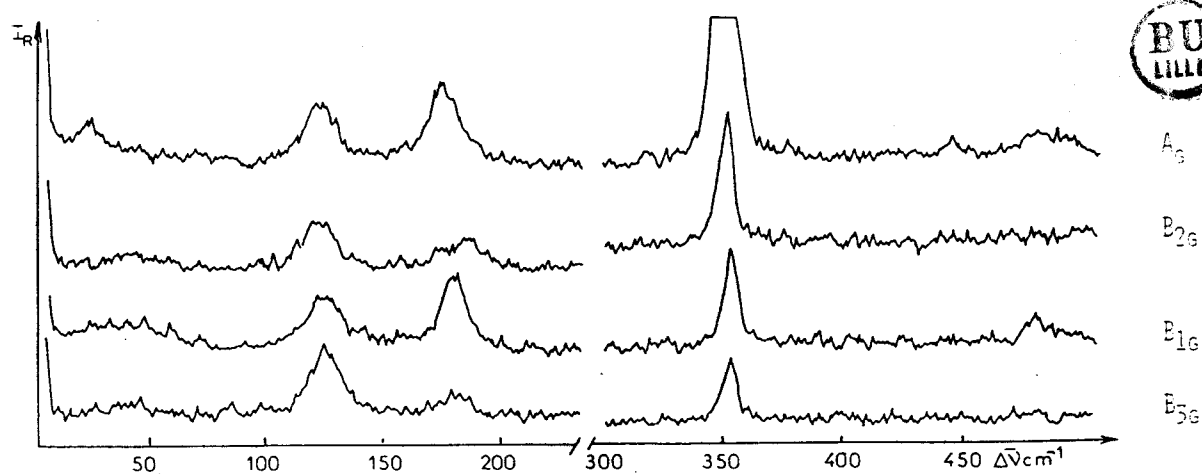


FIG.II.14: SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN DU CRISTAL ORIENTÉ DE NH_4AlCl_4 À TEMPÉRATURE AMBIANTE.

- les modes A_g se situent à 178 et 181 cm^{-1}
- les modes B_{2g} à 174 et 185 cm^{-1}
- puis les modes B_{1g} et B_{3g} au massif à 193 cm^{-1}

Par contre, la bande relative à la fréquence ν_4^- (F_2) est d'intensité beaucoup trop faible à cette température (une perte de signal due à l'opacification du cristal avec l'abaissement de température est constatée) pour distinguer ses composantes. A 77 K, trois massifs sont observés, nous les attribuons de la façon suivante :

- le massif à 488 cm^{-1} pour les espèces A_g et B_{2g}
- celui à 499 cm^{-1} également pour les espèces A_g et B_{2g}
- et enfin le massif à 506 cm^{-1} pour les modes B_{1g} et B_{3g} .

L'étude de ce domaine par absorption Infrarouge ne fournit aucun renseignement supplémentaire étant donnée la mauvaise qualité des spectres obtenus.

II.3. Etude des modes externes par diffusion Raman

Deux faibles massifs sont relevés à 25 et 45 cm^{-1} à température ambiante. A celle de l'hélium liquide nous notons des bandes à 94, 101, 142 et 148 cm^{-1} .

Comme l'ion ammonium n'est pas fixe dans la maille, les modes de libration correspondant ne peuvent être observés, il ne reste donc que les modes de translation. Théoriquement, nous devons trouver neuf bandes ayant chacune deux composantes actives diffusion Raman. Pratiquement, nous n'atteignons pas ce résultat et ceci peut s'expliquer par la présence des deux bandes correspondant aux fréquences $\nu_2^-(E)$ et $\nu_4^-(F_2)$ situées vers 125 et 185 cm^{-1} qui doivent masquer les modes externes attendus dans ce domaine.

II.4. Résultats et conclusion

Nous avons étudié en parallèle le tétrachloroaluminate d'ammonium deutérié (61) isotype de NH_4AlCl_4 . Comme son comportement spectroscopique est le même que celui de son homologue non deutérié, nous avons donc rassemblé les résultats et les attributions proposées dans le tableau général II.13.

La faible valeur du second moment magnétique ainsi que l'inobservation des bandes de combinaison $\nu_4^+ + \nu_6^+$ et $\nu_2^+ + \nu_6^+$ nous autorisent à avancer que l'ion ammonium se comporte comme ion "sphérique" sans restriction apparente de son mouvement dans l'intervalle de température étudié. Ces deux critères nous paraissent suffisants bien que certains auteurs prennent en considération la valeur de la fréquence ν_4^+ : une valeur supérieure à 1400 cm^{-1} indiquerait la présence de liaisons H et une valeur comprise entre 1393 et 1400 cm^{-1} leur absence.

Tableau II.13: Attributions des fréquences des vibrations de NH_4AlCl_4 et ND_4AlCl_4 .

RAMAN		INFRAROUGE				ATTRIBUTIONS		
NH_4AlCl_4		ND_4AlCl_4		NH_4AlCl_4		ND_4AlCl_4		
298K	30K	298K	80K	298K	80K	298K	80K	
	3250	2414		3327	3320		2452	} ν_3^+
					3250	2432		
				3242			2426	
					3220			
3176	3161	2282		3160	3158		2280	ν_1^+ $\nu_4^+ + \nu_2^+$ $2 \nu_4^+$
				3060	3060		2250	
					2818	2140	2140	
	1411			1412	1414	1072	1073	
						1020	1028	} ν_4^+
					514			} ν_3^-
503	506~		506					
					501			
	499~	499	500					} ν_3^-
485	488~	483	488					
				485	486			
356	356	355	355					} ν_1^-
	351							
	193	190	195					} ν_4^-
	185	184	186					
184	181	181	182					
	178	176						
	174	172						} ν_2^-
	133							
	128							
126	125	126	126					
	120							

~valeurs à 80 K

Cette dernière condition ne nous paraît pas acceptable car OXTON et al (73) ont montré que pour les composés $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ et $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ qu'il n'y avait pas de liaisons H bien que les valeurs de la fréquence soient supérieures à 1400 cm^{-1} : 1403 et 1409 cm^{-1} respectivement.

Un calcul de champ de forces a été réalisé en considérant l'ion ammonium comme un groupement ponctuel centré sur l'atome d'Azote.

III. Calcul du champ de forces.

Les données antérieures concernant les calculs à priori de valeurs de fréquences ont déjà été exposées précédemment.

III.1. Définitions des coordonnées internes et des constantes de force.

La maille étant primitive, la géométrie du cristal utilisée sera celle décrite par radiocristallographie. Nous avons tenu compte des environnements de chaque atome contenu dans cette maille unitaire jusqu'à une distance de 4,5 Å. Les coordonnées internes seront donc définies par : les liaisons Al-Cl, les déformations d'angle Cl-Al-Cl, les interactions $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$, $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ de même et d'anions différents, $\text{Al} \dots \text{Cl}$ d'anions différents et $\text{Al} \dots \text{NH}_4$. Le tableau II.14 résume l'ensemble de ces coordonnées internes avec leurs caractérisations.

Tableau II.14: Caractérisation des coordonnées internes de NH_4AlCl_4 .

Distances interatomiques en Å	Caractérisations
2,1022	Liaisons Al-Cl de l'ion AlCl_4^-
2,1155	
2,1263	
3,4305	Interactions Cl...Cl de l'ion AlCl_4^- ou d'une liaison Al-Cl sur une autre
3,4399	
3,4570	
3,5176	
3,3280	Interactions $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$
3,4092	
3,4815	
3,4881	
3,8636	
3,8705	Interactions Cl...Cl d'ions AlCl_4^- différents
4,3227	
3,5713	
3,6415	
3,6812	
3,9491	
4,0003	
4,0656	
4,1339	Interactions Al...Cl d'ions AlCl_4^- différents
4,3944	
4,4598	
4,2773	Interactions Al... NH_4^+
4,3180	
4,4768	Interactions Al... NH_4^+

Pour une distance comprise entre 3,3280 et 4,3227 Å, la répartition des sept groupements NH_4^+ autour de l'anion AlCl_4^- est la même que dans CsAlCl_4 (Figure II.4).

De même la distribution des atomes de Chlore autour de l'ion Ammonium est identique à celle décrite pour CsAlCl_4 (Figure II.3). Seule la valeur des angles déterminés par les plans diffèrent légèrement avec la taille de cation.

La figure II.5 représente également l'environnement tétraédrique à longues distances de l'atome d'Aluminium par les atomes de Chlore. Les distances et les angles de ce tétraèdre légèrement déformé valent 4,2773 ; 4,3180 ; 4,5354 Å et 103, 110, 112, 117°.

Trente huit atomes différents voisins immédiats de ceux de la maille participent aux 164 coordonnées internes retenues. L'utilisation du champ de forces généralisé conduit à considérer 34 constantes qui se répartissent de la façon suivante :

- 3 constantes de force pour la liaison Al-Cl
- 4 constantes de force pour la déformation angulaire Cl-Al-Cl
- 4 constantes de force pour l'interaction d'une liaison sur une autre dans un même anion
- 7 constantes de force pour l'interaction NH_4^+ ...Cl
- 9 constantes de force pour l'interaction Cl...Cl d'anions différents

- 2 constantes de force pour l'interaction $\text{Al} \dots \text{Cl}$ d'anions différents.
- 1 constante de force pour l'interaction $\text{Al} \dots \text{NH}_4^+$
- 2 constantes de force pour les interactions liaison-angle du même anion
- 2 constantes de force pour les interactions angle-angle également du même anion.

Les valeurs de ces constantes de forces ainsi que leurs caractérisations sont rassemblées dans le tableau II.15. Pour un même type de coordonnées internes, la constante de force associée varie de façon linéaire avec la distance interatomique.

III.2. Résultats : Description des modes en terme de distribution d'énergie potentielle.

Comme le calcul fournit la description de chaque mode en termes d'énergie potentielle et de déplacement cartésiens : nous donnerons dans les tableaux II.16 à II.19 la distribution d'énergie potentielle de chaque espèce active en diffusion et en absorption Infrarouge en ne tenant compte que de celle supérieure à 15 %.

III.3. Discussion et conclusion

La divergence obtenue entre les valeurs calculées et expérimentales des fréquences est de 0,3 % sur le spectre de diffusion Raman de basses fréquences. Le tableau II.16 montre que le

Tableau II.15: Valeurs et caractérisations des constantes de force.

Valeurs des constantes de force en m $\ddot{d}$ yn/ $\text{\AA}$	Caractérisations	Distances interatomiques en $\text{\AA}$
2,0071	Liaison Al-Cl	2,1022
0,21035	Interaction d'une liaison sur une autre d'un même anion	3,4305 (Cl..Cl)
0,4910	Déformation angulaire Cl-Al-Cl	3,4305 (Cl..Cl)
0,04937	Interaction $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$	3,3280
0,00323	Interaction Cl..Cl d'anions différents	3,5713
0,00000	Interaction Al...Cl d'anions différents	4,2733
0,00000	Interactions Al... NH_4^+	4,4768
-0,07925	Interaction liaison- angle (indépendants)	sans objet
0,0491	Interaction liaison- angle (côté commun)	sans objet
-0,08602	Interaction angle-angle (côté commun)	sans objet
-0,21035	Interaction angle-angle (opposés par le sommet)	sans objet



Tableau II.16 : Description des modes internes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Raman		Attribution des modes		
Valeurs observées en cm^{-1} à 298 K	Valeurs observées en cm^{-1} à 30 K	Valeurs calculées en cm^{-1} à 298 K	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle
$\nu_1(A_1)$	356	356	A_g	75 % Al-Cl + 24 % Cl-Cl même anion
	356	351 ep	B_{2g}	75 % Al-Cl + 24 % Cl-Cl même anion
$\nu_2(E)$	126	125	A_g	64 % Cl-Al-Cl + 38 % NH_4 ...Cl
		120	B_{2g}	60 % Cl-Al-Cl + 43 % NH_4 ...Cl
		128	B_{1g}	68 % Cl-Al-Cl + 36 % NH_4 ...Cl
		133	B_{3g}	66 % Cl-Al-Cl + 38 % NH_4 ...Cl
$\nu_3(F_2)$	503	506(1)	A_g	89 % Al-Cl
			B_{2g}	89 % Al-Cl
	485	499(1)	A_g	89 % Al-Cl
			B_{2g}	89 % Al-Cl
$\nu_4(F_2)$		488(1)	B_{1g}	89 % Al-Cl
			B_{3g}	89 % Al-Cl
			A_g	51 % Cl-Al-Cl + 16 % Al-Cl + 22 % angle-angle
			B_{2g}	55 % Cl-Al-Cl + 24 % angle-angle
			A_g	56 % Cl-Al-Cl + 24 % angle-angle
			B_{2g}	57 % Cl-Al-Cl + 25 % angle-angle
			B_{1g}	55 % Cl-Al-Cl + 24 % angle-angle
			B_{3g}	56 % Cl-Al-Cl + 24 % angle-angle

(1) valeurs de fréquences à 77 K

Tableau II.17 : Description des modes externes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Raman				Attribution des modes	
	Valeurs observées en cm^{-1} à 298 K	Valeurs observées en cm^{-1} à 30 K	Valeurs calculées en cm^{-1} à 298 K	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle
T(NH ₄ ⁺)		148	142	A _g	76 % NH ₄ ⁺ ..Cl + 24 % Cl-Al-Cl
		142	132	B _{2g}	96 % NH ₄ ⁺ ..Cl
		94	115	A _g	79 % NH ₄ ⁺ ..Cl + 15 % Cl-Al-Cl
		101	116	B _{2g}	68 % NH ₄ ⁺ ..Cl + 33 % Cl-Al-Cl
			138	B _{1g}	75 % NH ₄ ⁺ ..Cl + 25 % Cl-Al-Cl
			154	B _{3g}	66 % NH ₄ ⁺ ..Cl + 35 % Cl-Al-Cl
L(AlCl ₄ ⁻)	45		49	A _g	84 % NH ₄ ⁺ ..Cl
			54	B _{2g}	92 % NH ₄ ⁺ ..Cl
			57	B _{1g}	90 % NH ₄ ⁺ ..Cl
			58	B _{3g}	90 % NH ₄ ⁺ ..Cl
			56	B _{1g}	90 % NH ₄ ⁺ ..Cl
			52	B _{3g}	88 % NH ₄ ⁺ ..Cl
			31	A _g	65 % NH ₄ ⁺ ..Cl + 30 % Cl-Cl anions ≠
T(AlCl ₄ ⁻)	25		39	B _{2g}	67 % NH ₄ ⁺ ..Cl + 31 % Cl-Cl anions ≠
			25	A _g	45 % NH ₄ ⁺ ..Cl + 52 % Cl-Cl anions ≠
			33	B _{2g}	57 % NH ₄ ⁺ ..Cl + 41 % Cl-Cl anions ≠
			26	B _{1g}	36 % NH ₄ ⁺ ..Cl + 62 % Cl-Cl anions ≠
			45	B _{3g}	78 % NH ₄ ⁺ ..Cl + 18 % Cl-Cl anions ≠

Tableau II.1 8: Description des modes internes actifs en absorption infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Infrarouge		Attribution des modes	
	Valeurs calculées en cm^{-1} à 298 K	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle
$\nu_1(A_1)$	356	B_{1u}	75 % Al-Cl + 24 % Cl-Cl de même anion
	356	B_{3u}	75 % Al-Cl + 24 % Cl-Cl de même anion
$\nu_2(E)$	142	B_{1u}	48 % Cl-Al-Cl + 52 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$
	130	B_{3u}	91 % Cl-Al-Cl
	105	A_u	69 % Cl-Al-Cl + 34 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$
	133	B_{2u}	81 % Cl-Al-Cl + 24 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$
$\nu_3(F_2)$	486	A_u	89 % Al-Cl
	486	B_{2u}	89 % Al-Cl
	501	B_{1u}	89 % Al-Cl
	501	B_{3u}	89 % Al-Cl
	488	B_{1u}	89 % Al-Cl
	488	B_{3u}	89 % Al-Cl
$\nu_4(F_2)$	181	A_u	58 % Cl-Al-Cl + 25 % angle-angle
	183	B_{2u}	52 % Cl-Al-Cl + 23 % angle-angle
	190	B_{1u}	53 % Cl-Al-Cl + 23 % angle-angle
	191	B_{3u}	51 % Cl-Al-Cl + 22 % angle-angle + 15 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$
	185	B_{1u}	56 % Cl-Al-Cl + 23 % angle-angle
	184	B_{3u}	57 % Cl-Al-Cl + 25 % angle-angle

Tableau II.19 : Description des modes externes actifs en absorption infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Infrarouge		Attribution des modes	
	Valeurs calculées en cm^{-1} à 298 K	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle
$\text{T}(\text{NH}_4^+)$	131	$\text{B}_{1\text{u}}$	89 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$
	133	$\text{B}_{3\text{u}}$	90 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$
	109	$\text{B}_{1\text{u}}$	54 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$ + 47 % Cl-Al-Cl
	123	$\text{B}_{3\text{u}}$	97 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$
	157	A_{u}	69 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$ + 33 % Cl-Al-Cl
	136	$\text{B}_{2\text{u}}$	82 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$ + 15 % Cl-Al-Cl
$\text{L}(\text{AlCl}_4^-)$	57	A_{u}	91 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$
	58	$\text{B}_{2\text{u}}$	86 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$
	53	A_{u}	93 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$
	55	$\text{B}_{2\text{u}}$	90 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$
	0	$\text{B}_{1\text{u}}$	mode acoustique
	0	$\text{B}_{3\text{u}}$	mode acoustique
$\text{T}(\text{AlCl}_4^-)$	42	A_{u}	89 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$
	0	$\text{B}_{2\text{u}}$	mode acoustique
	55	$\text{B}_{1\text{u}}$	89 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$
	48	$\text{B}_{3\text{u}}$	86 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$
	37	$\text{B}_{1\text{u}}$	63 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$ + 34 % $\text{Cl-Cl anions} \neq$
	35	$\text{B}_{3\text{u}}$	75 % $\text{NH}_4^+ \dots \text{Cl}$ + 22 % $\text{Cl-Cl anions} \neq$

cation provoque des perturbations importantes dans le tétrachloroaluminate d'ammonium sur le mode de type E de l'ion AlCl_4^- . Cette interaction anion - cation se répercute sur les modes de translation de l'ion ammonium et de libration de l'ion tétrachloroaluminate. Nous constatons également que les déplacements cartésiens du cation NH_4^+ sont plus importants que ceux du cation Césium.

Une convergence assez bonne des résultats expérimentaux et calculés n'est pas surprenante car le fait de ne pas connaître la position des atomes d'Hydrogène de l'ion ammonium n'est pas gênant étant données son appartenance aux toupies sphériques et sa "libre rotation" dans le cristal.



D - Le tétrachloroaluminate de nitrosyle.

I. Rappels cristallographiques.

La structure de NOAlCl_4 a été réalisée par P. BARBIER et al (14, 74). Le tétrachloroaluminate de nitrosyle cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Pnma , de paramètres $a = 10,411 \text{ \AA}$, $b = 7,055 \text{ \AA}$ et $c = 9,461 \text{ \AA}$ avec quatre édifices formulaires. Les atomes d'Aluminium occupent des sites $4c$ de symétrie C_s , ceux de Chlore des sites $4c (C_s)$ et $8d (C_1)$. Un désordre cationique a été observé lors de cette étude structurale et les auteurs ont essayé d'interpréter et de décrire simplement la position de l'ion nitrosyle dans la maille en considérant que 60 %

des cations NO^+ sont perpendiculaires au miroir et que 40 % sont dans le plan. Pour réaliser les calculs de champ de forces, nous avons assimilé le groupement NO^+ à une sphère dont le centre est défini par la position moyenne. Le tableau II.20 donne les valeurs des coordonnées atomiques du motif.

Tableau II.20 : Coordonnées atomiques de NO AlCl_4

	x/a	y/b	z/c
Al	0,06152	0,25	0,81418
Cl(1)	0,23156	0,25	0,93770
Cl(2)	-0,10380	0,25	0,94207
Cl(3)	0,06259	0,00504	0,68356
Cl(4)	0,06259	0,49496	0,68356
NO^+	0,31389	-0,25	0,77849

Les codes de symétrie : x, y, z ; $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 + z$; $-x, 1/2 + y, -z$ et $1/2 + x, y, 1/2 - z$ permettent de définir la position de tous les atomes de la maille cristalline représentée par la figure II.1.

Les monocristaux de tétrachloroaluminates de nitrosyle se présentent sous la forme d'aiguilles dont l'axe de croissance est b et dont les faces naturelles appartiennent à la famille de plans réticulaires (100), (010) et (001).

II. Etude par Spectrométrie Raman.

II.1. Données bibliographiques.

En 1954, H. HOUTGRAAF (75) réalise le spectre de diffusion Raman du tétrachloroaluminate de nitrosyle. Il observe sur un fond de fluorescence des raies aux valeurs de fréquences suivantes : 132, 167, 356, 460 - 479, 549 et 2236 cm^{-1} . La raie la plus intense du spectre Raman située à 2236 cm^{-1} pour un échantillon solide n'est plus observée à l'état fondu. L'auteur suppose que le massif à $450\text{-}539\text{ cm}^{-1}$ est composé de deux larges bandes dont les sommets se situeraient vers 461 et 523 cm^{-1} . La mesure du taux de dépolarisation sur le sel à l'état fondu indique une forte polarisation de la raie à 349 cm^{-1} . Ces observations conduisent HOUTGRAAF à conclure que le tétrachloroaluminate de nitrosyle est un composé intermédiaire entre un composé moléculaire et un composé ionique avec prédominance de ce deuxième caractère.

BARBIER et al (14, 74, 76) ont repris ces travaux amélioré la méthode de préparation (13) afin d'obtenir des échantillons exempts de fluorescence et mis au point la méthode d'obtention des monocristaux (77).

II.2. Dénombrement des modes normaux de vibration.

Le caractère ionique de ce composé étant assuré et la structure cristalline connue il est facile d'effectuer le dénombrement des modes normaux. Le tableau II.2 représente les corrélations pour l'anion AlCl_4^- et les tableaux II.21 ceux pour l'ion nitrosyle.

II.3. Exploitation des spectres de diffusion Raman.

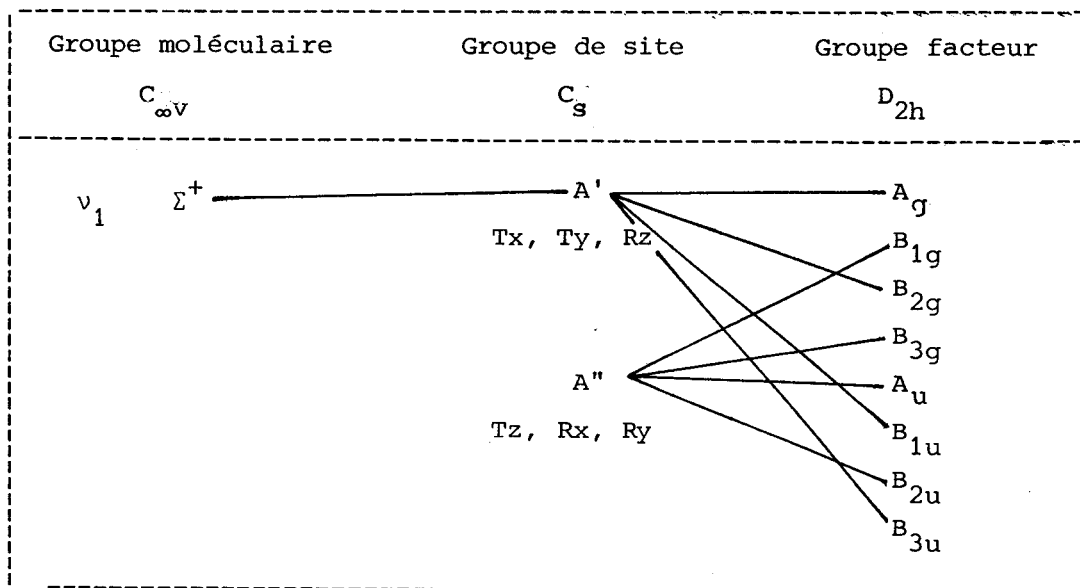
L'étude par spectrométrie Raman du tétrachloroaluminate de nitrosyle a été réalisée au laboratoire par F. WALLART (76) et nous allons décrire les résultats obtenus.

II.3.a. Analyse de l'échantillon à l'état fondu.

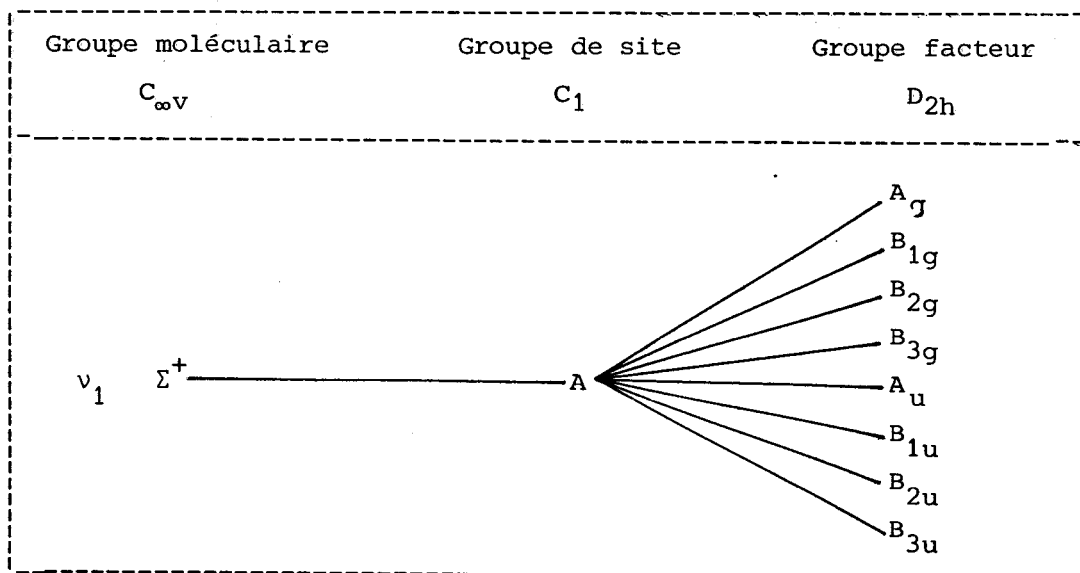
La connaissance du spectre Raman du sel fondu nous aide à la localisation des modes internes des espèces polyatomiques. Quatre raies situées dans le domaine des basses fréquences à 124, 181, 345 et 478 cm^{-1} et une cinquième à 2223 cm^{-1} sont observés. La mesure du taux de dépolarisation (figure II.15 a et b) montre que les bandes à 345 et 2293 cm^{-1} polarisées donc relatives aux modes totalement symétriques et que les autres le sont partiellement. Les deux premières sont attribuables aux fréquences $\nu_1(A_1)$ de l'anion AlCl_4^- et $\nu_1'(\Sigma^+)$ du cation NO^+ respectivement

Tableau II.21 : Diagrammes de corrélations pour

- l'ion nitrosyle parallèle au miroir
- l'ion nitrosyle perpendiculaire au miroir



(a)



(b)

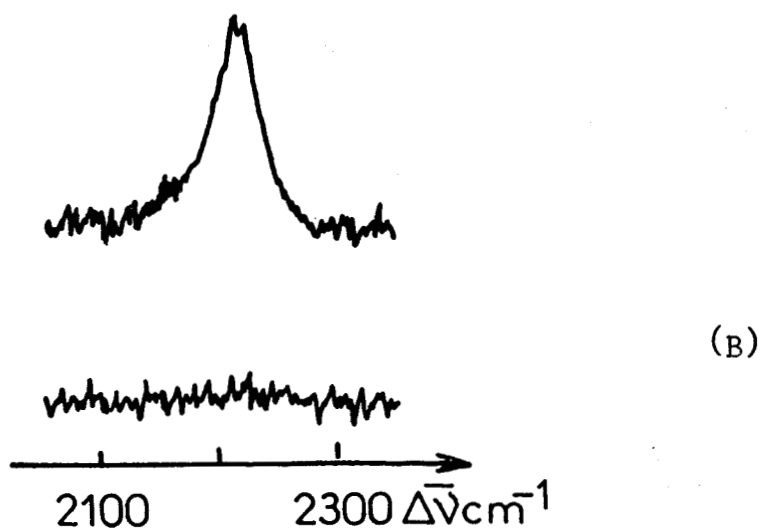
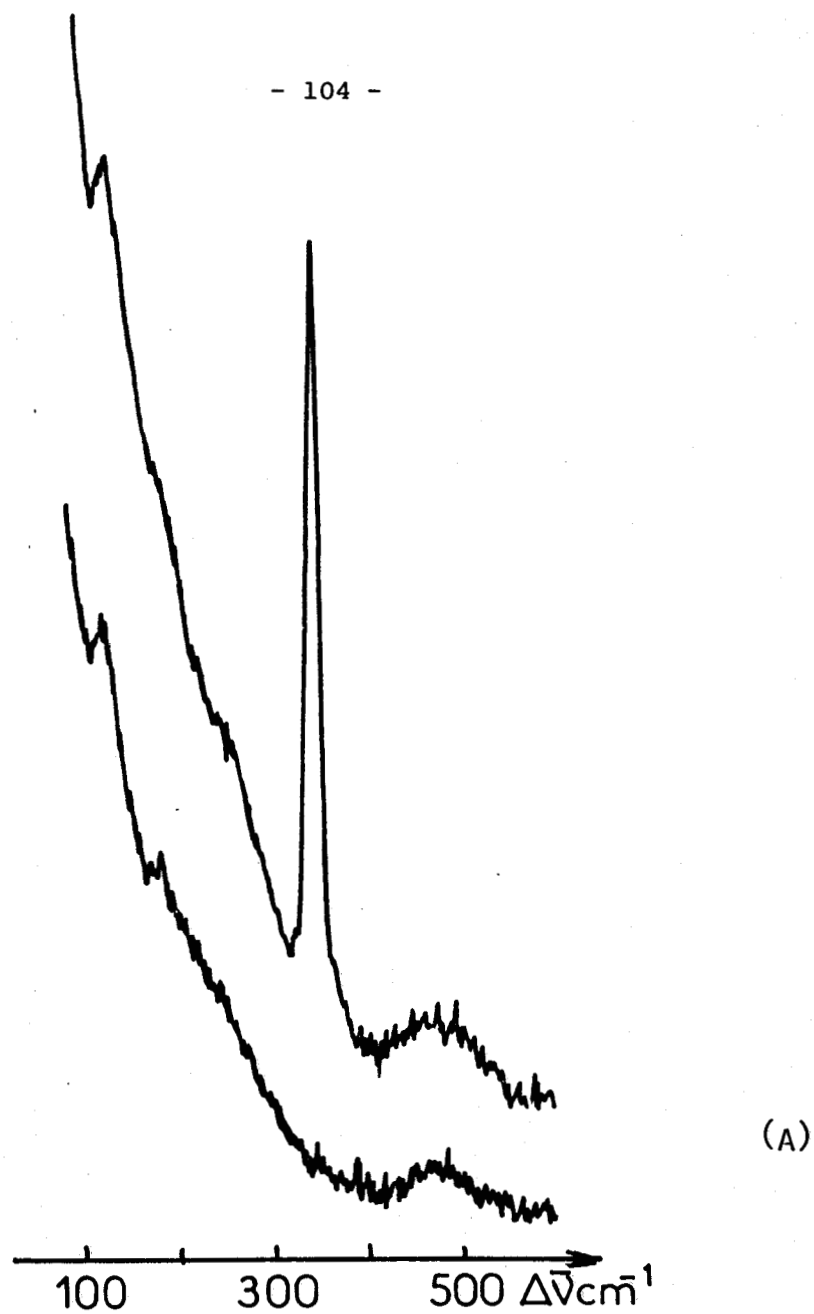


FIG. II.15: SPECTRES RAMAN DE NOAlCl_4 À L'ÉTAT FONDU
A: DOMAINE DES BASSES FRÉQUENCES
B: DOMAINE RELATIF À L'ÉLONGATION N - O

et celles à 124 et 181 et 478 cm^{-1} aux modes d'espèce E pour la première et F_2 pour les deux autres. Ces résultats sont en excellents accord avec un composé ionique constitué de l'anion AlCl_4^- (78 - 81) et du cation NO^+ .

II.3.b. Analyse de l'échantillon polycristallin.

Les échantillons ont été purifiés par zone fondue et nous avons utilisé directement les tubes soumis à la purification afin d'éviter tous risques de contamination du produit. Les enregistrements de spectres ont été réalisés en utilisant différentes radiations (488 ; 513,5 ; 568,2 ; et 647,1 nm) et ne présentent aucun phénomène de fluorescence comme l'observe HOUTGRAAF ; la présence d'impuretés peut être responsable de la mauvaise qualité de son spectre.

La figure II.16 a et b représente le spectre Raman de NOAlCl_4 à température ambiante; l'attribution des raies obtenues s'effectue de la manière suivante :

- les trois bandes les plus intenses localisées à 353, 128 et 2233 cm^{-1} sont relatives à la fréquence $\nu_1(A_1)$ d'élongation symétrique Al-Cl, à la déformation angulaire $\nu_2(E)$ de l'anion AlCl_4^- et à l'élongation N-O $\nu_1(\Sigma^+)$ du cation NO^+ respectivement.
- le massif centré vers 470 cm^{-1} correspond à la fréquence $\nu_3(F_2)$.

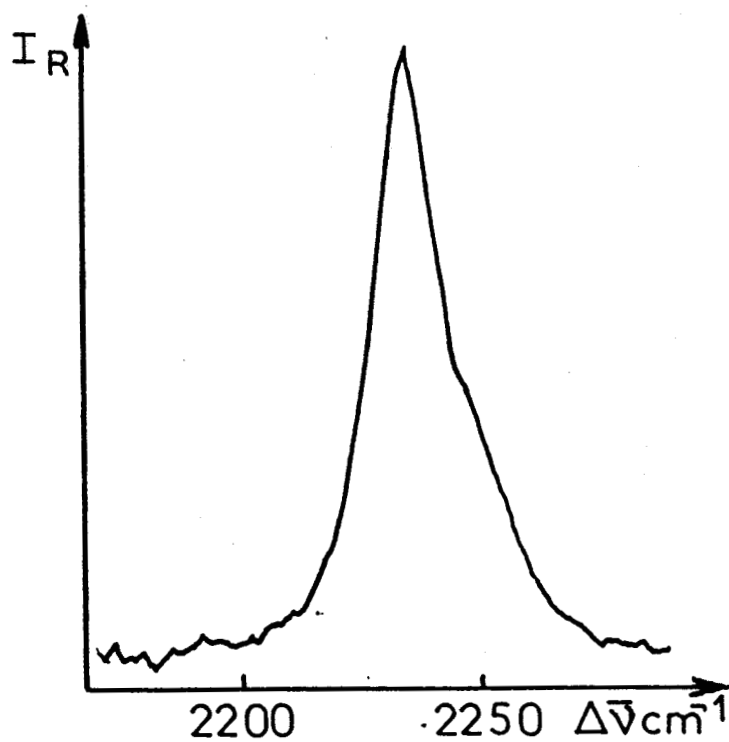
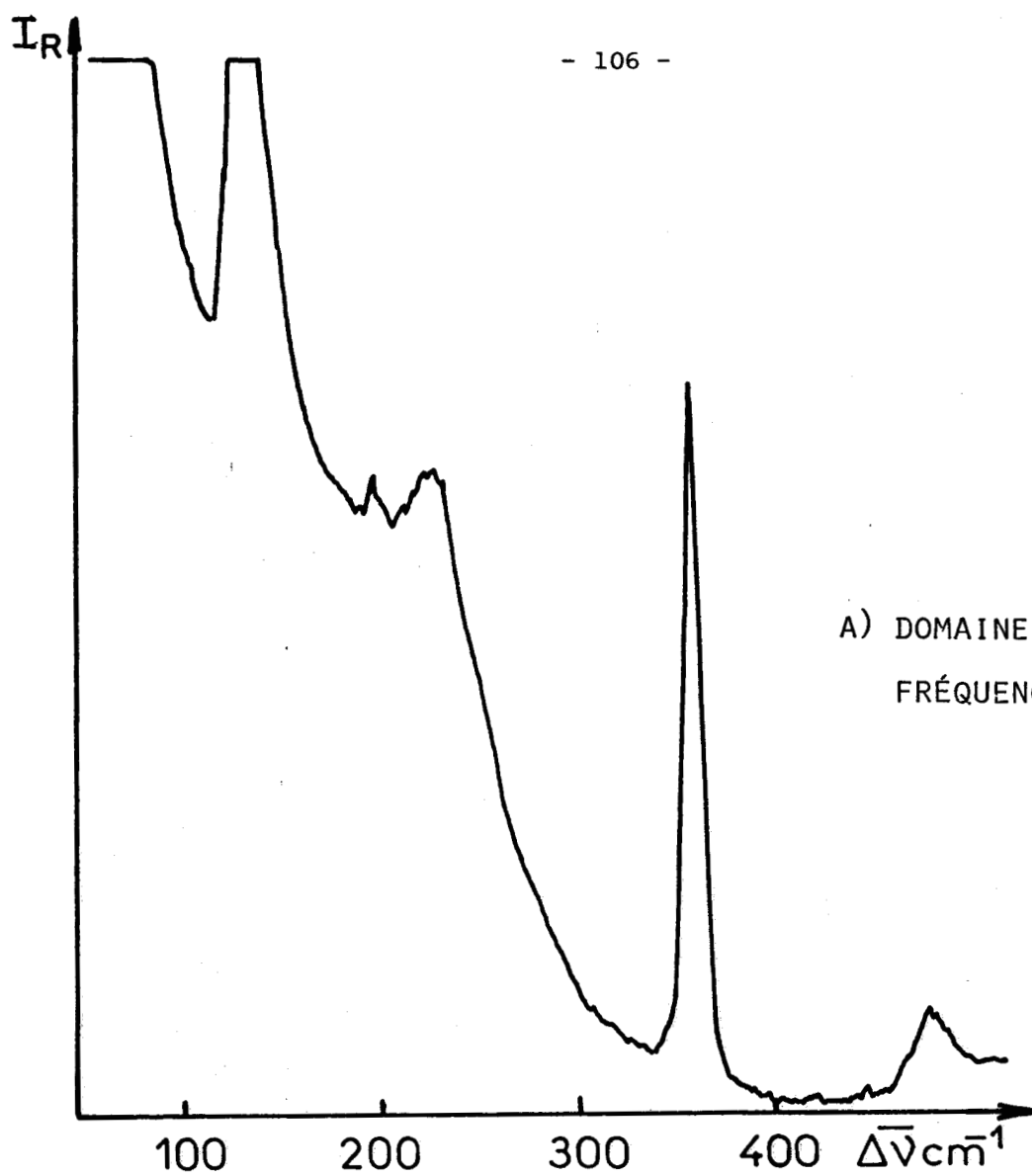


FIG. II.16: SPECTRE RAMAN DE NOAlCl_4 À L'ÉTAT POLYCRISTALLIN ET À 298K

- et enfin la dernière bande plus large vers 220 cm^{-1} est attribuable à la fréquence $\nu_4(F_2)$.

A plus haute valeur de fréquence la raie à 2233 cm^{-1} est relative à vibration N-O de l'ion nitrosyle.

Le tableau II.22 rassemble les valeurs de fréquences du tétrachloroaluminate de nitrosyle aux états solide et fondu et celles obtenues par GERDING et HOUTGRAAF (82).

Tableau II.22 : Valeurs des fréquences de vibration de NOAlCl_4 dans différents états.

		Valeurs de fréquences selon (76)		Valeurs de fréquences selon (82)	
		Solide (298 K)	Fondu (470 K)	Solide (298 K)	Fondu (470 K)
AlCl_4^-	$\nu_1(A_1)$	353	345 p	356	349
	$\nu_2(E)$	128	124 dp	132	
	$\nu_3(F_2)$	470	478 (large) dp	460-476	450 à 539
	$\nu_4(F_2)$	203 à 228	160 à 235 dp	167	182
NO^+				549	
	$\nu_1'(\Sigma^+)$	2233	2223 p	2236	

L'obtention d'une structure non résolue du spectre Raman à température ambiante, nous incite à réaliser une étude en fonction de la température. L'évolution spectrale a été suivie entre la température ambiante et celle de l'azote liquide et est représentée par la figure II.17. La structure fine du spectre commence à

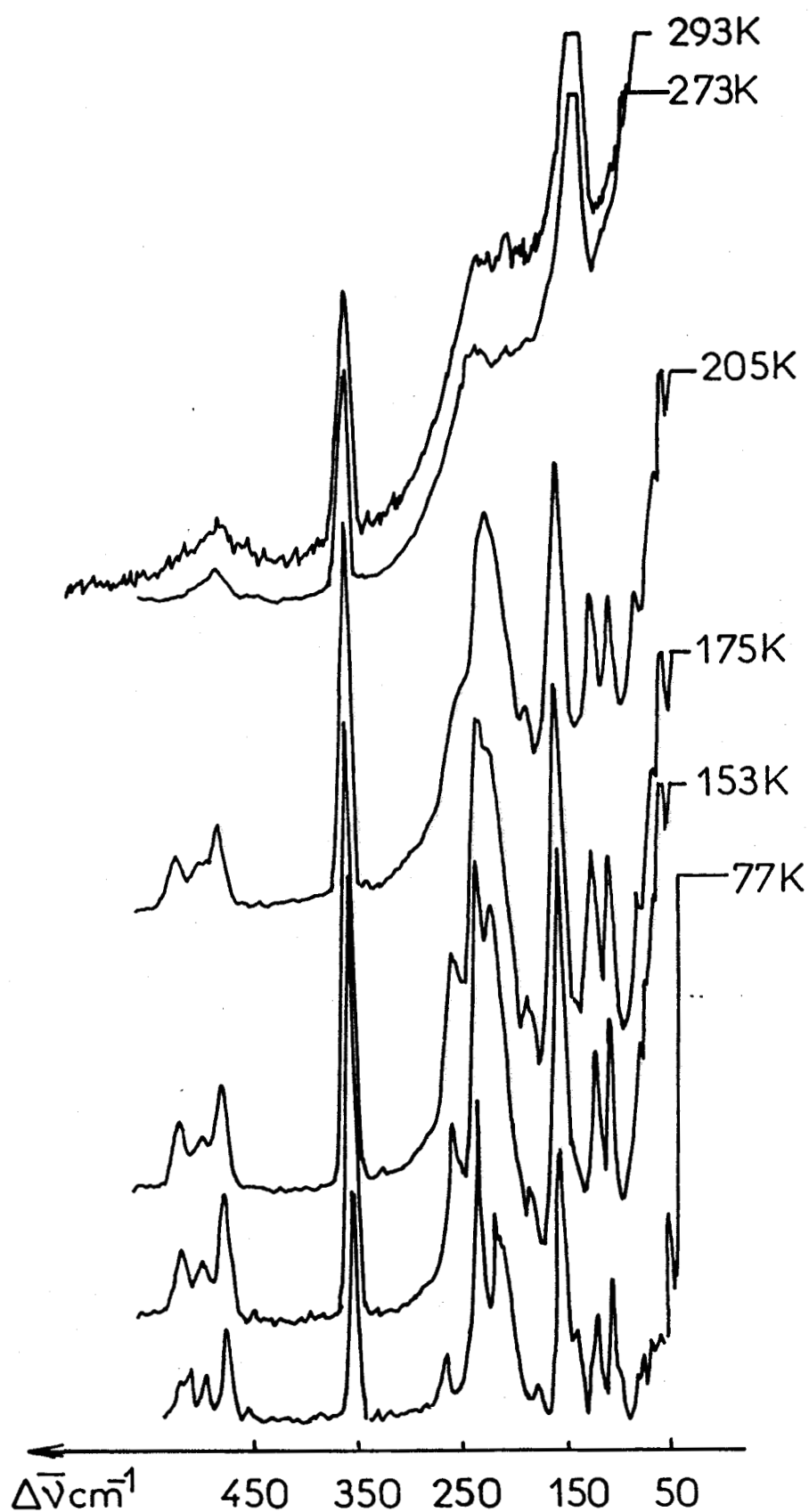


FIG. II.17: EVOLUTION EN FONCTION DE L'ABAISSEMENT DE TEMPÉRATURE
DU SPECTRE RAMAN DE BASSES FRÉQUENCES DE NOAlCl_4 .

apparaître vers 200 K et pour des températures plus basses les bandes relatives aux modes d'espèce F_2 éclatent en trois composantes ceci étant dû à l'effet de site. Ce n'est qu'à une température voisine de celle de l'azote liquide que le couplage intermoléculaire est constaté sur les composantes relatives à la fréquence $\nu_3(F_2)$.

Cette étude en fonction de la température nous autorise à repérer les modes de libration des modes de translation. Une analyse sur monocristal orienté est malgré tout nécessaire à l'attribution des modes.

II.3.c. Etude du cristal orienté.

L'analyse du cristal orienté de tétrachloroaluminate de nitrosyle a été effectué en utilisant la convention préconisée par PORTO (34) et décrite dans le chapitre précédent.

II.3.c.1. Etude des modes internes relatifs à l'ion nitrosyle.

Au cours du refroidissement du cristal orienté, nous constatons la désagrégation vers une température de 190 K. BARBIER et al (74) lors de la détermination de la structure ont mis en évidence le désordre cationique et essayé d'expliquer simplement le mouvement de l'ion NO^+ par une contribution de 60 % de NO

perpendiculaire au miroir et de 40 % parallèle à ce plan. Ce désordre se caractérise à température ambiante sur les spectres de diffusion Raman par une large bande dissymétrique (figure II.18), ce qui est compréhensible étant donné le grand nombre de composantes qui forme l'enveloppe : 2 pour le cation NO^+ parallèle au miroir et 4 pour celui perpendiculaire au même élément de symétrie (cf tableaux II.21).

L'affinement de cette bande au cours du refroidissement commence à s'observer vers 210 K ; et l'éclatement en deux composantes est obtenu pour des températures légèrement plus basses ; ceci traduit le fait que l'ion nitrosyle se fige dans la position NO parallèle au miroir. La diminution du désordre cationique au cours de refroidissement permet d'observer le début d'une structure fine vers 200 K température voisine de celle obtenue (210 K environ) pour l'affinement de la bande relative à l'élongation N-O. C'est également vers cette valeur de température que le clivage du cristal est constaté (190 K environ). Donc ce réarrangement cationique provoque certainement par d'importantes tensions une contraction anisotrope de la maille cristalline. Néanmoins l'absence de discontinuité dans l'évolution des spectres de basses fréquences (figure II.17) ne permet pas d'envisager un changement de structure cristalline.

Les deux composantes obtenues à 77 K sont attribuées au mode A_g à 2235 cm^{-1} et B_{2g} à 2238 cm^{-1}

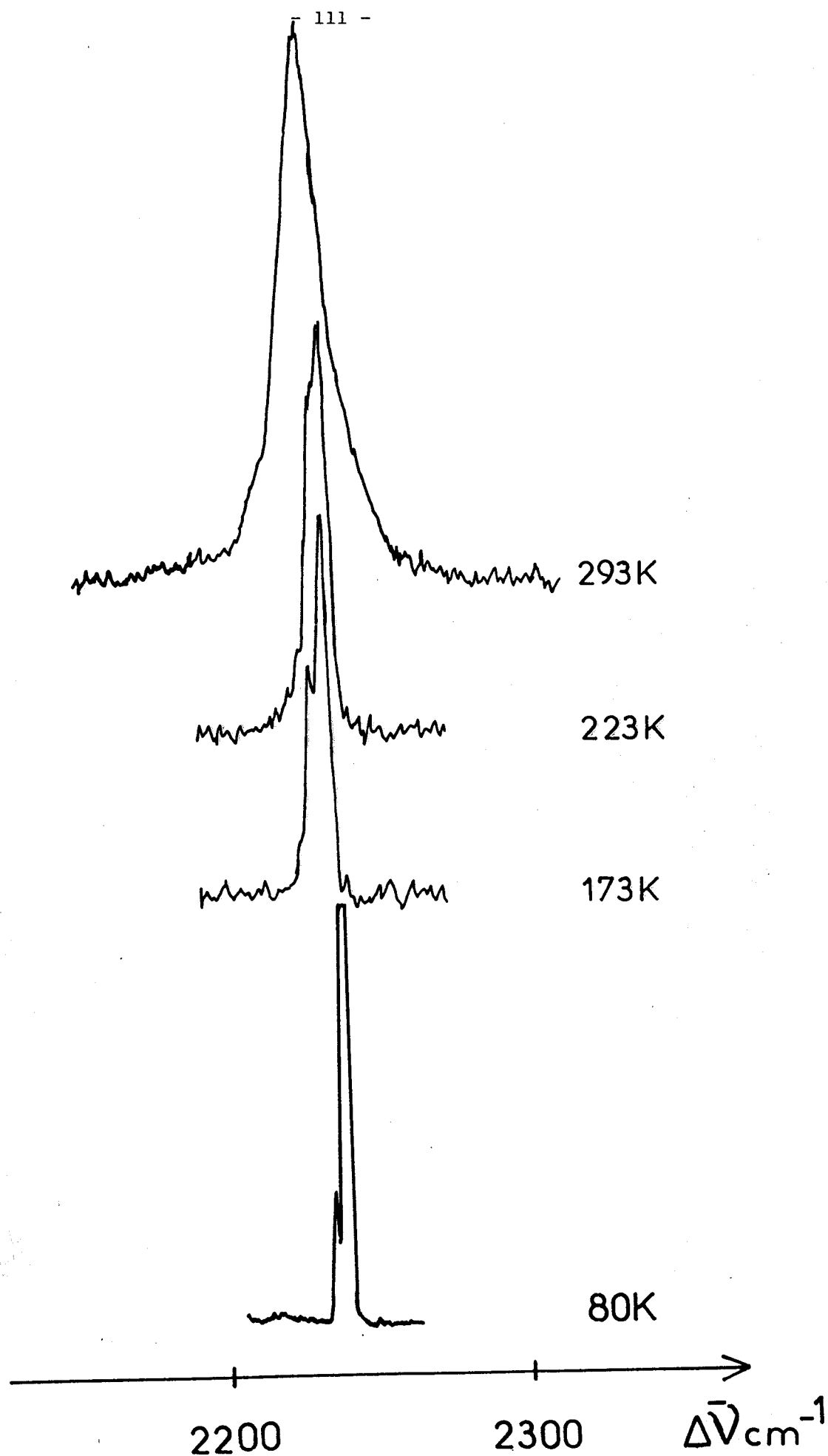


FIG. II.18: ÉVOLUTION DU SPECTRE RAMAN DE NOAlCl_4 AU COURS DE L'ABAISSEMENT DE TEMPÉRATURE - DOMAINE RELATIF À LA VIBRATION ν_1

II.3.c.2. Etude des modes internes relatifs à l'ion tétrachloroaluminate.

La mesure du taux de dépolarisation des raies ainsi que l'évolution du spectre de diffusion Raman en fonction de la température conduisent à l'attribution représentée par le tableau II.23.

Cette affectation d'espèces à des valeurs de fréquences se trouve renforcer par l'analyse du tétrachlorogallate de nitrosyle (83, 85) isotype de NOAlCl_4 . La seule modification importante du spectre Raman est relative au mode $\nu_3(\text{F}_2)$ du tétraèdre qui par substitution de l'atome d'Aluminium par l'atome de Gallium glisse vers des valeurs de fréquences plus faibles ce qui est compréhensible étant donné la caractéristique du mouvement correspondant (élongation antisymétrique Ga-Cl) faisant participer l'atome central.

II.3.c.3. Etude des modes externes de réseaux.

Le spectre de diffusion Raman à température ambiante n'autorise pas l'observation des modes de réseaux. Son analyse en fonction de l'abaissement de la température permet de discerner les modes de translation des modes de libration. De plus la comparaison avec le spectre Raman de NOGaCl_4 rend possible la distinction entre les modes dus à NO^+ et ceux dus à l'ion AlCl_4^- . L'assignation des modes de réseaux est représentée à 77 K par le tableau suivant :

Tableau II.23 : Attribution des modes internes de l'ion tétrachloroaluminate.

Effet de site	Couplage inter-moléculaire	Valeurs de fréquences proposées en cm^{-1}
$\nu_1 (A_1)$	A' A_g B_{2g}	353 353
$\nu_2 (E)$	A' A'' A_g B_{2g} B_{1g} B_{3g}	153 162 140 145
$\nu_3 (F_2)$	A' A' A'' A_g B_{2g} A_g B_{2g} B_{1g} B_{3g}	480 485 501 504 519 528
$\nu_4 (F_2)$	A' A' A'' A_g B_{2g} A_g B_{2g} B_{1g} B_{3g}	210 218 233



Tableau II.24: Attribution des modes du réseau de NOAlCl_4 .

Valeurs de fréquences en cm^{-1}	37-31	48-52	58-62	64-68	76	81-85	98	104-108	118-122	179	264
attribution A = NO^+ B = AlCl_4^-	T_A	R_B	R_A	R_A	T_B	T_A	T_A	T_A	T_B	T_B	T_B

II.3.c.4. Conclusion.

Malgré le désordre cationique constaté à température ambiante et responsable de la structure non résolue du spectre Raman, l'étude du tétrachloroaluminate de nitrosyle a pu être réalisée à des températures plus basses (jusqu'à celle de l'azote liquide) et une attribution a pu être avancée. La spectrométrie Infrarouge n'apporte pas de renseignements complémentaires, les spectres obtenus restant mal résolus même à basse température.

Nous proposons de confirmer ces résultats par un calcul de champ de forces à température ambiante.

III. Calcul du champ de forces.

III.1. Définitions des coordonnées internes et des constantes de force.

La géométrie du cristal utilisée est celle décrite par l'étude radiocristallographique étant donnée que la maille est primitive. Nous avons tenu compte des environnements de chaque atome de la "cellule" unitaire jusqu'à une distance de 5 Å. Les interactions prises en considération sont donc : les liaisons Al-Cl, les déformations d'angle Cl-Al-Cl, les interactions NO...Cl, Cl...Cl de même et d'anions différents, Al...Cl d'anions différents et Al...NO. Comme nous l'avons signalé précédemment nous avons assimilé l'ion NO^+ à un groupement ponctuel dont le centre est localisé dans le miroir. Dans le tableau II.25, nous exposons les différentes coordonnées internes ainsi que leurs caractérisations.

Pour une distance cation-chlore comprise entre 3,173 et 4,396 Å, la répartition des groupements NO^+ autour de l'anion AlCl_4^- est également représentée par la figure II.4. La coordinance des ions NO^+ autour de chaque atome de Chlore de l'édifice AlCl_4^- est la suivante 3 pour Cl(1), 4 pour Cl(2), 3 pour Cl(3) et 3 pour Cl(4) ; la distance la plus petite et la plus longue fait intervenir les Chlore Cl(3) et Cl(4). La distribution diffère un peu de celle de Cs et NH_4AlCl_4 . Cette différence de répartition avec les autres

Tableau II.25 : Caractérisation des coordonnées internes de NOAlCl_4

Distances interactomiques en Å	Caractérisations
2,104	liaisons Al-Cl de l'ion AlCl_4^-
2,121	
2,125	
3,444	interactions Cl-Cl de l'ion AlCl_4^-
3,456	
3,460	
3,492	
3,173	Interactions Cl.. NO^+
3,259	
3,300	
3,431	
3,930	
4,187	
4,386	
4,396	interactions Cl..Cl d'ions AlCl_4^- différents
3,599	
3,639	
3,710	
3,938	
3,981	
3,996	
4,022	
4,057	
4,280	
4,181	interactions Al..Cl d'ions AlCl_4^- différents
4,237	
4,245	
4,411	interactions Al- NO^+
4,456	
4,580	

sels peut être liée à la géométrie linéaire de l'ion nitrosyle.

La figure II.3 donne aussi la position des atomes de Chlore autour de l'ion nitrosyle; elle est identique à celle environnant les cations Césium et Ammonium.

La répartition des atomes de Chlore à longues distances autour de l'Aluminium est similaire aux deux composés exposés précédemment (Figure II.5); les distances interatomiques valent environ deux fois celles des longueurs de liaison Al-Cl. Les quatre atomes de Chlore participant à cette géométrie tétraédrique légèrement déformée autour de l'Aluminium, se situent à 4,181 ; 4,237 et 4,245 Å de l'atome central et forment des angles Cl-Al-Cl de 103,04 ; 110,41 ; 112,72 et 113,31°.

Au total 41 atomes différents voisins immédiats de ceux de la maille ont été introduits et 184 coordonnées internes ont pu être générées. L'utilisation d'un champ de forces généralisé conduit à considérer 38 constantes de force qui se répartissent de la façon suivante :

- 3 constantes de force pour la liaison Al-Cl
- 4 constantes de force pour la déformation angulaire
- 4 constantes de force pour l'interaction d'une liaison sur une autre dans un même anion
- 8 constantes de force pour l'interaction $\text{NO}^+ \dots \text{Cl}$
- 9 constantes de force pour l'interaction $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ issus

d'anions différents

- 3 constantes de force pour l'interaction Al...Cl d'anions distincts
- 3 constantes de force pour l'interaction Al...NO⁺
- 2 constantes de force pour les interactions liaison-angles du même anion
- 2 constantes de force pour les interactions angle-angle également du même anion.

Le tableau II.26 donne les valeurs de ces constantes de force et leur caractérisation. De la même façon que pour les composés précédents nous avons associé une constante de force dont la valeur varie de façon linéaire avec la distance interatomique pour chaque type de coordonnées internes.

III.2. Résultats : Description des modes en terme de distribution d'énergie potentielle.

Le calcul de champ de forces rends compte de chaque mode en termes de distribution d'énergie potentielle et de déplacements cartésiens. Les tableaux II.27 à II.30 rendent compte de la distribution d'énergie potentielle pour les espèces actives en diffusion Raman et en absorption Infrarouge, la limite de contribution restant fixée à 15 %.

Tableau II.26 : Valeurs et caractérisations des constantes de force.

Valeurs des constantes de force en $\text{mdyn}/\text{\AA}$	Caractérisations	Distances interatomiques en $\text{\AA}$
2,025	liaison Al-Cl	2,104
0,18638	interaction d'une liaison sur une autre du même anion	3,444 (Cl-Cl)
0,4891	déformation angulaire Cl-Al-Cl	3,444 (Cl-Cl)
0,05431	interaction $\text{NO}^+ \dots \text{Cl}$	3,173
0,00491	interaction $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ d'anions différents	3,599
0,00100	interaction $\text{Al} \dots \text{Cl}$ d'anions différents	4,181
0,00100	interaction $\text{Al} \dots \text{NO}^+$	4,411
-0,25296	interaction liaison- angle (indépendants)	sans objet
0,04891	interaction liaison- angle (côté commun)	sans objet
-0,17183	interaction angle-angle (côté commun)	sans objet
-0,42408	interaction angle-angle (opposés par le sommet)	sans objet



Tableau II.27 : Description des modes internes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Raman				Attribution des modes	
	Valeurs observées en cm^{-1} à 298 K	Valeurs observées en cm^{-1} à 77 K	Valeurs calculées en cm^{-1} à 298 K	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle
$\nu_1 (A_1)$	353	353	353	A_g	77 % Al-Cl + 21 % Cl-Cl même anion
	353	353	353	B_{2g}	77 % Al-Cl + 21 % Cl-Cl même anion
$\nu_2 (E)$		153	128	A_g	91 % Cl-Al-Cl + 20 % NO..Cl-15 % angle-angle
		162	129	B_{2g}	88 % Cl-Al-Cl + 23 % NO..Cl-15 % angle-angle
	128	140	129	B_{1g}	93 % Cl-Al-Cl + 20 % NO..Cl-15 % angle-angle
		145	142	B_{3g}	57 % Cl-Al-Cl + 50 % NO..Cl
		480	471	A_g	115 % Al-Cl - 33 % liaison-angle
$\nu_3 (F_2)$		485	471	B_{2g}	122 % Al-Cl - 33 % liaison-angle
	470	501	461	A_g	123 % Al-Cl - 34 % liaison-angle
		504	461	B_{2g}	123 % Al-Cl - 34 % liaison-angle
		519	462	B_{1g}	123 % Al-Cl - 33 % liaison-angle
		528	462	B_{3g}	123 % Al-Cl - 33 % liaison-angle
		210	218	A_g	45 % Cl-Al-Cl + 39 % angle-angle
$\nu_4 (F_2)$			217	B_{2g}	46 % Cl-Al-Cl + 40 % angle-angle
	220	218	214	A_g	46 % Cl-Al-Cl + 40 % angle-angle
			214	B_{2g}	46 % Cl-Al-Cl + 40 % angle-angle
		233	212	B_{1g}	46 % Cl-Al-Cl + 40 % angle-angle
			213	B_{3g}	46 % Cl-Al-Cl + 40 % angle-angle

Tableau II.2 8 : Description des modes externes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Raman		Attribution des modes	
Valeurs observées en cm^{-1} à 77 K	Valeurs calculées en cm^{-1} à 298 K	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle
T(NO ⁺)	118-122	114 A _g B _{2g}	95 % NO..Cl 98 % NO..Cl
	104-108	102 A _g B _{2g}	92 % NO..Cl 90 % NO..Cl
	98	113 B _{1g} B _{3g}	95 % NO..Cl 55 % NO..Cl + 50 % Cl-Al-Cl
	64-68	55 A _g B _{2g}	72 % NO..Cl + 24 % Cl..Cl anions différents 89 % NO..Cl
	58-62	61 B _{1g} B _{3g}	85 % NO..Cl + 14 % Cl..Cl anions différents 87 % NO..Cl
	48-52	57 B _{1g} B _{3g}	80 % NO..Cl + 19 % Cl..Cl anions différents 78 % NO..Cl + 18 % Cl..Cl anions différents
L(AlCl ₄ ⁻)	37-41	44 A _g B _{2g} A _g B _{2g}	81 % NO..Cl + 17 % Cl..Cl anions différents 59 % NO..Cl + 35 % Cl..Cl anions différents 40 % NO..Cl + 53 % Cl..Cl anions différents 64 % NO..Cl + 33 % Cl..Cl anions différents
		29 B _{1g}	28 % NO..Cl + 65 % Cl..Cl anions différents
		50 B _{1g}	74 % NO..Cl + 20 % Cl..Cl anions différents

Tableau 11.2 9: Description des modes internes actifs en absorption infrarouge en terme
de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Infrarouge		Attribution des modes	
	Valeurs calculées en cm ⁻¹ à 298 K	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle
$\nu_1 (A_1)$	353	B _{1u}	77 % Al-Cl + 21 % Cl..Cl même anion
	353	B _{3u}	78 % Al-Cl + 21 % Cl..Cl même anion
$\nu_2 (E)$	135	B _{1u}	40 % NO..Cl + 67 % Cl-Al-Cl
	128	B _{3u}	20 % NO..Cl + 91 % Cl-Al-Cl - 15 % angle-angle
	144	A _u	51 % NO..Cl + 55 % Cl-Al-Cl
	129	B _{2u}	19 % NO..Cl + 94 % Cl-Al-Cl - 16 % angle-angle
$\nu_3 (F_2)$	471	B _{1u}	122 % Al-Cl - 33 % liaison-angle
	471	B _{3u}	122 % Al-Cl - 32 % liaison-angle
	461	B _{1u}	123 % Al-Cl - 33 % liaison-angle
	461	B _{3u}	123 % Al-Cl - 33 % liaison-angle
	462	A _u	123 % Al-Cl - 33 % liaison-angle
	462	B _{2u}	123 % Al-Cl - 33 % liaison-angle
$\nu_4 (F_2)$	217	B _{1u}	45 % Cl-Al-Cl + 39 % angle-angle
	218	B _{3u}	45 % Cl-Al-Cl + 39 % angle-angle
	214	B _{1u}	46 % Cl-Al-Cl + 40 % angle-angle
	214	B _{3u}	46 % Cl-Al-Cl + 40 % angle-angle
	211	A _u	47 % Cl-Al-Cl + 41 % angle-angle
	212	B _{2u}	46 % Cl-Al-Cl + 40 % angle-angle



Tableau II.30 : Description des modes externes actifs en absorption infrarouge en terme
de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Infrarouge		Attribution des modes	
Valeurs calculées en Symétries cm ⁻¹ à 298 K		Distribution de l'énergie potentielle	
T(NO ⁺)	111	B _{1u}	95 % NO..Cl
	112	B _{3u}	95 % NO..Cl
	94	B _{1u}	68 % NO..Cl + 34 % Cl-Al-Cl
	105	B _{3u}	94 % NO..Cl
	88	A _u	50 % NO..Cl + 55 % Cl-Al-Cl
	114	B _{2u}	96 % NO..Cl
L(AlCl ₄ ⁻)	60	B _{1u}	85 % NO..Cl
	57	B _{3u}	81 % NO..Cl + 18 % Cl..Cl anions différents
	60	A _u	88 % NO..Cl
	63	B _{2u}	78 % NO..Cl + 21 % Cl-Cl anions différents
	53	A _u	89 % NO..Cl
	55	B _{2u}	86 % NO..Cl
T(AlCl ₄ ⁻)	48	B _{1u}	63 % NO..Cl + 31 % Cl..Cl anions différents
	41	B _{3u}	75 % NO..Cl + 21 % Cl..Cl anions différents
	46	A _u	86 % NO..Cl

III.3. Discussion et conclusion.

Pour réaliser ce calcul de champ de forces à température ambiante, étant donné l'absence des modes de réseaux sur le spectre de diffusion Raman, nous nous sommes appuyés sur les valeurs expérimentales obtenues à 77 K. Nous pouvons également remarquer les "fortes" valeurs des constantes de forces d'interactions angle-angle et liaison-angle utilisées. Ceci^{nc} peut s'expliquer que par le fait d'assimiler le cation NO^+ linéaire à un groupement ponctuel et de décrire les mouvements du désordre par une sphère n'est pas correct, la perturbation reçue par l'anion tétrachloroaluminate est certainement différente avec un cation monoatomique. Nous ne pouvons pas non plus à ce stade modifier l'attribution des modes externes, car le fait de figer le cation dans la maille par abaissement de température provoque d'importantes contraintes qui brisent le cristal; un léger réarrangement anionique et cationique peut avoir lieu en devenant similaire à ceux de Cs et NH_4AlCl_4 . Ces faibles modifications structurales peuvent également expliquer les glissements en fréquences de modes internes. Nous ne possédons malheureusement pas la structure de NOAlCl_4 à température de l'azote liquide qui nous aurait permis de mieux justifier le calcul à température ambiante et de chiffrer les répercussions sur les valeurs de fréquences calculées.

CHAPITRE III

ETUDE VIBRATIONNELLE DES TETRACHLOROALUMINATES DE :

- SODIUM
- LITHIUM
- POTASSIUM

Les tétrachloroaluminates de sodium, lithium et potassium à l'état fondu ont fait l'objet d'une présentation de spectres obtenus par émission Infrarouge (62). Seule la bande fondamentale $\nu_3(F_2)$ de l'ion $AlCl_4^-$ peut être observée car la gamme spectrale couverte est supérieure à 400 cm^{-1} . Les autres fréquences sont localisées à partir de bandes de combinaison ou harmoniques présentes et à l'aide de données bibliographiques portant sur des études par spectrométrie Raman.

A) Le tétrachloroaluminate de sodium.

L'existence de $NaAlCl_4$ a été mise en évidence par plusieurs auteurs lors de l'étude du système $AlCl_3/NaCl$ (87 - 91). Notre méthode de préparation est toujours la même : l'utilisation des solvants inorganiques SO_2 et $SOCl_2$. L'obtention de monocristaux se fait par évaporation isotherme à 30°C de la solution visqueuse obtenue à 20°C ou par chauffage de la solution à 35°C suivi d'un refroidissement comme le décrit MAIRESSE (15) dans sa thèse. Le sel solvaté $NaAlCl_4 \cdot SO_2$ peut être synthétisé à des températures inférieures à celles de l'ambiante. C'est ainsi que B. KOSLOWSKI et al (92, 93) ont pu réaliser la structure de ce solvate en maintenant le cristal à -25°C , son point de fusion étant -8°C . Ils l'ont décrite dans le système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$.

I. Rappels cristallographiques.

BAENZIGER (94) a été le premier à montrer que le cristal de

NaAlCl_4 appartenait au système orthorhombique de groupe d'espace $P2_12_12_1$ (D_2) et qu'il était composé de l'anion AlCl_4^- et du cation Na^+ . Plus tard SCHEINERT et WEISS (95) ont publié des données de R.M.N. et de R.Q.N. de ce sel ainsi qu'un réaffinement de la structure jusqu'à une valeur de 7,9 %. Dans le même temps, MAIRESSE (15, 96) obtient des résultats plus précis lors du réaffinement jusqu'à une valeur de 3,9%. Les résultats des deux dernières études sont très comparables et nous choisissons la seconde pour décrire la maille cristalline.

Le système et le groupe d'espace trouvés par BAENZIGER sont corrects. Il y a quatre édifices formulaires par maille et les paramètres sont $a = 10,322$; $b = 9,886$ et $c = 6,167$ Å.

Tous les atomes sont localisés en position générale, soit le site a de symétrie C_1 et de multiplicité quatre, seul site disponible. Le tableau III.1 rassemble les valeurs de coordonnées atomiques pour le motif en x, y, z , les trois autres s'en déduisent par les opérations de symétrie suivantes : $1/2 - x, -y, 1/2 + z$; $1/2 + x, 1/2 - y, -z$ et $-x, 1/2 + y, 1/2 - z$.

Tableau III.1 : Coordonnées atomiques de NaAlCl_4

	x/a	y/b	z/c
Al	0,03774	0,48571	0,20707
Cl (1)	0,03214	0,49126	0,55281
Cl (2)	0,14848	0,31450	0,10957
Cl (3)	-0,15367	0,47743	0,07458
Cl (4)	0,12274	0,66497	0,07337
Na^+	-0,12534	0,71353	-0,18878

La figure III.1 représente la vue tridimensionnelle de la maille de NaAlCl_4 .

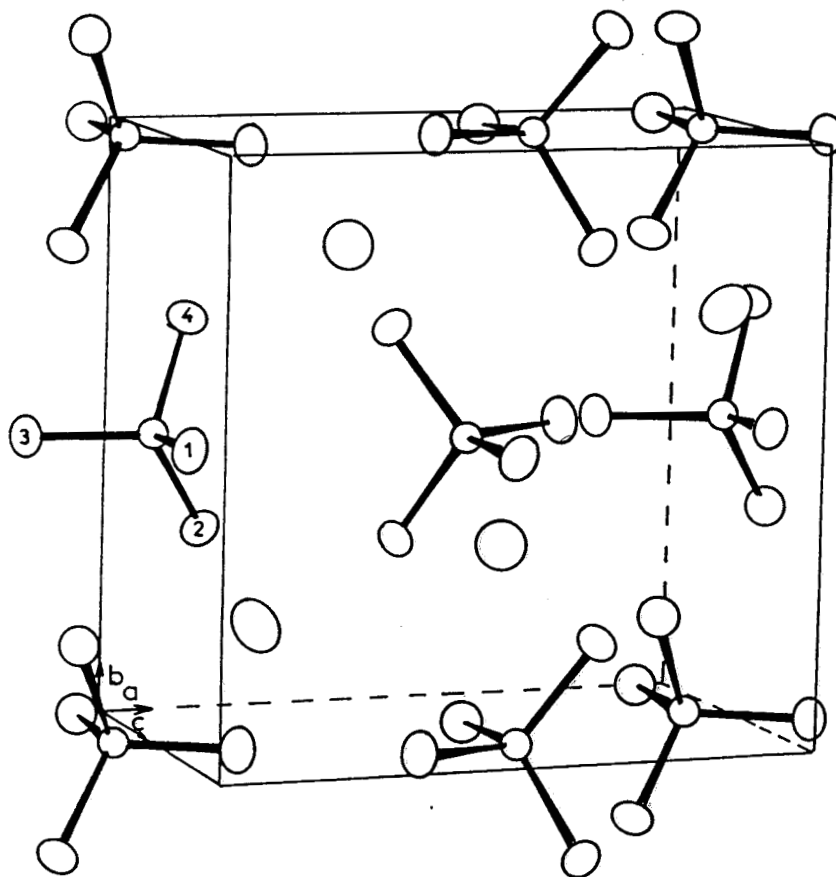


FIG. III.1: VUE TRIDIMENSIONNELLE DE LA MAILLE CRISTALLINE DE NaAlCl_4 .

Chaque ion Na^+ est entouré de 8 chlores appartenant à 6 tétraédres AlCl_4^- . L'évolution structurale de NaAlCl_4 en fonction de la température a été étudiée par PERENTHALER et al (97) entre 298 et 393 K. Ils ont montré que la distance interatomique Al-Cl de l'anion AlCl_4^- restait quasiment constante dans cet intervalle de température, mais que la distance Na-Cl augmentait de $0,025 \text{ \AA}/100 \text{ K}$. Ils indiquent également que la position des atomes de Sodium ne varient pas.

II. Etude par spectrométrie Raman.

L'étude de NaAlCl_4 à l'état fondu par spectrométrie Raman a été réalisée par TORSI et al (80) qui localisent les fréquences de l'ion AlCl_4^- à 490, 351, 186 et 121 cm^{-1}

II.1. Etude de l'échantillon polycristallin.

A température ambiante, le spectre de diffusion Raman d'un échantillon polycristallin purifié par fusion de zone (figure III.2), présente les quatre bandes caractéristiques de l'anion AlCl_4^- à des valeurs de fréquences voisines de celle du sel fondu :

- un massif large, de faible intensité comportant trois maxima distincts à 467, 478 et 494 cm^{-1} ; domaine spectral relatif à la fréquence $\nu_3(\text{F}_2)$
- une raie très intense à 349 cm^{-1} attribuable au mode A_1 du à la fréquence $\nu_1(\text{A}_1)$
- puis deux bandes de moyenne intensité comportant chacune trois maxima à 170, 180, 198 cm^{-1} et à 120, 129 139 cm^{-1} correspondant respectivement aux régions spectrales des fréquences $\nu_4(\text{F}_2)$ et $\nu_2(\text{E})$.

Le dénombrement des modes normaux de vibration est effectué à partir de la méthode dite du site de HALFORD (29) qui rend compte de

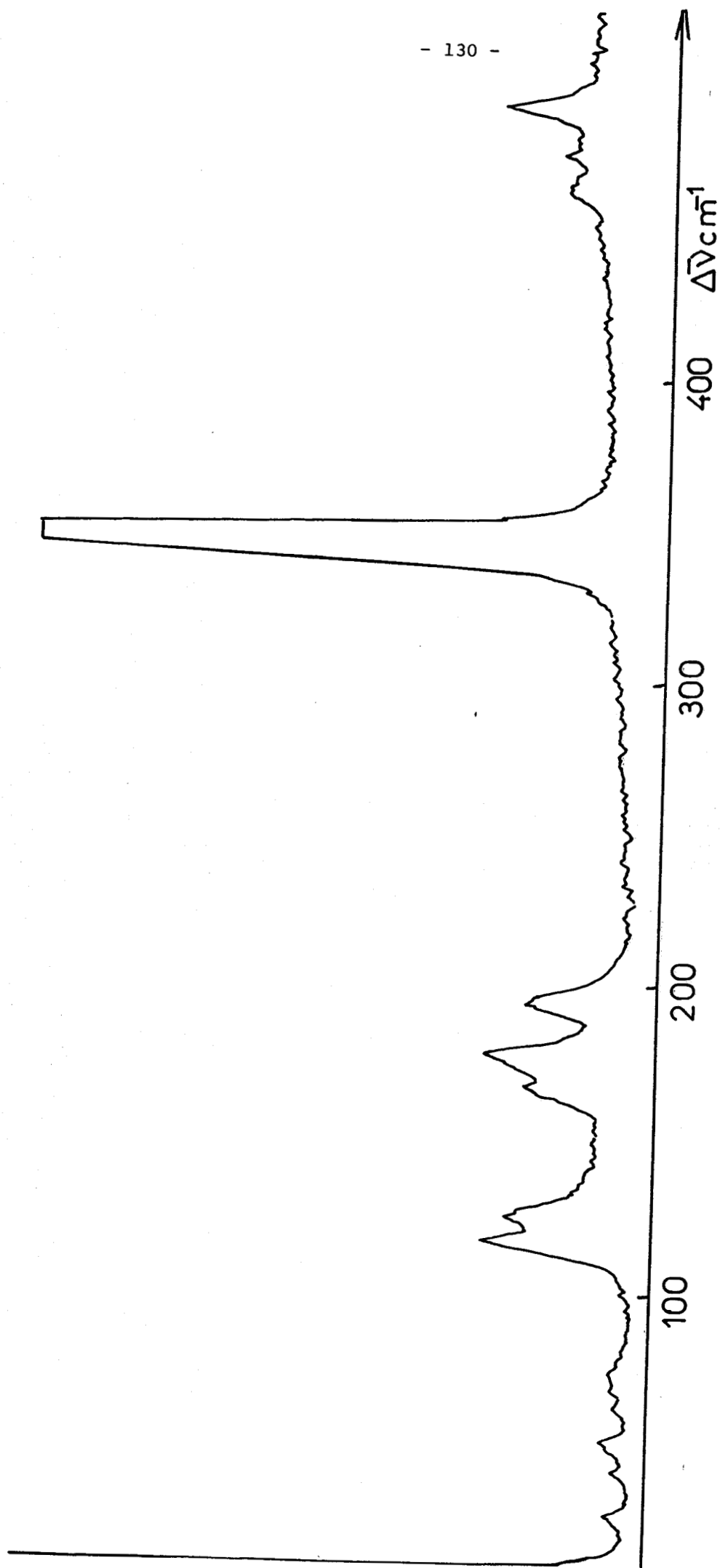


FIG. III.2: SPECTRE RAMAN A 298K DE NaAlCl_4 PURIFIÉ PAR FUSION DE ZONE.



l'effet de site et du couplage intermoléculaire représentés par le tableau III.2.

Tableau III.2 : Tableau de corrélations de NaAlCl_4

Groupe moléculaire	Groupe de site	Groupe facteur
T_d	C_1	D_2
A_1 A_2 E F_1 F_2	A	$A \quad x^2, y^2, z^2$ $B_1 \quad xy, Tz$ $B_2 \quad xz, Ty$ $B_3 \quad yz, Tx$

Ces modes sont attribués à partir de la mesure du taux de dépolarisation des raies enregistrées suivant la convention de PORTO (34).

II.2. Etude du cristal orienté.

Le groupe facteur D_2 est un groupe non centré, les modes de type B sont à la fois actifs en diffusion Raman et en absorption infrarouge et peuvent comporter des modes longitudinaux optiques (LO) et des modes transversaux optiques (TO). Nous avons utilisé un montage en rétrodiffusion pour mettre en évidence les premiers et un montage conventionnel pour les seconds. Les modes B_1 , B_2 et B_3 seront purements transversaux optiques pour les orientations respectives $X(YX)Y$ ou $Y(XY)X$, $Z(XZ)X$ ou $X(ZX)X$ et $Z(YZ)Y$ ou $Y(ZY)Z$ et ils seront purements longitudinaux optiques pour les combinaisons

respectives $Z(XY)Z$ ou $Z(YX)Z$, $Y(ZX)Y$ ou $Y(XZ)Y$ et $X(ZY)X$ ou $X(YZ)X$. A titre d'exemple, les enregistrements des raies relatives aux modes B_2 sont représentés par la figure III.3 où la différence dans le profil des bandes n'est pas significative pour les orientations $Z(XZ)Y$ (mélange $LO+TO$), $Z(XZ)X$ (TO pur) et $Y(ZX)Y$ (LO pur) et ne permet pas de caractériser distinctement ces modes LO et TO . Une étude à basse température n'apporte pas d'indications supplémentaires car le rapport signal/bruit devient de plus en plus faible au cours du refroidissement, pouvant traduire des perturbations thermiques et mécaniques sur le cristal au fur et à mesure de l'abaissement de température, ce qui rend les spectres inexploitable à 80 K.

Les mesures du taux de dépolarisation ont été réalisées à température ambiante sur un cristal orienté (figure III.4). Nous avons constaté au cours des enregistrements des anomalies dans les intensités des raies relatives aux espèces A suivant les orientations les laissant inchangées (figure III.5). Sur cette figure, nous remarquons que pour le mode E correspondant à la fréquence ν_2 où deux composantes de type A sont attendues, leur intensité est quasiment nulle lorsque le coefficient du tenseur est en ZZ et une raie dissymétrique de moyenne intensité à 119 cm^{-1} est obtenue lorsque le coefficient tensoriel est en XX ou YY. D'autres anomalies du même genre sont observés sur les bandes attribuées aux fréquences ν_3 et ν_4 de type F_2 .

Comme l'intensité des raies Raman est proportionnelle au carré des coefficients du tenseur de polarisabilité, nous avons essayé

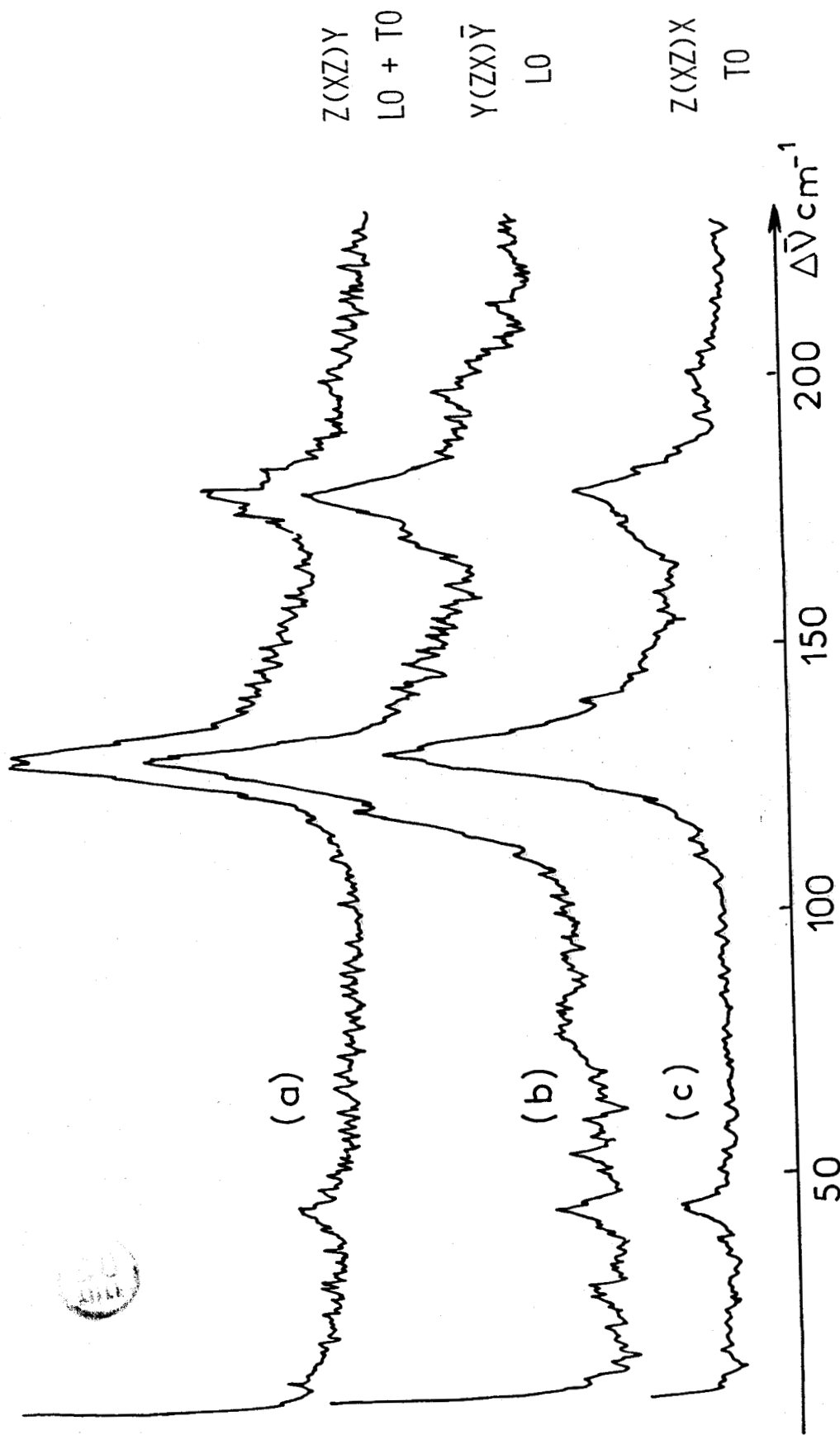


FIG. III.3: ENREGISTREMENTS DES MODES B_2 RELATIFS AUX FRÉQUENCES $\nu_2(E)$ ET $\nu_4(F_2)$ SELON DIFFÉRENTES ORIENTATIONS

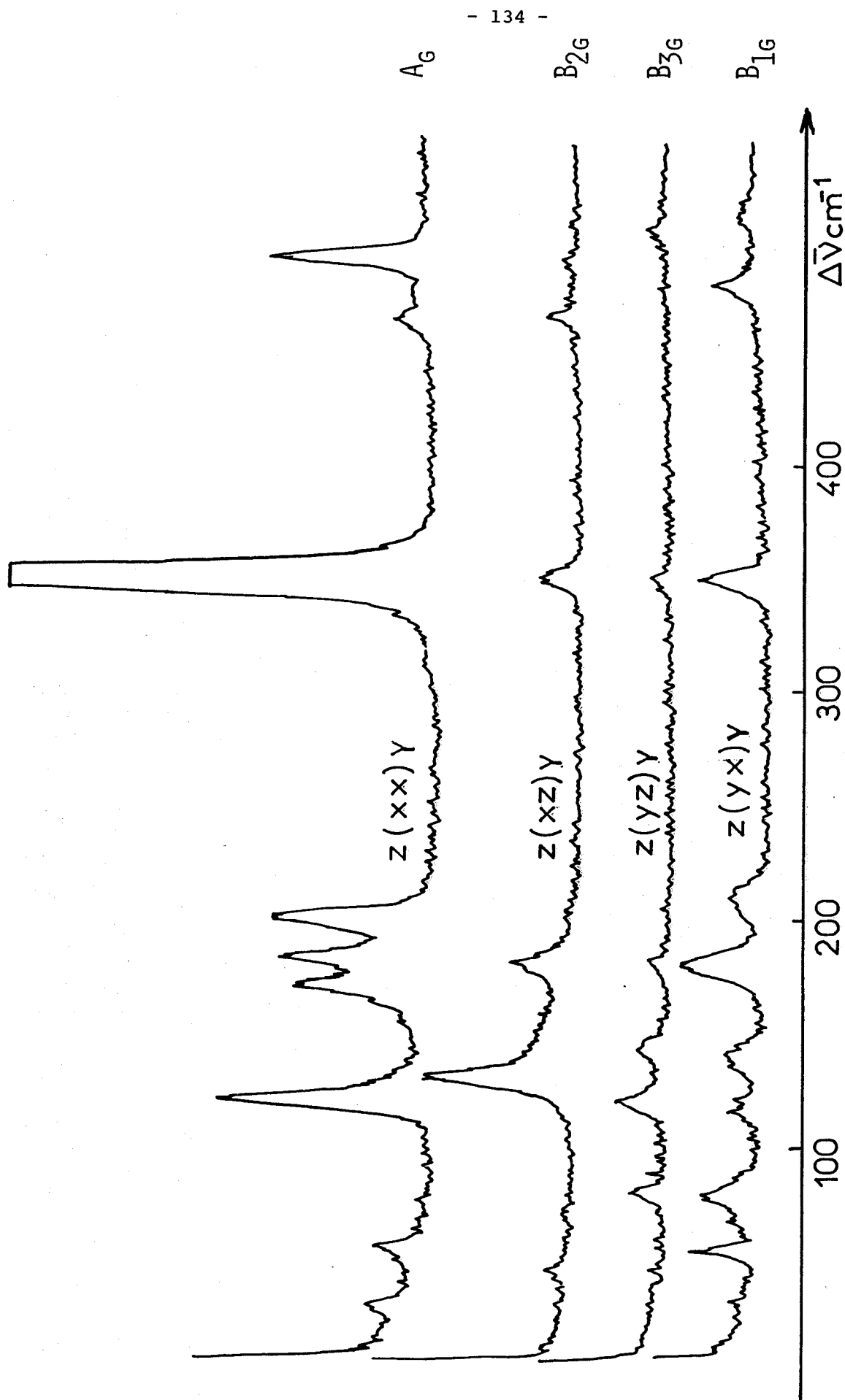


FIG. III.4: SPECTRES RAMAN D'UN MONOCRISTAL ORIENTÉ DE NAAlCl_4 A 298K.



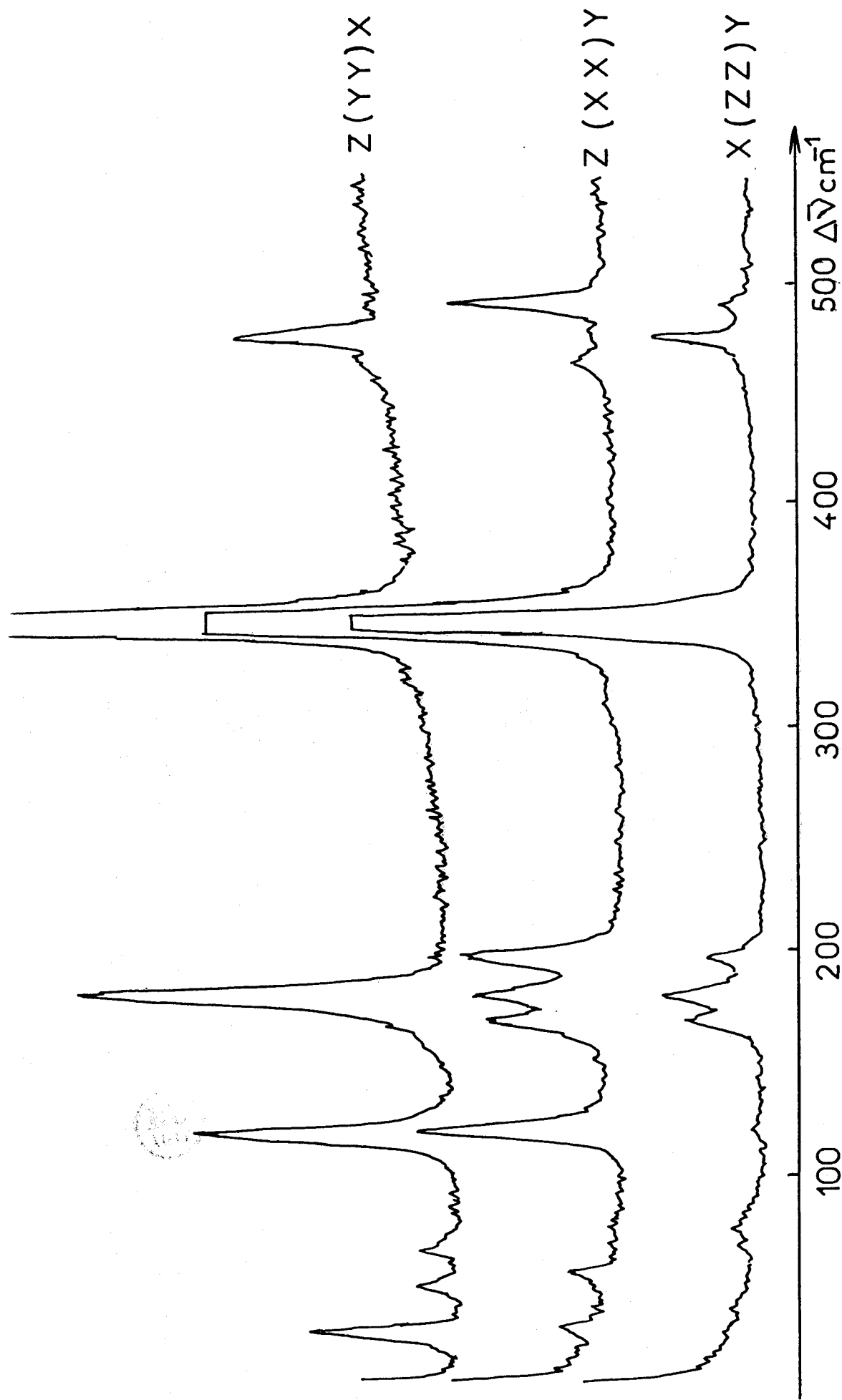


FIG. III.5: MISE EN ÉVIDENCE DES MODES A DU SPECTRE RAMAN DE NaAlCl_4 SELON DIFFÉRENTES ORIENTATIONS.

d'appliquer la méthode préconisée par MATHIEU et POULET (98) dite du transfert du tenseur Raman. Nous devons composer les quatre tenseurs moléculaires de l'anion AlCl_4^- dans la maille primitive.

A l'état isolé, l'ion tétrachloroaluminate possède la symétrie tétraédrique et l'expression des tenseurs T relatifs aux vibrations de fréquences $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$ et ν_3 .

$\nu_4(F_2)$ dans un repère défini par les axes principaux

d'inertie de l'ion sont de la forme :

$$\begin{array}{ccc} \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} b + 3c & 0 & 0 \\ 0 & b - 3c & \\ 0 & 0 & -2b \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} c - 3b & & \\ & c + 3b & \\ & & -2c \end{bmatrix} \\ A_1 & E_1 & E_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ F_{2x} & F_{2y} & F_{2z} \end{array}$$



La matrice R des cosinus directeurs reliant les axes moléculaires aux axes d'observation (ceux de la maille) pour l'anion

AlCl_4^- en position x, y, z est :

$$R = \begin{bmatrix} 0,593 & 0,752 & 0,287 \\ -0,718 & 0,333 & 0,611 \\ 0,364 & -0,569 & 0,738 \end{bmatrix}$$

Les tenseurs T' exprimés par rapport au système d'axes cristallographiques s'obtiennent en appliquant la relation :

$$T' = R^{-1} T R$$

Les opérations de symétrie de la maille sont trois axes de rotations d'ordre 2 parallèles aux axes cristallographiques. Leurs expressions matricielles sont les suivantes :

$$\begin{matrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \\ C_2^z & C_2^y & C_2^x \end{matrix}$$

Après avoir subi l'opération de symétrie, le tenseur moléculaire s'écrit :

$$T'_1 = E^{-1} T' E \quad (E \text{ étant l'opération identité})$$

$$T'_2 = (C_2^z)^{-1} T' (C_2^z)$$

$$T'_3 = (C_2^y)^{-1} T' (C_2^y)$$

$$T'_4 = (C_2^x)^{-1} T' (C_2^x)$$

Pour le mode A, dans le groupe facteur D_2 tous les caractères sont égaux à +1 pour chaque élément de symétrie ; le tenseur final sera égal à :

$$T'_A = 1/\sqrt{N} (T'_1 + T'_2 + T'_3 + T'_4)$$

($1/\sqrt{N}$ étant un coefficient de normalisation).

En appliquant cette méthode pour chaque tenseur moléculaire de l'ion $AlCl_4^-$, nous obtenons pour les modes de type

A les expressions suivantes :

$$\begin{array}{cc} \left[\begin{array}{ccc} 2a & 0 & 0 \\ 0 & 2a & 0 \\ 0 & 0 & 2a \end{array} \right] & \left[\begin{array}{ccc} 1,22b - 0,58c & 0 & 0 \\ 0 & 0,04b - 1,58c & 0 \\ 0 & 0 & -1,30b - c \end{array} \right] \\ A_1 & E_1 \end{array}$$

$$\begin{bmatrix} 1,22c + 0,58b & 0 & 0 \\ 0 & 0,04c - 1,58b & 0 \\ 0 & 0 & -1,30c + b \end{bmatrix}$$

E_2

$$\begin{bmatrix} -1,04d & 0 & 0 \\ 0 & -0,76d & 0 \\ 0 & 0 & 1,80d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,84d \\ -1,70d \\ 0,86d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1,70d \\ 0,98d \\ 0,70d \end{bmatrix}$$

$F_{2x} \qquad F_{2y} \qquad F_{2z}$

Nous constatons que pour la bande relative à la fréquence $\nu_2(E)$, il est impossible dans le cadre de la théorie utilisée, d'obtenir simultanément l'extinction des deux composantes d'espèces A lorsqu'interviennent les coefficients en ZZ des tenseurs.

La solution qui consisterait à avoir des valeurs de b et c infiniment petites est également à rejeter à cause des coefficients en XX et YY qui doivent être très différents de zéro puisque nous observons une bande pour les orientations correspondantes (figure III.5). De même les intensités relatives obtenues pour les bandes ν_3 et $\nu_4(F_2)$ ne peuvent s'interpréter à partir des valeurs des coefficients des tenseurs de polarisabilité obtenues.

Cette méthode approchée ne permet pas de rendre compte des anomalies observées.

Nous avons donc proposé une attribution des modes à partir des spectres du cristal orienté de la figure III.4. Le tableau III.3 rassemble l'ensemble des valeurs de fréquences à température ambiante.

II.3. Conclusion

Bien que nos essais d'interprétation des anomalies observées sur le spectre de diffusion Raman n'aient pas abouti aux résultats espérés, nous ne pouvons pas mettre en cause la structure cristalline de NaAlCl_4 car l'affinement a été réalisé jusqu'à une valeur de 2,5 % et les travaux des divers auteurs (15, 94 - 96) convergent vers la même description de maille.

Nous avons décidé d'effectuer un calcul de champ de forces à température ambiante puisque nous disposons de toutes les données nécessaires à la réalisation.

III. Calcul du champ de forces.

III.1. Définition des coordonnées internes et des constantes de force.

La géométrie du cristal retenu est celle décrite par l'étude

Tableau III.3 : Valeurs de fréquences en cm^{-1} et attribution proposée pour le cristal de Na AlCl_4

Fréquences	Espèces			
	A	B_1	B_2	B_3
$\nu_3(F_2)$	494	494	494	
	478	478		
	466		466	
$\nu_1(A_1)$	349	349	349	349
$\nu_4(F_2)$	199	200	199	200
	182	180	177	180
	170	170	170	170
$\nu_2(E)$			145	142
		138	129	129
	119	120	120	120
modes				83?
	76	77	77	79
externes	66	66		
	53	52		
	49			
			43	
	27	28		

radiocristallographique car la maille est primitive. Comme pour les précédents composés, nous avons retenu les liaisons Al-Cl, les déformations d'angle Cl-Al-Cl, les interactions $\text{Na}^+ \dots \text{Cl}$ $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ de même et d'anions différents, $\text{Al} \dots \text{Cl}$ d'anions différents et $\text{Al} \dots \text{Na}^+$ ce qui constitue l'ensemble des coordonnées internes jusqu'à une distance interatomique de 3,94 Å présenté par le tableau III.4.

La répartition des ions Sodium autour de l'anion AlCl_4^- est différente des précédentes (Cs^+ , NH_4^+ , NO^+ AlCl_4^-) : la figure géométrique (figure III.6) engendrée par cette distribution est un octaédre déformé, l'atome d'Aluminium se situant à une distance de 0,5195 Å du centre du parallélogramme rectangle légèrement déformé défini par les cations en 1/001, 1/000, 4/0-10 et 4/0-1-1 et l'angle Na-Al-Na (les deux atomes de sodium étant ceux en 2/-110 et 3/010) vaut environ 163°. Pour une distance comprise entre 2,7906 et 3,7165 Å, chaque chlore est en interaction avec deux ions Na^+ , la plus courte et la plus longue distances font intervenir le Cl(2).

Comme l'indique la structure X, 8 Chlore environnent le Sodium en faisant participer 6 tétraédres anioniques AlCl_4^- . La figure III.7 représente la distribution des halogènes autour de l'alcalin ; l'édifice obtenu représente deux pyramides à quatre faces opposées par le sommet.

Tableau III.4 : Caractérisations des coordonnées internes de NaAlCl_4

Distances interatomiques en Å	Caractérisations
2,1291	liaisons Al-Cl de l'anion AlCl_4^-
2,1337	
2,1396	
2,1425	
3,4026	interactions Cl...Cl d'un même anion Al-Cl_4^-
3,4594	
3,4821	
3,5168	
3,5207	
3,5448	
2,7906	interactions $\text{Na}^+ \dots \text{Cl}$
2,8585	
2,9514	
3,0277	
3,0661	
3,1639	
3,3010	
3,7165	
3,6833	interactions Cl...Cl d'anions différents
3,6962	
3,7134	
3,7147	
3,7210	
3,7485	
3,7589	
3,7891	
3,8312	
3,8328	
3,8602	interaction $\text{Al} \dots \text{Na}^+$
3,8848	
3,9211	
3,7236	
3,8251	interaction Al...Cl d'anions différents



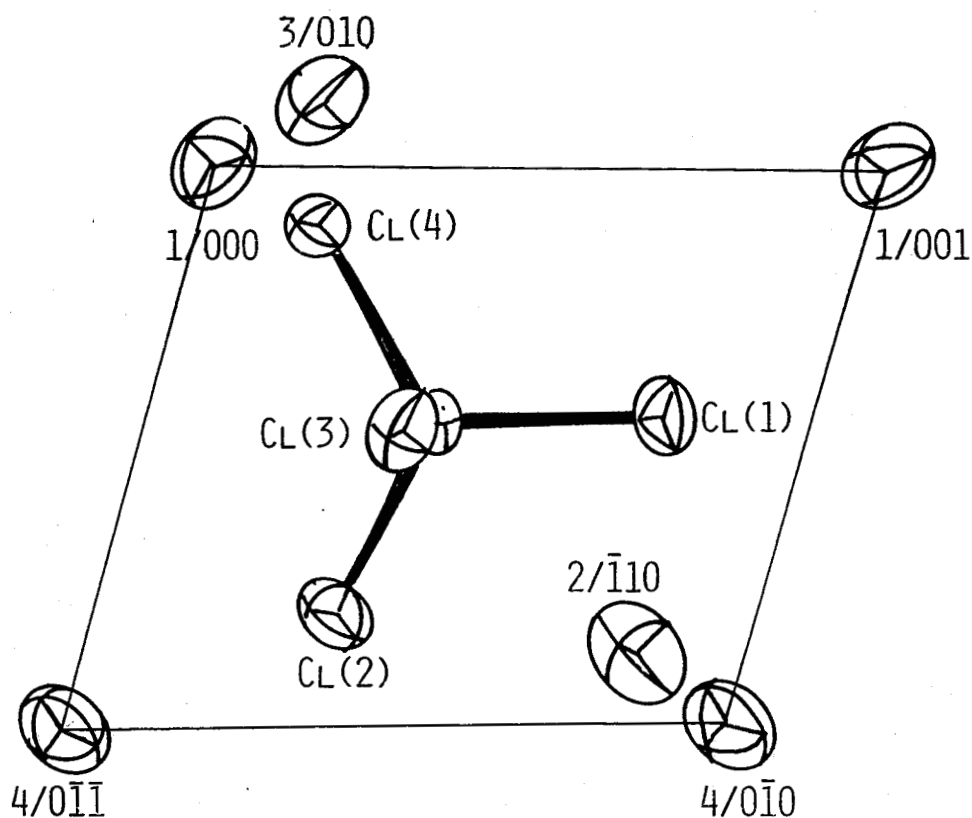


FIG. III.6: ENVIRONNEMENT DE L'ANION AlCl_4^- PAR LES CATIONS Na^+ DANS LA MAILLE.

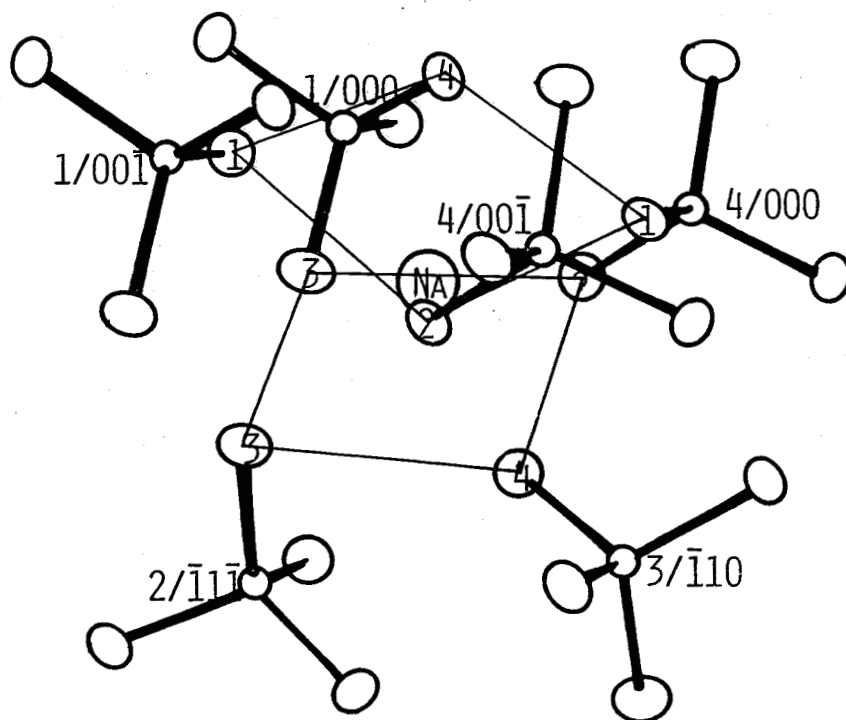


FIG. III.7: ENVIRONNEMENT DU CATION Na^+ PAR LES ATOMES DE CHLORE DANS LA MAILLE.

Comme le montre la figure III.8, à longues distances les atomes de Chlore et d'Aluminium forment un tétraédre déformé. Les longueurs Al...Cl varient de 3,8251 Å à 4,4276 Å et les angles Cl-Al-Cl ont pour valeurs : 83, 106, 111, 112, 121 et 122°.

Les 132 coordonnées internes participant au calcul de champ de forces nécessitent de définir 34 atomes différents voisins immédiats de ceux de la maille. Les 43 constantes de forces mises en jeu sont réparties de la manière suivante :

- 4 constantes pour la liaison Al-Cl
- 6 constantes pour la déformation angulaire Cl-Al-Cl
- 6 constantes pour l'interaction d'une liaison sur une autre dans un même anion.
- 8 constantes pour les interactions $\text{Na}^+ \dots \text{Cl}$
- 13 constantes pour les interactions Cl...Cl d'anions différents.
- 1 constante pour l'interaction Al... Na^+
- 1 constante pour l'interaction Al...Cl
- 2 constantes pour les interactions angle-liaison d'un même anion
- 2 constantes pour les interactions angle-angle d'un même anion

Les valeurs de ces constantes de force ainsi que leur caractérisation sont réunies dans le tableau III.5. Comme pour les calculs précédents, la variation de la valeur est linéaire avec la distance interatomique pour une même espèce.

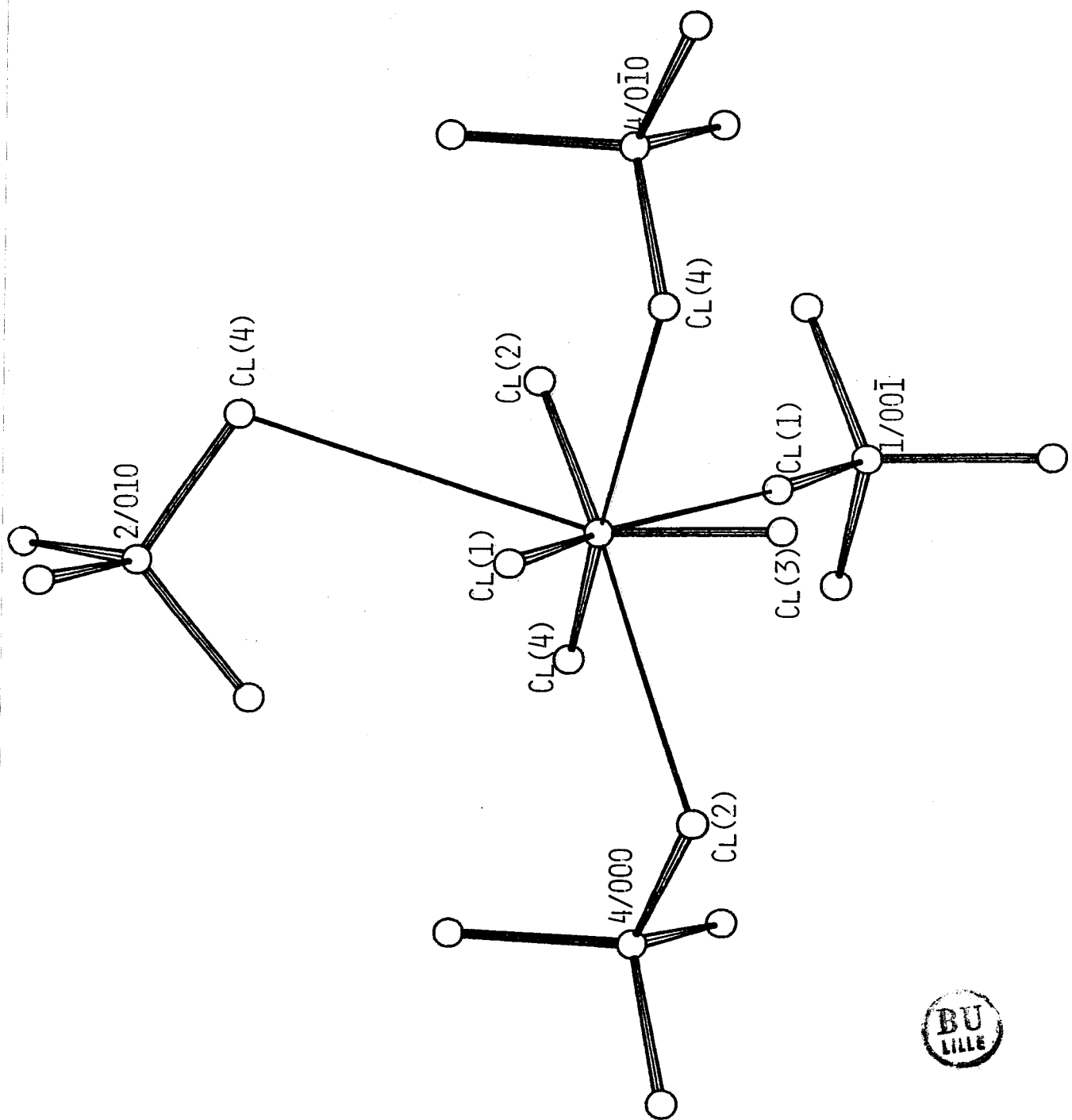


FIG. III.8: ENVIRONNEMENT TÉTRAÉDRIQUE DE L'ATOME D'ALUMINIUM PAR LES ATOMES DE CHLORE
A LONGUES DISTANCES.

Tableau III.5 : Valeurs et caractérisations des constantes de force

Valeurs des constantes de force en $\text{mdyn}/\text{\AA}$	Caractérisations	Distances interatomiques en $\text{\AA}$
2,1132	liaison Al-Cl	2,1291
0,13845	interaction d'une liaison sur une autre d'un même anion	3,4026 (Cl...Cl)
0,4951	déformation angulaire	3,4026 (Cl...Cl)
0,02921	interaction $\text{Na}^+ \dots \text{Cl}$	2,7906
0,01515	interaction Cl...Cl d'anions différents	3,6833
0,13991	intéraction $\text{Al} \dots \text{Na}^+$	3,7236
0,04951	interaction liaison- angle (côté commun)	sans objet
-0,22992	interaction liaison- angle (indépendants)	sans objet
-0,03281	interaction angle-angle (côté commun)	sans objet
-0,13845	interaction angle-angle (opposés par le sommet)	sans objet



III.2. Résultats : Description des modes en terme de distribution d'énergie potentielle.

Les tableaux III.6 et 7 rendent compte de la distribution d'énergie potentielle de chaque mode actif en diffusion Raman et en absorption Infrarouge (le mode de type A étant le seul inactif en I.R.) ; les contributions supérieures à 15 % sont prises en considération.

III.3. Discussion et conclusion.

Les résultats fournis par le calcul est satisfaisant puisque la divergence entre les valeurs des fréquences calculées et celles obtenues expérimentalement est inférieure à 1 % sur l'ensemble du spectre. Quelques remarques peuvent être faites quant à la réalisation du calcul de champ de forces. La seule façon d'amener les fréquences calculées du mode $\nu_3(F_2)$ aux valeurs expérimentales, c'est de donner à la constante de force d'interaction $Al...Na^+$ une valeur élevée en comparaison de celles relatives aux interactions $Cl...Na^+$ et $Cl...Cl$ d'anions différents. Avec le sel de lithium, ce sont les seuls composés où la distance cation-Aluminium est inférieure à la distance Chlore-Aluminium d'anions distincts. De part leur taille, ces cations s'approchent plus de l'atome central du tétraédre et perturbent les mouvements de l'ion tétrachloroaluminate; ceci se répercute sur la distribution d'énergie potentielle par des contributions anormales

Tableau III.6 : Description des modes internes de vibration en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Raman et Infrarouge		Attribution des modes		
Valeurs observées en cm ⁻¹ à 298 K	Valeurs calculées en en cm ⁻¹ à 298 K	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle	
$\nu_1(A_1)$	349	349	A	83 % Al-Cl + 16 % Cl-Cl même anion
	349	349	B ₁	83 % Al-Cl + 16 % Cl-Cl même anion
	349	349	B ₂	83 % Al-Cl + 15 % Cl-Cl même anion
	349	349	B ₃	83 % Al-Cl + 16 % Cl-Cl même anion
$\nu_2(E)$	119	119	A	104 % Cl-Al-Cl - 16 % angle-angle
	120	119	B ₁	104 % Cl-Al-Cl - 16 % angle-angle
	120	122	B ₂	97 % Cl-Al-Cl - 15 % angle-angle
	120	120	B ₃	102 % Cl-Al-Cl - 15 % angle-angle
		138	A	46 % Cl-Al-Cl + 34 % Na...Cl + 22 % Al...Na
		126	B ₁	96 % Cl-Al-Cl
	145	135	B ₂	67 % Cl-Al-Cl + 23 % Na...Cl
	129	129	B ₃	58 % Cl-Al-Cl + 23 % Na...Al + 20 % Na...Cl
	494	494	A	118 % Al-Cl - 26 % liaison-angle
	494	494	B ₁	118 % Al-Cl - 26 % liaison-angle
	494	494	B ₂	118 % Al-Cl - 26 % liaison-angle
		494	B ₃	121 % Al-Cl - 26 % liaison-angle
$\nu_3(F_2)$	478	476	A	122 % Al-Cl - 27 % liaison-angle
	478	476	B ₁	122 % Al-Cl - 27 % liaison-angle
		476	B ₂	122 % Al-Cl - 27 % liaison-angle
		476	B ₃	122 % Al-Cl - 27 % liaison-angle
	466	466	A	122 % Al-Cl - 27 % liaison-angle
		466	B ₁	123 % Al-Cl - 27 % liaison-angle
	466	466	B ₂	123 % Al-Cl - 27 % liaison-angle
		466	B ₃	123 % Al-Cl - 27 % liaison angle
$\nu_4(F_2)$	199	185	A	64 % Cl-Al-Cl + 18 % angle-angle
	200	184	B ₁	65 % Cl-Al-Cl + 18 % angle-angle
	199	186	B ₂	61 % Cl-Al-Cl + 17 % angle-angle
	200	183	B ₃	67 % Cl-Al-Cl + 19 % angle-angle
	182	179	A	73 % Cl-Al-Cl + 21 % angle-angle
	180	179	B ₁	75 % Cl-Al-Cl + 22 % angle-angle
	177	181	B ₂	73 % Cl-Al-Cl + 21 % angle-angle
	180	178	B ₃	74 % Cl-Al-Cl + 21 % angle-angle
	170	176	A	76 % Cl-Al-Cl + 22 % angle-angle
	170	175	B ₁	76 % Cl-Al-Cl + 22 % angle-angle
	170	176	B ₂	76 % Cl-Al-Cl + 22 % angle-angle
		175	B ₃	77 % Cl-Al-Cl + 22 % angle-angle

Tableau III. 7: Description des modes externes de vibration en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Raman et Infrarouge		Attribution des modes	
Valeurs observées en cm^{-1} à 298 K	Valeurs calculées en cm^{-1} à 298 K	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle
	122	A	49 % Cl-Al-Cl + 33 % Al..Na + 19 % Na..Cl
138	131	B ₁	53 % Al..Na + 37 % Na..Cl
129	125	B ₂	29 % Cl-Al-Cl + 42 % Al..Na + 27 % Na..Cl
142	133	B ₃	36 % Cl-Al-Cl + 34 % Al..Na + 30 % Na..Cl
76	75	A	84 % Na..Cl
77	79	B ₁	95 % Na..Cl
77	82	B ₂	85 % Na..Cl
83	83	B ₃	84 % Na..Cl + 15 % Cl..Cl anions #
66	71	A	89 % Na..Cl
66	73	B ₁	83 % Na..Cl + 16 % Cl..Cl anions #
	66	B ₂	86 % Na..Cl
79	78	B ₃	88 % Na..Cl
53	53	A	57 % Na..Cl + 39 % Cl..Cl anions #
	61	B ₁	58 % Na..Cl + 40 % Cl..Cl anions #
	56	B ₂	88 % Cl..Cl anions #
	61	B ₃	41 % Na..Cl + 57 % Cl..Cl anions #
49	47	A	47 % Na..Cl + 51 % Cl..Cl anions #
52	52	B ₁	19 % Na..Cl + 80 % Cl..Cl anions #
	54	B ₂	56 % Na..Cl + 36 % Cl..Cl anions #
	51	B ₃	16 % Na..Cl + 81 % Cl..Cl anions #
	40	A	28 % Na..Cl + 70 % Cl..Cl anions #
	45	B ₁	42 % Na..Cl + 57 % Cl..Cl anions #
	50	B ₂	51 % Na..Cl + 49 % Cl..Cl anions #
	36	B ₃	85 % Cl..Cl anions #
	51	A	17 % Na..Cl + 77 % Cl..Cl anions #
	50	B ₁	91 % Cl..Cl anions #
43	42	B ₂	27 % Na..Cl + 69 % Cl..Cl anions #
	51	B ₃	91 % Cl..Cl anions #
	32	A	17 % Na..Cl + 82 % Cl..Cl anions #
28	34	B ₁	93 % Cl..Cl anions #
	28	B ₂	15 % Na..Cl + 81 % Cl..Cl anions #
	0	B ₃	mode acoustique
27	28	A	26 % Na..Cl + 73 % Cl..Cl anions #
	0	B ₁	mode acoustique
	0	B ₂	mode acoustique
	29	B ₃	22 % Na..Cl + 76 % Cl..Cl anions #

des interactions angle-angle et liaison-angle. Pour le mode E, nous constatons :

- une participation non négligeable de la distribution d'énergie potentielle relative à l'interaction Sodium-Aluminium

- l'existence de composantes attribuables au mode de translation de l'ion Na^+ à des valeurs calculées proches de certaines correspondantes au mode E

- une contribution importante de la distribution d'énergie potentielle relative à la déformation angulaire pour ce mode de translation du cation Sodium

Les anomalies d'intensité des raies observées sur le spectre de diffusion Raman peuvent résulter d'une présence trop proche de l'ion Na^+ vis à vis de l'atome d'Aluminium qui a pour effet d'empêcher certains modes vibrations de l'anion tétrachloroaluminate de se réaliser correctement.

B) Le Tétrachloroaluminate de Lithium.

La synthèse de LiAlCl_4 dans le solvant non aqueux SO_2 (15) conduit à deux composés :

- l'un est un solvate $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$ stable à température ambiante obtenu par évaporation à 20°C de l'anhydride sulfureux

- l'autre est le sel non solvate LiAlCl_4 issu de la solution formé par chauffage vers 60°C du solvate.

I. Etude du tétrachloroaluminate de lithium solvato.

La récupération des cristaux de $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$ formés est extrêmement délicate et la réalisation de la structure X n'a pu être faite faute de pouvoir les isoler. Un agglomérat de cristaux a pu être prélevé pour effectuer l'enregistrement du spectre de diffusion Raman.

La structure du solvato $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$ a néanmoins été réalisée dans des conditions expérimentales particulières par SIMON et al (93,99).

I.1. Données cristallographiques.

Ces auteurs indiquent qu'à une température de -10°C le composé cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace Pnam avec quatre édifices formulaires. Les paramètres de la maille sont $a = 9,516 \text{ \AA}$, $b = 13,271 \text{ \AA}$ et $c = 10,174 \text{ \AA}$; cette structure étant proche de $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (100 - 102). MAIRESSE (15) suggère, par comparaison avec des travaux réalisés sur des ions MCl_4^- solvatés (103 - 106) que le cation Li^+ est solvato ce qui est pleinement confirmé par la suite par SIMON et al. Ils montrent que les molécules de SO_2 se disposent autour du Lithium de façon à ce que les oxygènes forment un octaèdre légèrement déformé, chaque molécule d'anhydride sulfureux se comportant comme un bidentate en participant à la solvation de deux cations comme le

décrit ADAMS (107) au cours de son étude sur les hydrates du type $\text{LiA}, 3\text{H}_2\text{O}$.

I.2. Etude par Spectrométrie Raman

L'étude par spectrométrie Raman sur cristal orienté n'a pas pu être réalisée car nous n'avons pas réussi à synthétiser des cristaux de taille et de qualité suffisantes.

La figure III.9 représente le spectre Raman de $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$ obtenu sur un échantillon constitué d'un agglomérat de cristaux. Les raies attribuables à l'anhydride sulfureux sont facilement repérables ; elles sont relevées à 1169 cm^{-1} pour la fréquence ν_1 d'élongation symétrique S-O, 1315 cm^{-1} pour la vibration ν_3 d'élongation antisymétrique S-O et $523, 539 \text{ cm}^{-1}$ pour la déformation angulaire ν_2 . Les valeurs de fréquences de l'anhydride sulfureux pur et liquide à 225 K sont données par ANDERSON et SAVOIE (108) : $1145, 1334$ et 524 cm^{-1} pour les vibrations symétriques et antisymétriques S-O et la déformation angulaire O-S-O respectivement.

Les glissements en fréquences caractérisent les interactions ion-dipôle entre le cation Li^+ et les molécules polaires SO_2 .

Les quatre fréquences caractéristiques de l'ion

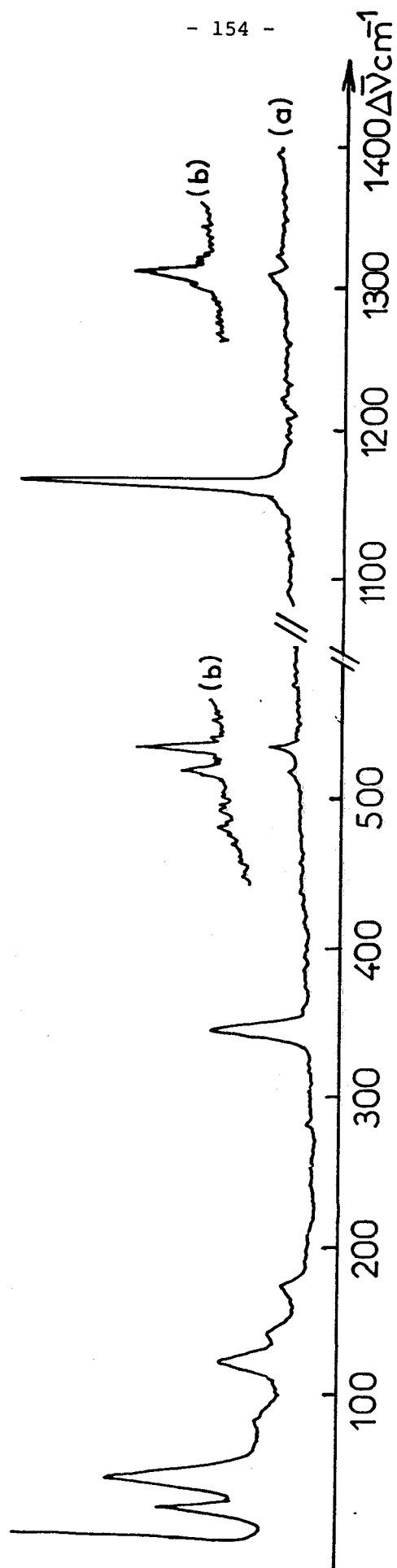


FIG. III.9: SPECTRE RAMAN D'UN AGGLOMÉRAT DE CRISTAUX DU SOLVATE $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$ A 298K.



AlCl_4^- sont situées à :

- 349 cm^{-1} pour le mode A_1
- 127 cm^{-1} pour le mode E
- 499 et 486 cm^{-1} pour le mode F_2
- et 178 cm^{-1} pour le second mode F_2

Ces valeurs sont en accord avec une géométrie tétraédrique légèrement déformée de l'anion comme l'indique l'étude structurale.

Le tableau III.8 rassemble les valeurs de fréquences des raies observées à température ambiante avec leur attribution.

Tableau III.8 : Valeurs et attributions des fréquences Raman de $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3 \text{ SO}_2$

Valeurs des fréquences en cm^{-1} à 298 K	Attributions
1315	$\nu_3(\text{SO}_2)$
1169	$\nu_1(\text{SO}_2)$
539	$\nu_2(\text{SO}_2)$
523	
499	$\nu_3(\text{AlCl}_4^-)$
486	
349	$\nu_1(\text{AlCl}_4^-)$
178	$\nu_4(\text{AlCl}_4^-)$
147	mode externe?
127	$\nu_2(\text{AlCl}_4^-)$
87	
46	modes externes
27	

Bien que disposant de la structure X et du spectre de diffusion Raman, nous n'avons pas réalisé de calcul de champ de forces sur ce solvate. $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$ est le seul composé solide que nous ayons synthétisé et nous ne pouvons pas par conséquent mener une étude comparative avec d'autres solvates.

II. Etude du tétrachloroaluminate de lithium non solvato.

II.1. Rappels cristallographiques.

Lors d'études préliminaires SEMENENKO et al (56) indiquent uniquement le système monoclinique de composé. MAIRESSE et al (15, 109) ont repris cette étude par radiocristallographie et complété les résultats. Ils indiquent que le groupe spatial de $P2_1/c$ (C_{2h}) et qu'il y a quatre molécules de LiAlCl_4 dans la maille. Les paramètres sont $a = 7,007 \text{ \AA}$, $b = 6,504 \text{ \AA}$, $c = 12,995 \text{ \AA}$ et $\beta = 93,32^\circ$.

Tous les atomes sont en position générale soit des sites $4e$ de symétrie C_1 . Les coordonnées atomiques du motif sont données dans le tableau III.9.

Le code des positions équivalentes est : x, y, z ; $-x, -y, -z$, $-x, 1/2 + y, 1/2 - z$ et $x, 1/2 - y, 1/2 + z$. La figure III.10 représente la vue tridimensionnelle de la maille du tétrachloroaluminate de lithium.

Tableau III.9 : Coordonnées atomiques de LiAlCl_4

	x/a	y/b	z/c
Al	0,70588	0,32198	0,89924
Cl(1)	0,69400	0,18329	1,04695
Cl(2)	0,80902	0,62835	0,92849
Cl(3)	0,92580	0,18160	0,81372
Cl(4)	0,43947	0,31364	0,81280
Li ⁺	0,84312	0,48308	1,13342

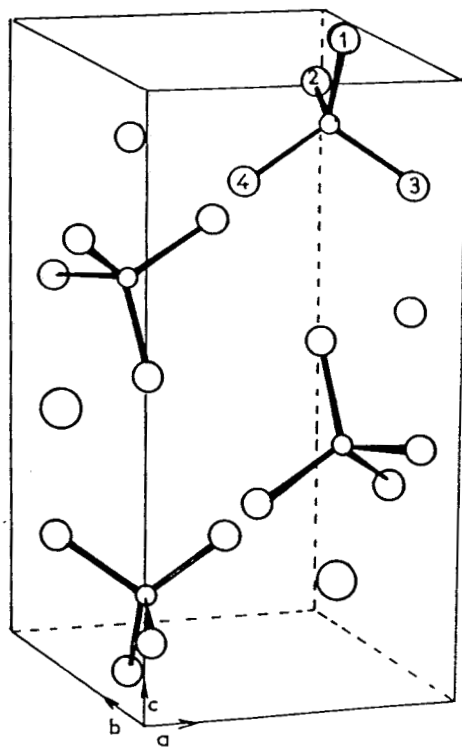


FIG. III.10: VUE TRIDIMENSIONNELLE DE LA MAILLE DE LiAlCl_4 .

Comme pour NaAlCl_4 , E. PERENTHALER et al (97) montrent que pour une température variant de 293 à 364 K, les distances interatomiques du tétraèdre AlCl_4^- dans LiAlCl_4 restent constantes et que la distance Li-Cl croît de 0,025 Å/100 K.

II.2. Etude par spectrométrie Raman.

Le dénombrement théorique des modes normaux de vibration est réalisé en utilisant la méthode du site de HALFORD à partir du tableau III.10.

Tableau III.10 : Tableau de corrélations de LiAlCl_4

Groupe moléculaire T_d	Groupe de site C_1	Groupe facteur C_{2h}
A_1 A_2 E F_1 F_2	A T_x, T_y, T_z R_x, R_y, R_z	$A_g \ x^2, y^2, z^2, xy$ $B_g \ xz, yz$ $A_u \ z$ $B_u \ x, y$

Comme nous ne disposons pas de monocristaux, il ne nous est pas possible d'attribuer les valeurs de fréquences aux différentes espèces composant des modes de vibration. Comme pour le solvate nous

donnerons dans le tableau III.11 une assignation partielle des différentes bandes observées ; la figure III.11 représentant le spectre de diffusion Raman du tétrachloroaluminate à température ambiante.

A température de l'azote liquide, l'effet isotopique sur le chlore est obtenu. Un éclatement en trois massifs est constaté pour la bande relative au mode $\nu_2(F_2)$ avec une différence de plus de 50 cm^{-1} entre les composantes extrêmes, observation déjà faite par RYTTER et al (54) sur le sel fondu à 170-200°C où les fréquences sont relevées aux valeurs 473, 498 et 512 cm^{-1} . RYTTER et OYE (45) ont montré, à l'aide d'un modèle très simplifié constitué d'une chaîne linéaire infinie ... Cl-Al-Cl...Li...Cl-A-Cl..., que l'introduction de la constante de force Li...Cl dans un calcul de fréquences permettait de rendre compte qualitativement du phénomène obtenu en milieu fondu. Disposant de la structure X, nous avons réalisé un calcul de champ de forces dans le cristal de LiAlCl_4 .

III. Calcul du champ de forces.

III.1. Définitions des coordonnées internes et des constantes de force.

La maille primitive étant monoclinique, nous avons choisi un repère orthogonal dont l'origine est prise au centre d'inversion. L'environnement de chaque atome de la "cellule unitaire" a été

Tableau III.11 : Valeurs des fréquences observées pour le tétrachloroaluminate de lithium polycristallin.

Valeurs des fréquences observées en cm^{-1} à		Attributions
298 K	80 K	
518	525	
496	500	$\nu_3(\text{F}_2)$
467	466	
	354	$\text{Al}^{35}\text{Cl}_4$
352	352	$\text{Al}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$
	350 (ep)	$\nu_1(\text{A}_1)$ $\text{Al}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$
	347 (ep)	
		$\text{Al}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$
192	194	
	179	$\nu_4(\text{F}_2)$
167	168	
	153	mode de libration
132	134	
	128	$\nu_2(\text{E})$
123	123	
91	94	
82 (ep)	86	
70	76	
47	54	modes de réseau
31	35	



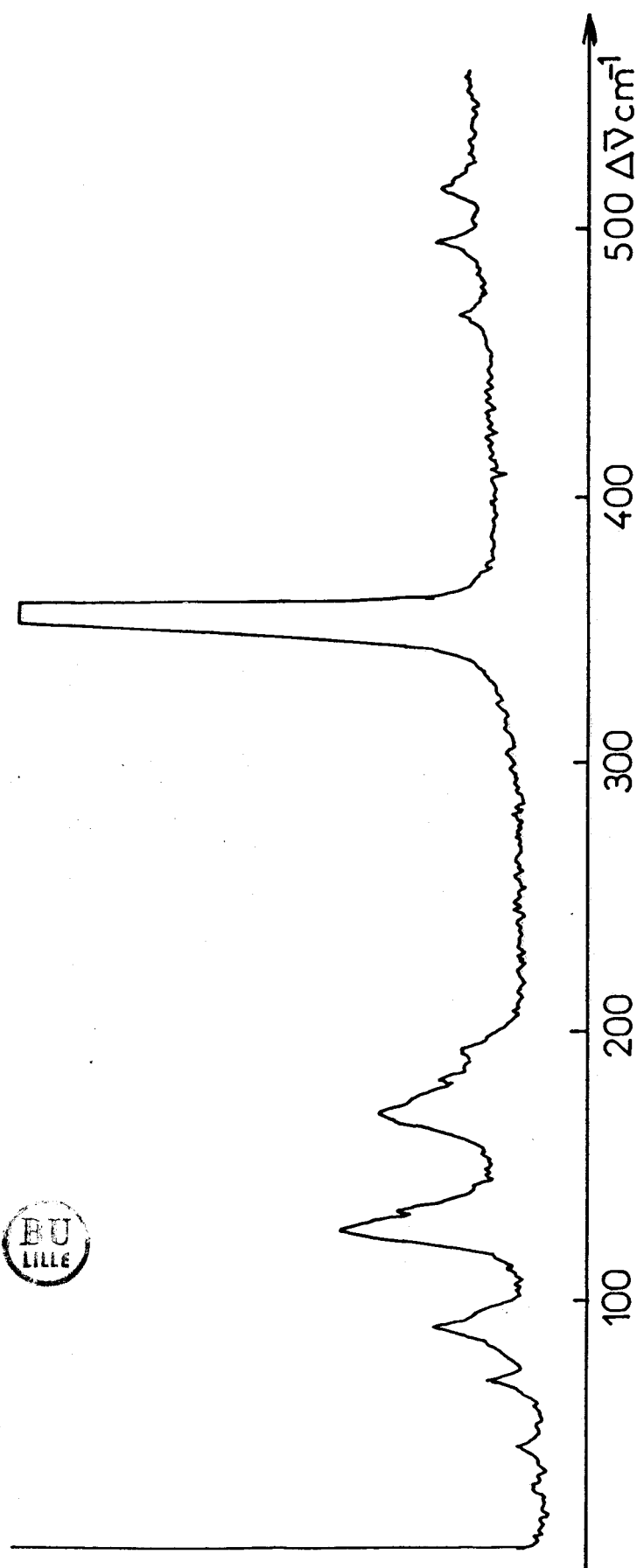


FIG. III.11: SPECTRE RAMAN DE LiAlCl_4 A 298K.

effectuée jusqu'à une distance de 4,5 Å ce qui se traduit par la mise en considération des coordonnées internes suivantes : les liaisons Al-Cl, les déformations d'angle Cl-Al-Cl, les interactions Cl...Cl de même et d'anions différents, $\text{Li}^+ \dots \text{Cl}$, $\text{Al} \dots \text{Li}^+$, $\text{Al} \dots \text{Cl}$ d'anions différents et $\text{Li}^+ \dots \text{Li}^+$. Le tableau III.12 rassemble ces coordonnées internes avec leur caractérisation.

Comme l'indique MAIRESSE (15), par une distance $\text{Li}^+ \dots \text{Cl}$ comprise entre 2,4536 Å et 2,8228 Å, quatre atomes de lithium environnent l'anion AlCl_4^- (la distance suivante 4,2334 Å ne fait pas intervenir d'atomes supplémentaires). La figure III.12 représente cette distribution, dont la figure géométrique ne peut pas être décrite par un tétraèdre puisque les longueurs Li...Li varient entre 4,2177 et 7,1701 Å et les certains angles Li-Al-Li ont des valeurs éloignées de celle du tétraèdre : 103°, 148°, 77°, 109°, 138° et 79°. Par contre la coordinance octaédrique de Li^+ est plus nette (figure III.13) les distances Li...Cl se situant entre 2,4536 à 2,8228 Å ; l'interaction suivante a pour longueur Li-Cl 4,2334 Å ce qui est éloignée des précédentes. Les angles à 180° dans une géométrie parfaite ont une valeur comprise entre 164 et 171° et ceux à 90° varient de 76 à 103°.

A longues distances, l'atome d'Aluminium entouré octaédriquement par 6 atomes de Chlore, l'octaèdre est très déformé car l'Aluminium ne se situe pas dans les plans définissant la base (figure III.14).

Tableau III.12 : Caractérisation des coordonnées internes de LiAlCl_4

Distances interatomiques en Å	Caractérisations
2,1229	liaisons Al-Cl
2,1269	
2,1461	
2,1545	
3,3879	interactions Cl..Cl d'un même anion
3,3974	
3,5136	
3,5206	
3,5397	
3,5643	
2,4536	interactions Li..Cl
2,5135	
2,6106	
2,7094	
2,7767	
2,8228	
4,2334	interactions Al..Li
3,3083	
3,4539	
4,0493	
4,1447	
3,5817	
3,6879	interactions Cl..Cl d'anions différents
3,6991	
3,7010	
3,7576	
3,7625	
3,7626	
3,7657	interactions Cl..Cl d'anions différents
3,8071	
3,8018	
3,8441	
3,8522	
3,8858	
3,8929	interactions Al..Cl d'anions différents
3,9305	
3,9347	
3,9767	
3,9979	
4,0237	
3,9735	interactions Al..Cl d'anions différents
4,3047	
4,3498	
4,3667	
4,3859	
4,4007	
4,2177	interaction Li..Li



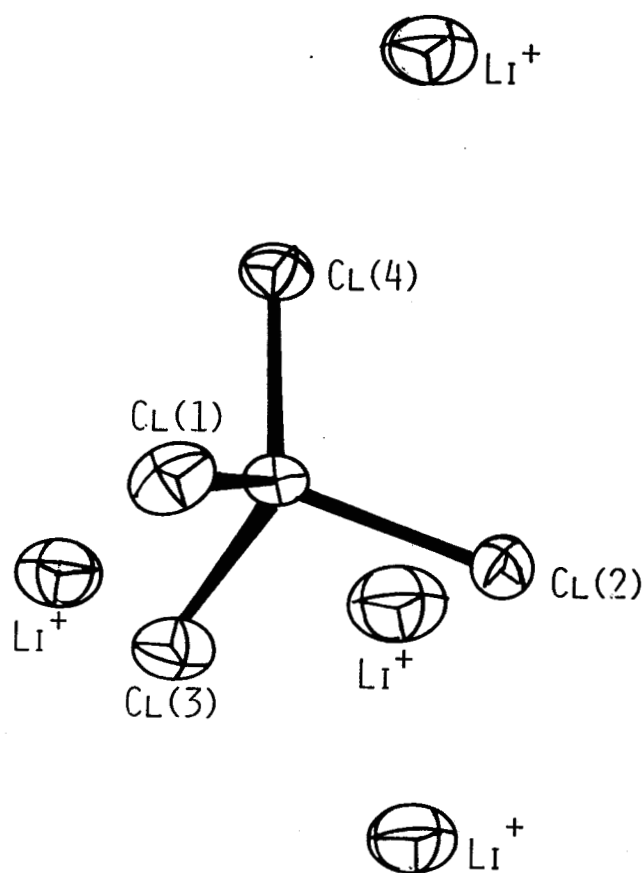


FIG. III.12: ENVIRONNEMENT DE L'ANION ALCl_4^- PAR LES CATIONS Li^+ DANS LiAlCl_4 .

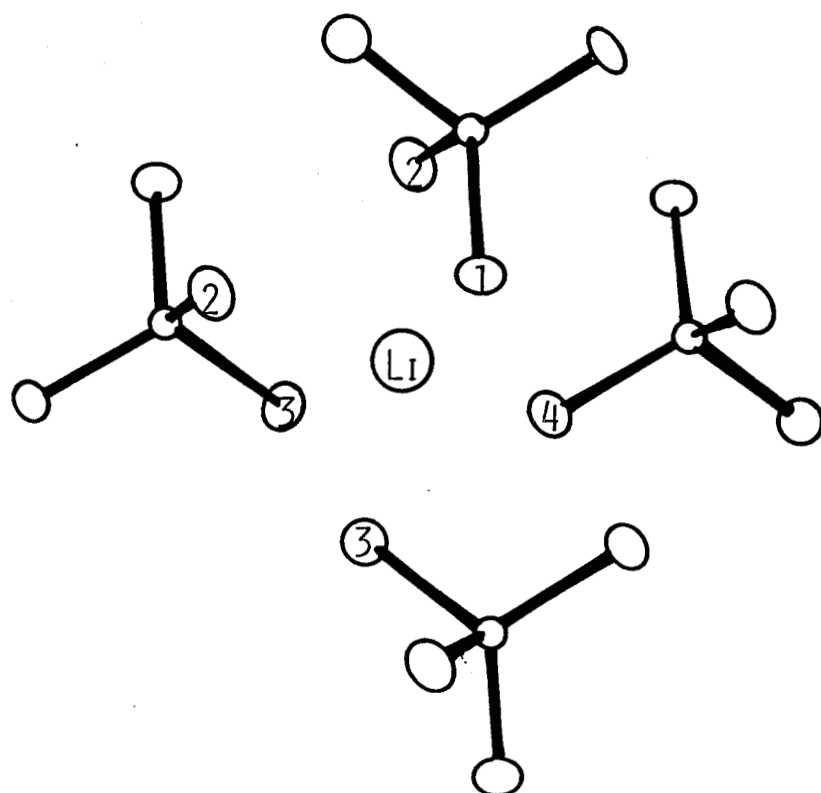
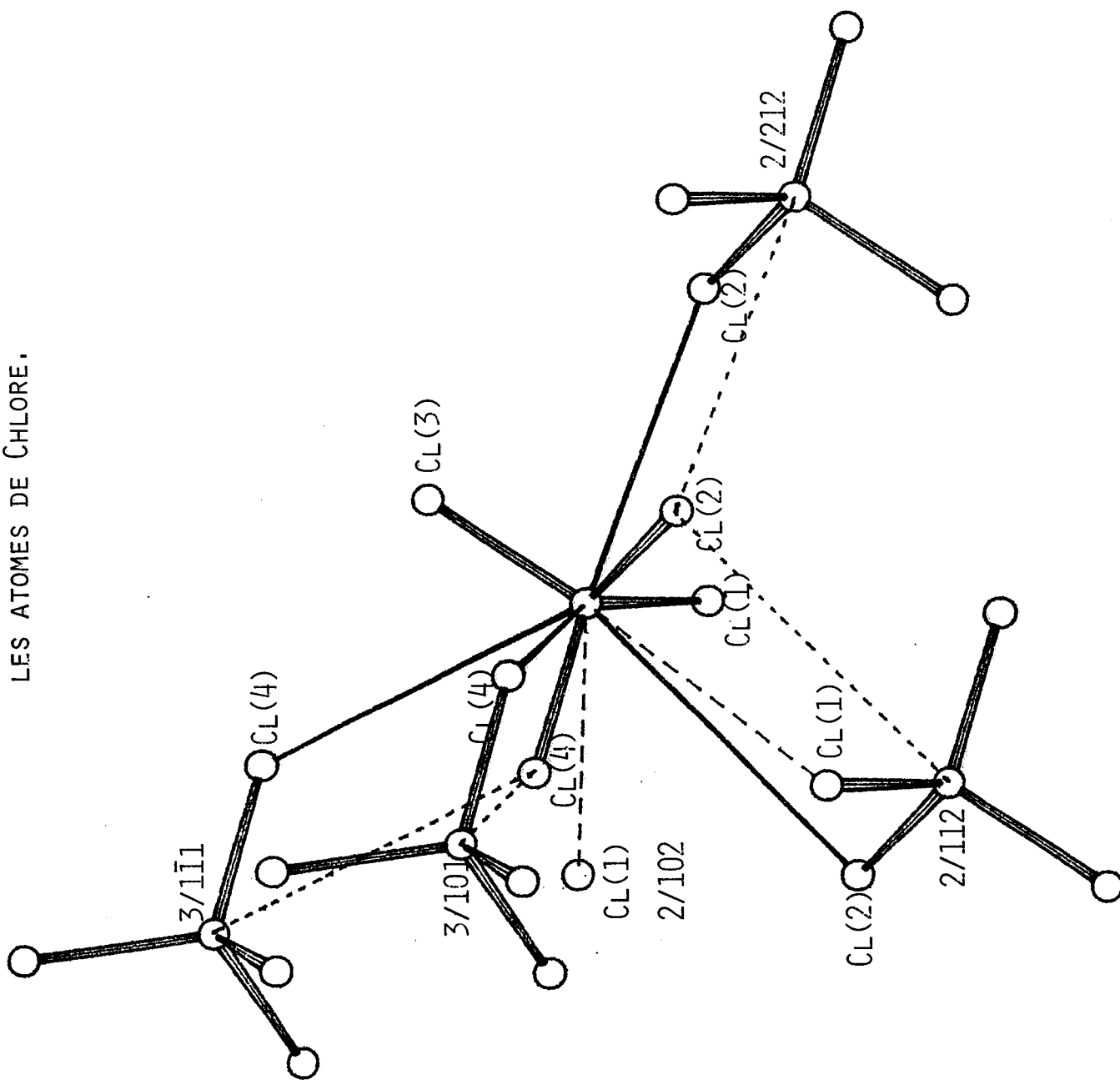


FIG. III.13: ENVIRONNEMENT DU CATION Li^+ PAR LES CHLORE DANS LiAlCl_4

FIG. III.14: ENVIRONNEMENT TÉTRAÉDRIQUE À LONGUES DISTANCES DE L'ATOME D'ALUMINIUM PAR
LES ATOMES DE CHLORE.



Les distances interatomiques Al...Cl s'étalent de 3,9735 Å à 4,4007 Å et les angles ont des valeurs variant de 114 à 122° pour ceux à 180° dans l'octaèdre parfait et de 46 à 120° pour ceux à 90°. Un tétraèdre également déformé peut-être mis en évidence par les atomes de Chlore suivants : Cl(2) 2/212, Cl(4) 3/101, Cl(2) 2/112, Cl(4) 3/1-11.

Au total, 182 coordonnées internes sont définies nécessitant l'introduction de 40 atomes différents voisins de ceux de la maille. Les 57 constantes de force nécessaires au calcul du champ de forces se répartissent de la façon suivante :

- 4 constantes pour la liaison Al...Cl
- 6 constantes pour la déformation angulaire
- 6 constantes pour l'interaction d'une liaison Al...Cl sur une autre dans un même anion
- 7 constantes pour les interactions $\text{Li}^+ \dots \text{Cl}$
- 4 constantes pour les interactions Al... Li^+
- 19 constantes pour les interactions Cl...Cl d'anions différents
- 6 constantes pour les interactions Al...Cl d'anions différents
- 1 constante pour l'interaction Li...Li
- 2 constantes pour l'interaction d'une liaison avec un angle d'un même anion
- 2 constantes pour l'interaction d'un angle sur un autre d'un même anion

Le tableau III.13 réunit ces constantes de force avec leurs

Tableau III.13: Valeurs et caractérisations des constantes de force de LiAlCl_4 .

Valeurs des constantes de force en mdyn/ Å	Caractérisations	Distances interatomiques en Å
2,3043	liaison Al-Cl	2,1223
0,09386	interaction d'une liaison sur une autre dans un même anion	3,3879 (Cl-Cl)
0,4972	déformation angulaire	3,3879 (Cl-Cl)
0,1664	interaction Li..Cl	2,4536
0,1958	interaction Li..Al	3,3083
0,01002	interaction Cl..Cl d'anions différents	3,5817
-0,354	interaction d'une liaison sur un angle (indépendants)	sans objet
0,04972	interaction d'une liaison sur un angle (côté commun)	sans objet
0,00486	interaction d'un angle sur un autre (côté commun)	sans objet
-0,09386	interaction d'un angle sur un autre (opposés par le sommet)	sans objet

valeurs et caractéristiques. Pour une même série, la variation de la valeur est linéaire avec la distance interatomique comme nous l'avons fait pour les autres composés précédents.

III.2. Résultats : Description des modes en terme de distribution d'énergie potentielle.

La distribution d'énergie potentielle de chaque mode actif en diffusion Raman et en absorption Infrarouge est présentée dans les tableaux III.14 à III.17 respectivement ; les contributions supérieures à 15 % étant prises en considération.

Une attribution des modes normaux de vibration peut être proposée, en nous aidant de la description des modes en terme de déplacements cartésiens.

III.3. Discussion et conclusion.

La divergence entre les valeurs de fréquences calculées et expérimentales est inférieure à 1 % sur l'ensemble du spectre Raman ce qui est très satisfaisant.

Les constantes de force d'interaction aux valeurs élevées ne font que se confirmer et se multiplier dans le sel de lithium. Le calcul met en évidence l'importance de l'interaction Li...Cl, comme le prédisaient déjà RYTTER et OYE (45) dans leurs travaux à l'état fondu. Les mêmes remarques que pour le tétrachloroaluminate de sodium peuvent être faites à propos de la distribution d'énergie

Tableau III.14 : Description des modes internes actifs en diffusion Raman en terme de distribution

d'énergie potentielle.

Fréquences Raman			Attributions des modes		
Valeurs observées en cm^{-1} à 298 K	Valeurs observées en cm^{-1} à 80 K	Valeurs calculées en cm^{-1} à 298 K	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle	
$\nu_1(A_1)$	352	352	A_g	85 % Al-Cl	
		354	B_g	84 % Al-Cl	
$\nu_2(E)$	132	134	A_g	84 % Cl-Al-Cl + 23 % Li-Cl - 17 % angle-angle	
	128	132	B_g	86 % Cl-Al-Cl + 17 % Li-Cl - 17 % angle-angle	
	123	119	A_g	103 % Cl-Al-Cl - 22 % angle-angle	
		119	B_g	104 % Cl-Al-Cl - 22 % angle-angle	
$\nu_3(F_2)$	518	525	A_g	112 % Al-Cl - 32 % liaison-angle	
		509	B_g	115 % Al-Cl - 33 % liaison-angle	
	496	500	A_g	114 % Al-Cl - 32 % liaison-angle	
		500	B_g	113 % Al-Cl - 31 % liaison-angle	
	467	466	A_g	128 % Al-Cl - 35 % liaison-angle	
		467	B_g	129 % Al-Cl - 35 % liaison-angle	
$\nu_4(F_2)$	192	194	A_g	73 % Cl-Al-Cl + 15 % Li..Cl - 18 % liaison-angle	
		191	B_g	73 % Cl-Al-Cl + 17 % Li..Cl - 19 % liaison-angle	
		179	A_g	75 % Cl-Al-Cl - 19 % liaison-angle	
		181	B_g	74 % Cl-Al-Cl - 17 % liaison-angle	
	167	168	A_g	93 % Cl-Al-Cl - 17 % liaison-angle + 18 % angle-angle	
		169	B_g	92 % Cl-Al-Cl - 30 % liaison-angle + 18 % angle-angle	

Tableau III.15 : Description des modes externes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Raman	Attribution des modes		
Valeurs observées en cm^{-1} à 298 K	Valeurs observées en cm^{-1} à 80 K	Valeurs calculées en cm^{-1} à 298 K	Symétries Distribution de l'énergie potentielle
T(Li ⁺)		404	A _g 49 % Li..Cl + 39 % Li..Al + 15 % Al-Cl
		403	B _g 50 % Li..Cl + 35 % Li..Al + 18 % Al-Cl
		385	A _g 52 % Li..Cl + 35 % Li..Al + 15 % Al-Cl
		388	B _g 55 % Li..Cl + 40 % Li..Al
		319	A _g 79 % Li..Cl + 19 % Li..Al
		313	B _g 74 % Li..Cl + 20 % Li..Al
L(AlCl ₄ ⁻)	91	97	A _g 80 % Li..Cl
		104	B _g 71 % Li..Cl + 15 % Li..Al
	82	83	A _g 58 % Li..Cl + 20 % Cl..Cl anions ≠ + 15 % Li..Cl
		81	B _g 55 % Li..Cl + 23 % Cl..Cl anions ≠ + 17 % Li..Cl
		39	A _g 89 % Cl..Cl anions ≠
		42	B _g 73 % Cl..Cl anions ≠
T(AlCl ₄ ⁻)	70	57	A _g 53 % Cl-Cl anions ≠ + 23 % Li..Cl + 19 % Li..Al
		76	B _g 48 % Li..Cl + 25 % Cl..Cl anions ≠ + 20 % Li..Al
	47	53	A _g 51 % Cl..Cl anions ≠ + 32 % Li..Cl
		44	B _g 88 % Cl..Cl anions ≠
	31	30	A _g 89 % Cl..Cl anions ≠
		35	B _g 92 % Cl..Cl anions ≠

Tableau III.1 6: Description des modes internes actifs en absorption infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Infrarouge	Attribution des modes	
Valeurs calculées en cm^{-1} à 298 K	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle
$\nu_1(A_1)$ 353	A_u	85 % Al-Cl
354	B_u	82 % Al-Cl
141	A_u	75 % Cl-Al-Cl + 28 % Li..Cl - 16 % angle-angle
$\nu_2(E)$ 150	B_u	70 % Cl-Al-Cl + 34 % Li..Cl
119	A_u	104 % Cl-Al-Cl - 21 % angle-angle
122	B_u	98 % Cl-Al-Cl - 20 % angle-angle
514	A_u	110 % Al-Cl - 31 % liaison-angle
515	B_u	110 % Al-Cl - 31 % liaison-angle
$\nu_3(F_2)$ 494	A_u	122 % Al-Cl - 33 % liaison-angle
501	B_u	109 % Al-Cl - 30 % liaison-angle
466	A_u	129 % Al-Cl - 35 % liaison-angle
466	B_u	129 % Al-Cl - 35 % liaison-angle
186	A_u	73 % Cl-Al-Cl - 16 % liaison-angle
190	B_u	72 % Cl-Al-Cl - 17 % liaison-angle
$\nu_4(F_2)$ 181	A_u	77 % Cl-Al-Cl - 17 % liaison-angle + 15 % angle-angle
181	B_u	75 % Cl-Al-Cl - 18 % liaison-angle
167	A_u	94 % Cl-Al-Cl - 30 % liaison-angle
167	B_u	93 % Cl-Al-Cl - 30 % liaison-angle + 18 % angle-angle

Tableau III.17 : Description des modes externes actifs en absorption infrarouge en terme
de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Infrarouge		Attribution des modes
Valeurs calculées en cm ⁻¹ à 298 K	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle
T(Li ⁺)	404 A _u	51 % Li..Cl + 39 % Li..Al
	403 B _u	49 % Li..Cl + 35 % Li..Al + 20 % Al-Cl
	387 A _u	53 % Li..Cl + 41 % Li..Al
	384 B _u	53 % Li..Cl + 34 % Li..Al + 16 % Al-Cl
	316 A _u	78 % Li..Cl + 18 % Li..Al
	310 B _u	75 % Li..Cl + 19 % Li..Al
L(AlCl ₄ ⁻)	102 A _u	84 % Li..Cl
	97 B _u	79 % Li..Cl + 17 % Cl..Cl anions ≠
	83 A _u	55 % Li..Cl + 23 % Cl..Cl anions ≠ + 18 % Li..Al
	78 B _u	60 % Li..Cl + 29 % Cl..Cl anions ≠
	47 A _u	29 % Li..Cl + 55 % Cl..Cl anions ≠
	52 B _u	76 % Cl..Cl anions ≠
T(AlCl ₄ ⁻)	66 A _u	41 % Li..Cl + 39 % Cl..Cl anions ≠ + 16 % Li..Al
	0 B _u	mode acoustique
	31 A _u	73 % Cl..Cl anions ≠ + 20 % Li..Cl
	0 B _u	mode acoustique
	0 A _u	mode acoustique
	40 B _u	52 % Cl..Cl anions ≠ + 28 % Li..Al

potentielle. Pour le mode E, dans le sel de lithium, nous n'avons plus de chevauchement avec un mode de réseau. Nous ne savons pas si les spectres de diffusion Raman du cristal orienté présenteraient des anomalies comme pour NaAlCl_4 car nous n'avons malheureusement pas réussi à synthétiser des cristaux de qualité et de taille suffisantes.

C) Le tétrachloroaluminate de Potassium.

C'est le dernier composé de la famille des tétrachloroaluminates alcalins et pseudo-alcalins à être présenté dans ce travail.

I. Rappels cristallographiques.

Une étude structurale très incomplète a été proposée par SEMENENKO et al (56) à température ambiante ; elle fut reprise et complétée par MAIRESSE et coll (15, 20). Ces derniers auteurs indiquent qu'à température ambiante, le tétrachloroaluminate de Potassium cristallise dans une maille monoclinique, de groupe d'espace $P2_1$ (C_2) de paramètres $a = 10,481 \text{ \AA}$, $b = 7,183 \text{ \AA}$, $c = 9,272 \text{ \AA}$ et $\alpha = 93,10^\circ$ avec quatre édifices formulaires. Tous les atomes sont en position générale soit des sites 2a de symétrie C_1 . Deux motifs sont nécessaires à la description de la maille, étant donnée la multiplicité du site ; le tableau III.18 donne les coordonnées atomiques des différents atomes.

Le code des positions équivalentes est x, y, z et $1/2 + x, -y,$

- z .

Tableau III.18 : Coordonnées atomiques de $KAlCl_4$

	x/a	y/b	z/c
Al(1)	0,66476	0,00684	0,93364
Cl(1)	0,82627	0,02627	0,79775
Cl(2)	0,49136	-0,05529	0,82005
Cl(3)	0,69143	-0,21208	1,07820
Cl(4)	0,65197	0,26563	1,05837
Al(2)	0,55648	0,49178	0,56406
Cl(5)	0,39284	0,46968	0,69956
Cl(6)	0,72303	0,54093	0,68917
Cl(7)	0,53210	0,71491	0,42553
Cl(8)	0,57180	0,23409	0,44228
$K^+(1)$	0,91778	0,44414	0,94521
$K^+(2)$	0,30495	0,05277	0,55656

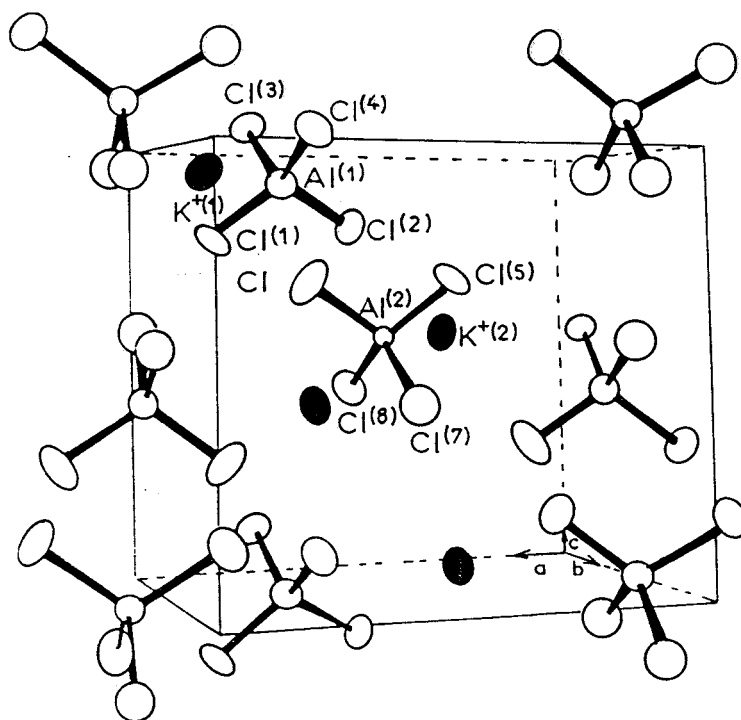


Fig. III.15: VUE TRIDIMENTIONNELLE DE LA MAILLE DE $KAlCl_4$.

La figure III.15 représente la vue tridimensionnelle de la maille de KAlCl_4 . Peu de temps après la parution de cette structure X, MEYER et SCHWAN (110) indiquent dans une note que les tétrachloroferrate, gallate et aluminate de potassium présentent deux transitions de phase réversibles. Selon ces auteurs, la phase basse température (phase I) de KAlCl_4 , existe pour des températures inférieures à -77°C , la phase intermédiaire (phase II) est mise en évidence entre -77°C et $+114^\circ\text{C}$ et la phase haute température (phase III) est obtenue pour des températures supérieures à 114°C . Ils précisent également que la structure de la phase I n'est pas encore connue, celle de la phase II est monoclinique de groupe d'espace P2_1 , (ce qui est en accord avec ce qui précède) et celle de la phase III est orthorhombique de groupe d'espace Pnma comme pour les sels de Rubidium, Césium et Ammonium.

II. Etude par Spectrométrie Raman.

OYE et al (46) ont réalisé l'étude par spectroscopie moléculaire de KAlCl_4 à l'état fondu ; ils localisent les fréquences de l'anion AlCl_4^- à des valeurs de :

- 487 cm^{-1} pour le mode $\nu_3(\text{F}_2)$,
- 350 cm^{-1} pour le mode $\nu_1(\text{A}_1)$,
- 182 cm^{-1} pour le mode $\nu_4(\text{F}_2)$
- et 122 cm^{-1} pour le mode $\nu_2(\text{E})$.

II.1. Etude de l'échantillon polycristallin.

Le spectre de diffusion Raman d'un échantillon polycristallin présente à température ambiante les quatre bandes caractéristiques de l'anion AlCl_4^- situées :

entre 478 et 505 cm^{-1} pour le mode $\nu_3(\text{F}_2)$,

à 354 cm^{-1} pour le mode $\nu_1(\text{A}_1)$,

entre 181 et 192 cm^{-1} pour le mode $\nu_4(\text{F}_2)$ et

entre 126 et 133 cm^{-1} pour le mode $\nu_2(\text{E})$.

Ces valeurs sont assez proches de celles obtenues sur le sel fondu.

Le dénombrement des modes normaux de vibration est réalisé à partir de la méthode du site de HALFORD ; le tableau III.19 représente les corrélations entre les différents groupes ponctuels.

Tableau III.19 : Tableau de corrélations de K AlCl_4

Groupe moléculaire	Groupe de site	Groupe facteur
T_d	C_1	C_2
ν_1 A_1 A_2 ν_2 E F_1 ν_3, ν_4 F_2	A $\text{Tx}, \text{Ty}, \text{Tz}$ $\text{Rx}, \text{Ry}, \text{Rz}$	$\text{A } x^2, y^2, z^2, yz$ $\text{B } xy, xz$

La mesure du taux de dépolarisation, sur cristal orienté, des raies enregistrées selon la convention de PORTO (34) doit en permettre l'attribution.

II.2. Etude du cristal orienté

Le cristal retenu avait la forme d'un bâtonnet de dimensions $10 \times 3 \times 3$ mm. L'axe de croissance est b et les faces appartiennent aux familles de plans $[100]$, $[010]$ et $[001]$; l'axe hélicoïdal 2_1 est suivant a . La figure III.16 montre les enregistrements des spectres de diffusion Raman obtenus à température ambiante sur cristal orienté, tous différents suivants les combinaisons alors qu'ils devraient être identique 2 à 2. Ne pouvant interpréter les spectres obtenus dans le groupe facteur C_2 , nous (111) avons essayé de déterminer la symétrie apparente du cristal.

II.2.a. Détermination de la symétrie apparente du cristal.

Il apparaît raisonnable de dire qu'il existe au moins quatre modes normaux différents à partir des observations faites issues de la figure III.16. Les groupes facteurs compatibles sont alors D_{2h} , D_2 et C_{2v} tous relatifs au système orthorhombique. Dans l'hypothèse du groupe D_{2h} , l'atome d'Aluminium est nécessairement dans des sites $4c$ (C_s) pour être en accord avec la multiplicité et pouvoir établir la corrélation entre le groupe moléculaire et le groupe de site. Le tableau II.2

montre que deux composantes de type B_{1g} sont attendues pour le mode F_2 et une pour le mode E ; la figure III.16 montre qu'il en existe 3 pour le premier mode et aucune pour le second dans l'orientation qui laisse cette espèce inchangée soit $Z(XY)X$. Nous ne pouvons donc pas retenir cette hypothèse.

De même nous ne pouvons retenir le groupe C_{2v} où l'atome d'Aluminium est dans un site de symétrie C_1 , à cause des observations faites sur le spectre dans l'orientation $Z(XY)X$ en comparaison avec les espèces attendues théoriquement.

Il ne reste donc que le groupe facteur D_2 . Lors de la détermination de la structure X, les auteurs ont remarqué que les taches correspondant aux réflexions $0k0$ et $00l$ n'existent avec une intensité notable que pour des valeurs paires des indices k et l ; lorsque k et l sont impairs toutes les réflexions sont très faibles. Ceci est la caractéristique de l'existence d'axes hélicoïdaux d'ordre 2 suivant les directions $[010]$ et $[001]$. On peut donc dire que la symétrie apparente du cristal de $KAlCl_4$ est celle d'un système orthorhombique de groupe d'espace $P2_12_12_1$ (D_2) ; l'angle α de la maille monoclinique est voisin de l'angle droit.

Le dénombrement des modes normaux de vibration est donc le même que pour $NaAlCl_4$ (tableau III.2.)

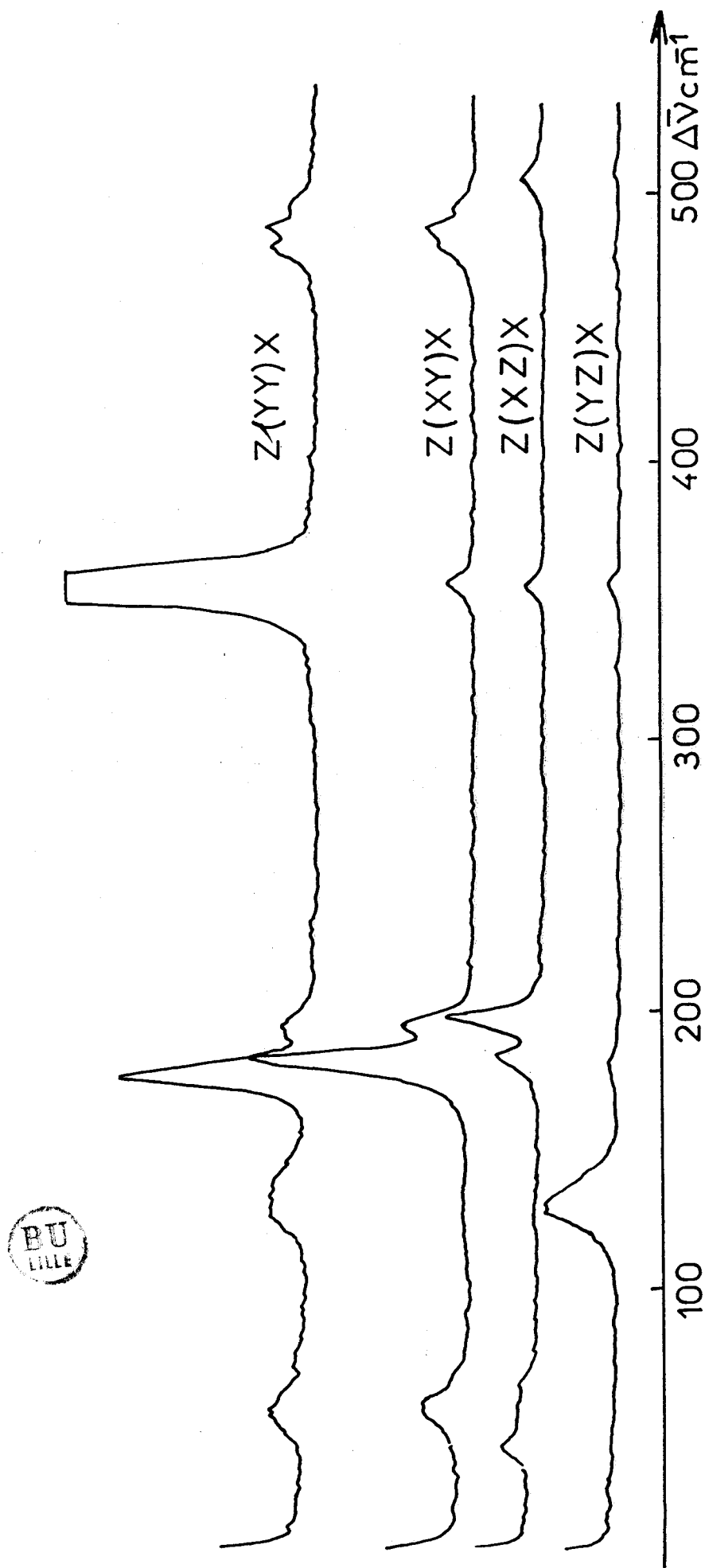


FIG. III.16: SPECTRES RAMAN D'UN MONOCRISTAL ORIENTÉ DE KAlCl_4 A 298K.

II.2.b. Attribution des modes de vibration.

L'attribution des modes de vibration a été réalisée à température ambiante à partir de la mesure du taux de dépolarisation des raies (figure III.16). A température de l'azote liquide, l'assignation a été faite en nous aidant des spectres de diffusion Raman du cristal orienté obtenus à 220 K (figure III.17 et III.18). Il ne nous a malheureusement pas été possible d'obtenir des enregistrements à des températures plus basses, malgré toutes les précautions expérimentales, car le monocristal s'est toujours détérioré ceci étant dû à l'existence de la transition de phase II--> I située vers -77°C .

Les modes internes se répartissent de la façon suivante :

- A 80 K, la bande relative à la fréquence $\nu_4(\text{F}_2)$ par effet de site éclate en une raie fine à 170 cm^{-1} et deux doublets à $177\text{-}182\text{ cm}^{-1}$ et à $197\text{-}202\text{ cm}^{-1}$. Ces doublets révèlent l'effet du couplage intermoléculaire. Ces différentes composantes sont identifiées à l'aide des spectres des figures III.16 et III.18.

- Dès la température ambiante, le massif attribuable à la fréquence $\nu_3(\text{F}_2)$ est constitué de quatre maxima à 478, 487, 496 et 505 cm^{-1} . Les spectres du cristal orienté (figures III.16 et III.18) montrent que les trois premiers sont relatifs aux espèces A et B_1 non séparées et le dernier aux espèces B_2 et B_3 .

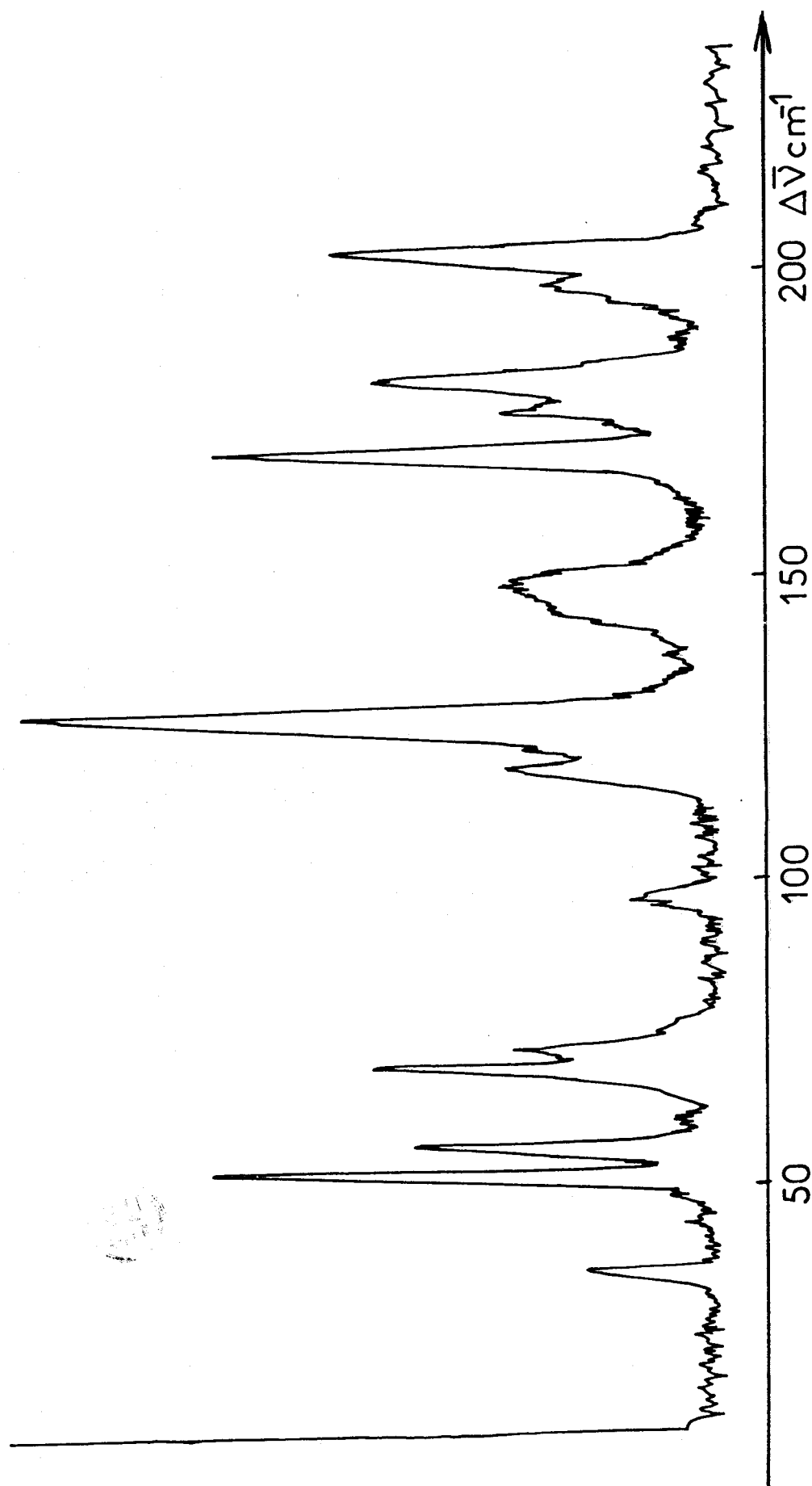


FIG. III.17A: SPECTRE RAMAN DE BASSES FRÉQUENCES D'UN ÉCHANTILLON POLYCRISTALLIN DE KAlCl_4 A 80K.

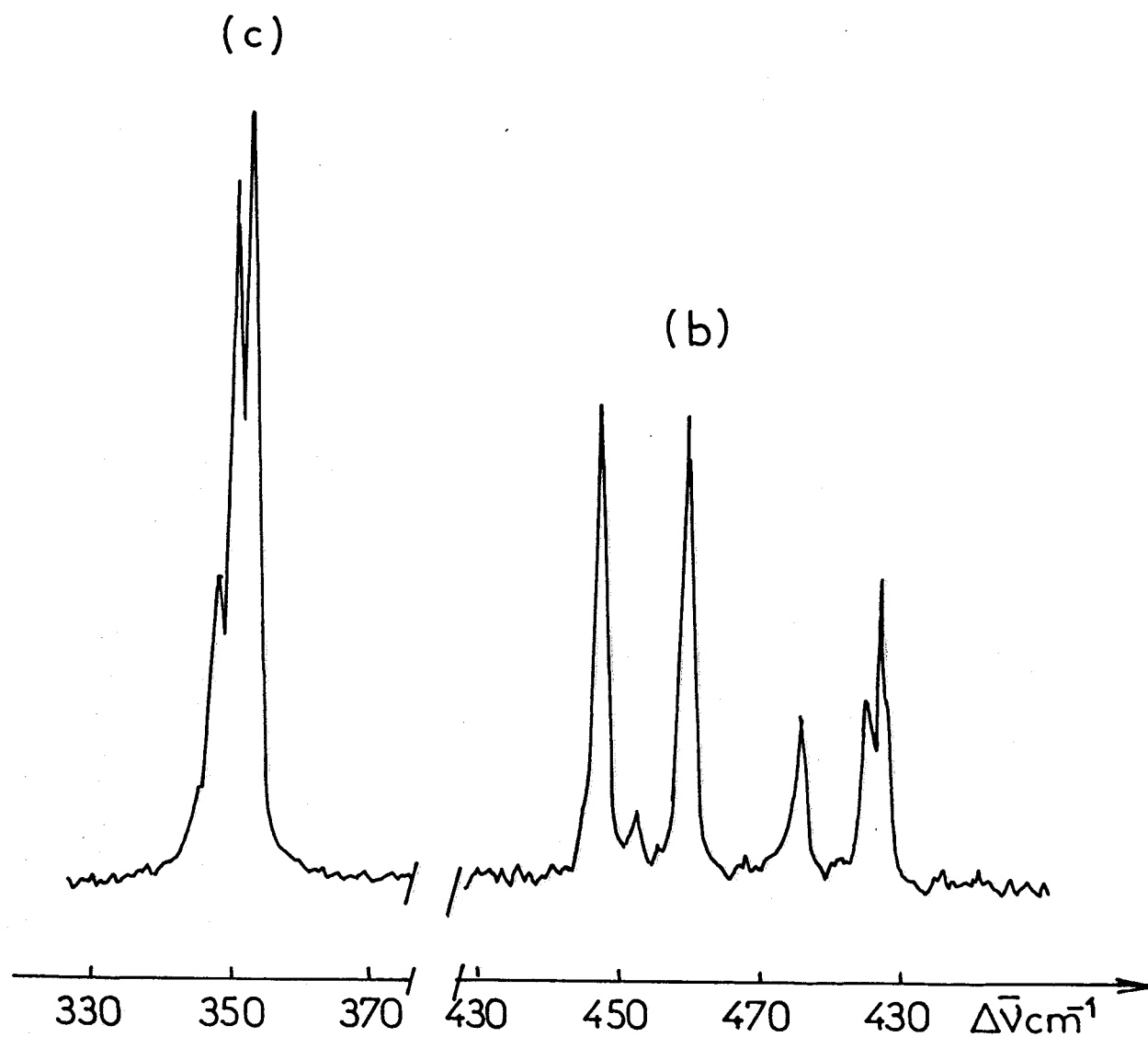


FIG. III.17B: SPECTRE RAMAN D'UN ÉCHANTILLON POLYCRISTALLIN DE KAlCl_4 À 80K, DOMAINE RELATIF À
(B) L'ÉLONGATION ANTISYMETRIQUE Al-Cl
(C) L'ÉLONGATION SYMETRIQUE Al-Cl .



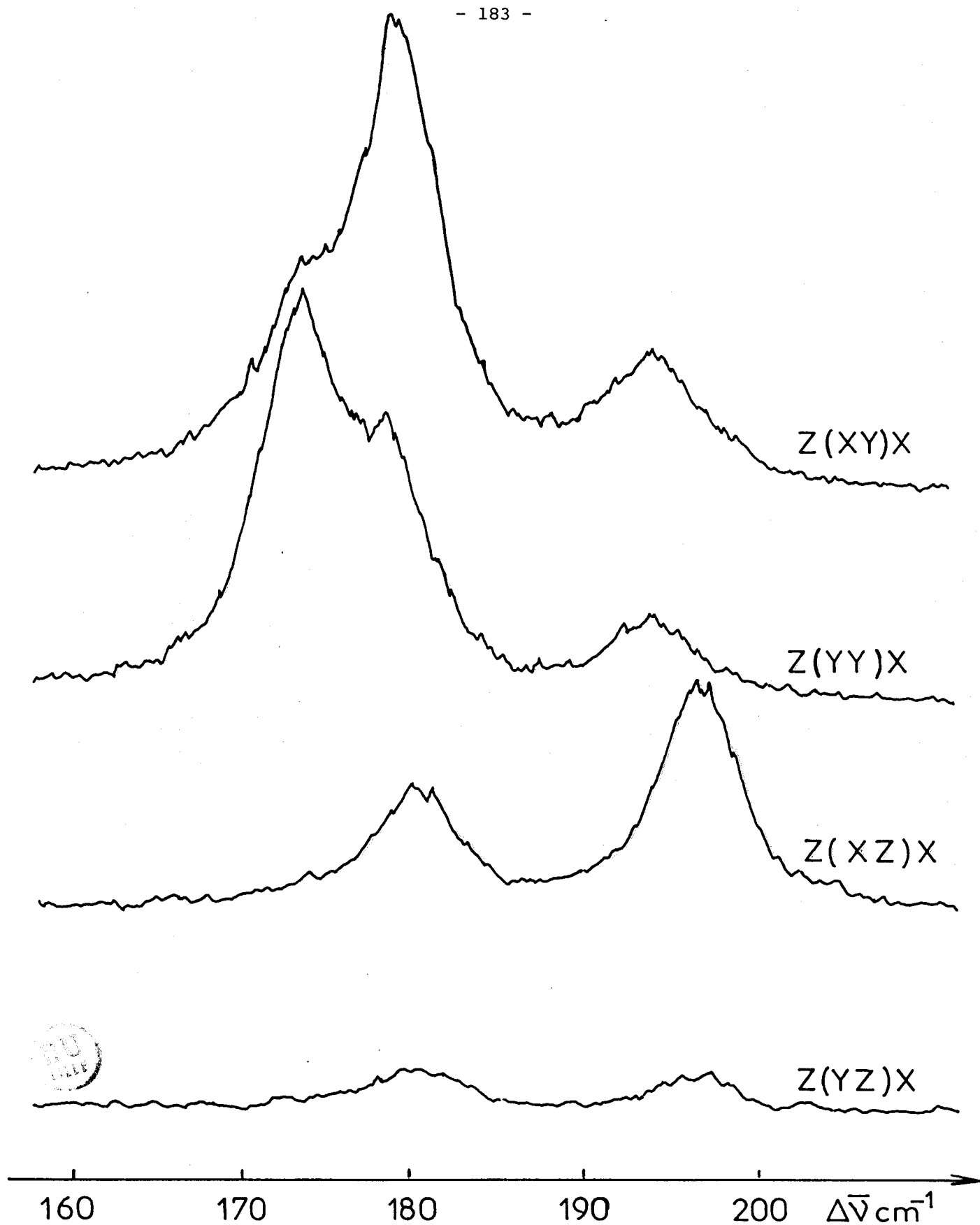


FIG. III.18A: SPECTRES RAMAN D'UN MONOCRISTAL ORIENTÉ DE KAlCl₄ À 220K, DOMAINE DE FRÉQUENCES RELATIF À LA DÉFORMATION ANTISYMMÉTRIQUE F₂

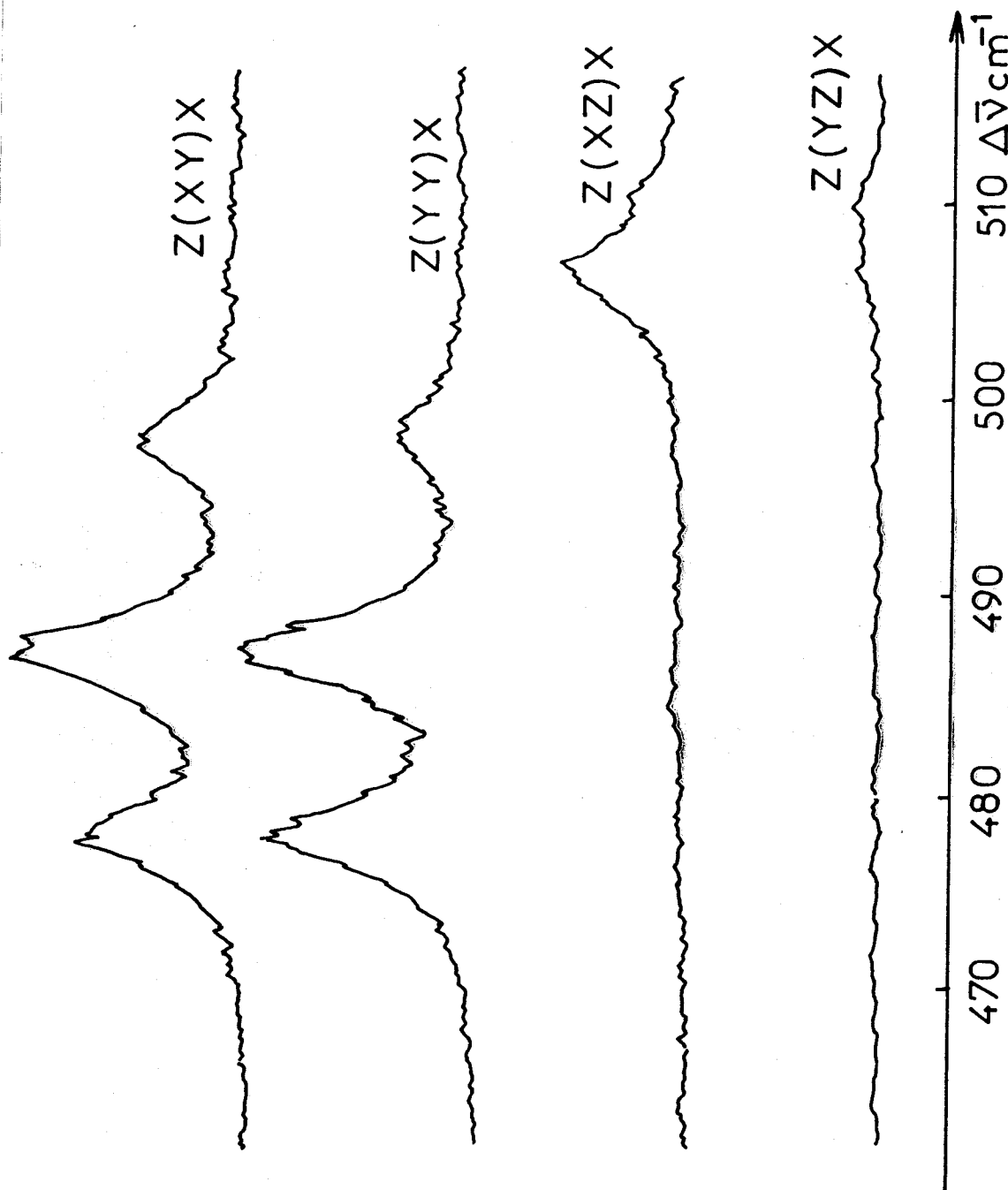


FIG. III.18B: SPECTRES RAMAN D'UN MONOCRISTAL ORIENTÉ DE KAlCl₄ À 220K,
DOMAINE RELATIF À LA FRÉQUENCE D'ÉLONGATION ANTISYMMÉTRIQUE AL-CL.



- La bande correspondante à la fréquence $\nu_2(E)$ à température ambiante est large et non résolue. Un maximum et un épaulement sont relevés à 126 et 133 cm^{-1} respectivement. L'évolution du spectre au cours du refroidissement semble révéler la présence d'un mode externe de libration superposé aux modes internes. A 80 K, par effet de site nous observons un éclatement en deux bandes dont seule celle située vers les basses fréquences présente deux composantes distinctes dû au couplage intermoléculaire; la seconde demeurant non résolue à cause de la présence d'un mode externe glissant vers les hautes fréquences lors du refroidissement.

- Finalement, la bande relative à la fréquence d'élongation totalement symétrique $\nu_1(A_1)$ se présente à 80 K sous la forme d'un quadruplet. La mesure du taux de dépolarisation suivant les différentes combinaisons à 220 K (figure III.18) ne nous autorise pas à attribuer ces quatres composantes aux modes A , B_1 , B_2 et B_3 . Nous interprétons donc ce phénomène comme étant l'effet isotopique du chlore, phénomène déjà rencontré de façon moins nette dans le cas de Li, Rb et CsAlCl_4 . Une mesure précise des valeurs de fréquences de ces quatre raies donne 351,7 ; 349,3 ; 346,9 et 344,5 cm^{-1} , correspondant à un écart de 2,4 cm^{-1} entre maximum ce qui est un bon accord avec la règle de TELLER et REDLICH où la séparation théorique entre deux composantes est de 2,6 cm^{-1} .

Néanmoins, nous constatons une intensité crête de la raie à 351,7 cm^{-1} trop forte par rapport aux intensités attendues pour l'anion isolé, intensités relatives fonction de l'abondance

isotopique naturelle (75 % de ^{35}Cl et 25% de ^{37}Cl). De telles anomalies d'intensités ont été signalées pour d'autres composés chlorés tétraédrique (112, 117) et sont interprétées comme résultant d'interactions intermoléculaires qui rendent les Chlore non équivalents par des environnements différents. Les constantes de force relatives aux modes d'élongation seraient affectées et entraîneraient des glissements en fréquence pour certaine conformation isotopiques d'où les modifications d'intensité observées. Dans KAlCl_4 tous les atomes de Chlore ne sont pas équivalents à température ambiante ; pour les deux motifs un des Chlore est sous l'influence de trois cations et les trois autres deux ions K^+ sont en interaction. Nous avons vu que pour NaAlCl_4 qui a la structure supposée de la phase basse température, chaque Chlore est sous l'influence de deux cations Na^+ . L'évolution des spectres de diffusion Raman de KAlCl_4 au cours du refroidissement ne semblent pas présenter de discontinuité susceptible de traduire une variation polymorphique. Seule une structure X à basse température devrait permettre d'éclaircir ce problème.

Les modes de réseau ont été classés en modes de translation et en modes de libration. Ces derniers glissent vers les hautes fréquences de plusieurs cm^{-1} au cours du refroidissement

Le tableau III.20 rassemble les valeurs de fréquence des raies observées à 298 K et 80 K ainsi que leur attribution proposée.

Tableau III.20 : Valeurs de fréquences et attributions des vibrations de $K AlCl_4$

Modes	Valeurs de fréquences Raman à 298 K	Valeurs de fréquences Raman à 80 K	Attributions proposées
$\nu_1(A_1)$	354	352	$A Al^{35}Cl_4$
		349	$A Al^{35}Cl_3^{37}Cl$
		347	$A Al^{35}Cl_2^{37}Cl_2$
		345	$A Al^{35}Cl^{37}Cl_3$
$\nu_2(E)$	133	148	} A_1, B_3
		144	
	126	125	} A_1, B_3
		118	
$\nu_3(F_2)$	505	513	} B_2, B_3
		511	
		501	
	496	485	} A, B_1
	487	478	
	478	472	
$\nu_4(F_2)$	192	202	} A, B_1, B_2, B_3
		197	
	181	182	} A, B_1
		177	
modes	133 ?	170	} A, B_1
		148	
		97	
		72	
externes	66	69	T
		61?	T
		55	L
		40	T
	25	35	T



II.3. Conclusion.

L'étude par spectrométrie Raman du tétrachloroaluminate de potassium fait apparaître une symétrie apparente orthorhombique dont le groupe d'espace serait $P2_12_12_1$ (D_2). Il n'est pas impossible que la structure basse température de ce cristal ($<-77^\circ\text{C}$) appartiennent au système orthorhombique de groupe spatial $P2_12_12_1$. Ceci montre la position privilégiée de KAlCl_4 dans la famille des tétrachloroaluminates d'alcalins et pseudo-alcalins puisque la phase III ($>114^\circ\text{C}$) cristallise dans le même groupe spatial que NO^+ , NH_4^+ , Cs^+ , Rb^+ AlCl_4^- et que la phase I ($<-77^\circ\text{C}$) aurait le même groupe spatial que NaAlCl_4 .

Pour terminer l'étude spectroscopique des tétrachloroaluminates et mener une étude comparative (chapitre IV) comme cela a été proposé par radiocristallographie (15, 44) nous avons réalisé un calcul de champ de forces.

III. Calcul du champ de forces :

III.1. Définitions des coordonnées internes et des constantes de force.

Nous avons utilisé la structure de KAlCl_4 décrite par radiocristallographie. Pour définir nos coordonnées internes, nous

nous sommes limités à distance interatomique de 3,815 Å. Lors des précédents calculs, nous avons remarqué que l'introduction d'interactions à plus grandes distances, environ $1,8 \times d(\text{Al}-\text{Cl})$ de l'anion influait peu sur le résultat. Les liaisons Al-Cl, les déformations d'angle Cl-Al-Cl, les interactions $\text{K}^+ \dots \text{Cl}$, $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ de même et d'anions différents constituent les différentes coordonnées internes rassemblées dans le tableau III.21 avec leurs caractéristiques. Pour le tétrachloroaluminate de Potassium les plus courtes distances $\text{K}^+ \dots \text{Al}$ et $\text{Al} \dots \text{Cl}$ d'anions différents valent 4,1078 Å et 3,9812 Å respectivement ; les valeurs des constantes de forces que nous avons utilisées sont soit très faibles, soit nulles pour ces interactions dans les sels où la longueur $\text{Al} \dots \text{Cl}$ d'édifices différents est plus faible que celle de $\text{M}^+ \dots \text{Al}$.

La répartition des atomes de Potassium autour d'un motif est similaire à celle de Cs et $\text{NH}_4 \text{AlCl}_4$ comme nous pouvons le constater sur la figure III.19. Nous remarquons que les plans parallèles qui prennent en "sandwich" l'ion AlCl_4^- sont les mêmes pour les deux motifs et que l'octaèdre déformé, figure engendrée par les cations dans NaAlCl_4 , est également présent. Il est formé par les Potassium K(1) en position 1/000, 1/0-10, 2/-112, 2/-102 et K(1') en 2/001 et 2/002. Le septième cation K(1') en 1/000 participe à l'octaèdre du second motif.

La figure III.20 donne la distribution des atomes de chlore autour des Potassium K(1) et K(1'). L'environnement des deux cations

Tableau III.21 : Caractéristiques des coordonnées internes de $K AlCl_4$

Distances interatomiques en Å	Caractérisations
2,1150	liaisons Al-Cl
2,1194	
2,1216	
2,1230	
2,1356	
2,1371	
2,1391	
2,1398	
3,4113	interactions Cl-Cl d'un même anion $AlCl_4^-$
3,4183	
3,4187	
3,4458	
3,4710	
3,4736	
3,4890	
3,4892	
3,4905	
3,5004	
3,5328	
3,5666	
3,1968	interactions $K^+ \dots Cl$
3,2217	
3,2350	
3,2550	
3,2638	
3,2850	
3,3107	
3,3114	
3,3185	
3,3289	
3,3385	
3,3697	
3,5658	interactions Cl...Cl d'anions $AlCl_4^-$ différents
3,5941	
3,7117	
3,7138	
3,7597	
3,5411	
3,5796	
3,6767	
3,6803	
3,6905	
3,7361	
3,7473	
3,7689	
3,7769	



FIG. III.19: ENVIRONNEMENT DES ANIONS AlCl_4^- PAR LES CATIONS K^+ DANS LA MAILLE DE KAlCl_4 .

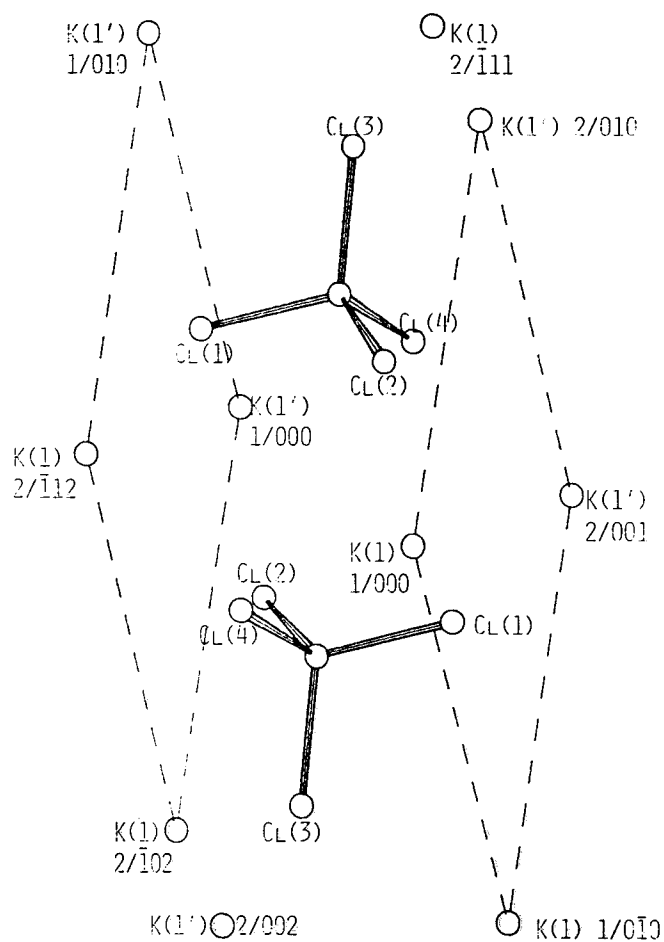
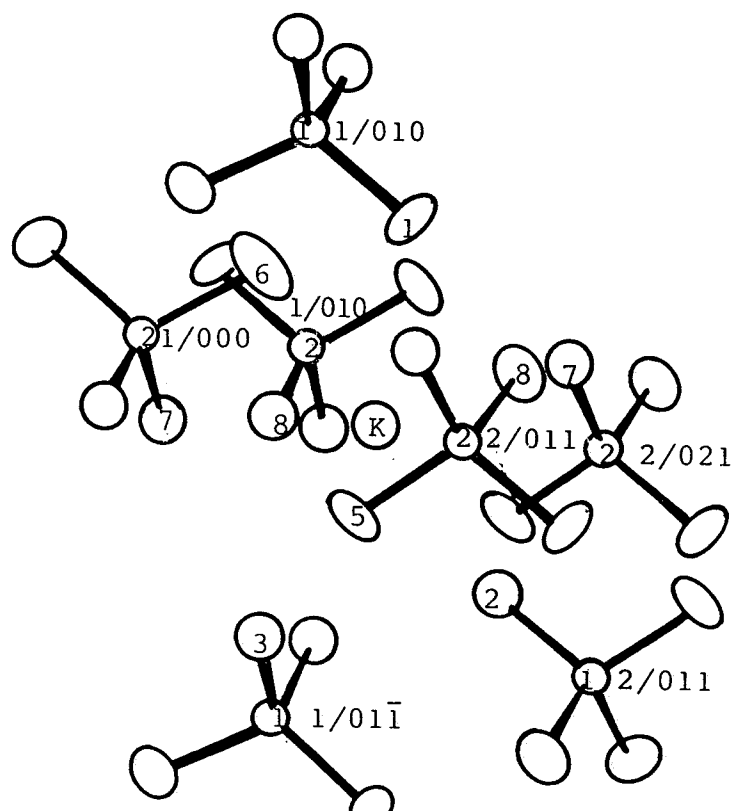


FIG. III.20: ENVIRONNEMENT DU CATION K^+ PAR LES ATOMES DE CHLORE DANS LA MAILLE DE KAlCl_4 .



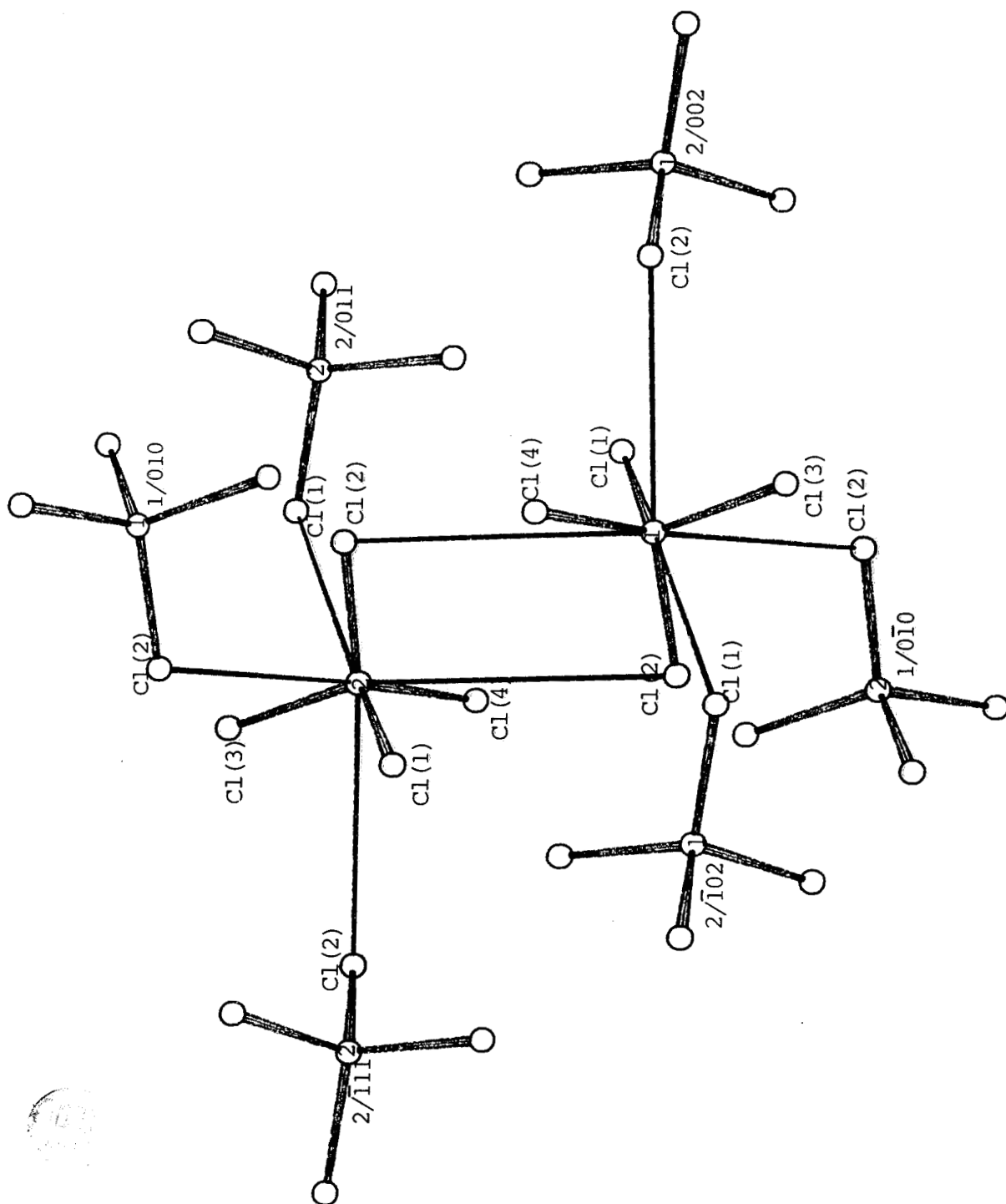
est identique et il est très difficile de définir la figure géométrique décrite par cette répartition.

A longue distance l'atome d'Aluminium est entouré par 4 Chlore formant un tétraèdre déformé. Les distances varient entre 3,986 et 4,601 Å et les angles entre 97 et 118° pour l'Aluminium du premier motif, pour le second ces valeurs se situent de 3,981 à 4,749 Å pour les longueurs entre 98 et 119° pour les angles. La figure III.21 montre que les directions de ces tétraèdres relatifs aux deux Aluminium sont parallèles entre-elles.

Les 92 coordonnées internes retenues ont été définies à partir de 21 atomes différents voisins immédiats de ceux de la maille. 66 constantes de force ont été nécessaires et se répartissent de la façon suivante :

- 8 constantes pour la liaison Al-Cl
- 12 constantes pour la déformation angulaire
- 12 constantes pour l'interaction d'une liaison sur une autre dans un même anion
- 17 constantes pour l'interaction $K^+ \dots Cl$
- 9 constantes pour l'interaction $Cl \dots Cl$ d'anions différents
- 4 constantes pour les interactions angle-liaison d'un même anion
- 4 constantes pour les interactions angle-angle d'un même anion.

FIG. III.21: ENVIRONNEMENT TÉTRAÉDRIQUE À LONGUES DISTANCES DE L'ATOME D'ALUMINIUM
PAR LES ATOMES DE CHLORE DANS LA MAILLE DE $KAlCl_4$.



Pour un même type de constantes de force, sa valeur varie linéairement en fonction de la distance interatomique. Le tableau III.22 rassemble les valeurs utilisées de ces différentes constantes de force et leurs caractéristiques.

Tableau III.22 : Valeurs et caractérisations des constantes de force.

Valeurs des constantes de force en $\text{mdyn}/\text{\AA}$	Caractérisations	Distances interatomiques en $\text{\AA}$
2,0144	liaison Al-Cl	2,1150
0,19304	interaction d'une liaison sur une autre dans un même anion	3,4113 (Cl..Cl)
0,4938	déformation angulaire	3,4113 (Cl..Cl)
0,08423	interaction $\text{K}^+ \dots \text{Cl}$	3,1968
0,01155	interaction Cl..Cl d'anions différents	3,5411
0,04938	interactions liaison-angle	sans objet
0,04928	(côté commun)	
-0,06804	interaction angle-angle	sans objet
	(indépendants)	
-0,06414	interaction angle-angle	sans objet
	(côté commun)	
-0,19304	interactions angle-angle	sans objet
-0,19264	(opposés par le sommet)	

III.2. Résultats : Description des modes en terme de distribution d'énergie potentielle.

Les tableaux III.23 à III.24 donnent la distribution d'énergie potentielle de chaque mode ; les espèces A et B sont à la fois actives en diffusion Raman et en absorption infrarouge. La limite de contribution ayant une signification a été comme pour les autres sels fixée à 15 %.

III.3. Discussion et conclusion.

Si la convergence des résultats expérimentaux et calculés est bonne, nous pouvons constater que pour certains modes, les deux anions AlCl_4^- ne sont pas indépendants. L'interaction anionique est quasiment inexistante pour les modes relatifs à la fréquence $\nu_3(\text{F}_2)$ où les déplacements cartésiens des deux motifs sont bien séparés. Par contre pour la fréquence $\nu_2(\text{E})$ le couplage entre les deux ions AlCl_4^- est particulièrement important ce qui se traduit dans la distribution d'énergie potentielle par des contributions relatives à la déformation angulaire, des deux édifices tétraédriques de l'ordre de 30 % pour deux espèces A. Cette dépendance des deux ions tétrachloroaluminates est nettement plus faible pour les modes attribuables aux fréquences ν_4 et ν_1 mais demeurent en générale forte pour les modes de réseaux. Le manque de pureté des mouvements de vibration est certainement une

TABEAU III - 23 : Description des modes internes actifs en diffusion Raman et en absorption infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Raman et infrarouge			Attribution des modes	
Valeurs observées à 298 K en cm^{-1}	Valeurs observées à 80 K en cm^{-1}	Valeurs calculées à 298 K en cm^{-1}	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle
$\nu_1(\text{A}_1)$	354	355	A	70 % Al(2)-Cl + 20 % Cl...Cl même anion
		355	B	74 % Al(2)-Cl + 21 % Cl...Cl même anion
		353	A	70 % Al(1)-Cl + 20 % Cl...Cl même anion
		354	B	74 % Al(1)-Cl + 21 % Cl...Cl même anion
$\nu_2(\text{E})$	133	148	A	33 % Cl-Al(1)-Cl + 31 % Cl-Al(2)-Cl + 36 % K...Cl
		142	B	61 % Cl-Al(1)-Cl + 35 % K...Cl
		144	A	28 % Cl-Al(1)-Cl + 35 % Cl-Al(2)-Cl + 37 % K...Cl
		147	B	61 % Cl-Al(2)-Cl + 27 % K...Cl
	126	135	A	74 % Cl-Al(2)-Cl + 27 % K...Cl
		131	B	87 % Cl-Al(2)-Cl + 12 % K...Cl
		125	A	86 % Cl-Al(1)-Cl + 23 % K...Cl
		118	B	90 % Cl-Al(1)-Cl + 21 % K...Cl
$\nu_3(\text{F}_2)$	505	513	A	106 % Al(1)-Cl
		511	B	106 % Al(1)-Cl
		501	A	106 % Al(2)-Cl
		505	B	106 % Al(2)-Cl
	496	496	A	106 % Al(2)-Cl
		496	B	106 % Al(2)-Cl
		491	A	106 % Al(1)-Cl
		491	B	106 % Al(1)-Cl
	487	485	A	106 % Al(1)-Cl
		488	B	106 % Al(1)-Cl
		481	A	111 % Al(2)-Cl
		472	B	111 % Al(2)-Cl
$\nu_4(\text{F}_2)$	192	192	A	50 % Cl-Al(1)-Cl + 19 % K...Cl + 20 % angle-angle
		197	B	51 % Cl-Al(1)-Cl + 15 % K...Cl + 20 % angle-angle
		190	A	50 % Cl-Al(2)-Cl + 19 % K...Cl + 19 % angle-angle
		187	B	48 % Cl-Al(2)-Cl + 20 % angle-angle
	181	184	A	53 % Cl-Al(1)-Cl + 21 % angle-angle
		183	B	52 % Cl-Al(1)-Cl + 21 % angle-angle
		181	A	48 % Cl-Al(2)-Cl + 19 % angle-angle
		180	B	56 % Cl-Al(2)-Cl + 22 % angle-angle
	177	177	A	51 % Cl-Al(1)-Cl + 20 % angle-angle
		178	B	56 % Cl-Al(1)-Cl + 22 % angle-angle
	170	161	A	80 % Cl-Al(2)-Cl
		162	B	75 % Cl-Al(2)-Cl + 16 % K...Cl

Al(1) et Al(2) signifient que la distribution d'énergie potentielle est relative aux motifs AlCl_2^- 1 et 2 respectivement.



TABLEAU III - 2.4 : Description des modes externes actifs en diffusion Raman et en absorption infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.

Fréquences Raman et infrarouge				Attribution des modes	
Valeurs observées à 298 K en cm^{-1}	Valeurs observées à 80 K en cm^{-1}	Valeurs calculées à 298 K en cm^{-1}	Symétries	Distribution de l'énergie potentielle	
TK^-	142	122	A	92 % K...Cl	
		120	B	90 % K...Cl	
		118	A	93 % K...Cl	
		110	B	97 % K...Cl	
		101	A	88 % K...Cl	
		107	B	95 % K...Cl	
		95	A	76 % K...Cl	
		101	B	86 % K...Cl	
		84	A	63 % K...Cl + 37 % Cl-Al(1)-Cl	
		96	B	91 % K...Cl	
		78	A	72 % K...Cl + 25 % Cl-Al(2)-Cl	
		90	B	73 % K...Cl + 18 % Cl-Al(1)-Cl	
		72	A	82 % K...Cl	
		69	B	88 % K...Cl	
		61	A	78 % K...Cl + 15 % Cl...Cl anion #	
$\text{L}(\text{AlCl}_2^-)$	55	60	B	80 % K...Cl + 15 % Cl...Cl anion #	
		55	A	91 % K...Cl	
		58	B	82 % K...Cl	
		21	A	20 % K...Cl + 77 % Cl...Cl anion #	
		20	B	22 % K...Cl + 75 % Cl...Cl anions =	
		10	A	24 % K...Cl + 69 % Cl...Cl anions =	
		12	B	42 % K...Cl + 52 % Cl...Cl anions =	
		0	A		
		38	B	73 % K...Cl	
		66	A	88 % K...Cl	
$\text{T}(\text{AlCl}_2^-)$	51	68	B	90 % K...Cl	
		47	A	85 % K...Cl	
		54	B	86 % K...Cl	
		42	A	87 % K...Cl	
		0	B		
		39	A	86 % K...Cl	
		28	B	36 % K...Cl + 56 % Cl...Cl anions =	
		28	A	43 % K...Cl + 55 % Cl...Cl anions =	
		27	B	55 % K...Cl + 38 % Cl...Cl anions =	
		17	A	23 % K...Cl + 71 % Cl...Cl anions =	
		0	B		



conséquence du comportement pseudo-orthohombique de KAlCl_4 jouant un rôle transitoire dans l'évolution structurale des tétrachloroaluminates alcalins et pseudoalcalins.

Disposant du calcul de champ de forces à température ambiante des composés de la forme MAlCl_4 ($\text{M} = \text{Cs}, \text{NO}, \text{NH}_4, \text{K}, \text{Na}$ et Li) où la structure X est connue, nous exposons dans le chapitre suivant l'évolution en fonction du cation associé après avoir justifié le choix du champ de forces utilisé.

CHAPITRE IV

EVOLUTION DU CHAMP DE FORCES DANS LES

TETRACHLOROALUMINATES D'ALCALINS ET PSEUDO-ALCALINS

EN FONCTION DU CATION



Nous consacrerons une partie de ce chapitre à la justification du choix du champ de forces utilisé pour les calculs dans les tétrachlorométallates présentés dans ce mémoire. Les valeurs des constantes de force auxquelles nous avons abouti pour affiner les résultats, nous amènent à faire quelques constatations que nous exposerons également dans ce chapitre. Nous décrirons ensuite l'évolution du champ de forces en fonction du cation associé dans la famille des tétrachloroaluminates, en rappelant les résultats intéressants de la comparaison structurale menée par MAIRESSE et al (15, 44).

I. Choix du champ de forces.

MÜLLER et al (118), dans une communication, font une mise au point de la validité des différentes méthodes approximatives employées pour le calcul de champs de forces de molécules et d'ions de type XY_4 (T_d). Ils indiquent pour des molécules tétraédriques où le couplage de masse est faible, l'utilisation d'un champ de forces central (38, 119) nécessitant deux constantes de force K et F est une bonne approximation. Plus récemment ALVAREZ et al (120) ont rediscuté de ces approximations employées dans divers champs de forces de molécules tétraédriques. Les résultats de la littérature, en ce qui concernent nos édifices anioniques à l'état isolé ou en solution paraissent acceptables en utilisant un champ de forces de type UREY BRADLEY (121) ; c'est ce que nous avons fait dans un premier temps pour nos calculs dans le cristal. Nous nous sommes alors heurtés à la convergence des valeurs expérimentales et

calculées relatives aux composantes de fréquences $\nu_4(F_2)$ et $\nu_2(E)$, les fréquences $\nu_1(A_1)$ et $\nu_3(F_2)$ se situant à des nombres d'onde corrects. Nous avons décidé d'utiliser un champ de forces de valence le plus général constitué des forces principales (valences et déformations) et toutes les interactions possibles entre ces deux types de forces : valence-valence, angle-angle et valence-angle. Pour les interactions valence-angle, nous avons distingué celles où la liaison est un côté de l'angle de celles où elle est indépendante, et pour les interactions angle-angle, celles où les angles ont un côté commun de celles où ils sont opposés par le sommet. La considération de ces interactions supplémentaires nous a permis de mieux faire converger les nombres d'onde calculés et expérimentaux.

Dans leurs travaux sur des molécules tétraédriques C. CERF (122) et A. ALIX (123) ont préféré utilisé un champ de forces de valence général.

II. Détermination des valeurs de constantes de force.

D'une manière générale, nous sommes partis de valeurs de constante de force trouvées dans la littérature. Pour la liaison In-Br, la constante varie de 1,60 m dyn/Å à 1,06 m dyn/Å suivant le composé (36, 37 - 39) et entre 1,66 et 2,74 m dyn/Å pour la liaison Al-Cl (37 - 39, 50, 81, 124). Une valeur approchée peut-être calculée à partir de la relation liant la constante de force au nombre d'onde (125). Nous ne pouvons pas choisir n'importe comment la

valeur de la constante de valence et celle de l'interaction valence-valence car les nombres d'onde des fréquences $\nu_1(A_1)$ et $\nu_3(F_2)$ les limitent. Le sens de variation est le même pour la fréquence $\nu_1(A_1)$ et il est de sens opposé pour la fréquence $\nu_3(F_2)$, ces deux constantes sont donc dépendantes l'une de l'autre. Nous avons veillé à ce que la constante relative à la déformation angulaire ait une valeur qui ne soit pas supérieure à 25 % de celle des valences qui constituent l'angle. A l'aide des constantes principales, nous amenons les fréquences fondamentales à des nombres d'onde proche de ceux observés puis nous introduisons au fur et à mesure les constantes d'interactions. Pour nos composés tétraédriques exposés dans ce mémoire, nous avons constaté que la constante d'interactions halogène-halogène d'anions différents devait demeurer faible car une valeur trop élevée provoque un éclatement trop important des composantes de la fréquence $\nu_1(A_1)$ qui n'est pas observé expérimentalement à température ambiante.

Au fur et à mesure de l'exécution de ces calculs, nous avons été amenés à remarquer que la valeur de la constante d'interaction angle-angle d'un même anion opposé par le sommet était égale à moins la valeur de celle relative à l'interaction valence-valence (sauf pour NOAlCl_4 mais son comportement est particulier) et que pour la constante d'interaction liaison-angle, la liaison définissant un côté de l'angle nous avions un dixième de la déformation angulaire. Cette même observation a été faite pour un calcul que nous avons réalisé sur l'orthophosphate double de néodyme et de potassium (126) où l'anion est tétraédrique et les cations monovalents. Cette

approximation fut également utilisée par d'autres auteurs (36, 127) pour des molécules tétraédriques.

Avant d'analyser l'évolution du champ de forces en fonction du cation associé dans la famille des tétrachloroaluminates, nous allons rappeler les principaux résultats cristallographiques obtenus par G. MAIRESSE (15, 44) lors de l'étude comparative de ces sels.

III. Rappels des résultats cristallographiques.

L'auteur indique que contrairement aux autres composés à anions tétraédriques tels que MBF_4 (128, 129) et MClO_4 (59, 130), le tétrachloroaluminate de potassium ne cristallise pas dans le même groupe spatial que les sels de Rubidium, Césium et Ammonium. La comparaison structurale à l'aide des projections dans le plan yoz, après permutation des axes pour NaAlCl_4 montre aisément la filiation. La position relative anion-cation est très similaire pour les sels de Césium et de Potassium, une légère déformation existe pour le composé du Sodium où une rotation d'environ 35° du groupement anionique autour de l'axe a passant par l'atome d'Aluminium permet de retrouver la figure géométrique précédente. La déformation est plus importante pour LiAlCl_4 , ce qui n'est pas surprenant étant donnée la position particulière du Lithium, mais l'orientation des ions AlCl_4^- ressemble à celle de NaAlCl_4 .

Lors de la description des environnements dans les chapitres précédents, nous avons vu que le nombre de coordination est 6 pour le

sel de lithium, 8 pour le Sodium, 9 pour le Potassium et 12 pour l'Ammonium et le Césium. MAIRESSE estima le rayon minimal du cation en évaluant le volume de Van der Waals de l'anion AlCl_4^- par la méthode de BONDY (131). En tenant compte de la coordination totale, l'auteur calcule un rayon cationique moyen proche de ceux trouvés par SHANNON (132).

En représentant les volumes des différentes mailles des tétrachloroaluminate en fonction du rayonnement cationique minimum estimé, MAIRESSE obtient une courbe à allure régulière dont nous redonnons le tracé figure IV. 1.

IV. Influence de l'environnement à longues distances.

L'environnement de l'anion, en se limitant à une distance telle qu'elle soit inférieure à celle cation-cation comme le font en général les cristallographes, varie peu pour ces différents sels excepté pour celui de Lithium où le cation de par sa taille peut s'approcher du centre tétraédrique. Sept cations entourent l'ion AlCl_4^- en formant deux plans parallèles (figures II.4, III.19); un octaèdre déformé peut-être mis en évidence, octaèdre que nous retrouvons dans le sel de Sodium (figure III.6).

A longues distances, les atomes de Chlore formant une répartition tétraédrique autour de l'Aluminium sont dans des directions parallèles pour les différents centres dans les divers tétrachloroaluminates sauf pour NaAlCl_4 (figure II.5, III.8,

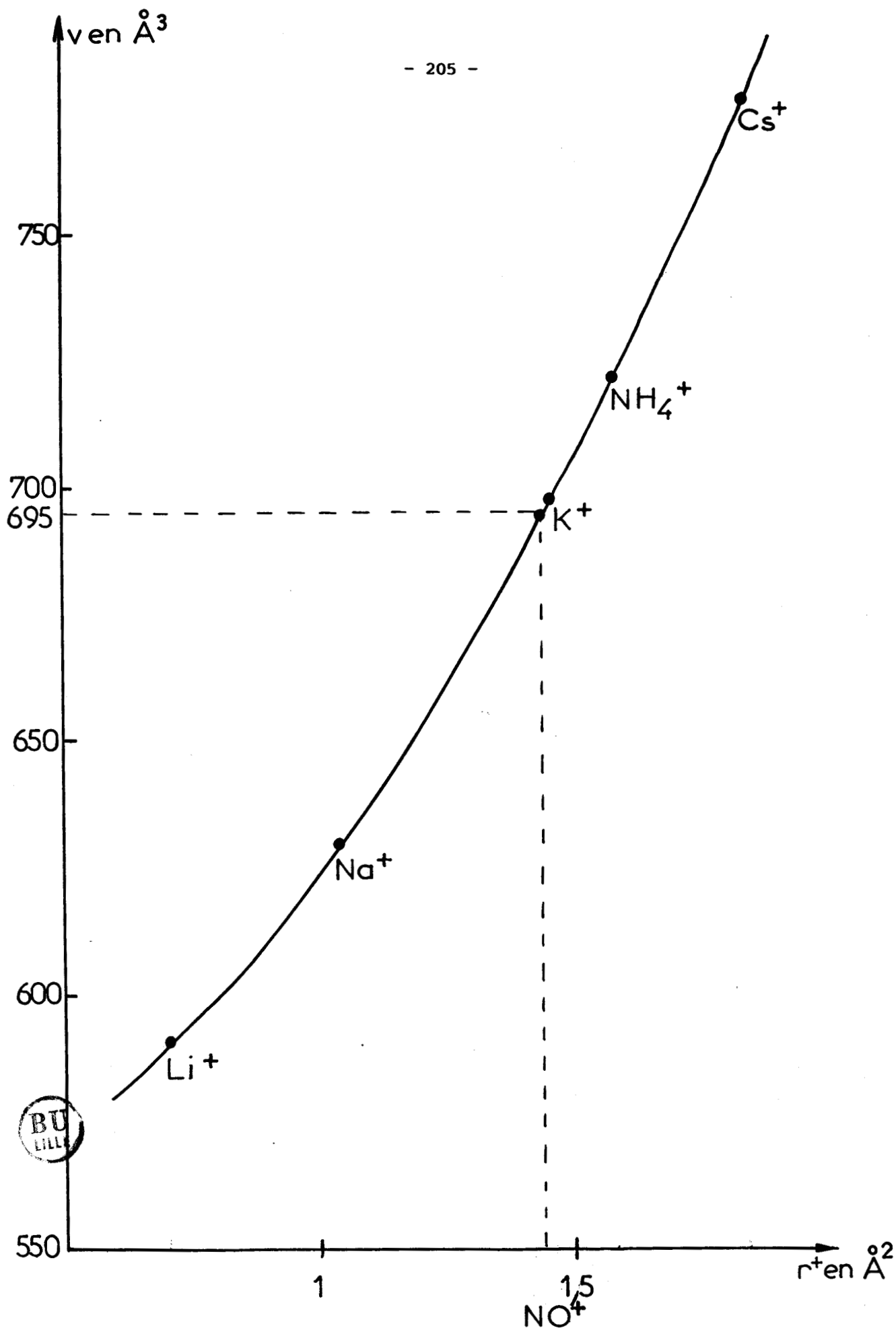


FIG. IV.1: EVOLUTION DU VOLUME DES MAILLES CRISTALLINES EN FONCTION DU RAYON MINIMUM CATIONIQUE.

III.14 et III.21). Nous pouvons remarquer que les "liaisons Al-Cl" formées par les atomes d'anions différents sont quasiment dans le prolongement de celles de l'édifice AlCl_4^- pour la symétrie cristalline la plus élevée soit Pnma (D_{2h}).

Cette distribution spatiale à longues distances formant des parallélogrammes que nous ne retrouvons pas dans le tétrachloroaluminate de Sodium peut expliquer la nécessité de devoir introduire l'interaction Sodium-Aluminium avec une valeur de constante de force élevée vis à vis de celles des autres interactions pour obtenir une bonne séparation des composantes relatives à la fréquence $\nu_3(F_2)$. Un tel phénomène n'est pas observé sur le sel de Lithium.

Il est également probable que cette répartition tétraédrique à longues distances influe sur le nombre de bandes observées de la fréquence d'élongation antisymétrique $\nu_3(F_2)$ à température ambiante. En effet, si nous excluons les sels pseudo alcalins qui à cause de leur désordre cationique ne présente pas de structures fines du spectre Raman à 298 K, quatre massifs distincts sont obtenus pour CsAlCl_4 et KAlCl_4 alors que trois sont seulement mis en évidence pour NaAlCl_4 et LiAlCl_4 . Les quatre Chlore participant à cet environnement lointain sont 3 Cl(2) et 1 Cl(1) pour les deux premiers sels, 2 Cl(4), 1 Cl(2) et 1 Cl(1) pour le troisième et 2 Cl(4) et 2 Cl(2) pour le quatrième. Nous pensons qu'il n'est pas erroné d'établir une relation entre le nombre de composantes obtenues pour la fréquence d'élongation antisymétrique $\nu_3(F_2)$ et le

nombre d'atomes de Chlore à indexation identique situées à longues distances pour une géométrie environnante identique. Les mouvements d'élongation impliquant ces Chlore appartenant à des édifices tétraédriques différents, peuvent se faire en phase ou en opposition de phase ce qui pourrait expliquer le nombre de massifs distincts composant cette bande. Malheureusement, la diversité des groupes spatiaux ne nous autorise pas à vérifier cette hypothèse.

V. Evolution du calcul de champ de forces dans les tétrachloroaluminates en fonction du cation associé.

Si la courbe figure IV.1. a permis à MAIRESSE d'évaluer le rayon minimum de Rb^+ dans RbAlCl_4 , elle nous a aussi autorisé à donner une valeur au rayon cationique de l'ion nitrosyle de 1,44 Å lorsque nous l'assimilons à une sphère à cause du désordre constaté à température ambiante.

Les calculs de champ de forces de la série des composés MAlCl_4 (M = alcalins ou pseudo-alcalins) ont été menés indépendamment les uns des autres. A la fin des calculs, nous avons constaté des valeurs très différentes des constantes de forces de la liaison Al-Cl et de l'interaction liaison-liaison du même anion, bien que l'étude radiocristallographique conclue à une longueur Al-Cl quasiment constante. Il ne nous a pas été possible d'obtenir des nombres d'onde calculés corrects relatifs à l'anion AlCl_4^- dans CsAlCl_4 avec les valeurs de ces deux constantes utilisées pour LiAlCl_4 . Une relation liant ces deux constantes

de force principales à la nature du cation a donc été recherchée.

V.1. Evolution des constantes de force d'élongation Al-Cl et d'interaction liaison-liaison d'un même anion en fonction du cation associé.

Nous avons pensé qu'il était possible d'établir un parallèle entre les résultats de la comparaison structurale de ces sels et ceux issus du calcul de champ de forces, et par conséquent d'utiliser comme grandeur spécifique du cation associé, son rayon minimal estimé.

Les valeurs de la constante de force de liaison $k(\text{Al-Cl})$ en fonction du rayon cationique r^+ ont été reportées figure IV.2. : une droite de pente $-0,375 \text{ m dyn}/\text{\AA}^2$ et d'ordonnée à l'origine $2,55 \text{ m dyn}/\text{\AA}$ est obtenue. Pour chaque composé, nous avons fait figurer les valeurs extrêmes de ces constantes puisque leur variation est linéaire avec la distance interatomique Al-Cl. Le tableau IV.1. rassemble des valeurs nécessaires au tracé de la courbe de la figure IV.2.

De même la représentation de la valeur de la constante de force d'interaction liaison-liaison $k(\text{Cl-Cl})$ en fonction de ce même rayon est une droite de pente $1,33 \text{ m dyn}/\text{\AA}^2$ et d'ordonnée à l'origine $-0,027 \text{ m dyn}/\text{\AA}$ (figure IV.3.) ; nous y avons également reporté les valeurs extrêmes. L'ensemble des données utiles est rassemblé dans le tableau IV.2.

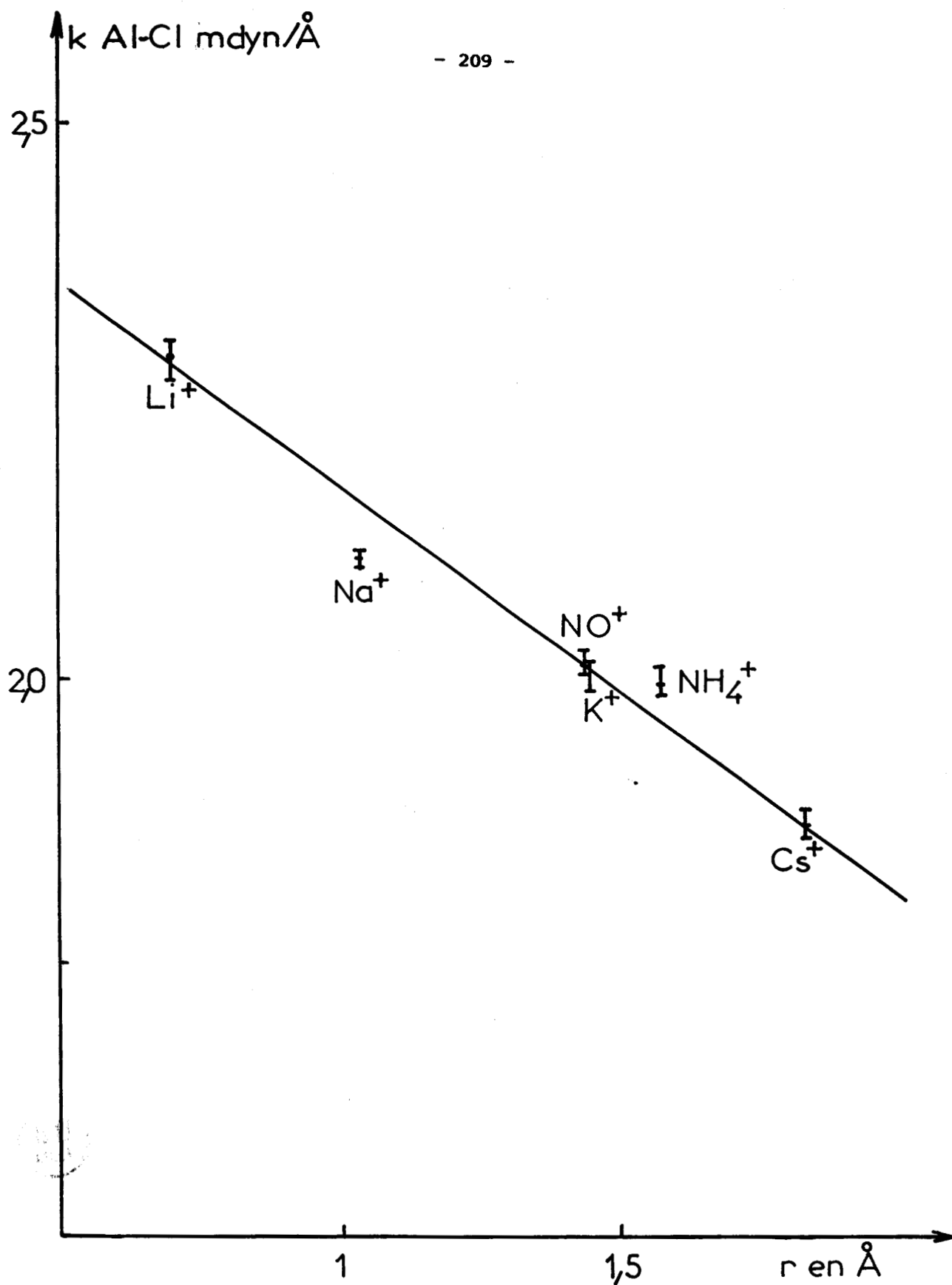


FIG. IV.2: ÉVOLUTION DE LA CONSTANCE DE FORCE $k(\text{AL} - \text{CL})$ DANS LES TÉTRACHLOROALUMINATES D'ALCALINS ET PSEUDO-ALCALINS EN FONCTION DU RAYON CATIONIQUE CALCULÉ MINIMUM.

Tableau IV.1 : Valeurs des constantes de force extrêmes et moyennes
d'élongation Al-Cl en fonction du rayon cationique

	r_o^+ en Å	$k \text{ Al-Cl max.}$ en mdyn/Å	$k \text{ Al-Cl min.}$ en mdyn/Å	$\langle k \text{ Al-Cl} \rangle$ en mdyn/Å
CsAlCl ₄	1,835	1,8810	1,8550	1,8650
NH ₄ AlCl ₄	1,58	2,0071	1,9841	1,9924
K AlCl ₄	1,45	2,0144	1,9908	2,0012
NO AlCl ₄	1,44	2,0250	2,0050	2,0110
Na AlCl ₄	1,04	2,1132	2,0999	2,1061
Li AlCl ₄	0,705	2,3043	2,2700	2,2884

Tableau IV.2 : Valeurs des constantes de force extrêmes et moyennes
d'interaction Cl..Cl en fonction du rayon cationique

	r_o^+ en Å	$k \text{ Cl..Cl max.}$ en mdyn/Å	$k \text{ Cl..Cl min.}$ en mdyn/Å	$\langle k \text{ Cl..Cl} \rangle$ en mdyn/Å
CsAlCl ₄	1,835	0,24430	0,23700	0,24208
NH ₄ AlCl ₄	1,58	0,21035	0,20500	0,20872
K AlCl ₄	1,45	0,19304	0,18616	0,18939
NO AlCl ₄	1,44	0,18638	0,18378	0,18554
Na AlCl ₄	1,04	0,13845	0,13266	0,13498
Li AlCl ₄	0,705	0,09386	0,08897	0,09111



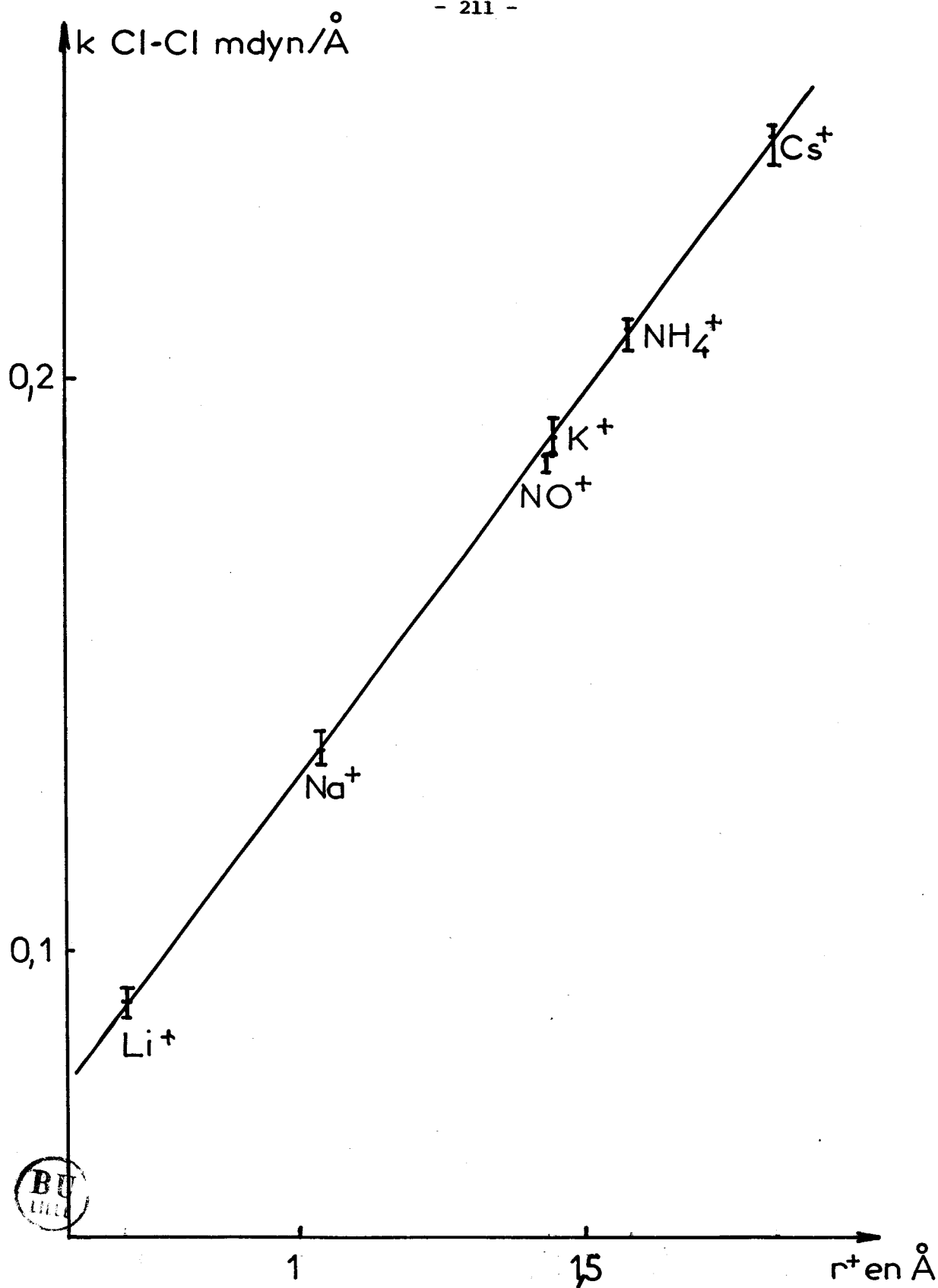


FIG. IV.3: ÉVOLUTION DE LA CONSTANCE DE FORCE $k(\text{Cl} - \text{Cl})$ DANS LES TÉTRACHLOROALUMINATES D'ALCALINS ET PSEUDO-ALCALINS EN FONCTION DU RAYON CATIONIQUE CALCULÉ MINIMUM.

Ces deux constantes de force, comme nous l'avons signalé précédemment, ne sont pas indépendantes et agissent différemment sur les modes $\nu_1(A_1)$ et $\nu_3(F_2)$ de l'anion tétrachloroaluminate.

V.2. Evolution de la distribution d'énergie potentielle des modes relatifs à la fréquence d'élongation symétrique $\nu_S(Al-Cl)$.

Etant donné la diversité des groupes spatiaux de la famille des tétrachloroaluminates d'alcalins et pseudo-alcalins, nous nous sommes particulièrement préoccupés de la raie la plus intense du spectre de diffusion Raman et la plus simple correspondant au mouvement d'élongation symétrique de la liaison Al-Cl. Comme pour les constantes de force, nous avons cherché à exprimer la distribution d'énergie potentielle (D.E.P.) en fonction du rayon cationique. Que nous représentons la D.E.P. de la liaison Al-Cl du mode totalement symétrique du groupe ponctuel auquel appartient le composé en fonction du rayon cationique ou la D.E.P. moyenne de Al-Cl des quatres espèces relatives aux composantes de la bande $\nu_1(A_1)$, les résultats diffèrent très peu comme l'indique le tableau IV.3.

La figure IV.4. montre une variation linéaire de la D.E.P. du mode symétrique en fonction du rayon cationique.

De la même manière, nous avons considéré la D.E.P. de

Tableau IV.3 : Distribution de l'énergie potentielle de la liaison Al-Cl relative à la fréquence $\nu(A_1)$ de l'anion $AlCl_4^-$ en fonction du cation associé

	D.E.P. en % du mode symétrique	D.E.P. en % de tous les modes	r^+ en Å
Cs $AlCl_4$	71,33	71,49	1,835
NH ₄ $AlCl_4$	75,36	75,36	1,58
K $AlCl_4$	76,28	76,40	1,45
NO $AlCl_4$	77,31	77,37	1,44
Na $AlCl_4$	82,82	82,91	1,04
Li $AlCl_4$	84,71	83,71	0,705

Tableau IV.4 : Distribution de l'énergie potentielle de l'interaction liaison-liaison relative à la fréquence $\nu(A_1)$ de l'anion $AlCl_4^-$ en fonction du cation associé.

	D.E.P. en % du du mode symétrique	D.E.P. en % de tous les modes	r^+ en Å
Cs $AlCl_4$	27,48	27,55	1,835
NH ₄ $AlCl_4$	23,52	23,53	1,58
K $AlCl_4$	21,63	21,60	1,45
NO $AlCl_4$	21,34	21,36	1,44
Na $AlCl_4$	15,87	15,89	1,04
Li $AlCl_4$	10,01	9,87	0,705

% D.E.P.

- 214 -

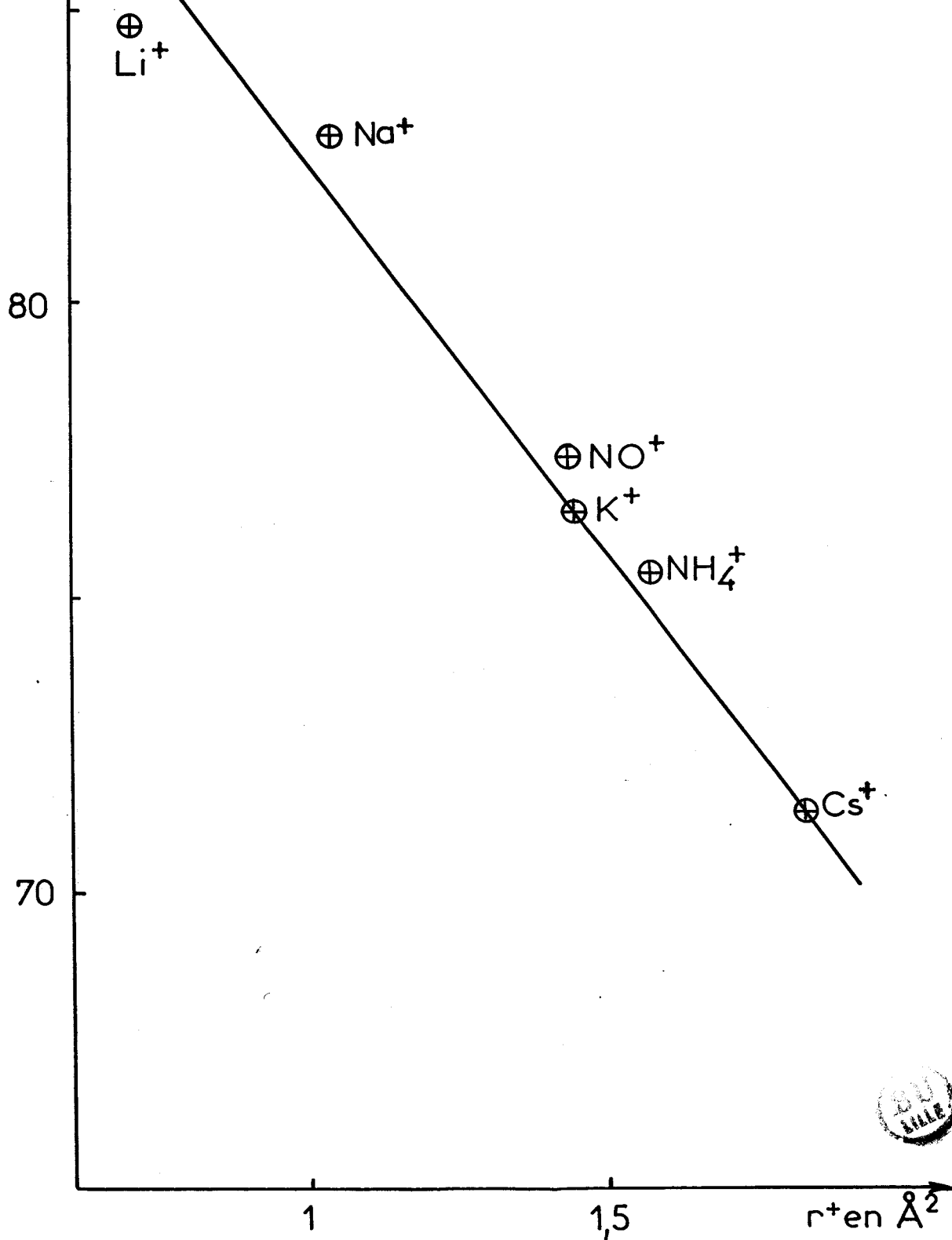


FIG. IV.4: ÉVOLUTION DE LA DISTRIBUTION D'ÉNERGIE POTENTIELLE DE LA LIAISON AL - CL RELATIF AU MODE A_1 EN FONCTION DU RAYON CATIONIQUE CALCULÉ MINIMUM.

l'interaction liaison-liaison d'un même anion en fonction du cation. Le tableau IV.4. donne la D.E.P. du mode symétrique et le D.E.P. moyenne, nous constatons également très peu de différence entre les deux pourcentages. La figure IV.5. montre également une variation linéaire en fonction du rayon cationique estimé.

Les résultats sont tout à fait cohérents car la fréquence d'élongation symétrique dépend de deux constantes de force : en grande partie de celle relative à la liaison Al-Cl et dans une proportion moindre de celle de l'interaction liaison-liaison du même anion. Le sel de Lithium a tendance à s'écarter de la droite moyenne, ceci peut-être lié au caractère spécifique de l'élément Li "tête de série" de la famille des alcalins.

Toujours pour la même bande relative à la fréquence $\nu_1(A_1)$, nous avons représenté figure IV.6. la D.E.P. de l'interaction cation...Chlore du mode symétrique en fonction de l'inverse de la distance $M^+...Cl$ la plus courte de chaque tétrachloroaluminate. La variation de cette D.E.P. en fonction de $1/d$ est linéaire pour cinq composés Cs^+ , K^+ NO^+ , Na^+ et Li^+

$AlCl_4^-$, ce qui prouve que le potentiel existant entre l'anion et le cation comporte une très forte "partie coulombienne" ; une exception le sel d'ammonium. Le fait que son comportement soit différent des autres peut s'expliquer : le cation polyatomique est assimilé à un groupement ponctuel pour les calculs (ce que est tout à fait correct étant donnée sa géométrie tétraédrique) et en réalité l'atome central est masqué par les quatre

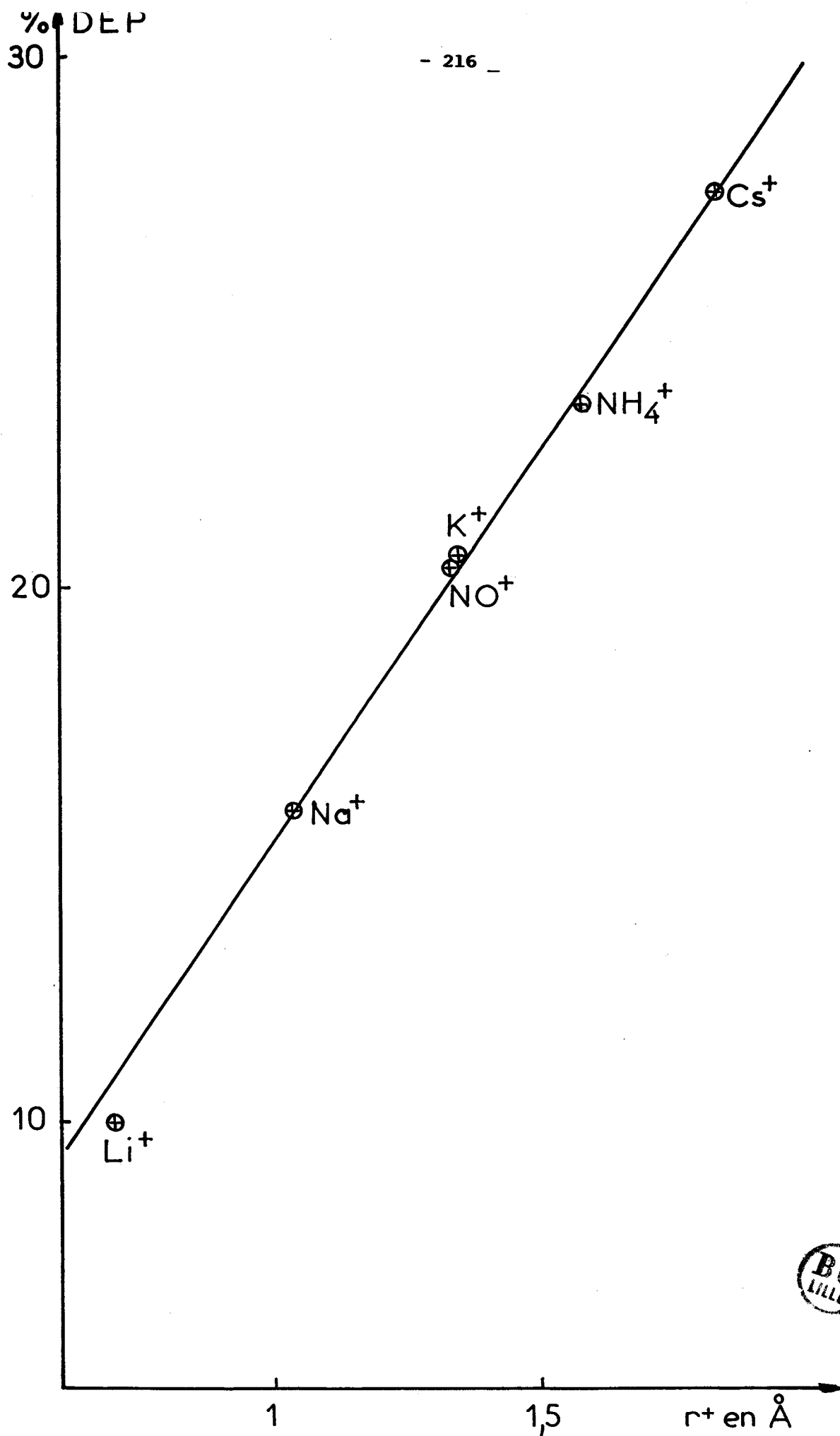


FIG. IV.5: ÉVOLUTION DE LA DISTRIBUTION D'ÉNERGIE POTENTIELLE DE L'INTERACTION LIAISON-LIAISON EN FONCTION DU RAYON MINIMUM.

Hydrogène qui l'entourent, il se crée alors un effet d'écran entre les atomes de Chlore et d'Azote qui se répercute sur la répartition de l'énergie potentielle et justifie la valeur anormale du tétrachloroaluminate d'Ammonium.

Le tableau IV.5. réunit l'ensemble des valeurs nécessaire au tracé de la figure IV.6.

Tableau IV.5 : Distribution d'énergie potentielle du mode symétrique de la fréquence $\nu(A_1)$ de l'anion $AlCl_4^-$ en fonction de l'inverse de la distance $M^+ \dots Cl$ la plus courte.

	d en Å	1/d en Å ⁻¹	D.E.P. en % pour le mode symétrique
Cs $AlCl_4$	3,5840	0,27901	0,12281
NH ₄ $AlCl_4$	3,3280	0,30038	0,52106
K $AlCl_4$	3,1968 3,2217	0,31281 0,31039	0,13697 0,13095
NO $AlCl_4$	3,173	0,31515	0,13912
Na $AlCl_4$	2,7906	0,35834	0,07876
Li $AlCl_4$	2,4536	0,40756	0,01745

Nous n'avons présenté que la D.E.P. du mode symétrique car la répartition des cations autour de l'anion évolue d'un octaèdre déformé (Cs, NH₄, NO, K, Na, $AlCl_4$) à un tétraèdre déformé pour $LiAlCl_4$.

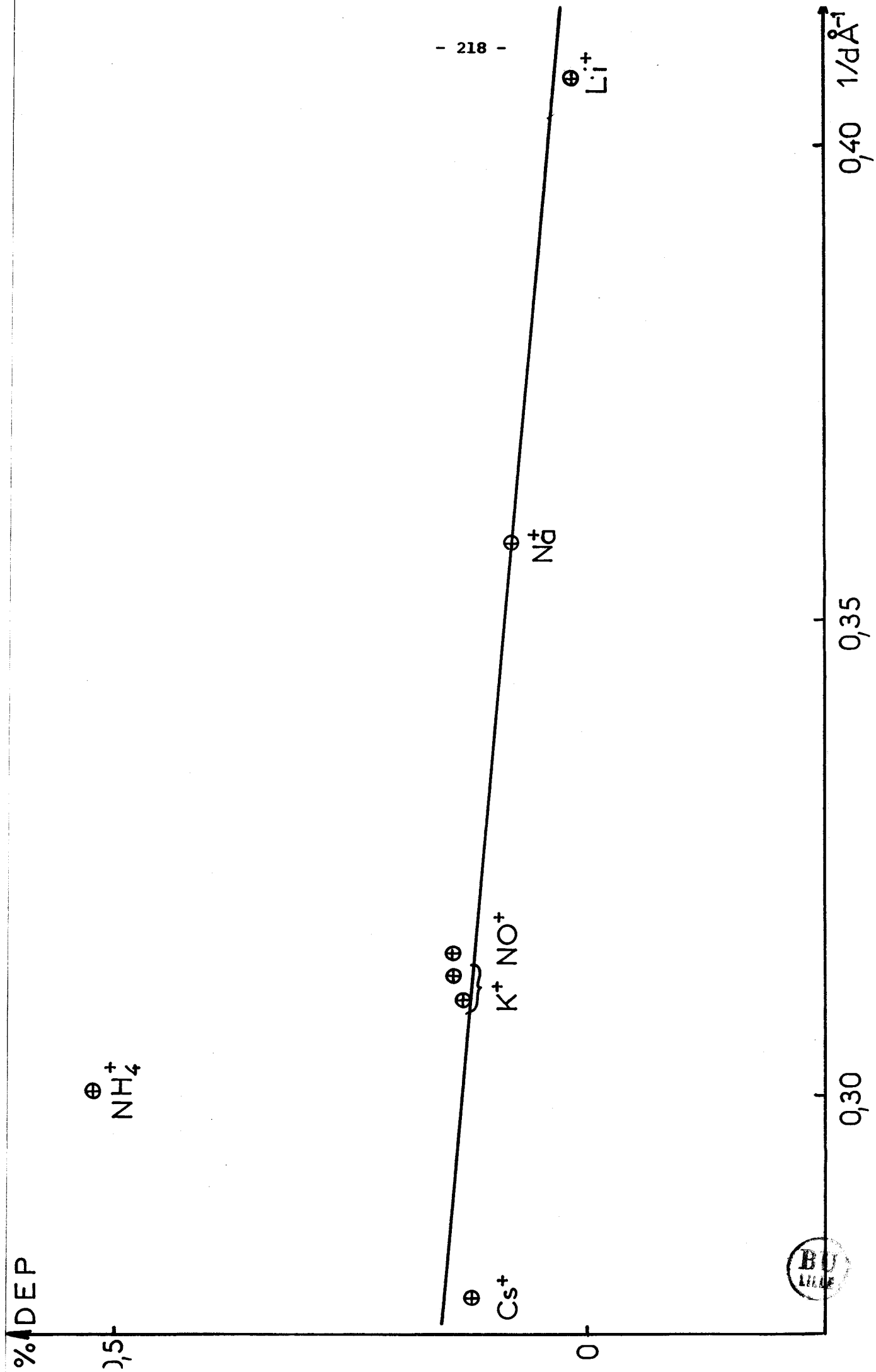


FIG. IV.6: ÉVOLUTION DE LA DISTRIBUTION D'ÉNERGIE POTENTIELLE DE L'INTERACTION CATION - CHLORE LA PLUS PROCHE EN FONCTION DE $1/d$, INVERSE DE LA DISTANCE.

V.3. Conclusion.

Le calcul de champ de forces s'avère être un intermédiaire indispensable entre les études structurales par radiocristallographie par exemple et les études vibrationnelles (spectrométries Raman et infrarouge) pour établir une relation entre les résultats obtenus par ces diverses méthodes surtout dans le cas de l'analyse de toute une famille. Une étude comparative avec le tétrabromoindate de potassium n'est pas possible car l'anion subit deux substitutions : l'atome central et l'halogène. Seules des remarques d'ordre général ont pu être faites.

Des analyses de distribution comme le présente P.MURRAY - RUST et coll (133) dans leurs travaux sur les molécules MX_4 déformées issues de la symétrie T_d ne sont pas significatives pour la famille des tétrachloroaluminates d'alcalins et pseudo-alcalins à cause du nombre trop faible d'édifices $AlCl_4^-$ dans un groupe ponctuel donné.

CHAPITRE V

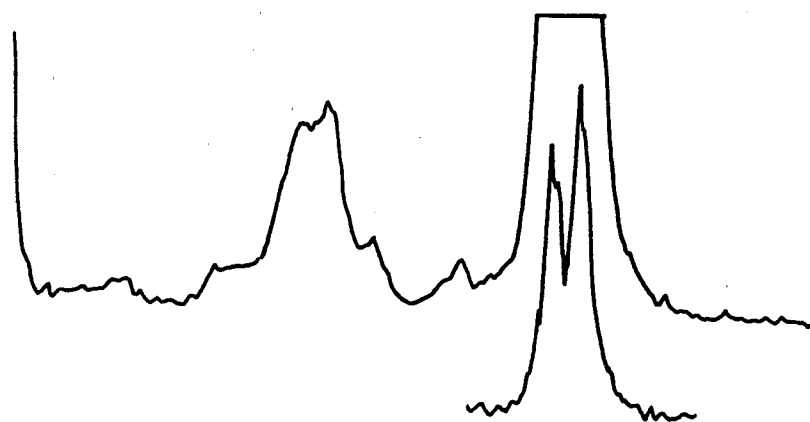
EXTENSION AUX ETUDES VIBRATIONNELLES DES

HALOGENOINDATES DE POTASSIUM

Les tétrachlorogallates d'alcalins et pseudo-alcalins ne présentant pas d'intérêts particuliers puisqu'ils sont isotypes des tétrachloroaluminates, nous avons étendu nos travaux aux études vibrationnelles des halogénoindates.

La synthèse et la structure X de ces composés ont été réalisées par J.P. WIGNACOURT (17). Trois corps de fond ont été isolés à partir du diagramme ternaire KCl - InCl_3 - H_2O (16, 134) à 21°C, ce sont l'hexachloroindate de potassium hydraté, le pentachloroindate monohydraté et le trichloroindate hydraté. La figure V.1. montre que ces trois sels sont facilement identifiables par leur spectre de diffusion Raman. Les corps de fond issus du diagramme ternaire KBr - InBr_3 - H_2O à 21°C sont plus nombreux, cinq ont été mis en évidence : l'hexabromoindate, le pentabromoindate, le tétrabromoindate, de potassium et hydratés, le tribromure d'indium hydraté et le tétrabromoindate de potassium, leurs spectres Raman permettent également une identification facile (figure V.2.).

Nous exposerons les résultats de l'étude par diffusion Raman des chloro et bromo indates à coordinance 6 de l'Indium le seul sel non hydraté a avoir été isolé KInBr_4 , à coordinance 4 de l'Indium, a fait l'objet du premier chapitre.



$K_3InCl_6 \cdot H_2O$



$K_2InCl_5 \cdot H_2O$



$InCl_3 \cdot 4H_2O$



100 200 300 $\Delta\bar{\nu} cm^{-1}$

FIG. V.1: SPECTRES RAMAN DES PHASES SOLIDES STABLES DU SYSTÈME
TERNAIRE $KCl - InCl_3 - H_2O$.

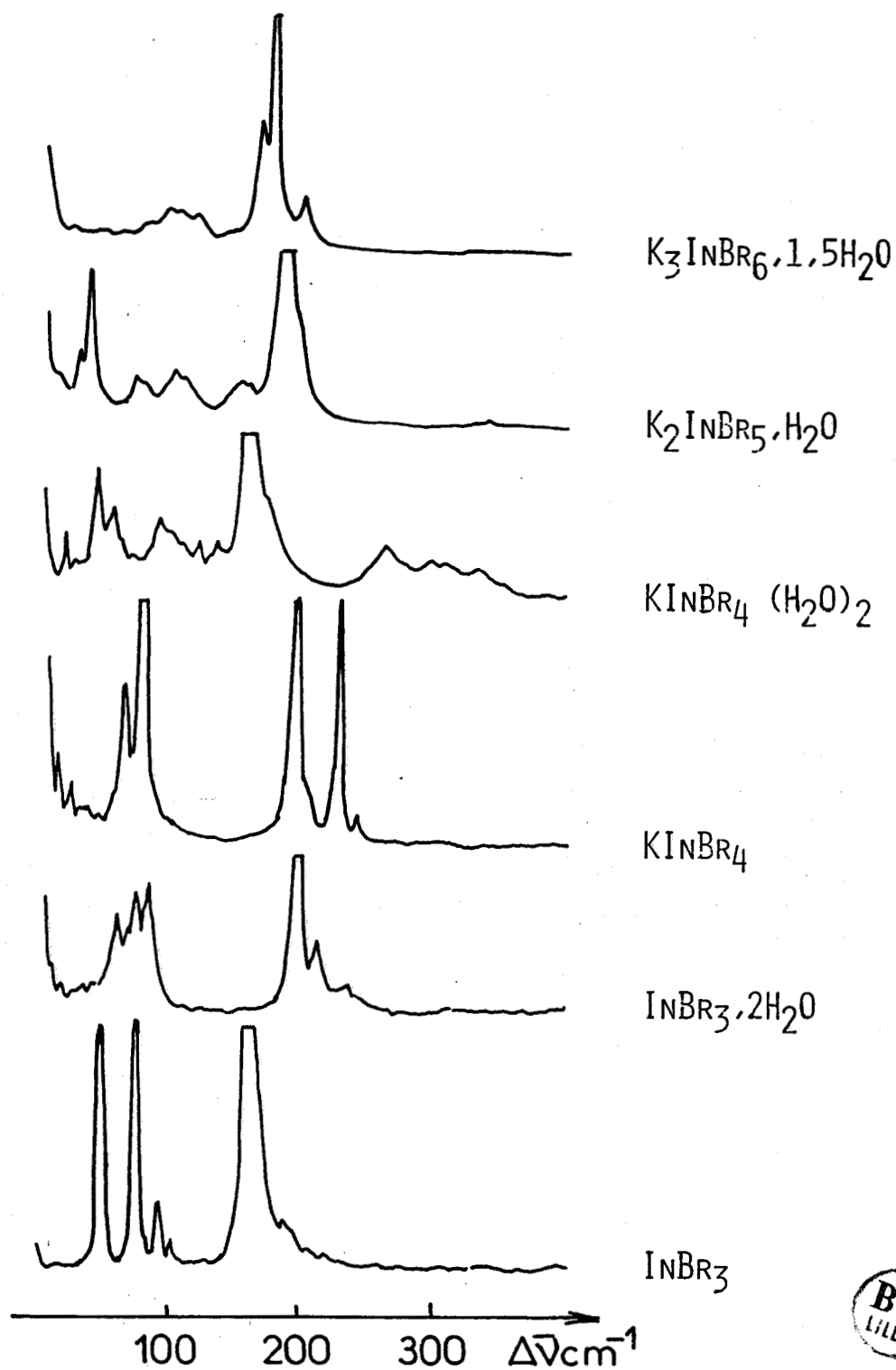
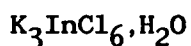


FIG. V.2: SPECTRES RAMAN DES PHASES SOLIDES STABLES DU SYSTÈME
TERNAIRE KBr - InBr₃ - H₂O.

A) Etude des hexahalogénoindates de potassium hydratés par Spectrométrie Raman.

I. L'hexachloroindate de potassium hydraté :



I.1. Rappels cristallographiques.

L'étude radiocristallographique (17, 135) montre que l'hexachloroindate de potassium hydraté cristallise dans le système quadratique de groupe d'espace $I4_{mm}$ (C_{4v}) avec 14 molécules par maille. La répartition des anions est la suivante : 8 $[\text{In}(1)\text{Cl}_6]^{3-}$ se situent dans des sites $8d(C_s)$, 4 $[\text{In}(2)\text{Cl}_6]^{3-}$ dans des sites $4c(C_{2v})$ et les deux édifices restant dans des sites $2a(C_{4v})$. Ces deux derniers ions ont la particularité d'avoir l'atome d'Indium entouré pour 5 atomes de Chlore et un atome d'Oxygène, la géométrie de ce motif ainsi formé est un intermédiaire entre l'octaèdre de l'ion $(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ et la pyramide à base carrée de l'ion InCl_5^{2-} . Pour respecter la stoechiométrie du composé, deux atomes de Chlore désordonnés sont localisés dans des sites $8d$.

I.2. Etude par spectrométrie Raman.

Les travaux de spectroscopie de vibration (Raman ou Infrarouge) parus (28, 36, 136 - 141) concernent essentiellement l'ion InCl_6^{3-} en solution où seules la localisation des bandes fondamentales a été réalisée. Ces divers auteurs situent le mode A_{1g} entre 268 et 290 cm^{-1} , le mode E_g entre 175 et 250 cm^{-1} , les deux modes F_{1u} entre 245 et 266 cm^{-1} et entre 151 et 184 cm^{-1} , le mode F_{2g} entre 130 et 185 cm^{-1} et enfin le dernier inactif F_{2u} est calculé à des valeurs variant de 87 à 142 cm^{-1} . Disposant de gros monocristaux de bonne qualité, nous (142) proposons une attribution plus complète et détaillée du spectre de diffusion Raman enregistré selon la convention de PORTO à température ambiante et à celle de l'azote liquide.

I.2.a. Etude des modes internes.

La proportion d'anions $(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ dans la maille étant de 1/6, le spectre Raman sera principalement représentatif de l'édifice InCl_6^{3-} . La représentation irréductible de ce motif de symétrie O_h s'écrit :

$$\Gamma_v = A_{1g} (R) + E_g (R) + 2F_{1u} (I.R) + F_{2g} (R) + F_{2u} (\text{inactive}).$$

Le spectre Raman d'une solution aqueuse de $\text{K}_3\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O}$ présente les trois modes attendus : une raie intense et polarisée relative à l'espèce A_{1g} est située à

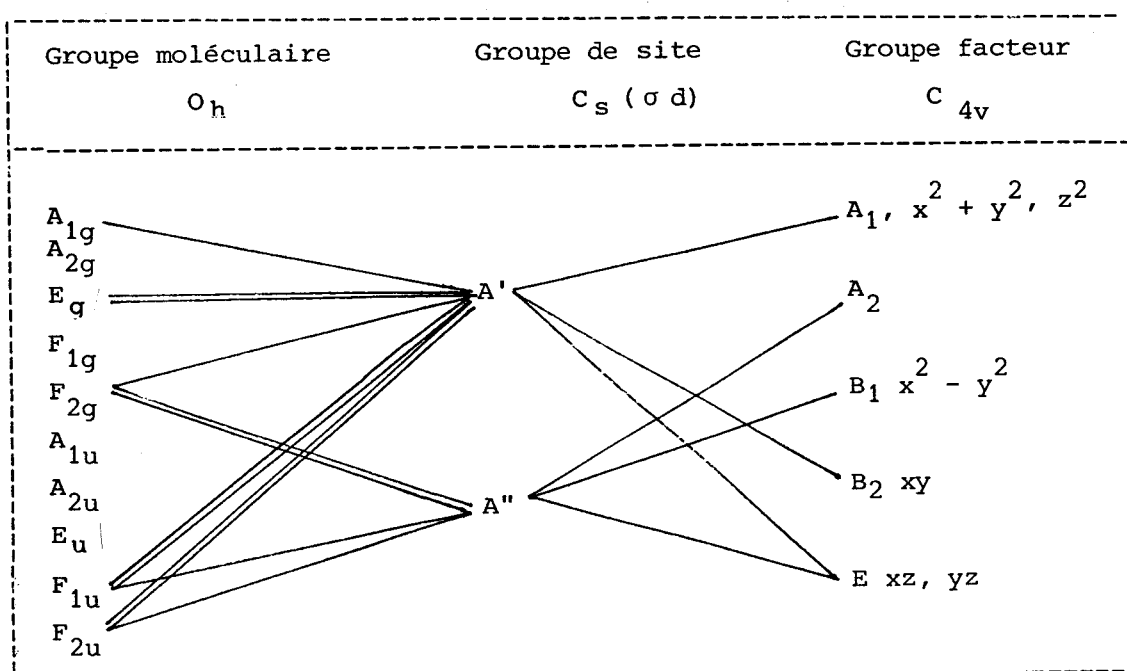
291 cm^{-1} et deux bandes larges et dépolarisées à 150 et 129 cm^{-1} correspondant aux modes E_g et F_{2g} respectivement.

Dans le cristal, les édifices anioniques se singularisent par leur symétrie de site et orientation différentes, l'attribution de leurs modes sera réalisée en tenant compte de leurs environnements différents.

I.2.a.1. Etude de l'anion $(\text{In}(1)\text{Cl}_6)^{3-}$ localisé dans des sites $8c(C_s)$.

Le tableau de corrélations V.1 établi à partir de méthode du site de HALFORD permet le dénombrement théorique des modes normaux de vibration pour cet anion.

Tableau V.1 : Tableau de corrélations de l'ion $(\text{In}(1)\text{Cl}_6)^{3-}$ dans des sites



Nous en déduisons que pour la spectrométrie Raman, les bandes relatives aux :

- fréquence $\nu_1(A_1)$ éclate en trois composantes d'espèce $A_1 + B_2 + E$
- fréquence $\nu_2(E)$ en 6 : $2A_1 + 2B_2 + 2E$
- fréquence $\nu_5(F_{2g})$ en 9 : $A_1 + B_2 + E + 2A_2 + 2B_1 + 2E$

L'environnement dans le cristal de l'ion $(\text{In}(1)\text{Cl}_6)^{3-}$ représenté par la figure V.3. montre que les atomes de Chlore axiaux ($\text{Cl}1.1$) sont entourés par quatre cations K^+ à des distances variant de 3,147 Å à 3,451 Å tandis que les Chlore équatoriaux n'ont que 3 K^+ proches voisins distants de 3,140 à 3,372 Å. De plus, les distances Chlore-Oxygène sont plus courtes que la somme des rayons de Van der Waals (3,28 Å) et laissent présumer l'existence de liaisons Hydrogène du type $\text{O} - \text{H} \dots \text{Cl}$. Elles concernent les atomes suivants :

$$\begin{aligned} \text{Cl}(1-4)-\text{O}(2)[1/000] &= 3,248 \text{ Å} ; \\ \text{Cl}(1-2)-\text{O}(4)[8/1/2-1/2-1/2] &= \text{Cl}(1-2)-\text{O}(4)[4/-1/21/2-1/2] = 3,189 \text{ Å} ; \\ \text{Cl}(1-5)-\text{O}(4)[8/1/2-1/2-1/2] &= \text{Cl}(1-5)-\text{O}(4)[4/-1/21/2-1/2] = 3,201 \text{ Å} . \end{aligned}$$

L'attribution des modes normaux est proposée à l'aide de ces informations structurales. La fréquence $\nu_1(A_1)$ de l'ion InCl_6^{3-} en solution aqueuse a été relevée à 291 cm^{-1} . Le spectre Raman du monocristal (figure V.4.) présente deux raies intenses situées à 288 et 274 cm^{-1} à température ambiante, glissant à 292 et 277 cm^{-1} respectivement lors du refroidissement jusque 80 K. La fréquence

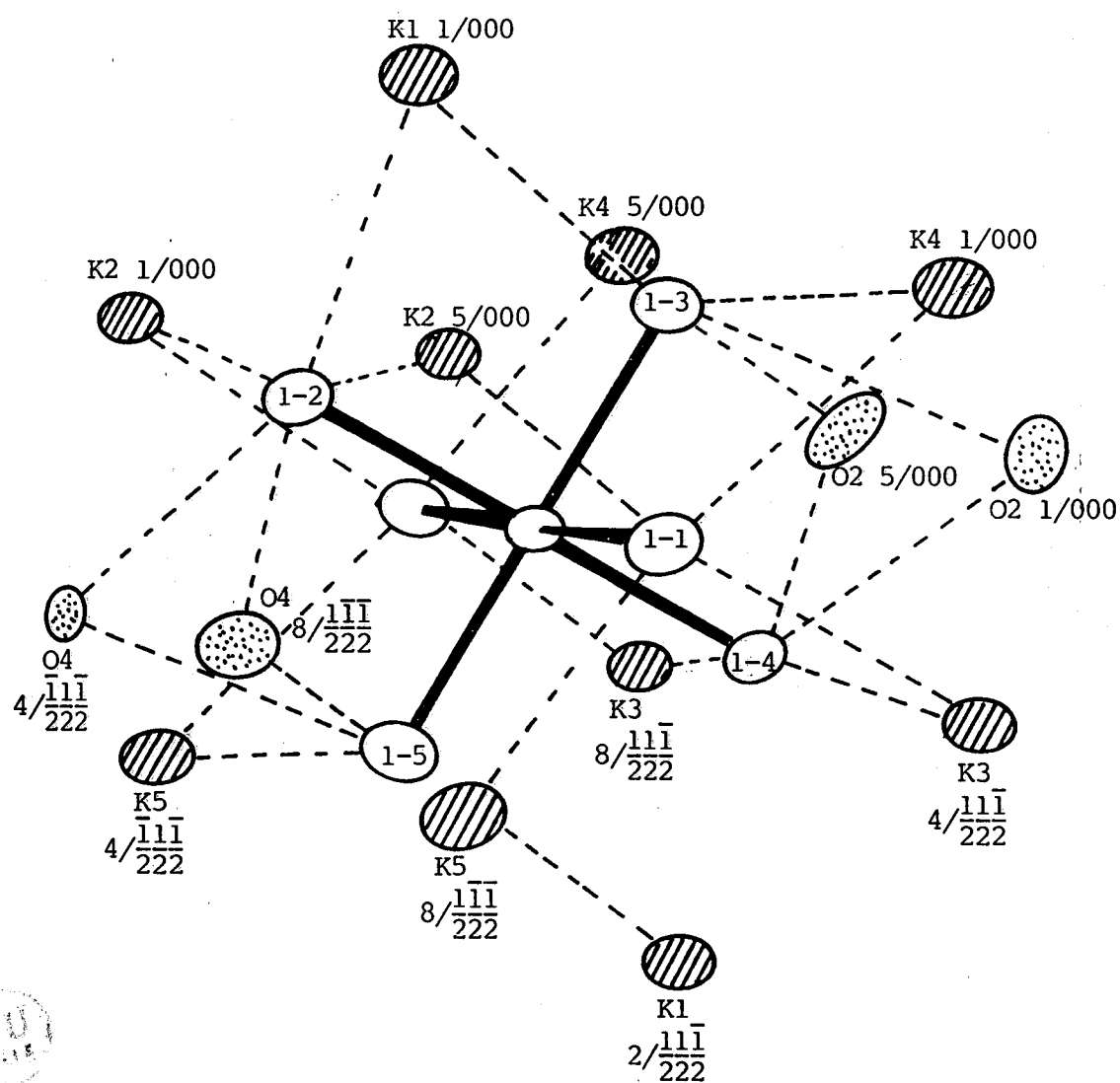


FIG. V.3: ENVIRONNEMENT DE L'ANION $(\text{In}(1)\text{Cl}_6)^{3-}$ DANS LE CRISTAL DE $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

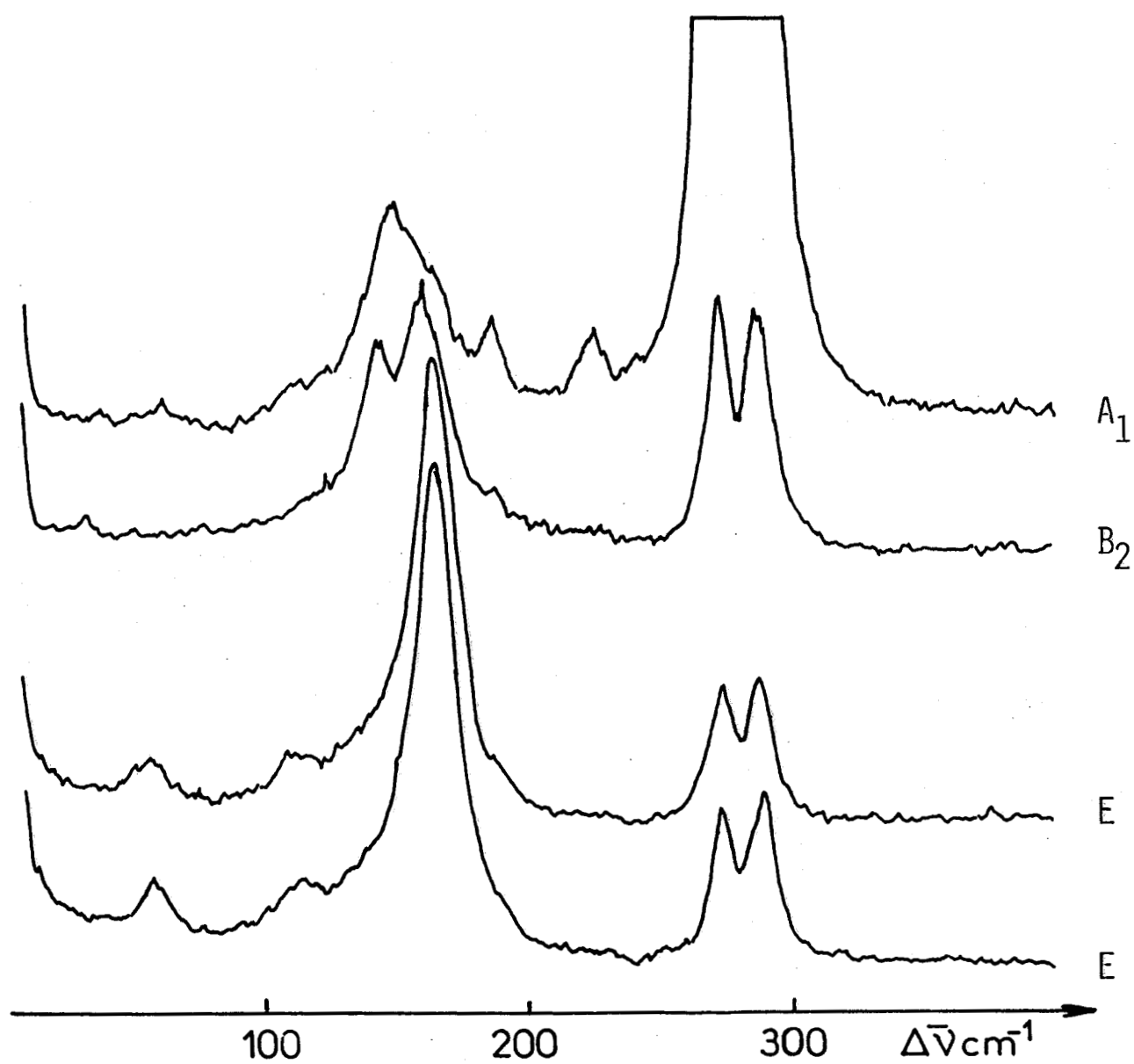


FIG. V.4A: SPECTRES RAMAN D'UN MONOCRISTAL ORIENTÉ DE $K_3InCl_6 \cdot H_2O$
À TEMPÉRATURE AMBIANTE.



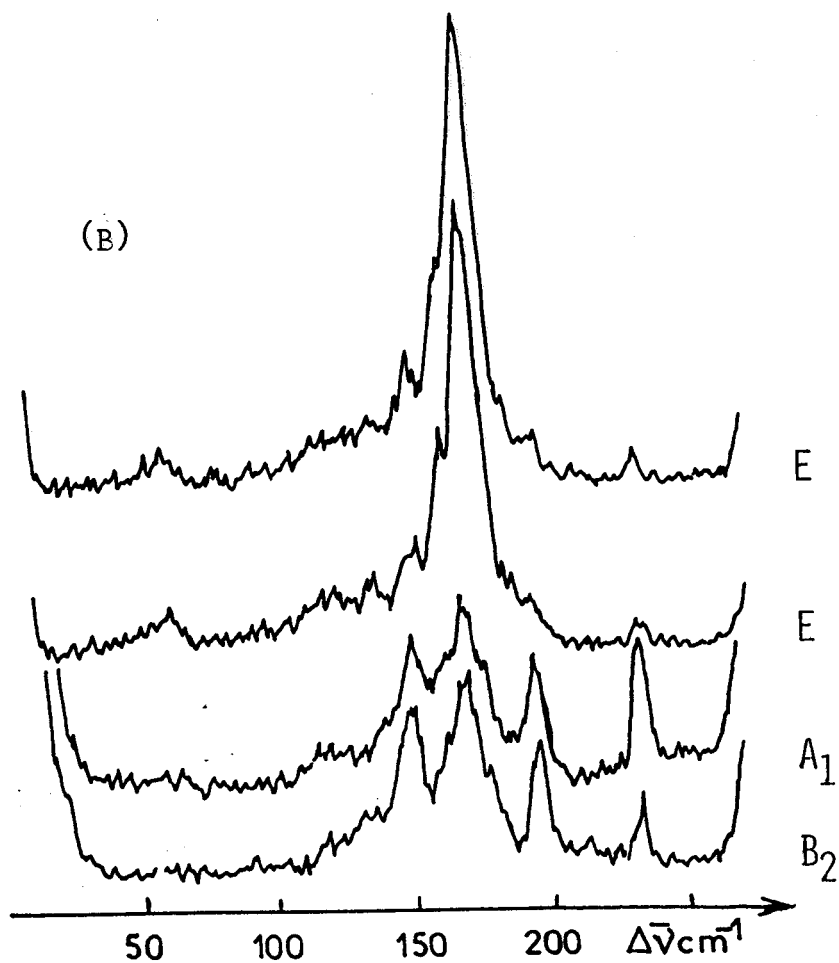
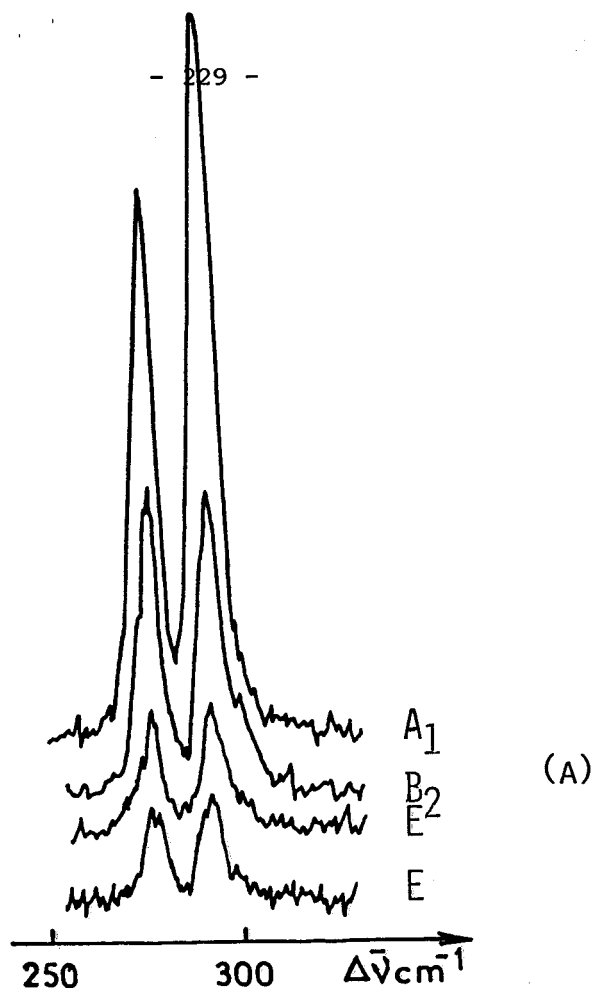


FIG. V.4B: SPECTRES RAMAN D'UN MONOCRISTAL ORIENTÉ DE $K_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ A 80K
 A) DOMAINE RELATIF À LA FRÉQUENCE D'ÉLONGATION $\text{IN} - \text{CL}$
 B) DOMAINE DES BASSES FRÉQUENCES

d'élongation symétrique peut être considérée comme étant la représentation du mouvement des liaisons In(1)-Cl dans le plan équatorial ; les longueurs de ces liaisons In-Cl ne diffèrent pas suffisamment pour expliquer l'existence des deux raies à de tels nombres d'onde. Les deux plans de cations environnant l'ion $(\text{In}(1)\text{Cl}_6)^{3-}$ perturbent moins les mouvements d'élongation des liaisons In(1)-Cl du plan équatorial, il nous apparaît logique que la valeur de fréquence de l'élongation symétrique soit proche de celle observée pour le composé en phase aqueuse. Nous attribuons donc la raie à 288 cm^{-1} à température ambiante (292 cm^{-1} à 80 K) à la fréquence $\nu_s(\text{In}(1)\text{-Cl})$. Le mode E_g est représentatif du mouvement d'élongation antisymétrique des liaisons In(1)-Cl. En solution aqueuse, ce mode est relevé à 150 cm^{-1} , pour les mêmes raisons que précédemment nous localisons la raie correspondante à 162 cm^{-1} à température ambiante (162 à 168 cm^{-1} à 80 K en tenant compte des effets de couplage intermoléculaire).

Le mode F_{1u} relatif à la fréquence ν_3 est donné dans la littérature à une valeur de fréquence de 250 cm^{-1} . Le mouvement correspondant fait participer les atomes du plan équatorial et met en jeu la liaison In(1)-Cl en agissant sur l'Indium central provoquant la déformation hors du plan. Deux faibles bandes sont situées à 227 et 188 cm^{-1} à température ambiante et glissent de la même manière vers les hautes fréquences au cours du refroidissement (232 et 194 cm^{-1} à 80 K respectivement); phénomène déjà constaté pour les bandes correspondant au mouvement

d'élongation symétrique. Les anions $[\text{In}(1)\text{Cl}_6]^{3-}$ étant les plus nombreux dans la maille (8), le massif le plus intense relevé à 227cm^{-1} a été attribué à ce mode.

La seconde espèce F_{1u} relative à la fréquence est signalée dans la littérature vers 160 cm^{-1} . Son mouvement est également caractérisé par une déformation hors du plan, moins sensible que ceux relatifs aux élongations. C'est la raison pour laquelle nous avons attribué ce mode aux valeurs $168\text{-}169\text{ cm}^{-1}$ à 80 K.

La fréquence $\nu_5(F_{2g})$ est située à 129 cm^{-1} sur le spectre Raman de la solution aqueuse. Des mouvements de ciseaux dans le plan équatorial caractérise ce mode et nous le localisons à 149 cm^{-1} à 80 K.

La dernière fréquence fondamentale $\nu_6(F_{2u})$ est calculée à différentes valeurs variant de 94 à 130 cm^{-1} . Le mode est relatif à un mouvement de torsion et le faible massif à $116\text{-}125\text{ cm}^{-1}$ à 80 K lui a été affecté.

I.2.a.2. Etude de l'anion $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$ localisé dans des sites 4b (C_{2v}).

Le dénombrement théorique des modes normaux pour cet anion est réalisé à partir du tableau de corrélations V.2.

Tableau V.2 : Tableau de corrélations de l'ion $(\text{In}(2) \text{Cl}_6)^{3-}$ dans des sites 4b

Groupe moléculaire O_h	Groupe de site $C_{2v} (\sigma d)$	Groupe facteur C_{4v}
A_{1g} A_{2g} E_g F_{1g} F_{2g} A_{1u} A_{2u} E_u F_{1u} F_{2u}	A_1 A_2 B_1 B_2	A_1 A_2 B_1 B_2 E

Le mode A_{1g} comporte dans le cristal deux composantes A_1 et B_1 , le mode E_g quatre $A_1 + B_1 + A_2 + B_2$, le mode F_{2g} quatre $A_1 + B_1 + 2E$, chacun des modes F_{1u} quatre $A_1 + B_1 + 4E$ et le mode F_{2u} quatre également $A_2 + B_2 + 2E$.

L'environnement de l'anion $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$ dans le cristal est représenté par la figure V.5. La coordinance des ions Potassium autour des atomes de Chlore axiaux (Cl(2-1) et Cl(2-2)) est de 4, elle est de 5 pour les Chlore équatoriaux. Une particularité est à noter : le cation K(1) est localisé dans le plan équatorial de l'anion $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$ approximativement dans la direction In(2)-Cl(2-3) à 3,131 Å de l'atome de Chlore.

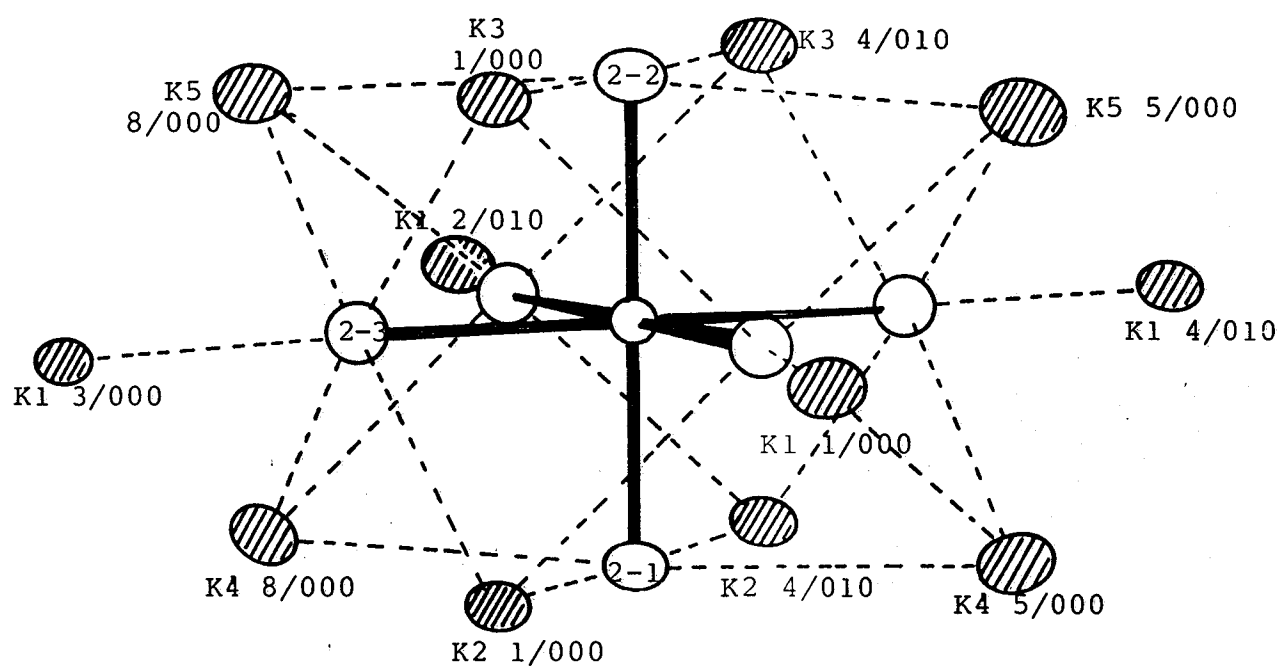


FIG. V.5: ENVIRONNEMENT DE L'ANION $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$ DANS LE CRISTAL DE $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Comme pour l'édifice $(\text{In}(1)\text{Cl}_6)^{3-}$, les différences de longueur de liaisons $\text{In}(2)\text{-Cl}$ ne sont pas assez importantes pour expliquer le dédoublement de la bande relative aux mode A_{1g} en deux raies situées à 288 et 274 cm^{-1} à 298 K. Par ailleurs, des contraintes importantes s'exercent sur le mouvement d'élongation symétrique des liaisons équatoriales dues à la présence des cations $\text{K}(1)$ dans l'axe $\text{In}(2)\text{-Cl}(2\text{-}3)$ et ont pour effet d'abaisser la valeur de la fréquence du mode A_{1g} . La raie située à 274 cm^{-1} (277 cm^{-1} à 80 K) est par conséquent attribuée à la fréquence $\nu_1(A_{1g})$.

Le mouvement d'élongation antisymétrique relatif au mode E_g est plus perturbé que dans l'anion $(\text{In}(1)\text{Cl}_6)^{3-}$. L'étude par spectroscopie Raman de $\text{K}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (143) que nous exposerons ensuite, nous autorise à dire que l'effet de contraintes plus importants fait augmenter la valeur de la fréquence. La mesure du taux de dépolarisation des raies du cristal orienté nous permet de situer cette espèce à 177 cm^{-1} à 80 K.

La fréquence $\nu_3(F_{1u})$ voit son mouvement de "parapluie" sensible à l'environnement plus contrarié dans l'édifice $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$ que pour l'anion $\text{In}(1)\text{Cl}_6^{3-}$. Par conséquent, nous lui attribuons la faible raie observée à 188 cm^{-1} à 298 K.

Pour le second mode F_{1u} , les interactions Chlore-Potassium sont équivalentes dans les différents édifices anioniques ; nous le

localisons donc à la même valeur que celui de l'ion $(\text{In}(1)\text{Cl}_6)^{3-}$ soit $168\text{-}169\text{ cm}^{-1}$ à 80 K.

Les cations K(1) gênent le mouvement de ciseaux caractérisant le mode F_{2g} , dans le plan équatorial, tandis que les ions K(2), K(3), K(4) et K(5) perturbent fortement le même mouvement dans les plans perpendiculaires au premier. La mesure du taux de dépolarisation et la prise en compte de ces interactions nous autorise à situer les composantes A_1 et B_1 à 141 cm^{-1} et les composantes E à 134 cm^{-1} à la température de l'azote liquide.

Le mouvement de torsion relatif au mode F_{2u} n'est pas plus perturbé par l'environnement cationique dans l'anion $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$; nous lui affectons la bande située à 122 cm^{-1} à 80 K.

I.2.a.3. Etude de l'anion $(\text{In}(3)\text{Cl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$

localisé dans des sites 2a (C_{4v}).

La molécule d'eau faisant partie de l'octaèdre de coordination de In(3), n'est pas impliquée dans des interactions du type liaison Hydrogène car la distance interanionique la plus courte est O(1)-Cl(1-2) valant $3,509\text{ Å}$. La molécule d'eau peut donc être assimilée à un groupement ponctuel et la symétrie de l'édifice $(\text{In}(3)\text{Cl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ devient C_{4v} . Le dénombrement des modes normaux de vibration devient alors :

$$\Gamma_v = 4A_1 (R, IR) + 2B_1 (R) + B_2 (R) + 4E (R, IR)$$

Il n'y a pas d'effet de site, ni de couplage intermoléculaire étant donné que les groupes moléculaire, de site et facteur sont les mêmes.

La figure V.6. décrit l'environnement cationique de l'édifice $(\text{In}(3)\text{Cl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$. La coordinance est de quatre pour les atomes de Chlore dans le plan équatorial et zéro pour le Chlore axial (la plus courte distance $\text{Cl}(3-1) - \text{K}(3)$ valant 4,648 Å).

La proportion d'anions $(\text{In}(3)\text{Cl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ dans la maille est faible:
 $(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-} / (\text{InCl}_6)^{3-} = 1/6$.

Il ne faut donc pas s'attendre à observer les bandes dues à l'existence de la liaison $\text{In}(3) - \text{O}(1)$; la plus intense est certainement la raie relative au mouvement d'élongation symétrique située vers 360 cm^{-1} dans le pentachloroindate d'ammonium hydraté (144). La présence d'une raie très intense à 288 cm^{-1} ne nous autorise pas à mettre en évidence un faible massif vers 360 cm^{-1} . Nous essayerons donc d'identifier les bandes relatives aux modes de vibration de l'édifice InCl_5^{2-} .

L'existence de liaison $\text{In}(3) - \text{O}(1)$ dans l'anion aquapentachloroindate engendre dans la symétrie C_{4v} trois modes

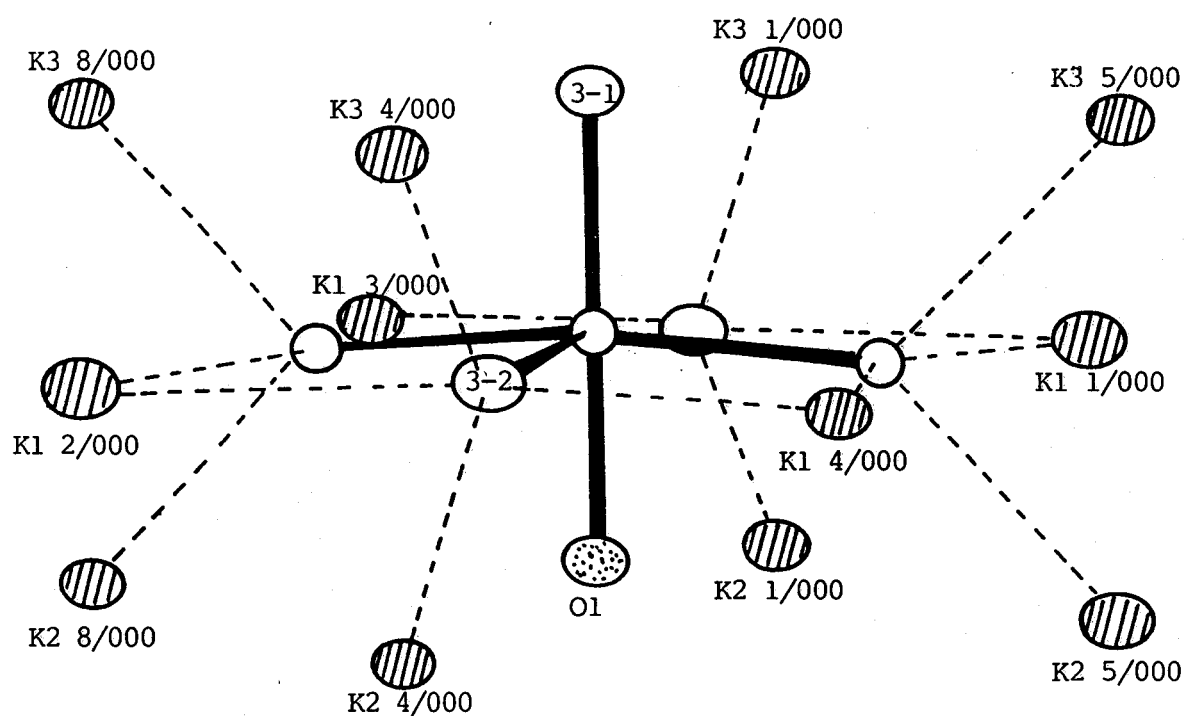
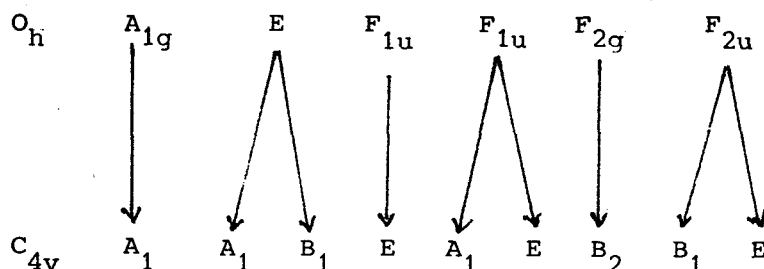


FIG. V.6: ENVIRONNEMENT DE L'ANION $(\text{In}(3)\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})^{2-}$ DANS LE CRISTAL DE $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



$A_1 + E$ provenant des espèces F_{1u} et F_{2g} de la symétrie O_h . En éliminant ces modes dus à la liaison In-O et en tenant compte de la position de l'anion dans la maille, la corrélation entre les groupes ponctuels O_h et C_{4v} est la suivante :



Le mouvement relatif à la fréquence $\nu_1(A_{1g})$ mettant principalement en jeu l'élongation symétrique des liaisons équatoriales In(3) - Cl est moins gêné que celui de l'édifice $(In(2)Cl_6)^{3-}$, car les ions K^+ sont situés dans les dièdres bissecteurs des angles Cl - In(3) - Cl. Par contre, la présence de la molécule d'eau à 2,78 Å de In(3) peut provoquer des perturbations non négligeables. Il ne paraît pas anormal de localiser la fréquence $\nu_g(In(3) - Cl)$ à la même valeur de 274 cm^{-1} à 298 K que la fréquence $(In(2)-Cl)$. Les deux raies relevées à 288 et 274 cm^{-1} ont été attribuées aux vibrations d'élongation symétrique et leur rapport d'intensité crête : $I(288 \text{ cm}^{-1})/I(274 \text{ cm}^{-1})$ soit égal à 8/6, pour l'orientation laissant inchangés les modes A_1 . La valeur de rapport correspond également au rapport du taux d'occupation des sites cristallographiques par les différents anions. Ce même rapport est conservé à température de l'azote liquide, ces observations ne font que renforcer les attributions proposées.

Les interactions exercées sur le mouvement décrivant l'élongation antisymétrique sont perçues de façon analogue par les édifices $(\text{In}(3)\text{Cl}_5)^{2-}$ et $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$. Les deux composantes A_1 et B_1 du mode E_g sont situées vers 177 cm^{-1} .

La molécule d'eau et les cations K^+ génent de manière importante le mouvement en parapluie du mode F_{1u} relatif à la fréquence ν_s . Les contraintes subies par cet anion sont jugées équivalentes à celles de l'ion $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$, nous affectons la bande à 194 cm^{-1} obtenue à 80 K au mode E.

Que ce soient les anions $(\text{In}(1)\text{Cl}_6)^{3-}$, $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$, ou $(\text{In}(3)\text{Cl}_5)^{2-}$, les perturbations reçues par le second mode F_{1u} sont similaires. Les composantes A_1 et E sont donc situées à 168 et 169 cm^{-1} .

Le mode F_{2g} caractérisé par un mouvement en ciseaux se trouve dans l'ion $(\text{In}(3)\text{Cl}_5)^{2-}$ fortement contrarié par la présence de cations K^+ dans le plan bissecteur des angles $\text{Cl}(3-3)-\text{In}(3)-\text{Cl}(3-2)$. Par conséquent, nous avons situé la composante B_2 à 154 cm^{-1} à température de l'azote liquide.

Il ne reste que le mode F_{2u} , la valeur 122 cm^{-1}

a été attribuée aux espèces B_1 et E qui le composent.

L'attribution proposée des modes internes de ce cristal est rassemblée dans le tableau V.3.

I.2.b. Etude des modes externes.

Le nombre de modes attendu est très élevé $15A_1 + 10A_2 + 9B_1 + 14B_2 + 27E$. L'existence du spectre des modes internes dans le domaine des basses fréquences nous permet d'observer que peu de raies. A 80 K, nous avons identifié les modes de translation $A_1 + B_1$ à 17 cm^{-1} et E à 59 cm^{-1} et les modes de libration B_2 à 195 cm^{-1} et $A_1 + B_2 + E$ à 300 cm^{-1} .

I.2.c. Etude par spectroscopies moléculaires de la molécule d'eau.

L'étude radiocristallographique permettant la localisation des atomes d'Oxygène suggère par analyse des distances interatomiques que :

- O(1) appartient à une molécule d'eau de coordination. Etant donné le faible pouvoir diffusant de l'eau et la proportion réduite dans la maille (1/6), il ne faut pas s'attendre à obtenir ses modes de vibration sur le spectre Raman.

- O(2), O(3) et O(4) appartiennent à des molécules d'eau d'hydratation. Aucune interaction n'intervient sur l'oxygène O(3).

Tableau 7.3 : Attribution des modes internes observés à 80 K, sur le Spectre Raman de $K_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Site cristallographique de l'atome central	Modes de l'ion isolé	Effet de site	Couplage intermoléculaire	Valeurs de fréquences
In(1) en 3c	A_{1g}	A_1	$A_1 + B_2 + E$	292 cm^{-1}
		A_1	$A_1 + B_2 + E$	168 cm^{-1}
	E_g	A_1	$A_1 - B_2 + E$	162 cm^{-1}
		A_1	$A_1 - B_2 - E$	232 cm^{-1}
	F_{1u}	A_1	$A_1 + B_2 + E$	232 cm^{-1}
		A_1	$A_2 - B_1 - E$	232 cm^{-1}
		A_1	$A_1 + B_2 + E$	168 and 169 cm^{-1}
	F_{1u}	A_1	$A_1 + B_2 + E$	168 and 169 cm^{-1}
		A_1	$A_2 + B_1 + E$	168 and 169 cm^{-1}
		A_1	$A_1 + B_2 + E$	149 cm^{-1}
	F_{2g}	A_1	$A_2 + B_1 + E$	149 cm^{-1}
		A_1	$A_2 + B_1 + E$	149 cm^{-1}
		A_1	$A_1 + B_2 + E$	116 and 122 cm^{-1}
	F_{2u}	A_1	$A_1 + B_2 + E$	125 and 122 cm^{-1}
		A_1	$A_2 + B_1 + E$	122 cm^{-1}
In(2) en 4b	A_{1g}	A_1	$A_1 + B_1$	277 cm^{-1}
		A_1	$A_1 + B_1$	177 cm^{-1}
	E_g	A_2	$A_2 + B_2$	177 cm^{-1}
		A_1	$A_1 + B_1$	194 cm^{-1}
	F_{1u}	B_1	E	194 cm^{-1}
		B_2	E	194 cm^{-1}
		A_1	$A_1 + B_1$	168 and 169 cm^{-1}
	F_{1u}	B_1	E	168 and 169 cm^{-1}
		B_2	E	168 and 169 cm^{-1}
		A_1	$A_1 + B_1$	141 cm^{-1}
	F_{2g}	B_1	E	134 cm^{-1}
		B_2	E	134 cm^{-1}
		A_2	$A_2 + B_2$	122 cm^{-1}
	F_{2u}	B_1	E	122 cm^{-1}
		B_2	E	122 cm^{-1}
Corrélation $O_h \rightarrow C_{4v}$				
In(3) en 2a	A_{1g}	A_1	A_1	277 cm^{-1}
		A_1	A_1	177 cm^{-1}
	E_g	B_1	B_1	177 cm^{-1}
		E	E	194 cm^{-1}
	F_{1u}	A_1	A_1	168 cm^{-1}
		E	E	169 cm^{-1}
	F_{2g}	B_2	B_2	133 cm^{-1}
		B_1	B_1	122 cm^{-1}
	F_{2u}	E	E	122 cm^{-1}
		E	E	122 cm^{-1}

alors que O(2) et O(4) sont impliqués dans des liaisons hydrogènes.

NAKAMOTO (25) localise par absorption Infrarouge les fréquences d'élongation symétrique et antisymétrique de la liaison O-H dans le domaine $3550-3200\text{ cm}^{-1}$ et la déformation angulaire H-O-H vers $1600-1630\text{ cm}^{-1}$ pour une molécule d'eau d'hydratation. Le spectre d'absorption Infrarouge d'une suspension dans le nujol séché sur sodium montre le dédoublement de la raie relative à la déformation angulaire de H_2O à 1607 et 1635 cm^{-1} et une large bande dissymétrique à 3450 cm^{-1} . Sur le spectre de diffusion Raman (Figure V.7) d'un monocristal, nous retrouvons le dédoublement du massif $\delta(\text{HOH})$ à 1602 et 1636 cm^{-1} et la large bande dissymétrique $\nu(\text{OH})$ dont les maxima sont relevés à 3442 cm^{-1} et 3484 cm^{-1} . Nous remarquons que : $I(3484\text{ cm}^{-1})/I(3442\text{ cm}^{-1})$ est égal à $I(1602\text{ cm}^{-1})/I(1636\text{ cm}^{-1})$ soit 2 même valeur de rapport que pour les taux d'occupation : $4\text{ O}(2) + 4\text{ O}(4)/4\text{ O}(3) = 8/4 = 2$.

Les valeurs 3484 et 1602 cm^{-1} sont attribuées aux molécules d'eau $\text{H}_2\text{O}(2)$ et $\text{H}_2\text{O}(4)$ impliquées dans de faibles liaisons Hydrogène et les valeurs 3442 et 1636 cm^{-1} aux molécules $\text{H}_2\text{O}(3)$.

Une légère dissymétrie est remarquée du côté des hautes fréquences vers 3510 cm^{-1} sur cette large bande, elle

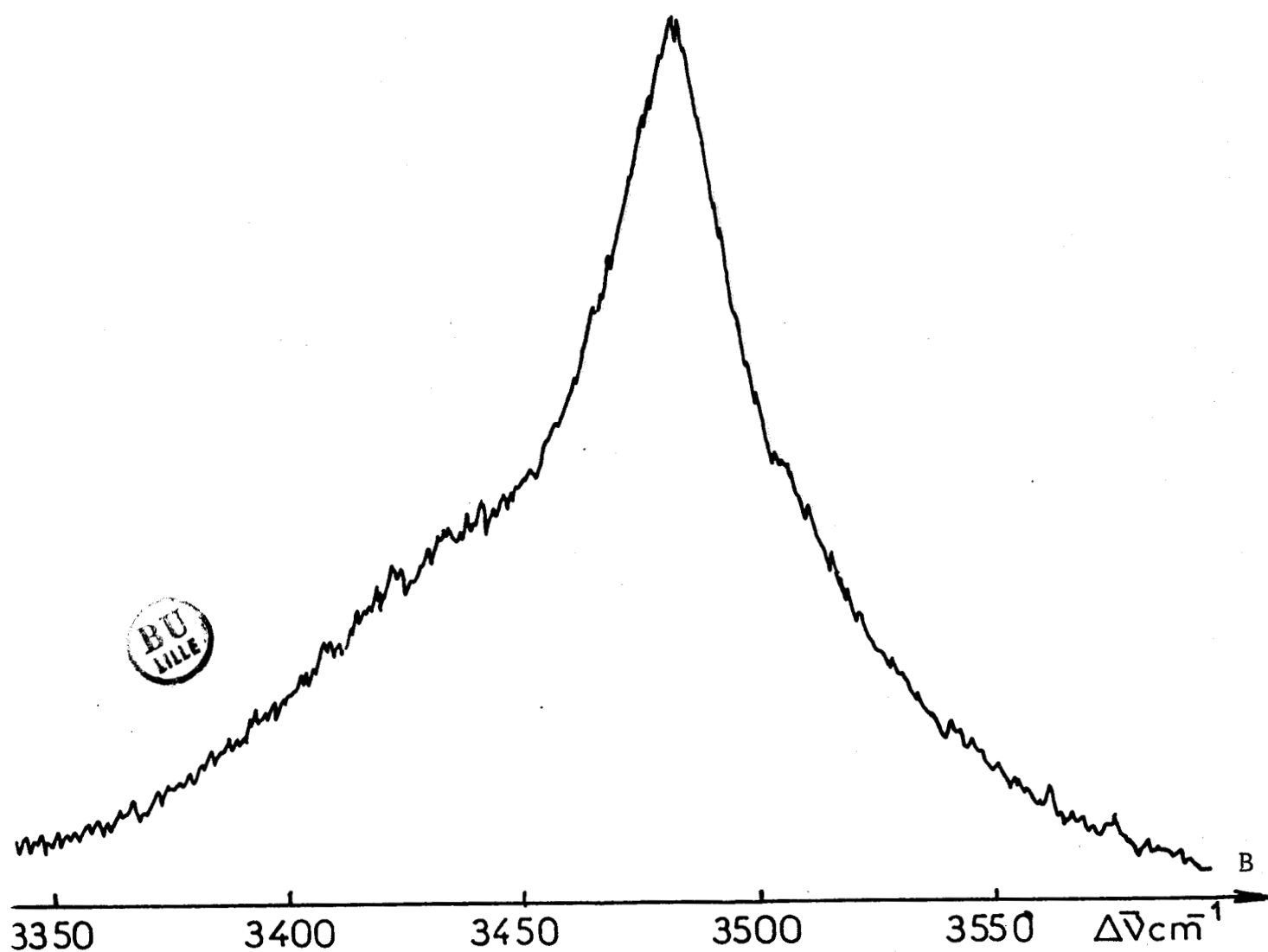
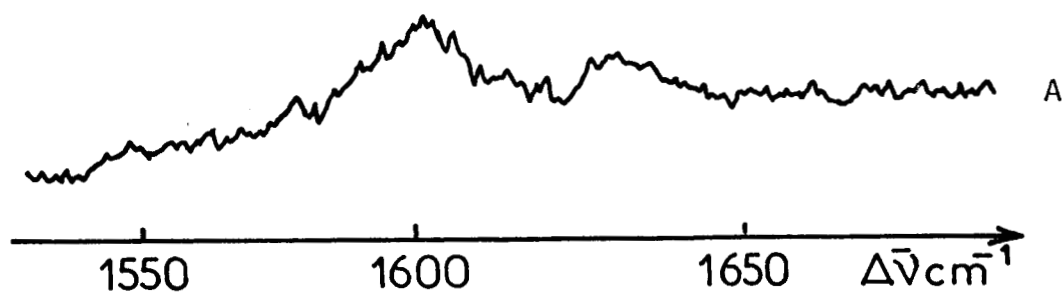


FIG. V.7: SPECTRE RAMAN DE LA MOLÉCULE D'EAU DANS LE CRISTAL DE $\text{K}_3\text{INCL}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$: A - DOMAINE DE LA DÉFORMATION ANGULAIRE H-O-H
B - DOMAINE DE L'ÉLONGATION O-H

est due à la fréquence d'élongation antisymétrique $\nu(\text{OH})$. Dans le domaine des basses fréquences, à température ambiante, nous avons observé deux massifs à 626 cm^{-1} et 429 cm^{-1} affectés aux modes wagging et rocking respectivement de la molécule d'eau.

Le tableau V.4. présente les résultats obtenus par spectrométries moléculaires de la molécule d'eau dans l'hexachloroindate de potassium hydraté.

Tableau V.4 : Valeurs des fréquences de la molécule d'eau dans $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

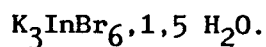
Valeurs de fréquences en cm^{-1}		Attribution proposée
Infrarouge	Raman	
3500	3510	$\nu_{\text{as}}(\text{OH})$
non résolue	3484	$\nu_{\text{s}}(\text{OH})$ dans $\text{O}(2) - \text{H}_2$ et $\text{O}(4) - \text{H}_2$
3400	3442	$\nu_{\text{s}}(\text{OH})$ dans $\text{O}(3) - \text{H}_2$
1635	1636	$\delta(\text{HOH})$ dans H_2O (3)
1607	1602	$\delta(\text{HOH})$ dans $\text{O}(2) \text{ H}_2$ et $\text{O}(4) \text{ H}_2$
630	626	ρ wagging
	429	ρ rocking

I.2.d. Conclusion.

La connaissance de la structure X de $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nous autorise à avancer une attribution des modes normaux de

vibration par analyse des environnements des différents motifs de la maille. La spectroscopie vibrationnelle met distinctement en évidence deux types de molécules d'eau mais ne nous permet pas de confirmer l'isomérisation ionique proposée par radiocristallographie à cause de la superposition des fréquences caractéristiques des différents édifices.

II. L'hexabromoindate de potassium hydraté :



II.1. Rappels cristallographiques.

La structure (17) de $\text{K}_3\text{InBr}_6 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ est isotype de son homologue chloré, seul diffère les taux d'occupation des sites 8d par les oxygènes O(2), O(3) et O(4), provenant des molécules d'eau d'hydratation plus abondantes.

II.2. Etude par spectrométrie Raman.

Seul GISLASON et al (28) ont caractérisé par spectroscopie moléculaires quelques bandes fondamentales de l'anion InBr_6^{3-} . Seule la vibration d'élongation symétrique In-Br est située vers 170 cm^{-1} sur le spectre Raman.

A partir de la structure X et par comparaison avec l'attribution développée du sel chloré, nous proposons une localisation des

fréquences de vibration de l'édifice InBr_6^{3-} dans $\text{K}_3\text{InBr}_6 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$.

Le spectre Raman d'une solution aqueuse d'hexabromoindate de potassium hydraté présente une raie intense à 190 cm^{-1} relative à la fréquence $\nu_1(\text{A}_{1g})$ et un massif très large entre 50 et 100 cm^{-1} correspondant aux modes E_g et F_{2g} de l'ion InBr_6^{3-} à l'état isolé.

La figure V.8 représente l'enregistrement du spectre Raman à température ambiante d'un agrégat de petits cristaux. Trois raies intenses à 166 , 175 et 196 cm^{-1} constituent la bande relative à la fréquence $\nu_1(\text{A}_{1g})$ représentant l'élongation symétrique In-Br. La structure X montre que l'oxygène O(1) de l'édifice $(\text{In}(3)\text{Br}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ s'écarte plus de l'Indium (3) que dans l'ion $(\text{In}(3)\text{Cl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$. La distance In(3) - O(1) vaut $2,36 \text{ \AA}$ pour le composé bromé et $2,27 \text{ \AA}$ pour le chloré. Ceci donne à l'anion $(\text{In}(3)\text{Br}_5)^{2-}$ de symétrie C_{4v} un caractère plus indépendant. La comparaison (143) des édifices octaédriques InCl_6^{3-} et $(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ par diffusion Raman indique une augmentation de la valeur de la fréquence $\nu_s(\text{In-Cl})$ lorsque nous substituons un atome de Cl par une molécule d'eau. Les sels bromés étant isotypes, nous attribuons la raie de plus faible intensité à 196 cm^{-1} à la fréquence $\nu_s(\text{In-Br})$ de l'anion $(\text{In}(3)\text{Br}_5)^{2-}$ se trouvant dans des sites 2a.

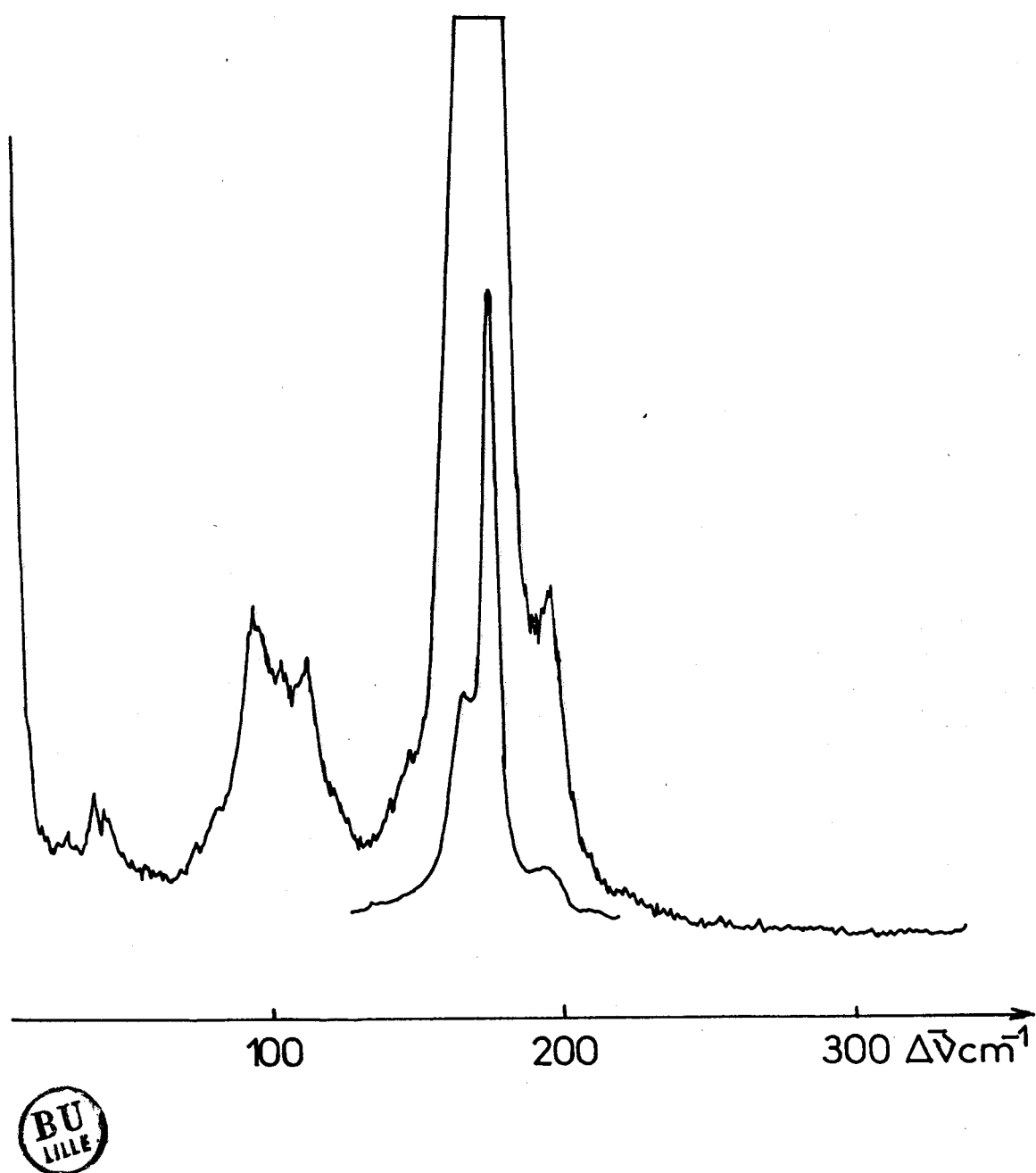


FIG. V.8: SPECTRE RAMAN D'UN AGRÉGAT DE PETITS CRISTAUX DE $\text{K}_3\text{InBr}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

Ce même mouvement dans le plan équatorial de l'ion $(\text{In}(2)\text{Br}_6)^{3-}$ en 4b est gêné par la présence des cations $\text{K}(1)$, la fréquence correspondante glisse alors vers les basses fréquences et nous la situons à 166 cm^{-1} .

Les atomes d'Oxygène et de Potassium environnant l'anion $(\text{In}(1)\text{Br}_6)^{3-}$ ont des interactions avec les Brome plus faibles, qui se compensent ; nous lui affectons la raie à 175 cm^{-1} pour son mouvement d'élongation symétrique In-Br.

Les rapports des intensités crêtes renforcent cette proposition d'attribution, car ils sont voisins de ceux relatifs aux taux d'occupation respectifs des sites cristallographiques anioniques :

- $I(166 \text{ cm}^{-1})/I_t = 0,31 \sim 4/14$
- $I(175 \text{ cm}^{-1})/I_t = 0,54 \sim 8/14$
- $I(193 \text{ cm}^{-1})/I_t = 0,14 \sim 2/14$.

Un raisonnement similaire à l'aide du spectre Raman de ce sel en solution aqueuse et de l'étude de $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nous autorise à localiser les autres modes internes de l'édifice anionique. Le tableau V.5. présente l'attribution proposée des fréquences caractéristiques du spectre Raman de l'hexabromoindate de potassium hydraté.

II.3. Conclusion.

La connaissance des structures X de $\text{K}_3\text{InX}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Tableau V.5 : Attribution des fréquences caractéristiques du spectre Raman
de $K_3InBr_6 \cdot 1.5H_2O$.

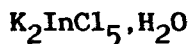
Fréquences caractéristiques		Valeurs de fréquences (cm^{-1})
$\nu_1 (A_{1g})$	(In(1)-Br)	175
	(In(2)-Br)	166
	(In(3)-Br)	196
$\nu_2 (E_g)$		95
$\nu_3 (F_{1u})$		145
$\nu_4 (F_{1u})$		110
$\nu_5 (F_{2g})$		78
$\nu_6 (F_{2u})$		non localisée



(X = Cl, Br) nous autorise à avancer une attribution des modes normaux de vibration par analyse des environnements des divers édifices anioniques. Sur le spectre Raman, les différentes raies caractérisant la vibration d'élongation symétrique In-X (X = Cl, Br) des divers anions qui composent le cristal existent également pour le sel de Thallium $K_3TlCl_6 \cdot 1,5H_2O$. Le dédoublement observé pour ce dernier composé a été interprété différemment par plusieurs auteurs (136, 145). Nous affectons la raie la plus intense à 259 cm^{-1} au mode A_{1g} de la fréquence $\nu_s(Tl-Cl)$ de l'édifice $(Tl(1)Cl_6)^{3-}$ et la seconde à 278 cm^{-1} à ce même mode relatif aux édifices $(Tl(2)Cl(6))^{3-}$ et $(Tl(3)Cl_5)^{2-}$ (les interactions $K(1) \dots Cl(2-3)$ sont rendus plus faibles par la polarisation de la liaison Tl-Cl plus importante que dans le cas de In-Cl). Cette proposition est en accord avec l'évaluation du rapport des intensités crête des deux composantes avec celui du taux d'occupation des sites (8/6).

B) Etude des pentahalogénoindates de potassium monohydratés par spectrométries moléculaires.

I. Le Pentachloroindate de potassium monohydraté :



I.1. Rappels cristallographiques.

L'étude radiocristallographique (17, 146) montre que le

pentachloroindate de potassium monohydraté cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace $Pnma$ (D_{2h}) avec quatre édifices formulaires par maille ce qui est en accord avec les prévisions de WELLS (147) à propos de ce genre d'hydrate. Une analyse plus approfondie par Rayons X de ce sel (143), a permis de mettre en évidence des liaisons Hydrogène du type $O-H...Cl$ comme l'ont fait MAC ELEARNEY et Coll (148) sur des composés isotype $M_2(FeCl_5, H_2O)$ ($M = NH_4, K$) afin d'expliquer leurs propriétés magnétiques (149). Les arrangements structuraux liés à l'existence de liaisons Hydrogène dans K_2InCl_5, H_2O sont en accords avec les travaux de TAESSLER et LUNDGREN (150) et de COLE et GARRET (151). L'atome d'Indium est localisé dans des sites $4c$ (C_s) ainsi que 3 Chlore et l'Oxygène du motif, les deux autres Cl et Hydrogène sont symétriques l'un de l'autre dans un plan perpendiculaire au miroir contenant les précédents atomes ; ils occupent donc des sites $8d$ (C_1).

I.2. Etude par spectroscopies moléculaires.

Avant d'exposer le spectre Raman de basses fréquences de K_2InCl_5, H_2O , nous allons étudier les modes de vibration dus à la présence de la molécule d'eau.

I.2.a. Etudes spectroscopiques de la molécule d'eau dans



α. modes internes.

A température ambiante, le domaine relatif aux vibrations d'élongation de la molécule d'eau ($\nu_s(\text{OH})$ et $\nu_{as}(\text{OH})$) montre une large bande dissymétrique centrée à 3352 cm^{-1} sur le spectre de diffusion Raman et une large bande située à 3345 cm^{-1} sur le spectre d'absorption Infrarouge. L'existence de liaisons H est confirmée par la non résolution de cette bande, par la comparaison de la valeur de la fréquence ν_1 avec celle obtenue pour l'eau à l'état vapeur (3707 cm^{-1}) et également par l'évaluation de la différence des valeurs de fréquences ν_s et ν_{as} . D'après SCHIFFERT (152), la séparation de ces deux bandes est de 100 cm^{-1} environ pour l'eau à l'état vapeur ou dans des solvants inertes, en présence de liaisons H, l'écart se réduit entre les deux bandes avec un glissement vers les fréquences plus basses. A température ambiante, sur le spectre Raman (figure V.9) présentant une large bande dissymétrique, nous localisons la vibration ν_3 d'élongation antisymétrique vers 3400 cm^{-1} . A 80 K, le mauvais rapport signal/bruit nous autorise à noter uniquement le sommet de cette bande à 3337 cm^{-1} . A 80 K, en absorption Infrarouge, les fréquences ν_s et ν_{as} sont relevées à 3330 cm^{-1} et 3415 cm^{-1} (épaulement).

La figure V.10 représente le spectre Raman du sel deutéré $\text{K}_2(\text{InCl}_5, \text{D}_2\text{O})$ dans la région spectrale équivalente à température ambiante et à celle de l'azote liquide. Le pouvoir diffusant de la molécule d'eau deutérée étant plus importante, les spectres obtenus ont un meilleur rapport signal/bruit, de plus les

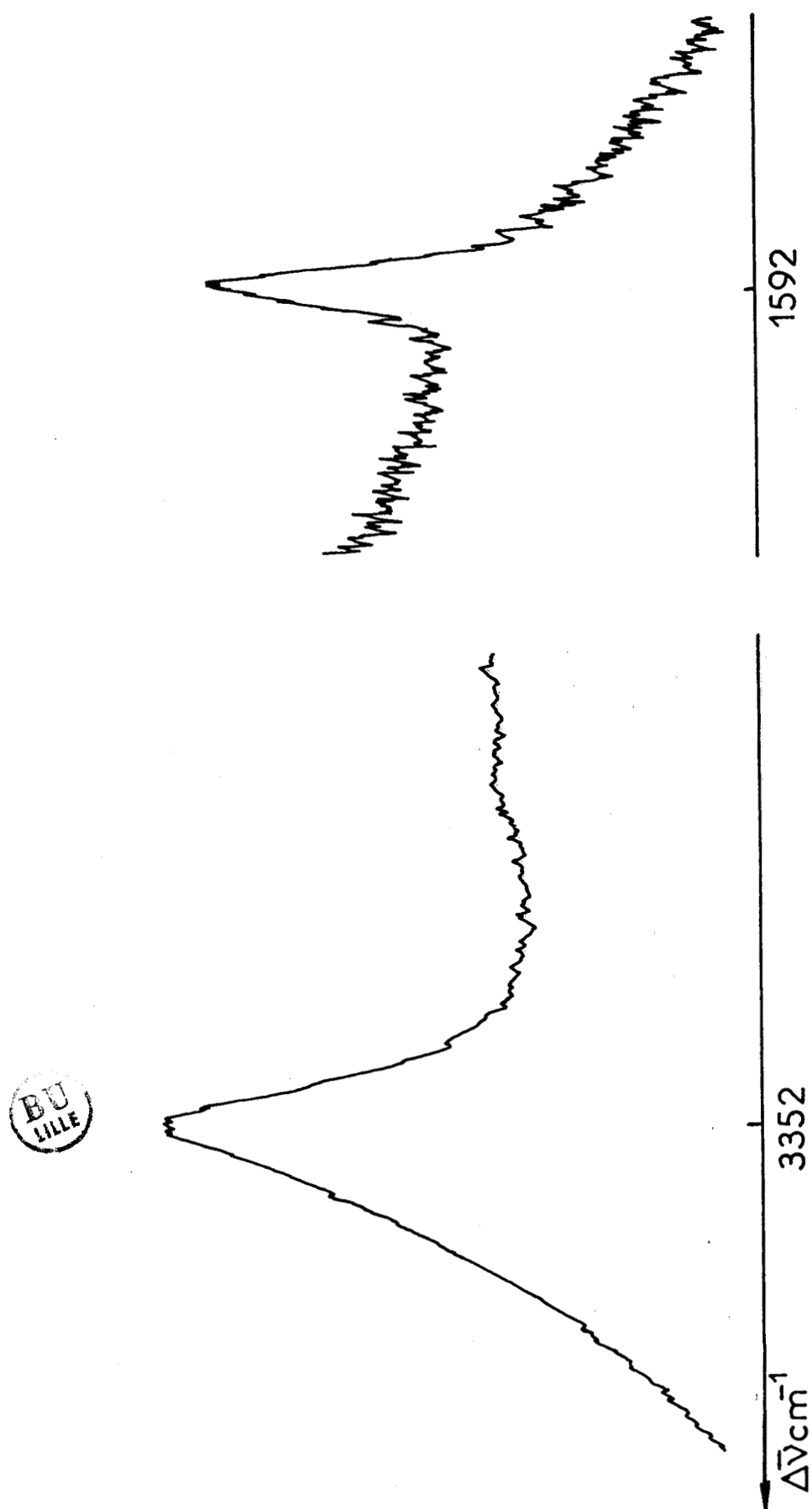


FIG. V.9 : SPECTRE RAMAN DE LA MOLÉCULE D'EAU DANS LE CRISTAL DE $\text{K}_2\text{InCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ A 298K.

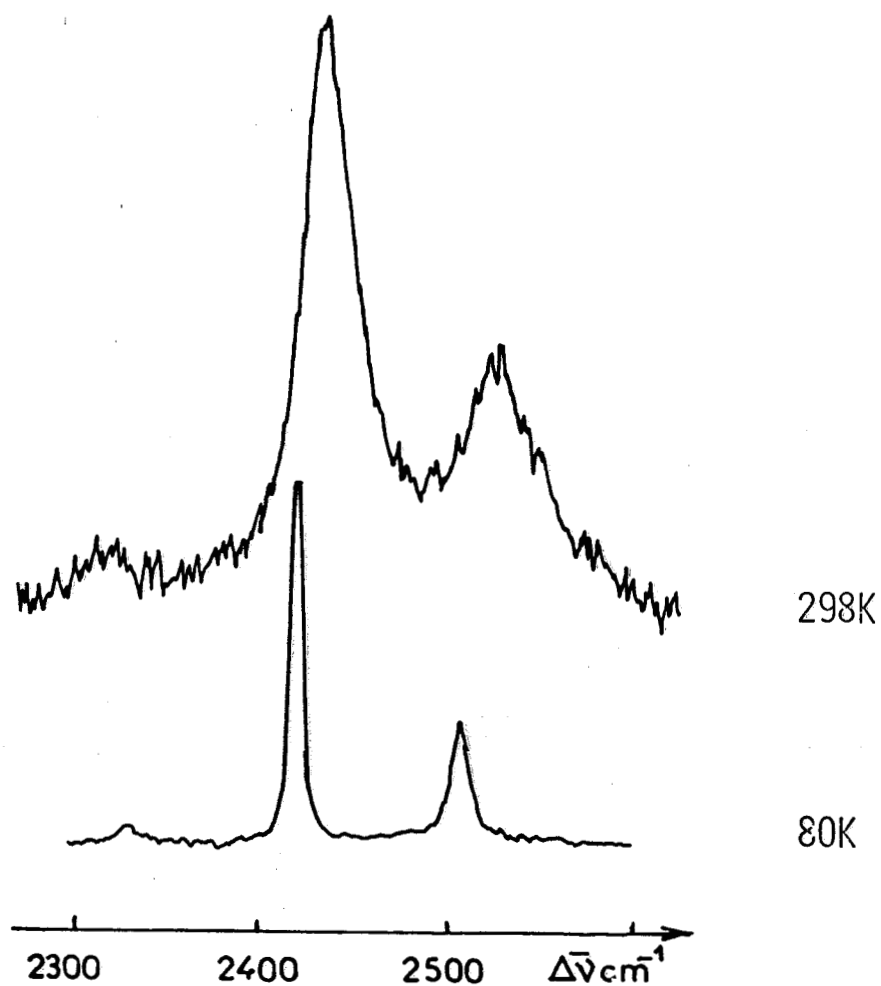


FIG. V.10: SPETRES RAMAN RELATIFS À L'ÉLONGATION O - D DE LA
MOLECULE DE D_2O DANS $\text{K}_2\text{InCl}_5, \text{D}_2\text{O}$.



bandes sont mieux résolues car l'écart entre elles est plus important. (Ces mêmes observations ont été faites par FALK et al (153) dans $K_2[FeCl_5 \cdot H_2O]$ et $K_2[FeCl_5 \cdot D_2O]$ isostructuraux). Elles sont notées à 2526 et 2440 cm^{-1} respectivement à température ambiante, et à 2509 cm^{-1} et 2422 cm^{-1} à 80 K.

Les valeurs de 1,374 et 1,34 obtenues des rapports des fréquences $\nu_s(OH)/\nu_s(OD)$ et $\nu_{as}(OH)/\nu_{as}(OD)$ à température ambiante sont très proches de la valeur théorique : $m_r(OD)/m_r(OH) = 1,37$.

La dernière fréquence fondamentale de l'eau relative à la déformation angulaire (bending) est relevée à 1592 cm^{-1} en diffusion Raman et à 1585 cm^{-1} en absorption Infrarouge. Selon ADAMS et LOCK (140) la valeur 1588 cm^{-1} de cette fréquence obtenue par spectrométrie Infrarouge est un critère de pureté pour les composés du type $M_2InCl_5 \cdot H_2O$.

β . Modes externes.

Une molécule d'eau dans un cristal possède six vibrations en dessous de 1000 cm^{-1} provenant des degrés de rotation et de libration de l'eau à l'état isolé. Dans leurs travaux sur les complexes aquahalogénés ADAMS et LOCK (140) décrivent ces différents mouvements de la molécule d'eau de coordination qui correspondent à l'élongation ($In \leftarrow OH_2$), aux deux déformations angulaires

$\delta(\text{O-In-Cl})$ et $\pi(\text{O-In-Cl})$ et aux déplacements des atomes d'Hydrogène :

ρ_w (wagging), ρ_t (twisting), ρ_r (rocking). FERRARO (154, 155)

lors d'une étude sur des sels de métaux de transition hydratés dans le domaine des basses fréquences remarque que le mode wagging se situe dans la région $535\text{-}595\text{ cm}^{-1}$ pour les métaux de terres rares.

FALK et Coll (153) localisent cette libration à 600 cm^{-1} dans $\text{K}_2(\text{FeCl}_5, \text{H}_2\text{O})$ et celle de type rocking à 456 cm^{-1} lors d'une étude par spectroscopie Infrarouge.

En diffusion Raman, les bandes correspondant aux mouvements de libration de l'eau sont de très faible intensité et nous sommes obligés d'utiliser des fentes larges du spectromètre. A cause de sont hygroscopicité, $\text{K}_2(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})$ est placé dans un tube de pyrex scellé sous atmosphère inerte, et les conditions d'enregistrement du spectre ne nous autorise pas à obtenir ces bandes car nous visualisons également les raies du verre à 450 et 800 cm^{-1} . De plus, la présence d'une bande très intense à 367 cm^{-1} empêche l'observation de tout mode entre 400 et 500 cm^{-1} . Seul un très faible et large massif a pu être obtenu vers 615 cm^{-1} .

La bande à 367 cm^{-1} est attribuée à la fréquence d'élongation symétrique $\nu_{\text{In-O}}$ par comparaison des spectres Raman de K_2InCl_5 , $\text{K}_3(\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O})$, $\text{K}_2\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_2(\text{InCl}_5, \text{D}_2\text{O})$ (figure V.11).

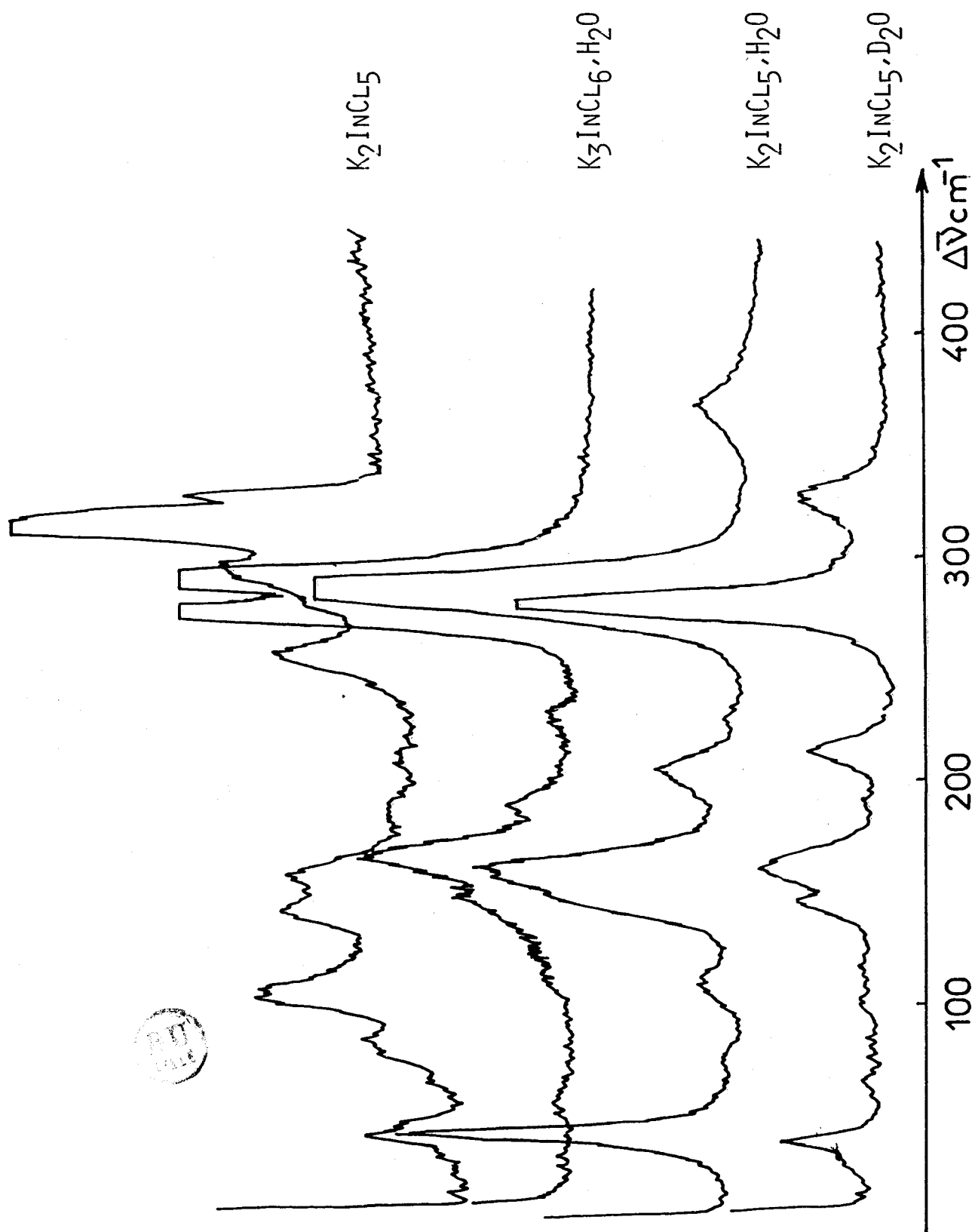


FIG. V.11: LOCALISATION DES FRÉQUENCES DE VIBRATION DE LA LIAISON IN - Cl DANS $\text{K}_2\text{InCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$

Certains modes de libration peuvent être affectés par une mesure du taux de dépolarisation sur un monocristal orienté de $K_2(InCl_5 \cdot H_2O)$ (figure V.12a). Selon FALK (153), si le mode relatif à la fréquence $\nu_s(In \cdots OH_2)$ est uniquement mélangé à une libration de type "wagging", un rapport de fréquence H_2O/D_2O supérieur à $(20/18)^{1/2} = 1,054$ (correspondant à une translation pure) peut-être attendu pour ce mode "stretching". En ne considérant que la symétrie locale de $In-O \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ H \end{smallmatrix}$,

le mode "wagging" est de type B_2 , le mode "rocking" B_1 et le mode $In-O$ "stretching" A_1 ; avec un repère lié aux axes cristallographiques l'espèce B_1 devient B_2 et réciproquement, et l'espèce A_1 reste A_1 . Le tableau de corrélations V.8. montre que par effet de site et couplage intermoléculaire, les modes A_1 et B_1 éclatent en deux composantes A_g et B_{2g} et le mode B_2 en deux également B_{1g} et B_{3g} .

Un rapport des fréquences $\nu(In \cdots OH_2) / \nu(In \cdots OD_2)$ de 1,126 est trouvé ce qui d'après FALK conduit à l'existence de $2A_g + 2B_{2g}$ pour cette bande. Or la mesure du taux de dépolarisation (figure V.12a) fait apparaître quatre modes distincts $A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ ce qui autorise à dire que le mouvement de libration associé à celui de la vibration $\nu_s(In-O)$ est de type "rocking" ; il est localisé à 370 cm^{-1} à 298 K. A température de l'azote liquide, ces modes "stretching" et

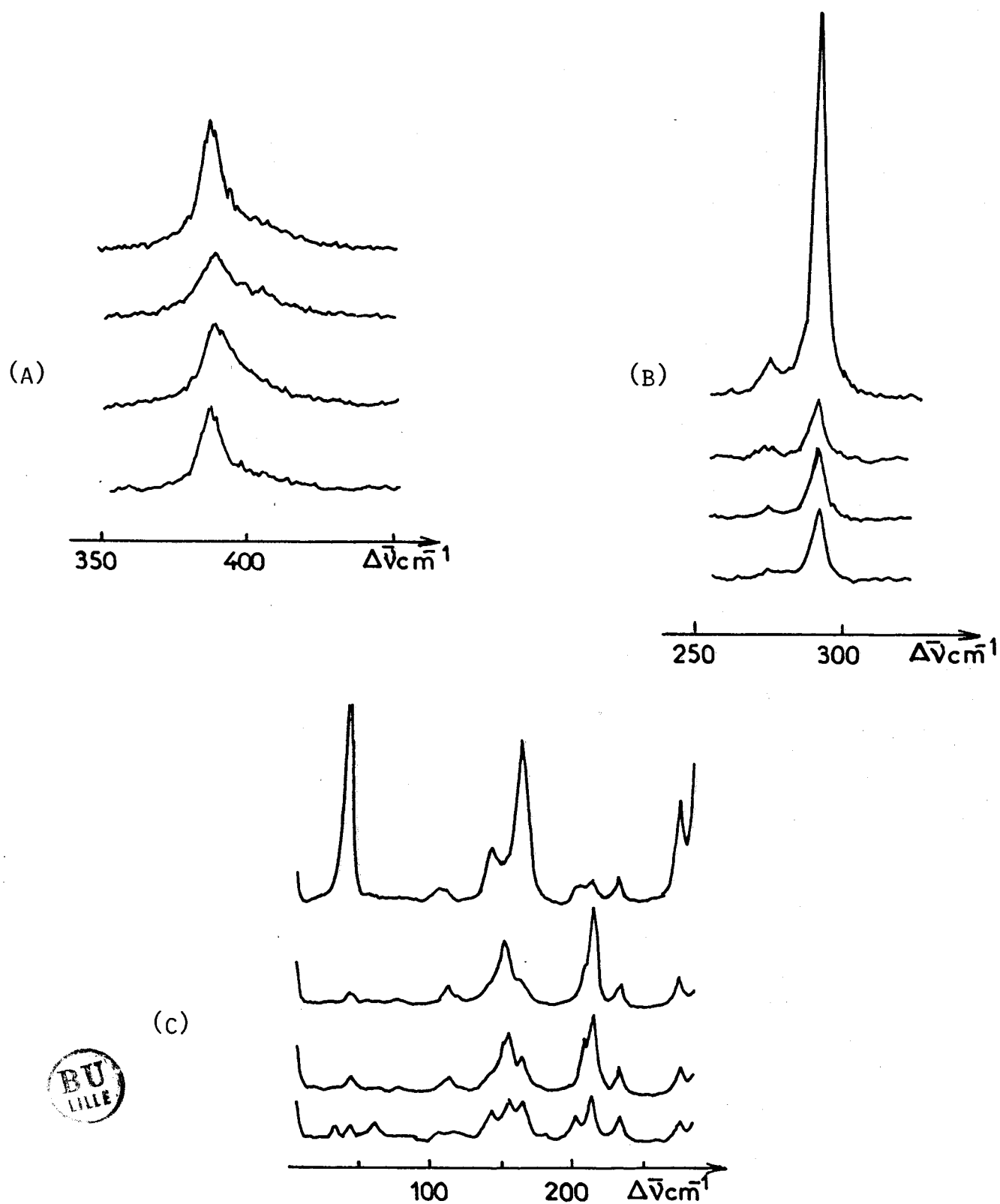


FIG. V.12: SPECTRE RAMAN D'UN MONOCRISTAL DE $\text{K}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ A 80K:

- (A) DOMAINE RELATIF À L'ÉLONGATION $\text{In} - \text{O}$
- (B) DOMAINE RELATIF À L'ÉLONGATION $\text{In} - \text{Cl}$
- (C) DOMAINE DES BASSES FRÉQUENCES

"rocking" sont situés à 390 cm^{-1} . La large bande de faible intensité à 615 cm^{-1} est donc attribuée à la libration de type "wagging".

La littérature localise le dernier mode de libration de la molécule d'eau à des valeurs inférieures à 300 cm^{-1} . Dans notre cas, il sera très difficile de le situer en raison de la présence de la totalité du spectre de vibration de l'anion $(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ en dessous de 400 cm^{-1} .

Le tableau V.6. résume les résultats relatifs à l'étude spectroscopique de la molécule d'eau dans le pentachloroindate de potassium monohydraté.

I.2.b. Etude du spectre Raman de basses fréquences.

Le spectre Raman de basses fréquences représentatif de l'anion $(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ est trop complexe pour proposer une attribution des modes normaux à partir de la simple mesure du taux de dépolarisation des raies comme l'ont fait ADAMS et NEWTON (144). De plus ces auteurs considèrent une symétrie C_{4v} de l'édifice anionique alors que l'existence de liaisons H abaisse cette symétrie à C_{2v} . Pour une meilleure compréhension du spectre, nous comparons le spectre Raman de $\text{K}_2\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O}$ avec ceux de $\text{K}_2\text{InCl}_5, \text{D}_2\text{O}$; K_2InCl_5 et $\text{K}_3\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O}$ (figure V.11), ce qui nous autorise à

Valeurs des fréquences observées en diffusion Raman		Valeurs des fréquences observées en absorption infrarouge		Attribution proposée
$K_2(InCl_5 \cdot H_2O)$		K_2InCl_5, H_2O		
298 K	80 K	298 K	80 K	
3400	2536	2509	3415	ν_{as} (OH) ou ν_{as} (OD)
3352	3337	2440	3345	ν_s 'OH) ou ν_s (OD)
1592	1170	1176	1585	$\delta(OH_2)$ ou $\delta(OD_2)$
615		418	600	ρ wagging
370	390		618	ρ rocking

Tableau V.6 : Attribution proposée des fréquences Raman et Infrarouge de la molécule d'eau dans K_2InCl_5, H_2O

localiser les modes liés à la présence de la molécule d'eau de coordination. Lors du refroidissement, d'importants glissements en fréquence sont constatés. Nous avons également établi une relation entre les mouvements de vibration de l'ion InCl_6^{3-} de symétrie O_h avec ceux de l'édifice $(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})$ de symétrie C_{2v} résultant de la substitution d'un Chlore par une molécule d'eau supposée ponctuelle (tableau V.7).

L'existence de la liaison In-O engendre dans la symétrie C_{2v} trois modes de vibration de type $A_1 + B_1 + B_2$. Les espèces B_1 et B_2 proviennent du mode F_{2g} dans la symétrie O_h caractérisant la déformation angulaire $\delta(\text{Cl-In-O})$, alors que l'espèce A_1 issue du mode F_{1u} représente l'élongation In-O.

Avec l'aide du tableau de correspondance $O_h - C_{2v}$ (tableau V.7), de la mesure du taux de dépolarisation sur monocristal orienté (figure V.11) et du tableau de corrélations (tableau V.8), une attribution détaillée est proposée en analysant successivement chaque mode de l'édifice O_h .

La fréquence ν_1 d'espèce A_g dans la symétrie O_h devient de type A_1 dans le groupe C_{2v} . Deux composantes A_g et B_{2g} sont attendues par effet de site et couplage intermoléculaire, elles sont localisées sans ambiguïté à 292 cm^{-1} .

Deux modes A_1 dans la symétrie C_{2v} sont générés par la

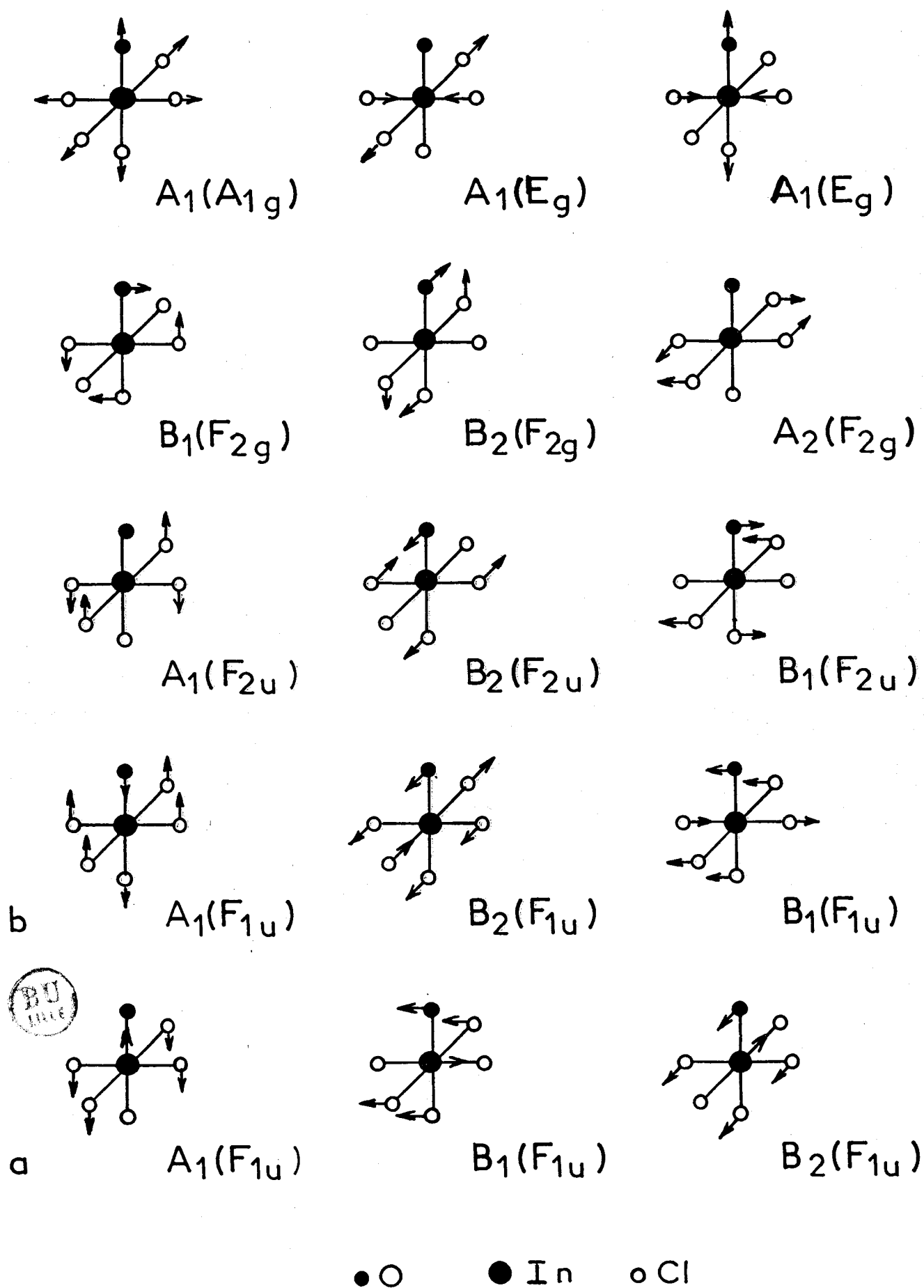


TABLEAU V.7: CORRESPONDANCE ENTRE LES MOUVEMENTS DES ÉDIFICES C_{2v} ET O_H

Tableau V.8 : Tableau de corrélations de $K_2InCl_5 \cdot H_2O$

Groupe moléculaire C_{2v}	Groupe de site C_s	Groupe facteur D_{2h}
A_1 A_2 B_1 B_2	A' A''	$A_g \ x^2, y^2, z^2$ $B_{1g} \ xy$ $B_{2g} \ xz$ $B_{3g} \ yz$ A_u B_{1u} B_{2u} B_{3u}



fréquence $\nu_2(\text{Eg})$, qui par effet de site et couplage intermoléculaire donnent chacun deux composantes A_2 et B_{2g} . Les spectres Raman de $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2(\text{InCl}_5 \cdot \text{D}_2\text{O})$, $\text{K}_2(\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$ et K_2InCl_5 possèdent tous à température ambiante une bande vers $157\text{-}165 \text{ cm}^{-1}$ attribuable au mode Eg de la symétrie O_h . Les espèces A_g et B_{2g} issues du mode A_1 relatif au mouvement où la molécule d'eau ne participe pas donc le moins perturbé, sont localisées à 164 et 165 cm^{-1} . Le second mode A_1 où le mouvement d'élongation In-Cl est affecté par la différence de masse entre H_2O et D_2O est située à 275 cm^{-1} , de plus la raie correspondante du sel deutéré est difficilement repérable.

La littérature donne le mode F_{1u} correspondant à la fréquence ν_3 vers 250 cm^{-1} . L'espèce A_1 issue de ce mode a son mouvement qui met en évidence la vibration d'élongation In-O. A 298 K , le spectre Raman de $\text{K}_2(\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$ possède une bande à 367 cm^{-1} que nous relevons à 326 cm^{-1} pour $\text{K}_2(\text{InCl}_5 \cdot \text{D}_2\text{O})$ et qui est absente sur les spectres de K_2InCl_5 et $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Par effet de site et couplage intermoléculaire, les deux composantes A_g et B_{2g} sont localisées à 388 cm^{-1} à 80 K . Les mouvements relatifs aux modes B_1 et B_2 font participer la molécule d'eau et les atomes de Cl(4) impliqués dans les liaisons H ; les perturbations sont équivalentes et les valeurs de fréquence doivent être voisines. La mesure du taux de

dépolarisation, nous autorise à attribuer la raie à 203 cm^{-1} aux espèces A_g et B_{2g} issues du mode B_1 et celle à 208 cm^{-1} aux composantes B_{1g} et B_{3g} du mode B_2 .

Les perturbations apportées par la molécule d'eau et les atomes de $\text{Cl}(4)$ participant aux liaisons H sont jugées équivalentes pour les trois modes A_1 , B_1 et B_2 composant la fréquence $\nu_4(F_{1u})$ localisée dans la littérature à 160 cm^{-1} . L'attribution est effectuée principalement à partir de la mesure du taux de dépolarisation. Les espèces A_1 et B_{2g} issues du mode A_1 sont situées à 155 cm^{-1} , celles du mode B_1 à 165 et 164 cm^{-1} et enfin les composantes B_{1g} et B_{3g} du mode B_2 à 164 cm^{-1} .

Les mouvements de vibration relatifs aux modes B_1 et B_2 issus de la fréquence $\nu_3(F_{2g})$ font participer la liaison In-O et caractérisent la déformation angulaire $\delta(\text{Cl-In-O})$. Le spectre Raman de $\text{K}_2(\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$ possède une bande à 204 cm^{-1} à 298 K que nous notons à 212 cm^{-1} dans le sel deutéré. Prenant en compte les contraintes exercées sur ces deux modes, nous remarquons que pour le mode B_2 la molécule d'eau et les $\text{Cl}(4)$ impliqués dans les liaisons H participent au mouvement tandis que pour le mode B_1 seule la molécule d'eau contrarie la vibration. Par conséquent, la raie située à 214 cm^{-1} à 80 K est attribuée au mode dont le mouvement est le plus perturbé, soit les composantes B_{1g} et B_{3g} du mode

B₂. Les contraintes subies par le mode A₂ où seuls les Chlore contribuant aux liaisons H sont concernés sont de même ordre de grandeur que pour le mode B₁. D'autre part à température ambiante, les spectres Raman de K₃InCl₆.H₂O, K₂(InCl₅.H₂O), K₂(InCl₅.D₂O) et K₂InCl₅ possèdent tous une bande vers 130-150 cm⁻¹ attribuable au mode F_{2g} (O_h). Les mesures du taux de dépolarisation à 80 K nous autorisent à affecter les composantes B_{1g} et B_{3g} issues du mode A₂ à la raie située à 152 cm⁻¹ et les espèces A_g et B_{2g} provenant du mode B₁ aux raies à 145 et 143 cm⁻¹.

Et enfin la dernière fréquence $\nu_6(F_{2u})$ au mode inactif à la fois en absorption Infrarouge et en diffusion Raman pour l'anion InCl₆³⁻ à l'état isolé. Les modes A₁, B₁ et B₂ composant cette fréquence dans la symétrie C_{2v}, subissent des contraintes plus ou moins importantes. Le mouvement le plus perturbé est celui relatif au mode B₁ puisque la molécule d'eau et les atomes de Cl(4) participent ; les composantes A_g et B_{2g} sont donc localisées à 208 cm⁻¹. Par mesure du taux de dépolarisation nous identifions les espèces A_g et B_{2g} issues du mode A₁ à 109 et 108 cm⁻¹, et celles provenant du mode B₂, B_{1g} et B_{3g} à 114 cm⁻¹.

L'attribution proposée est résumée dans le tableau V.9.

Tableau V.9 : Attribution du spectre Raman (80 K) de $K_2(\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$.

Corrélations entre les groupes O_h et C_{2v}	Effet site	Couplage intermoléculaire	Valeurs des fréquences Raman
$A_{1g} \rightarrow A_1$	A'	A_g B_{2g}	292 cm^{-1} 292 cm^{-1}
$E_g \rightarrow A_1$	A'	A_g B_{2g}	165 cm^{-1} 164 cm^{-1}
$E_g \rightarrow A_1$	A'	A_g B_{2g}	275 cm^{-1} 275 cm^{-1}
$F_{2g} \rightarrow A_2$	A''	B_{1g} B_{3g}	152 cm^{-1} 152 cm^{-1}
$F_{2g} \rightarrow B_1$	A'	A_g B_{2g}	145 cm^{-1} 143 cm^{-1}
$F_{2g} \rightarrow B_2$	A''	B_{1g} B_{3g}	214 cm^{-1} 214 cm^{-1}
$F_{1u} \rightarrow A_1$	A'	A_g B_{2g}	155 cm^{-1} 155 cm^{-1}
$F_{1u} \rightarrow B_1$	A'	A_g B_{2g}	165 cm^{-1} 164 cm^{-1}
$F_{1u} \rightarrow B_2$	A''	B_{1g} B_{3g}	164 cm^{-1} 164 cm^{-1}
$F_{1u} \rightarrow A_1$	A'	A_g B_{2g}	388 cm^{-1} 388 cm^{-1}
$F_{1u} \rightarrow B_1$	A'	A_g B_{2g}	203 cm^{-1} 203 cm^{-1}
$F_{1u} \rightarrow B_2$	A''	B_{1g} B_{3g}	208 cm^{-1} 208 cm^{-1}
$F_{2u} \rightarrow A_1$	A'	A_g B_{2g}	109 cm^{-1} 108 cm^{-1}
$F_{2u} \rightarrow B_1$	A'	A_g B_{2g}	208 cm^{-1} 208 cm^{-1}
$F_{2u} \rightarrow B_2$	A''	B_{1g} B_{3g}	114 cm^{-1} 114 cm^{-1}



Théoriquement, les modes de réseau actifs en diffusion Raman sont répartis de la façon suivante :

- pour les libérations : $1A_g + 1B_{2g} + 2B_{1g} + 2B_{3g}$
- pour les translations : $5A_g + 4B_g + 5B_{2g} + 4B_{3g}$

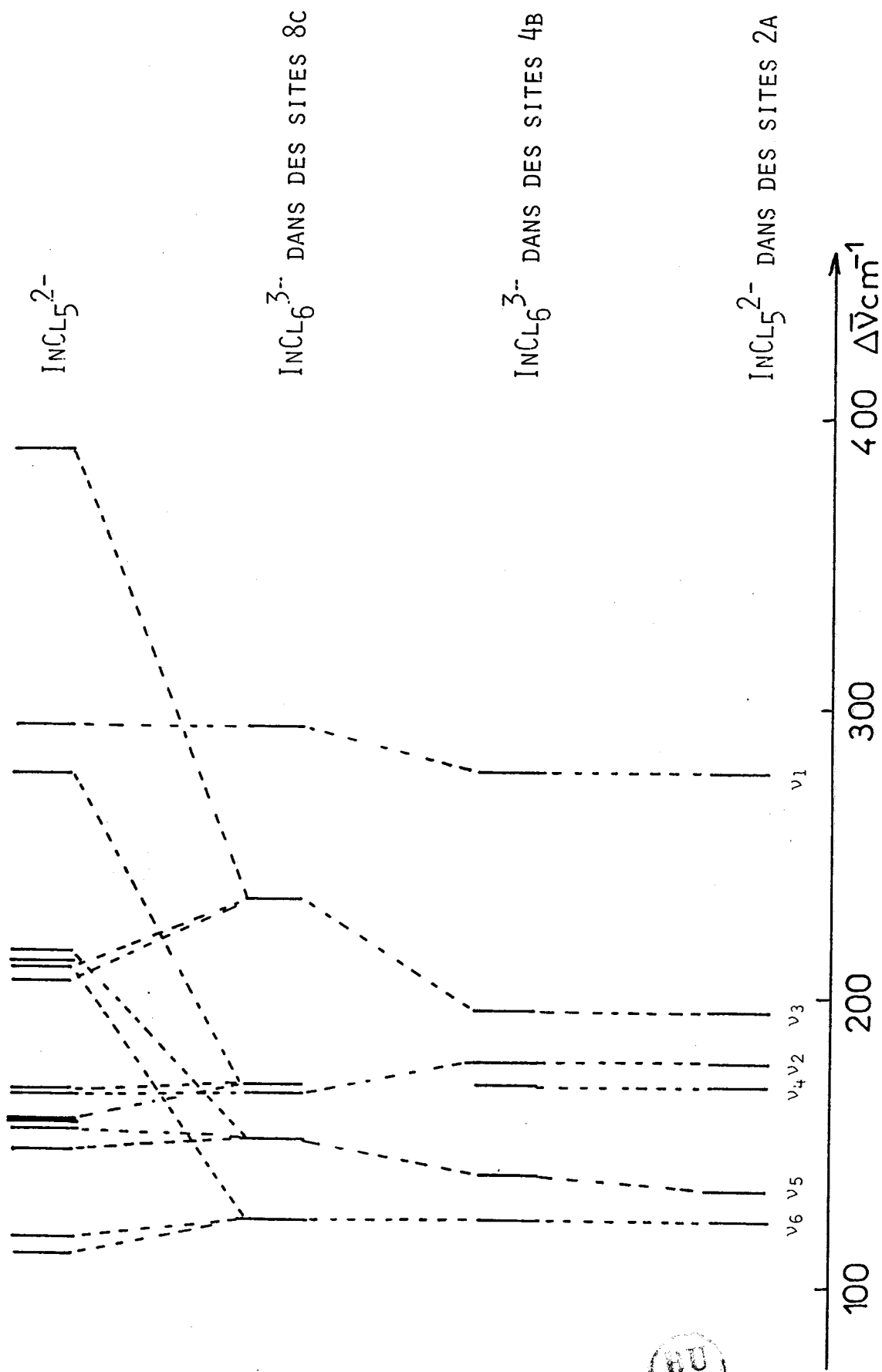
Nous les notons à 233, 122, 79, 61, 44 et 34 cm^{-1} .

I.3. Conclusion.

La connaissance de la structure X apporte une aide précieuse à une étude par spectroscopies moléculaires qui confirment l'existence de liaisons H ; une attribution complète du spectre de diffusion Raman, de $K_2(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})$ plutôt différente de celle d'ADAMS et NEWTON a pu être proposée.

Le tableau V.10 montre la comparaison entre les valeurs des fréquences fondamentales des ions $(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ et InCl_6^{3-} dans leur cristal respectif à 80 K.

Nous n'avons pas tenu compte des effets de site et couplages intermoléculaires. Cette comparaison fait apparaître la cohérence de nos résultats. Il est dommage que l'anion $(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})$ soit en proportion trop faible et seules les vibrations de l'édifice InCl_5^{2-} ont pu être localisées.



TABEAU V.10: COMPARAISON DES VALEURS DE FRÉQUENCE DES ÉDIFICES INCL₅X (X = CL, H₂O)

DANS UN CRISTAL



II. Le pentabromoindate de potassium monohydraté :



II.1. Rappels cristallographiques.

Le pentabromoindate de potassium (17) est isotype de son homologue chloré, il cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace Pnma avec quatre édifices formulaires par maille. La localisation des atomes d'Hydrogène n'a pas pu être obtenue mais la comparaison distances interanioniques avec celles de $\text{K}_2\text{InCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ suggère l'existence de liaisons H du type O-H...Br.

II.2. Etude par spectrométrie Raman.

Ne disposant pas de monocristaux de qualité suffisante pour une étude sur cristal orienté, nous proposons (tableau V.11) une localisation des modes de vibration caractéristique de l'anion $(\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O})^{2-}$ dans $\text{K}_2(\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O})$ en nous aidant de l'attribution du sel chloré et du tableau de correspondance entre les mouvements des édifices $(\text{InBr}_6)^{3-}$ de symétrie O_h et $(\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O})^{2-}$ de symétrie C_{2v} (tableau V.7.).

La comparaison des spectres Raman de $\text{K}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$

Tableau V.11 : Attribution proposée des fréquences caractéristiques
de l'anion $(\text{InBr}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ dans $\text{K}_2(\text{InBr}_5, \text{H}_2\text{O})$

Valeurs des fréquences caractéristiques obtenues dans $\text{K}_2\text{InBr}_5, \text{H}_2\text{O}$ en cm^{-1}	modes correspondants dans la symétrie O_h
182	$A_g : \nu_s(\text{In-Br})$
100	$E_g \quad \nu_{as}(\text{In-Br}_4 \text{ Cis/O})$
192	$\nu_{as}(\text{In-Br}' \text{ trans/O})$
150	$F_{1u} \quad \nu_{as}(\text{In-Br}_4) \times 2$
326	$\nu_s(\text{In-O})$
100	$F_{1u} \quad \pi(\text{In-Br}_4)$ $\delta(\text{Br-In-Br}) \times 2$
76	$F_{2g} \quad \delta(\text{Br-In-Br})$ $\delta(\text{Br-In-O}) \times 2$
non observée	$F_{2u} \quad \pi(\text{In-Br}_4)$ $\delta(\text{In-Br}') \times 2$



et $K_2InBr_5 \cdot D_2O$ (figure V.13) montre que les positions en fréquences des bandes relatives aux mouvements impliquant la molécule d'eau diffèrent peu à température ambiante. Un glissement de 326 à 313 cm^{-1} est constaté pour le massif relatif à la fréquence $\nu_s(In-O)$. Dans leurs travaux ADAMS et LOCK (140), donnent les valeurs des fréquences de l'ion $(InBr_5, H_2O)^{2-}$ sans les affecter.

C) Etudes du tétrabromoindate de potassium dihydraté et les trihalogénures d'Indium hydratés par Spectrométrie Raman.

I. Le tétrabromoindate de potassium dihydraté.

I.1. Rappels cristallographiques.

Le tétrabromoindate de potassium (17, 156) cristallise dans une maille monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$ avec 2 édifices formulaires par maille. Les atomes d'oxygènes sont situés en trans par rapport à l'Indium contrairement à des composés chlorés similaires (157, 158). L'examen des distances interanioniques Oxygène-Brome est de l'ordre de grandeur de la somme des rayons de Van der Waals ce qui exclut à priori l'existence de liaisons H.

I.2. Etude par spectrométrie Raman.

Le spectre Raman d'un cristal de $KInBr_4(H_2O)_2$ présente une raie intense à 165 cm^{-1} attribuable sans

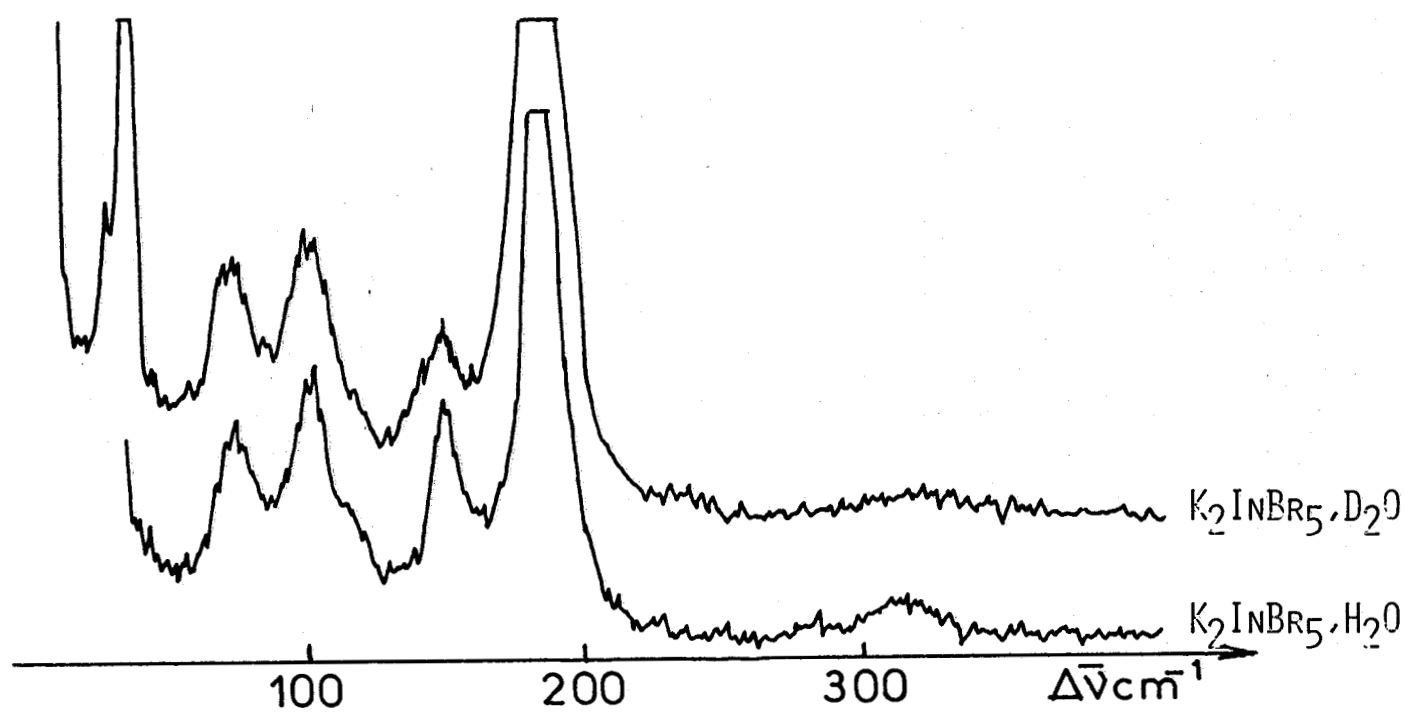
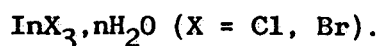


FIG. V.13: COMPARAISON DES SPECTRES RAMAN DE $\text{K}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ ET $\text{K}_2\text{InBr}_5\cdot\text{D}_2\text{O}$

ambiguïté au mode de vibration d'élongation totalement symétrique $\nu_s(\text{In-Br})$. Les bandes relatives aux mouvements où participe la molécule d'eau sont identifiées par comparaison avec le spectre Raman du sel deutéré $\text{K}_2\text{InBr}_4(\text{D}_2\text{O})_2$. La figure V.14 met en évidence des glissements de massifs situés à 335, 304 et 270 cm^{-1} vers les basses fréquences, de l'épaulement à 181 cm^{-1} vers les hautes fréquences et une modification du profil de bande localisé vers 100 cm^{-1} . Un abaissement de température jusqu'à l'azote liquide provoque un déplacement en fréquence de ces différentes bandes de l'ordre de 10 cm^{-1} . Une attribution complète de ce composé n'a pu être réalisée faute de monocristaux de qualité suffisante. L'ensemble des valeurs de fréquences observées dans le domaine 0-400 cm^{-1} est rassemblé dans le tableau V.12.

II. Les trihalogénures d'Indium hydratés :



II.1. Le trichlorure d'Indium hydraté.

L'étude radiocristallographique de ce composé (17) a été faite par isotypie avec le sel de Thallium (159) correspondant par manque de monocristaux. Le système serait orthorhombique de groupe d'espace Pnma avec quatre édifices formulaires par maille. Dans le trichlorure d'Indium hydraté, il y aurait deux molécules d'eau de solvation et deux d'hydratation.

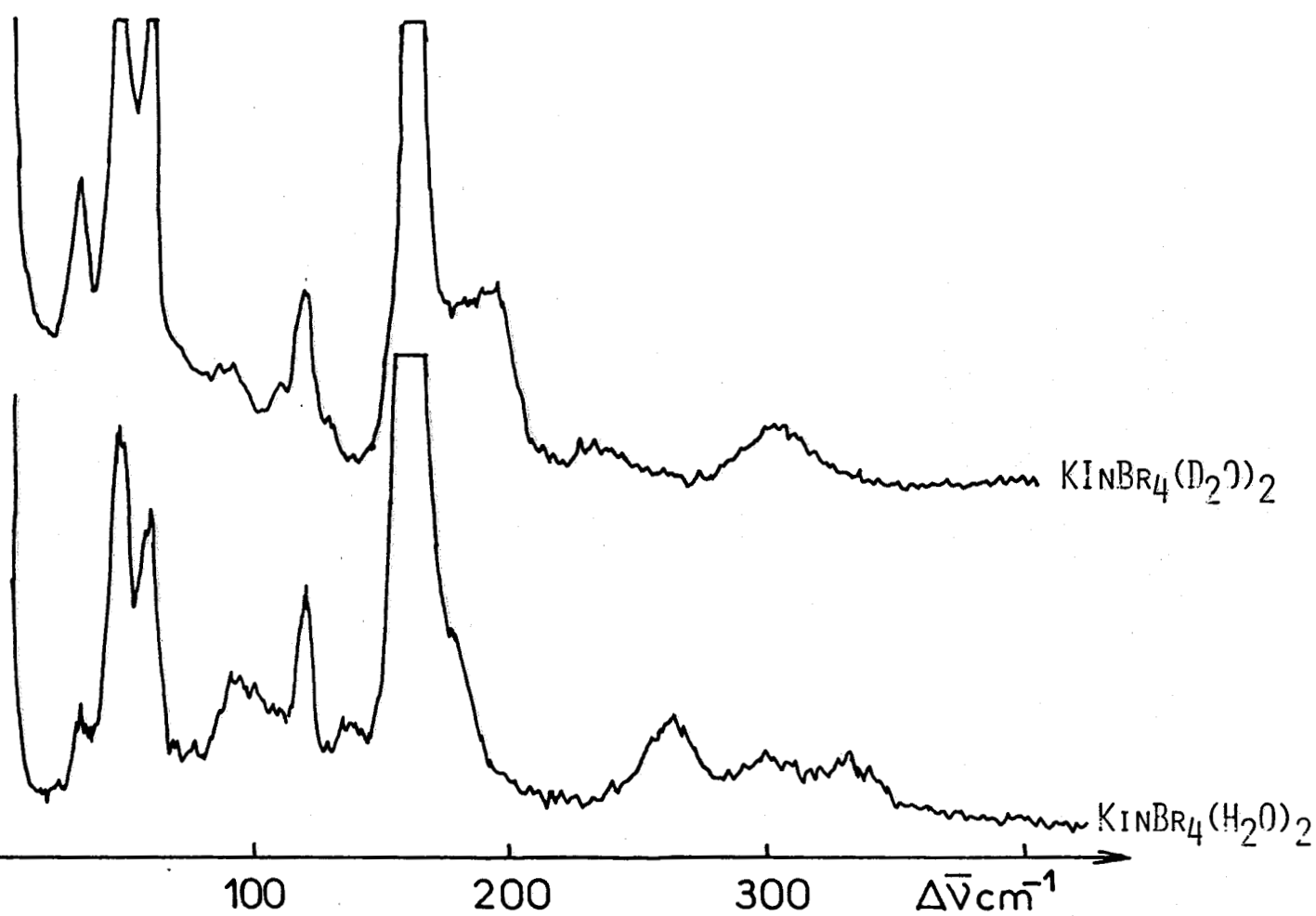


FIG. V.14: COMPARAISON DES SPECTRES RAMAN DE $\text{KInBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ET $\text{KInBr}_4(\text{D}_2\text{O})_2$

Tableau V.12 : Valeurs de fréquences en cm^{-1} de $\text{K InBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{K InBr}_4(\text{D}_2\text{O})_2$
dans le domaine 0 - 400 cm^{-1}

$\text{K InBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$		$\text{K InBr}_4(\text{D}_2\text{O})_2$
Température ambiante	Basse température	température ambiante
35	37	35
	44	
50	53	50
	63	
62	65	62
	97	
100	100	93
	108	
115	117	114
123	127	123
142	149	
165	166	165
	171	
181	192	201
270	277	
304	313	242
335	347	312



Le dénombrement des modes normaux de vibration du complexe $\text{InCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ de symétrie D_{3h} est :

$$\Gamma_v = 2A'(R) + 2 A''(IR) + 3E'(R,IR) + E''(R).$$

L'étude d'un échantillon polycristallin (figure V.15) en fonction de la température permet de localiser les modes où la liaison In-O est impliquée. Le glissement des bandes se fait vers les hautes fréquences de 335 à 135 K tandis que celles relatives aux vibrations In-Cl sont peu affectées. Le tableau V.13 résume l'attribution proposée des bandes fondamentales de $\text{InCl}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ dans le domaine des basses fréquences.

II.2. Le tribromure d'Indium hydraté.

$\text{InBr}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise sous forme d'aiguilles déliquescentes très fragile qui malgré un échantillonnage en tubes de quartz scellés, ont une durée de vie relativement brève.

La comparaison des spectres Raman (figure V.2.) laisse penser que la molécule d'eau est d'hydratation (pas de bandes obtenues dans la région de la fréquence $\nu_s(\text{In-O})$ et que l'édifice InBr_3 serait pyramidale car ses fréquences de vibration fondamentales sont localisées dans les mêmes zones que KInBr_4 .

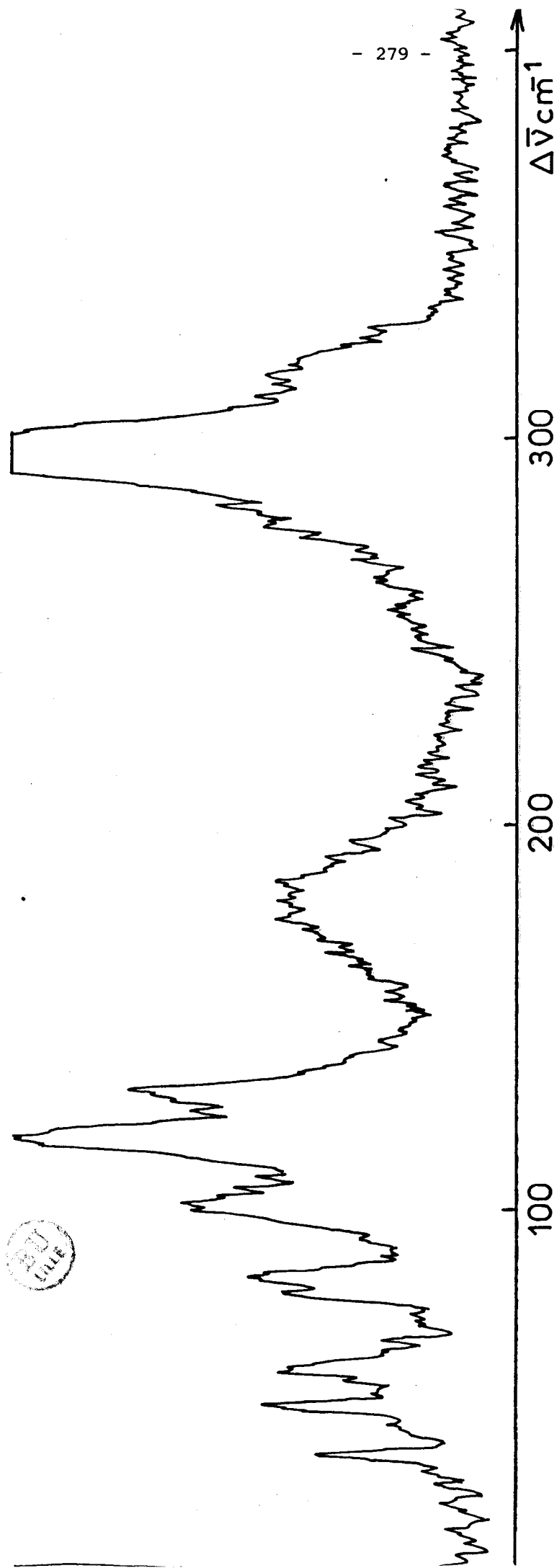


FIG. V.15: SPECTRE RAMAN DE $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ A TEMPÉRATURE AMBIANTE.

Tableau V.13 : Evolution des fréquences Raman de $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température.

Attribution proposée	135 K	300 K	320 K	335 K
$\nu_3 (A''_2) : \nu_{(\text{In-O})\text{as}}$	416	411	399	disparait
$\nu_1 (A'_1) : \nu_{(\text{In-O})\text{s}}$	394		385 ep	
$\nu_5 (E') : \nu_{(\text{In-Cl})\text{as}}$	324	m 316 ep large		
$\nu_2 (A'_1) : \nu_{(\text{In-Cl})\text{s}}$	295	TF 296 TF	296 TF	296 TF
$\nu_4 (A''_2) : \pi_{(\text{In-Cl})\text{s}}$	275	m		
$\nu_6 (E') : \delta_{(\text{In-O})}$	264	259 m		
		m		
	254		250 large	250 large
	226			
				214
	189	181		
	176		m	
$\nu_7 (E') : \nu_8 (E'') : \delta_{(\text{In-O})}$	169	m 168	174 m	179 m
	154		161	157
	137			
	134	129	124	125
	117	116		112
	104	102		
	90	82		



III. Conclusion.

Depuis la parution de nos travaux (142, 143), concernant l'étude vibrationnelle de l'hexachloroindate et le pentachloroindate de potassium hydratés, aucun article à notre connaissance n'est paru sur ces composés. Pour conforter nos attributions, nous souhaitons réaliser un calcul de champ de forces sur les aquahalogénoindates de potassium issus des diagrammes ternaires $\text{KCl} - \text{InCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ et $\text{KB}_r - \text{InBr}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

CONCLUSION

Une étude plus approfondie des tétrachloroaluminates d'alcalins et pseudo-alcalins à l'état solide par spectroscopies moléculaires est nécessaire pour une meilleure compréhension des phénomènes électrochimiques se produisant soit en solution soit au voisinage immédiat de l'électrode analysés par spectrométrie Raman (160).

Les tétrachloroaluminates de Césium, Rubidium, Ammonium et Nitrosyle cristallisant dans la maille la plus symétrique ne présentent pas de particularités hormis les sels de cations pseudo-alcalins qui se manifestent par un désordre cationique à température ambiante empêchant l'obtention d'une structure fine du spectre Raman. Si cette agitation est figée pour NOAlCl_4 , elle ne l'est pas pour NH_4AlCl_4 où des études par RMN du proton sur échantillon solide confirme l'hypothèse de la "libre rotation" de l'ion Ammonium jusque des températures proches du zéro absolu. Le tétrachloroaluminate de Sodium quand à lui se singularise en présentant sur monocristal orienté des intensités relatives de raies anormales que nous ne pouvons pas expliquer par l'existence de modes optiques longitudinaux et transversaux ni en appliquant la méthode dite du transfert de matrice. Néanmoins l'étude de l'environnement à longues distances met en évidence une figure géométrique différente des autres sels même si la disposition des atomes de Chlore autour de l'Aluminium engendre un tétraèdre déformé. Cette répartition peut expliquer la valeur élevée de la constante de force d'interaction Al - Cl d'édifices différents vis à vis de celles des autres composés de la famille.

Pour le tétrachloroaluminate de Lithium, nous n'avons pas pu réaliser une étude spectroscopique aussi complète à cause de la non obtention de monocristaux due à la formation de complexes avec l'anhydride sulfureux qui empêche une croissance correcte de cristaux du composé non solvaté.

Le dernier, le tétrachloroaluminate de Potassium joue un rôle privilégié dans la famille des $MAlCl_4$ (M = alcalins ou pseudo-alcalins). Il possède le même groupe spatial que Cs, Rb, NH_4 et NO $AlCl_4$ pour sa phase haute température et certainement le même groupe spatial que $NaAlCl_4$ pour la phase basse température. Par spectroscopie Raman, nous le décrivons à température ambiante dans une maille pseudo orthorhombique de groupe facteur D_2 , ce qui n'est nullement surprenant étant donnée ses transitions de phase.

Le calcul de champs de forces de tous les composés de cette famille s'avère être un excellent intermédiaire entre les études par radiocristallographie et spectroscopies moléculaires. Nous avons montré que pour la raie la plus intense du spectre Raman relative à l'élongation symétrique $Al - Cl$ une variation linéaire de la distribution d'énergie potentielle de la liaison $Al - Cl$ et de l'interaction $Cl...Cl$ du même anion en fonction du rayon minimum calculé.

Toujours pour cette même fréquence, nous mettons en évidence la forte contribution coulombienne dans l'expression du potentiel en obtenant une variation linéaire de la distribution d'énergie potentielle de

l'interaction cation...Chlore la plus courte en fonction de l'inverse de la distance correspondante. Au cours de la réalisation des calculs de champs de forces, nous avons été amené à établir une relation linéaire entre les valeurs des constantes de force d'élongation $Al - Cl$ et d'interaction $Cl...Cl$ du même anion en fonction du rayon minimum calculé.

Nous avons également constaté que pour des édifices tétraédriques dans le cristal, de manière générale la valeur de la constante de force d'interaction angle-angle opposés par le sommet est égale à moins la valeur de celle d'interaction valence-valence et la valeur de la constante de force d'interaction liaison-angle (la liaison définissant un côté de l'angle) est égale au dixième de la valeur de celle de la déformation angulaire.

Il ne nous a pas été possible de comparer le tétrabromoindate de potassium avec les composés précédents étant donnée que deux substitutions dans l'anion sont faites : celle de l'atome central et celle de l'halogène. Un meilleur affinement du calcul du champ de forces peut être attendu soit en analysant systématiquement la famille des tétrabromoindates soit à partir des résultats obtenus pour le tétrachloroaluminate de potassium en étudiant une substitution progressive des atomes de l'anion.

Pour les halogénoindates hydratés, depuis la parution de nos travaux en spectroscopies moléculaires, aucun auteur à notre connaissance n'a publié d'articles contredisant ou appuyant nos attributions. Nous envisageons donc de compléter nos études spectroscopiques par un calcul de champ de forces qui nous l'espérons convergera avec notre précédente proposition.

ANNEXE

A - La synthèse des tétrachloroaluminates d'alcalins et pseudo-alcalins.

La synthèse la plus classique d'un tétrachloroaluminate consiste à fondre le mélange stoechiométrique des chlorures (69, 145). Cette méthode présente plusieurs inconvénients dont les deux principaux sont :

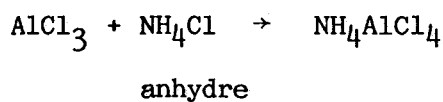
- la nécessité d'opérer à partir de quantités stoechiométriques des réactants en raison de la solubilité des chlorures alcalins et pseudo - alcalins dans le tétrachloroaluminate fondu (87), ce qui rend la préparation de tels mélanges délicate étant donnée l'hygroscopicité du trichlorure d'aluminium;

- l'obtention en fin de réaction d'un sel plus ou moins grisâtre, qui laisse après hydrolyse un résidu insoluble. Une telle coloration est due à la présence d'impuretés responsable d'un mauvais rapport signal/bruit du spectre de diffusion Raman avec l'obtention probable d'un phénomène de fluorescence.

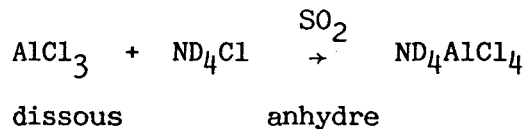
Pour ces diverses raisons BARBIER et MAIRESSE (13) ont recherché à préparer les tétrachloroalumintés en présence d'un solvant, comme le firent LE CARPENTIER et coll (162). Les différents essais réalisés les ont conduit à retenir le chlorure de thionyle et l'anhydride sulfureux. Nous allons plus particulièrement décrire la synthèse du tétrachloroaluminate d'ammonium dont l'obtention de monocristaux diffère légèrement des autres sels à cause d'une tension de vapeur trop forte à température ambiante.

Le chlorure d'ammonium pour analyse, de marque Prolabo, est constamment maintenu sur anhydride phosphorique et sous pression réduite. Le trichlorure d'Aluminium utilisé de marque Schuchardt est généralement coloré en raison de la présence de chlorure ferrique, en même temps que de chlorures organiques. Une purification dont la méthode est décrite dans le Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (163), est nécessaire.

Quelques soit le solvant retenu, la réaction mise en jeu est la suivante :



Nous avons utilisé l'anhydride sulfureux comme solvant car le tétrachloroaluminate d'ammonium est insoluble dans le chlorure de thionyle. Le dispositif expérimental est décrit par la figure A.1. Les quantités stoechiométriques de trichlorure d'Aluminium et de chlorure d'ammonium sont introduites à l'abri de l'humidité dans le ballon b. Nous condensons ensuite la quantité nécessaire de solvant, un agitateur magnétique facilite la réaction chimique. Lorsque tout le sel a disparu, par évaporation de l'anhydride sulfureux nous obtenons un solide blanc cristallisé de tétrachloroaluminate d'ammonium. Cette méthode de préparation a été étendue au sel d'ammonium deutérié où la réaction mise en jeu est :



Le chlorure d'Ammonium deutérié est un produit commercialisé, il n'a pas été nécessaire de le préparer.

Pour fabriquer des monocristaux nous avons eu recours à une

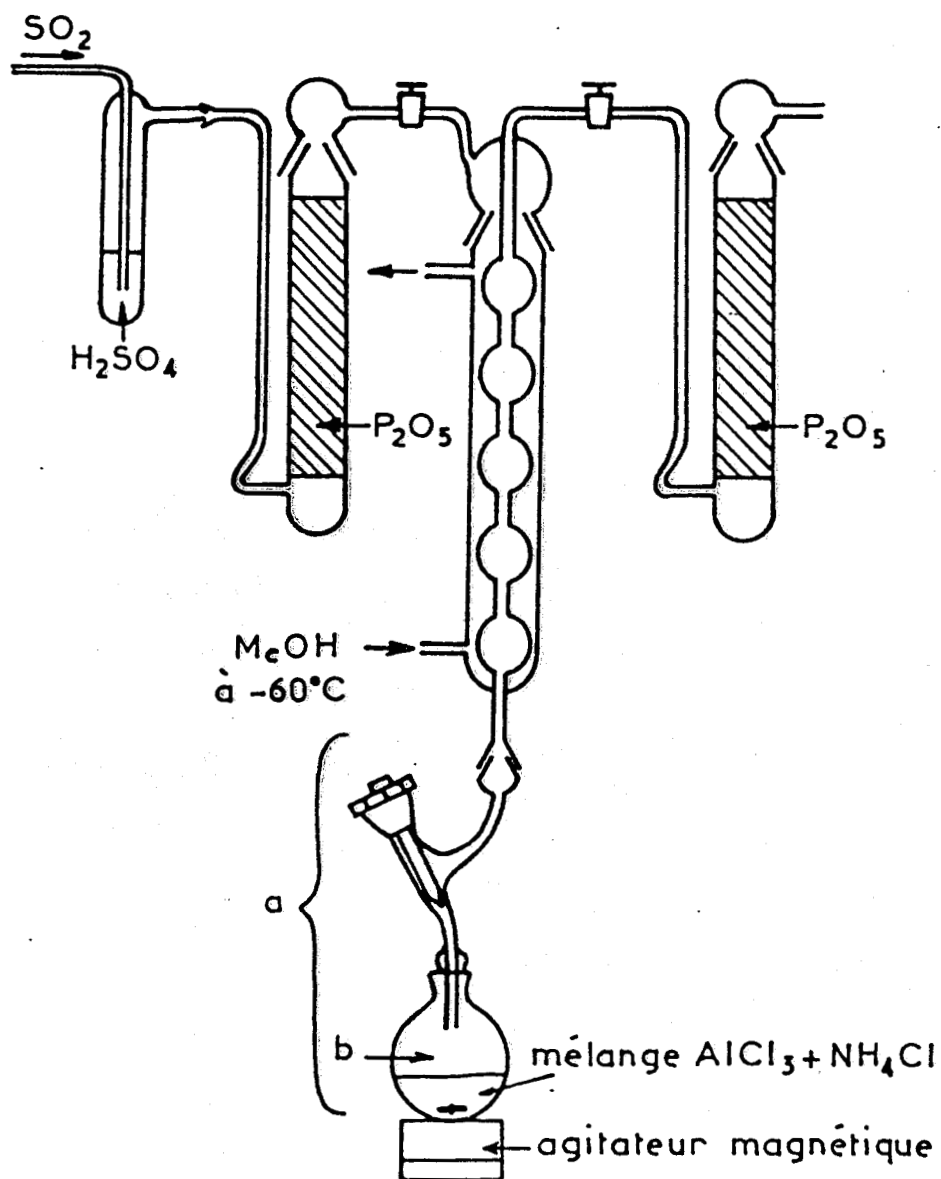


FIG. A.1: SYNTHÈSE DE NH_4AlCl_4



cristallisation en réacteur scellé, technique utilisée par ROUXEL et coll pour la synthèse des amidométallates (164 - 166). Comme l'indique la figure A.2, la réaction se fait dans l'une des branches du réacteur. A la dissolution totale, l'arrivée de SO_2 est arrêtée, puis après avoir plongé la solution obtenue dans un bain réfrigérant à -100°C , nous scellons le réacteur. Après l'avoir ramené à température ambiante, nous créons un gradient de température entre les deux branches, comme le montre la figure A.3, de manière à condenser lentement l'anhydride sulfureux en B. Au fur et à mesure de la condensation de SO_2 en B, des cristaux translucides de NH_4AlCl_4 se déposent en A. Si la cristallisation n'est pas satisfaisante nous pouvons par transvasement de SO_2 de B en A, redissoudre facilement le sel et recommencer. Les cristaux sont isolés après passage du reste de la solution de A en B porté à -30°C pour permettre la scellement en D. L'ampoule A est ensuite ouverte en boîte sèche et remplie immédiatement de tétrachlorure de carbone déshydraté sur Chlorure de Calcium afin d'éliminer toute trace de solvant et d'éviter l'opacification des cristaux; NH_4AlCl_4 étant insoluble dans CCl_4 . Les cristaux sont ensuite enrobés de nujol desséché sur sodium, puis introduit soit dans des capillaires de quartz soit dans des tubes de verre que nous scellons sans atmosphère inerte.

Dans le but de diminuer la solubilité du tétrachloroaluminate d'ammonium dans SO_2 et d'abaisser la tention de vapeur du système, nous avons réalisé un certain nombre d'essais en présence d'un mélange SO_2 - SOCl_2 dans la proportion 2/3 - 1/3. Dans

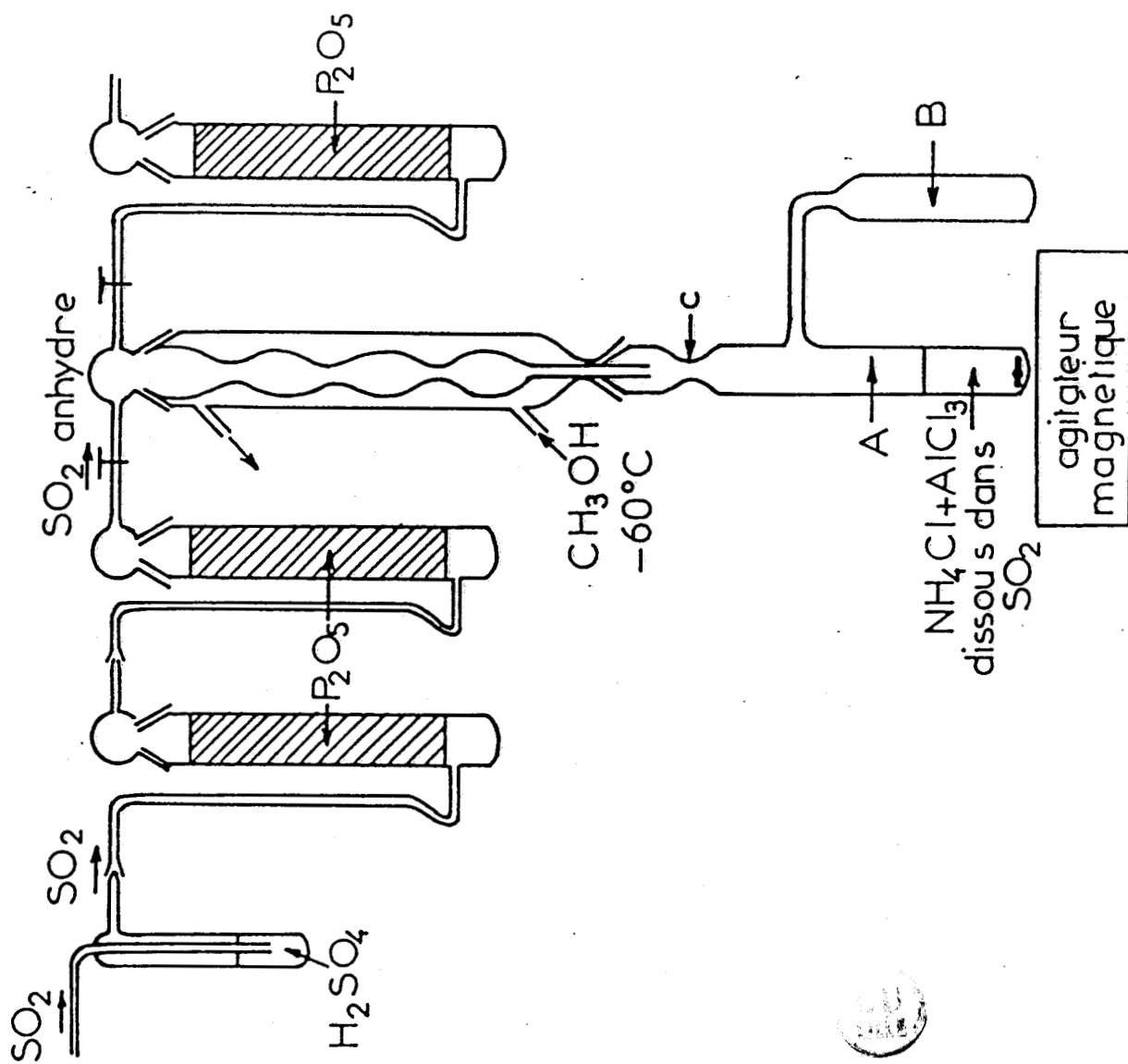


FIG. A.2: DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL EN VUE DE LA SYNTHÈSE DE MONOCRISTAUX

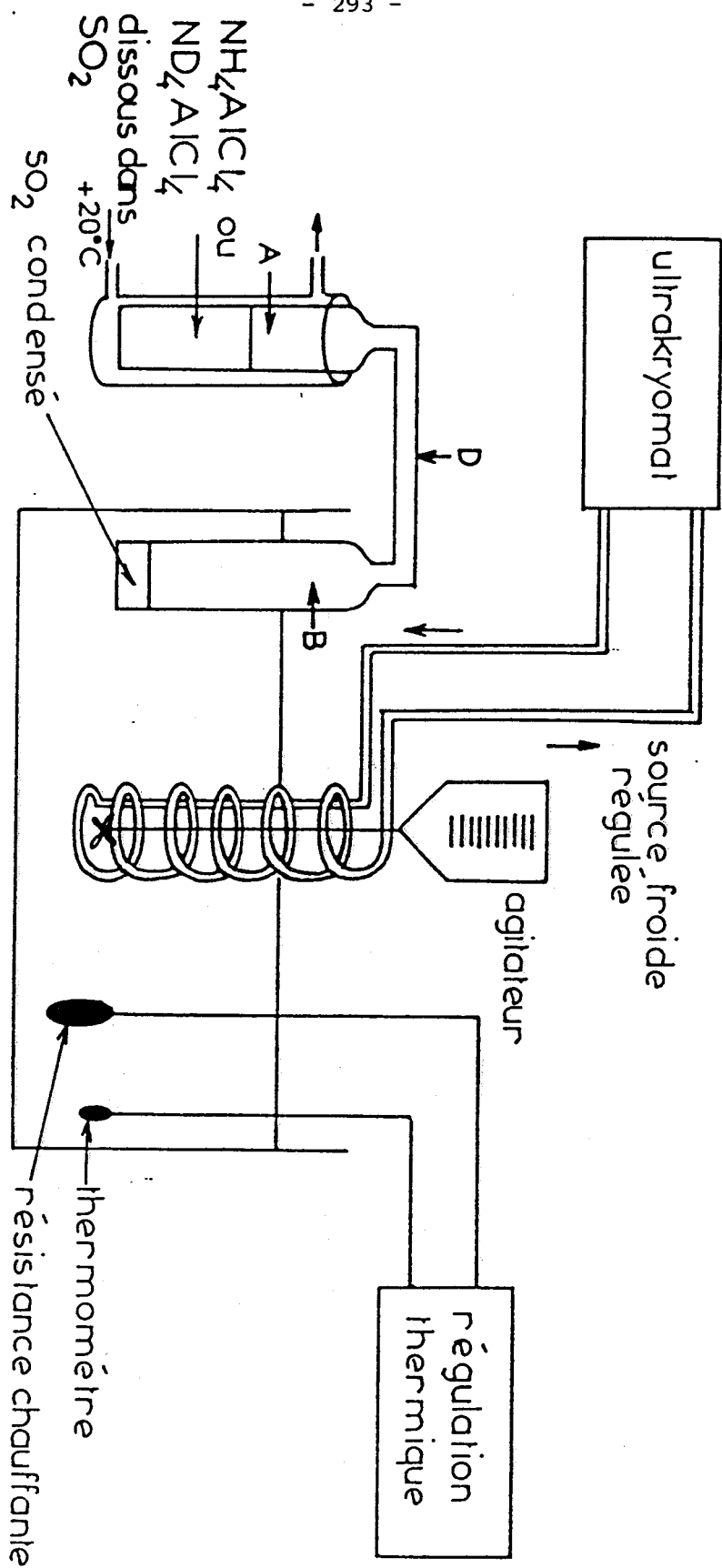


FIG. A.3: SYNTHÈSE DE MONOCRISTAUX

tous les cas des cristaux de bonne qualité sont obtenus.

La synthèse des halogénures d'Indium hydratés a été réalisée et décrite J.P. WIGNACOURT (17).

B) Appareillage utilisé pour l'étude par Spectrométrie Raman.

I - Sources excitatrices.

Ce sont des lasers à Argon ou Krypton ionisés de marque Spectra Physics dont les longueurs d'onde principales sont 514,5 et 488 nm pour le premier et 647,1 568,2 et 530,3 nm pour le second. Nos échantillons étant transparents, non colorés et de bonne qualité, nous utilisons indifféremment l'une de ces sources excitatrices monochromatiques.

II - Platine porte-échantillon

Etant donnée l'hygroscopicité de nos échantillons, ils sont placés dans des tubes de pyrex dont le diamètre est adapté à la taille du cristal.

Pour des études à basses températures, nous avons utilisé un cryostat à circulation d'azote liquide jusque -180°C et à circulation d'hélium liquide pour des températures plus faibles. Une régulation permet de programmer le refroidissement.

Pour réaliser la mesure du taux de dépolarisation des raies sur cristal orienté en utilisant la convention préconisée par PORTO, nous

plaçons sur le faisceau incident polarisé rectilignement une lame $\lambda/2$ faisant varier le plan de polarisation et sur le faisceau diffusé un analyseur autorisant la sélection des vecteurs champ électrique dans la direction des axes cristallographiques. Une lame $\lambda/4$ est interposée entre l'analyseur et la fente d'entrée du spectromètre afin d'éviter la polarisation par les réseaux.

III - Le spectromètre

L'appareil dispersif employé pour l'étude des cristaux est un spectromètre à balayage possédant trois étages dispersifs ; chaque étage étant muni d'un réseau holographique plan de 1800 traits/mm. Le montage réalisé est de type Sergeant-Rozey et la focale est de 800 mm. Les fentes sont réglables de façon continue. Cet appareil présente un avantage important qui est son faible taux de lumière parasite en basses fréquences. Cette qualité est très appréciée lors d'études de cristaux dont les modes externes de vibration se situent en basses fréquences.

IV - Détection - Amplification - Acquisition de données.

Le détecteur est un photomultiplicateur à photocathode de GaAs (Hamamatsu R945 ou RCA 31034) dont la réponse est maximale pour tout le domaine du visible. Les signaux électriques sortant du photomultiplicateur sont envoyés soit vers un compteur de photons, soit vers un amplificateur continu, reliés à un enregistreur ou à un microcalculateur couplé à une table traçante.

Tableau A1 : Organigramme du PROGRAMME AXSMF

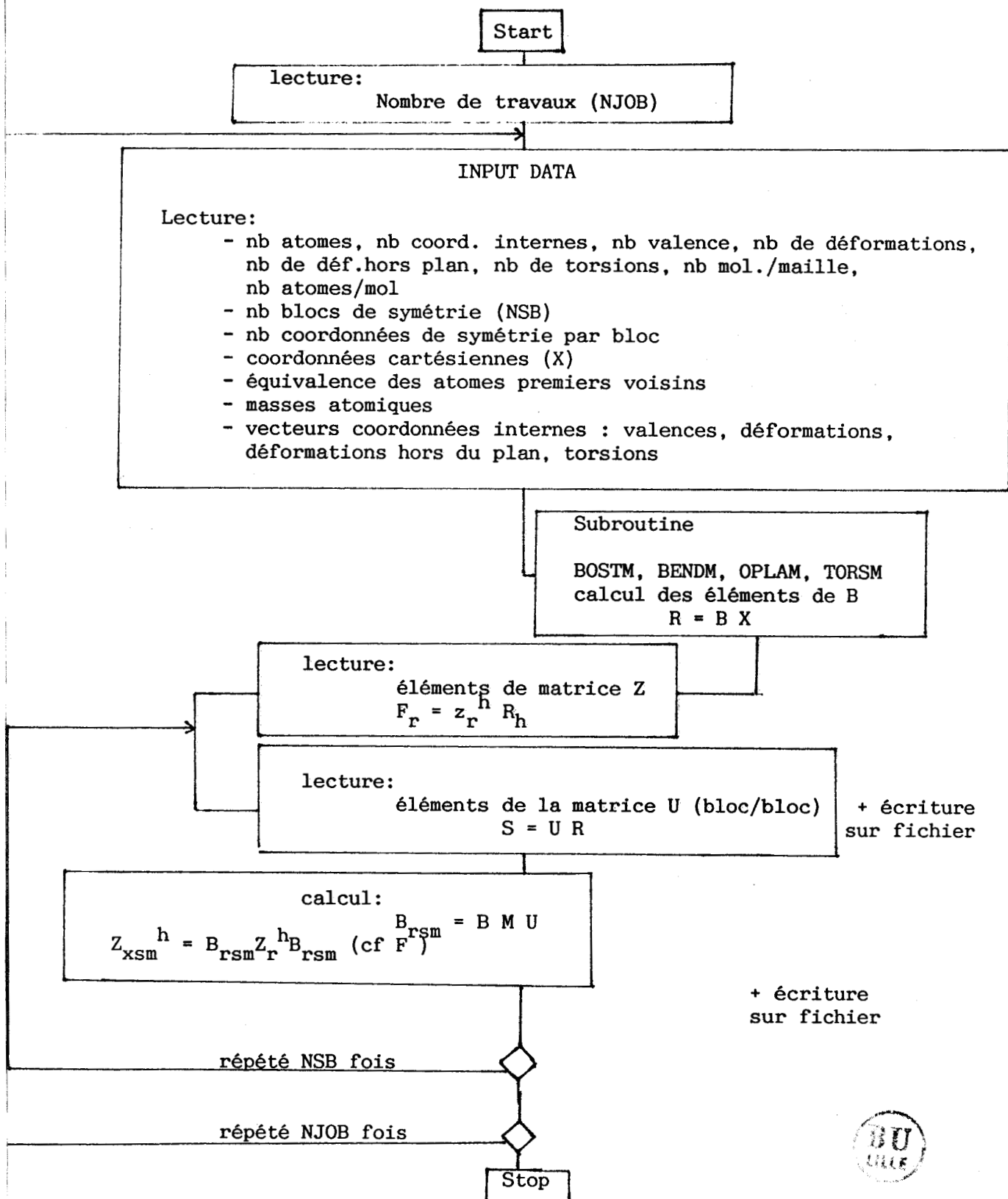
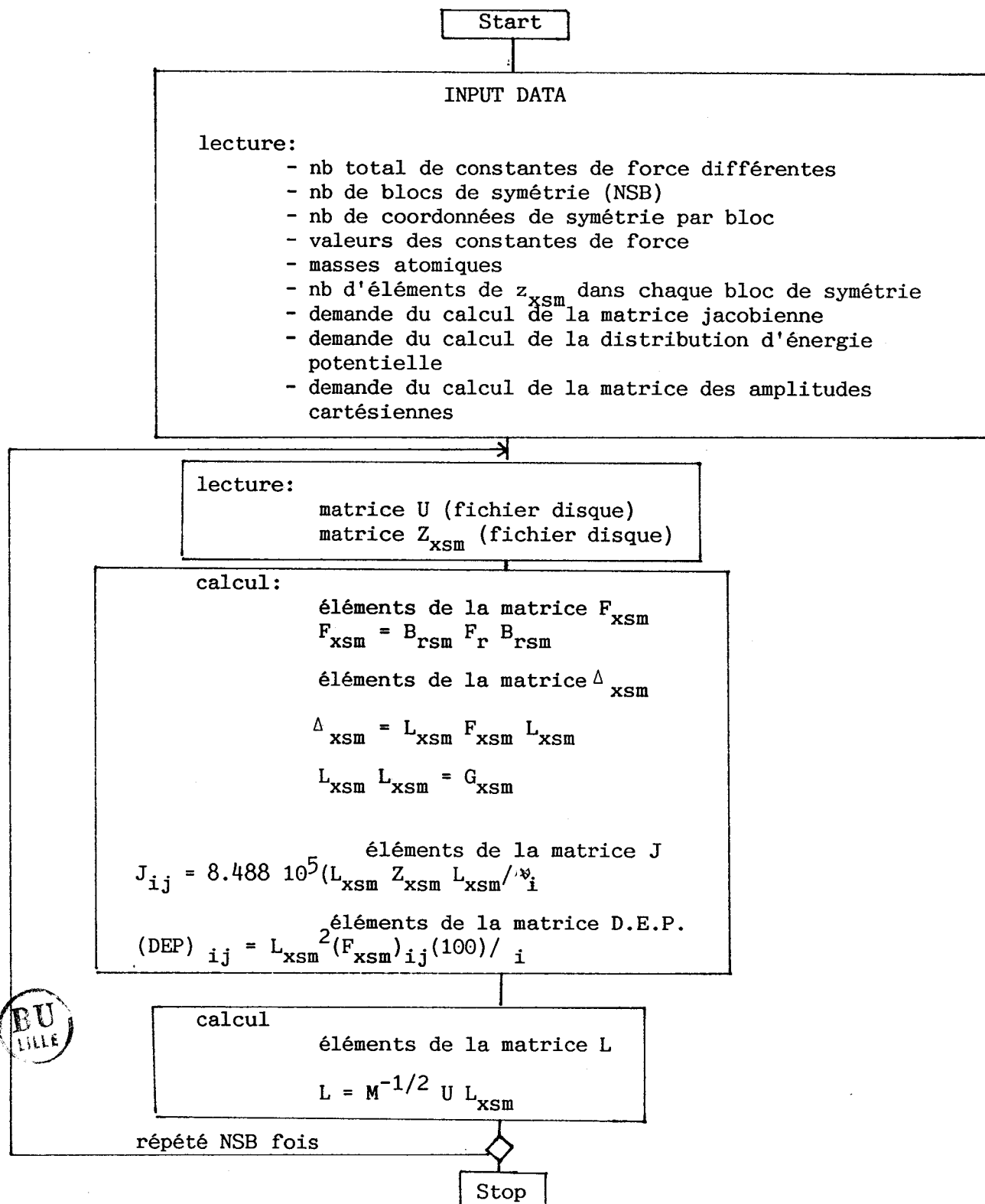


Tableau A2: Organigramme du PROGRAMME CARF



La détection de raies faibles noyées dans le bruit peut être réalisée par accumulation de spectres.

C - Programme de calculs de champs de forces

Les programmes de calculs de champs de forces dans les cristaux que nous avons utilisés sont issus des versions réalisées par T SHIMANOUCI (21). La description détaillée de ces programmes a été donnée dans la thèse de 3 ème cycle de D.DOHY 40. Nous rappellerons ici uniquement les organigrammes (tableaux A1 et A2).

La réalisation des calculs a été faite sur un minicalculateur MINI 6 BULL G COS 400 localisé au laboratoire sur lequel nous avons adapté nos programmes.

D - Rappel de l'étude théorique d'un cristal par résonance magnétique nucléaire

Actuellement, les études par résonance magnétique nucléaire portent principalement sur des échantillons liquides ou en solution. En ce qui concerne les composés solides, les analyses sont plus rares et par conséquent les spectromètres sont peu répandus. La résonance magnétique nucléaire dans les cristaux permet de trouver les distances proton-proton ainsi que l'orientation des groupes par étude de la structure fine du spectre de résonance.

Comme la théorie est très différente de celle se rapportant aux échantillons liquides, il nous paraît utile de la rappeler. Nous

adoptons celle exposée par R. TOUILLAX (72).

Le moment angulaire de tout élément dont le noyau a un spin différent de zéro est donné par l'expression :

$$M_0 = \sqrt{I(I+1)}h/2\pi$$

où I est le nombre quantique de spin et h la constante de Planck.

Sa projection sur une direction est quantifiée :

$$M = m h/2\pi \text{ où } m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I;$$

soit au total $2I + 1$ orientations possibles.

Le moment magnétique associé au moment angulaire est donné par la relation $\mu_0 = \gamma M_0$; et $\mu = \gamma M$ où γ représente le rapport gyromagnétique caractéristique de chaque espèce nucléaire.



Dans un champ magnétique d'intensité H , les $2I + 1$ orientations de spin correspondent aux niveaux d'énergie $\epsilon_m = -\mu H = -m\gamma \frac{h}{2\pi} H$

La règle de sélection autorise des transitions telles que $\Delta m = 1$ donc absorption d'énergie pour une fréquence unique $h\nu = \Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} H$

Les interactions subies par les protons dans un champ magnétique H sont de types magnétiques dipolaires.

I - Interactions magnétiques dipolaires :

Les noyaux d'une même espèce, pour une structure figée, subissent l'action de champs H différents et par conséquent la

subissent l'action de champs H différents et par conséquent la résonance se fait sur toute une gamme de fréquence : le spectre obtenu est large. La forme et la largeur de la raie permettent dans certains cas d'analyser les perturbations causées par l'entourage d'un noyau et d'obtenir des informations sur la structure de cet environnement.

Lorsque des noyaux sont plongés dans un champ magnétique H_0 le noyau j de moment magnétique μ_j crée à l'endroit du noyau i un champ magnétique dont la composante suivante H_{ij} vaut :

$$h_{ij} = k_{ij} \mu_j r_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \psi_{ij} - 1)$$

où $k_{ij} = 3/2$ pour des noyaux identiques

$k_{ij} = 1$ pour des noyaux différents

r_{ij} = distance du proton i au proton j

ψ_{ij} = angle entre $\vec{r}_{ij}$ et $\vec{H}_0$

La perturbation totale sur le noyau i s'exprime par :

$$h_i = \sum_j k_{ij} \mu_j r_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \psi_{ij} - 1)$$

Il connaît donc un champ H_i tel que $H_i = H_0 + h_i$

Dans un cristal, la perturbation moyenne $\langle h_i \rangle$ est nulle à cause de la configuration équiprobable des spins symétriques et antisymétriques.

Comme $\langle H_i \rangle = H_0 + \langle h_i \rangle$, $H_i = H_0$, le spectre est symétrique par rapport à H_0 .

Comme les perturbations sont fonction des angles ψ_{ij}

(relation 1), le spectre doit se modifier suivant l'orientation du cristal dans le champ.

Pour des protons en interaction, une méthode est préconisée par PAKE.

II - Méthode de PAKE :

Le modèle le plus simple est celui de deux protons en interaction, c'est le cas des hydrates où des molécules d'eau sont suffisamment éloignées les unes des autres. La seule perturbation provient donc de l'autre proton de la molécule d'eau d'où :

$$h_i = h_j = \pm \frac{3}{2} \bar{\mu} r_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \psi_{ij} - 1)$$

Sur le spectre, il doit y avoir autant de paires de raies que le couples de protons d'orientations différentes dans la maille. Mais à cause des orientations beaucoup plus lointaines entre les molécules d'eau, nous observons non pas un spectre de raies discrètes mais une bande continue. L'étude du profil de la bande permet d'en retrouver les composantes. L'écart entre ces deux raies est donné par l'expression suivante :

$$\Delta H_i = 3 \mu r_i^{-3} (3 \cos^2 \psi_i - 1)$$

En faisant tourner le cristal autour d'un axe perpendiculaire à H_0 , l'écart H_i suit la loi :

$$\Delta H_i = 3 \mu r_i^{-3} (3 \cos^2 \delta_i \cos^2 (\phi - \phi_{i0}))$$

avec δ_i : angle de r_i et l'axe de rotation

ϕ : angle de rotation

ψ_{i0} : angle entre la projection de r_i sur le plan
perpendiculaire à l'axe de rotation et H_0
lorsque $\phi = 0$.

ΔH_i varie donc avec ϕ comme une sinusoïde appelée courbe de Pake. L'analyse de paramètres de cette courbe permet d'accéder aux valeurs de r_i , δ_i et ϕ_i soit la longueur et l'orientation du vecteur proton-proton.

Cette méthode devient difficilement applicable lorsqu'il y a un grand nombre de doublets. L'interprétation du spectre de résonance est rendue plus facile par le calcul du second moment.

III - Second moment du spectre de résonance :

Le second moment de la distribution des champs de perturbation s'exprime par :

$$S = \langle h_i^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N = \frac{1}{N} \langle h_i^2 \rangle$$

où N est le nombre de noyaux en résonance dans la maille du cristal.

La perturbation h_i devient :

$$S = \frac{1}{N} \sum_j k_{ij} \mu_j r_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \psi_{ij} - 1)$$

μ_j est la valeur absolue de la projection du moment magnétique sur le champ d'où $\langle h_i^2 \rangle =$

$$\sum_j k_{ij}^2 \mu_j^2 r_{ij}^{-6} (3 \cos^2 \psi_{ij} - 1)^2$$

$$S = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j k_{ij}^2 \mu_j^2 r_{ij}^{-6} (3 \cos^2 \psi_{ij} - 1)^2$$

j et j' sont deux noyaux de même espèce et d'espèce différente de i.
Expérimentalement, le second moment représente la largeur quadratique moyenne de la raie de résonance.

$$S_0 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} h^2 g(h) dh}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(h) dh}$$

où g(h) est l'intensité du signal d'absorption à la valeur de champ $H = H_0 + h$.

Sur des échantillons pulvérisés, la mesure du second moment fournit un seul paramètre, tandis que dans le cas d'un monocristal de paramètres maximum que l'on peut définir est de quinze.

IV - Second moment en fonction de son orientation dans le champ magnétique - Sommes réticulaires.

ϕ et θ étant deux des coordonnées polaires du champ H par rapport à des axes orthogonaux liés au cristal, l'expression de S devient :

$$K = 22$$

$$S(\theta, \phi) = K \sum_K R_K \cdot F_K(\theta, \phi)$$

$$K = 1$$

$$\text{avec } K = \frac{3}{4} \mu \frac{2}{O} \frac{1}{N}$$

$$R_K = a \sum_i \sum_j x_{ij}^b y_{ij}^c z_{ij}^d r_{ij}^{-(6+b+c+d)}$$

$$F_K(\theta, \phi) = \sin^\alpha \theta \cdot \cos^\beta \theta \cdot \sin^\gamma \phi \cdot \cos^\delta \phi$$

$a, b, c, d, \alpha, \beta, \gamma, \delta$ sont des constantes; x_{ij}, y_j, z_{ij} , les coordonnées cartésiennes du vecteur r_{ij} .

Les 22 coefficients R_k sont appelés "sommes réticulaires" dont quinze d'entre eux sont indépendants.

Le second moment est ensuite développé en série de Fourier bidimensionnel en fonction de ϕ et θ d'où les sommes réticulaires en fonction des coefficients de la série de Fourier.

La détermination de la structure protonique se fait donc de la façon suivante :

1) Mesure pour toutes les orientations θ et ϕ du cristal dans le champ magnétique, du second moment afin de dresser la carte de la fonction $S(\theta, \phi)$

2) Calcul des coefficients du développement de S en série de Fourier par inversion de Fourier d'où les 15 sommes réticulaires observées.

3) Calcul des sommes réticulaires à partir de position approchées fournies par d'autres analyses.

4) Affinement des résultats observés et calculés par la méthode des moindres carrés.

BIBLIOGRAPHIE

1. JONES et OSTERYOUNG, Adv. Molt. Salt Chem., 3, 121, 1975.
2. A. JUSTNES, E. RYTTER et A.F. ANDRESEN, Polyhedron, V1, 4, 393, 1982.
3. K. HILDEBRANDT, P.G. JONES, E. SCHWARZMANN et G.M. SHELDRICK, Z. Naturforsch., B, Anorg. Chem., Org. Chem., V37, B(9), 1129, 1982.
4. N. KITAJIMA, T. SHIMANOUCI, Y. ONO et Y. SASADA, Bull. Chem. Soc. Jpn., V55, 7, 2064, 1982.
5. B. KREBS, M.HUCKE et C.J. BRENDDEL, Angew. Chem., V94, 6, 453, 1982.
6. T.M. LAHER, DABBBA, 168, 1983.
7. L.A. CURTISS et M. BLANDER, Proc. Electrochem. Soc., V84, 2, 1984.
8. Y.S. KALAICHEV, K.P. PETROV et V.V. URAGOV, Zh. Strukt. Khim., V24, 5, 179, 1983.
9. V.V. UGAROV, Y.S. KALAICHEV et A.I. KOLESNIKOV, Zh. Strukt. Khim., V26, 3, 47, 1985.
10. W. LENHARD, H. SCHAEFER, H.U. HUERTER et B. KREBS, Z. Anorg. Allg. Chem. V482, 19, 1981.
11. T.W. LASSITER, J.D.Jr. ALLEN et G.K. SCHWEITZER, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., V19, 4, 321, 1980.
12. T.W. LASSITER, DABBBA, 129, 1979.

13. P. BARBIER et G. MAIRESSE, C.R. Acad. Sc., t.272, Série C, 66, 1971.
14. P. BARBIER, Thèse d'Etat, Lille, 1976.
15. G. MAIRESSE, Thèse d'Etat, Lille, 1978.
16. J.P. WIGNACOURT, Thèse de 3e cycle, Lille, 1974.
17. J.P. WIGNACOURT, Thèse d'Etat, Lille, 1981.
18. J.P. WIGNACOURT, G. MAIRESSE, P. BARBIER, A. LORRIAUX - RUBBENS et F. WALLART, Can. J. Chem., 60(13), 1747, 1982.
19. J.P. WIGNACOURT, Can. J. Chem.
20. G. MAIRESSE, P. BARBIER et J.P. WIGNACOURT, Acta Cryst., B(34), 1328, 1978.
21. T. SHIMANOUCI, Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules, University of Tockyo, 1968.
22. P.I. FEDOROV et N.I. IL'INA, Zh. Neorg. Khim., 9, 1207, 1964.
23. J.P. WIGNACOURT, Acta Cryst., C40, 2006, 1984.
24. J. GLASER, Acta Chem. Scand., A34, 1, 75, 1980.
25. K. NAKAMOTO, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3th edition, 1978.
26. L.A. WOODWARD et M.J. TAYLOR, J. Chem. Soc., 4473, 1960.
27. R.A. WALTON, J. Chem. Soc., A, 61, 1969.

28. J. GISLASON, M.H. LLOYD et D.G. TUCK, *In. Chem.*, 10(9), 1907, 1971.
29. R.S. HALFORD, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946.
30. S. BHAGAVANTHAM et T. VENKATARAYUDU, *Prod. Ind. Acad. Sc.*, A9, 1939.
31. International Tables for X-Ray Crystallography.
32. D.M. ADAMS et D.C. NEWTON, *Tables for Factor Group and Point Group Analysis*, Beckman, England.
33. J.C. MERLIN, Thèse d'Etat, Lille, 1979.
34. S.P. PORTO, P.A. FLEURY et T.C. DAMEN, *Phys. Rev.*, 154, 522, 1967.
35. C. BREMARD, P. DHAMELINCOURT, J. LAUREYNS et G. TURRELL, *App. Spectrosc.* 39(6), 1036, 1985.
36. J.G. CONTRERAS et D.G. TUCK, *Inorg. Chem.*, 11, 2967, 1972.
37. J.E. DRACKE, J.L. HENCHER, L.N. KHASROV, D.G. TUCK et L. VICTORIANO, *Inorg. Chem.*, 19, 34, 1980.
38. A. MÜLLER et B. KREBS, *J. Mol. Spectrosc.*, 24, 180, 1967.
39. B. KREBS, A. MÜLLER et A. FADINI, *J. Mol. Spectrosc.*, 24, 198, 1967.
40. D. DOHY, Thèse de 3e Cycle, Paris VI, 1982.

41. R.C.Jr. GEARHART, Ph. D. Thesis, University of Delaware, Newark, Del., June 1972.
42. R.C.Jr. GEARHART, J.D. BECK et R.H. WOOD, *Inorg. Chem.*, 14, 2413, 1975.
43. G. MEYER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 436, 87, 1977.
44. G. MAIRESSE, P. BARBIER et J.P. WIGNACOURT, *Acta Cryst.*, B35, 1573, 1979.
45. E. RYTTER et H.A. OYE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 4311, 1973.
46. H.A. OYE, E. RYTTER, P. KLABOE et B.N. CYVIN, *Acta Chem. Scand.*, 25, 559, 1971.
47. A. RUBBENS, F. WALLART, P. BARBIER, G. MAIRESSE et J.P. WIGNACOURT, *J. Raman Spectrosc.*, 7(5), 249, 1978.
48. O. REDLICH, *Z. Physik. Chem.*, 28B, 371, 1935.
49. E. TELLER, *J. Chem. Soc.*, 971, 1936.
50. K. BALASUBRAHMANYAM et L. NANIS, *J. Chem. Phys.*, 42, 2, 1965.
51. R.H. BRADLEY et P.N. BRIER, *J. Chem. Soc.*, A, 1397, 1971.
52. A. MÜLLER et B. KREBS, *J. Mol. Spectrosc.*, 24, 180, 1967.
53. B. KREBS, A. MÜLLER et A. FADINI, *J. Mol. Spectrosc.*, 24, 198, 1967.
54. E. RYTTER, H.A. OYE, S.J. CYVIN, B.N. CYVIN et P. KLABOE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1185, 1973.

55. R.M. CANADINE et D.E.H. JONES, M.O. Calculations on Al(Halogen) ions, 1665, 1971.
56. K. SEMENENKO, V. SUROV et N. KEDROVA, Zh. Neorg. Khim., 14(4), 923, 1969.
57. G. PEYRONEL et A. PIGNEDOLI, Acta Crystallogr. Sect. B, 31, 2052, 1975.
58. C.S. CHOI, H.J. PRASK et E. PRINCE, J. Chem. Phys. 61(9), 3523, 1974.
59. C.S. CHOI, H.J. PRASK et E. PRINCE, Acta Crystallogr. Sect. B, 32, 2919, 1976.
60. K. VENKATESAN, Proc. Indian Acad. Sc., 46(A), 134, 1957.
61. A. RUBBENS, Thèse de 3e Cycle, Lille, 1976.
62. G. MAIRESSE, P. BARBIER, J.P. WIGNACOURT, A. RUBBENS et F. WALLART, Can. J. Chem, 56, 764, 1978.
63. H.G. SMITH et H.A. LEVY, Acta Cryst., 15, 1201, 1962.
64. T.C. WADDINGTON, J. Chem. Soc., 4340, 1958.
65. D. PENDRED et R.E. RICHARDS, Trans. Faraday Soc., 51, 468, 1955.
66. R.E. RICHARDS et T. SCHAEFER, Trans. Faraday Soc., 57, 210, 1961.
67. G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra, Van Nostrand, New York, 1945.

68. J.P. MATHIEU et H. POULET, *Spectrochim. Acta*, 16(6), 696, 1960.
69. D.J.J. VAN RENSBURG et C.J.H. SCHUTTE, *J. Mol. Struct.*, 11, 229, 1972.
70. J.A. IBERS, *J. Chem. Phys.*, 32(3), 1448, 1960.
71. J.W. HENNEL et Z.T. LALOWIEZ, *Acta Physica Polonica*, 38(A), 675, 1970.
72. R. TOUILLAUX, Thèse, Louvain la Neuve (Belgique), 1964.
73. I.A. OXTON, O. KNOP et M. FALK, *Can. J. Chem.*, 53, 2675, 1975.
74. P. BARBIER, G. MAIRESSE, J.P. WIGNACOURT et F. BAERT, *Cryst. Struct. Comm.*, 5, 633, 1976.
75. H. HOUTGRAFF, Thèse, Amsterdam, 1954.
76. P. BARBIER, G. MAIRESSE, F. WALLART et J.P. WIGNACOURT, *C.R. Acad. Sc., Série C*, 1972.
77. P. BARBIER, G. MAIRESSE et J.P. WIGNACOURT, *C.R. Acad. Sc., Série C*, 1972.
78. D.E.H. JONES et J.L. WOOD, *Spectrochim. Acta*, 23A, 2965, 1967.
79. S.J. CYVIN, P. KLAELOE, P. RYTTER et H.A. OYE, *J. Chem. Phys.*, 52, 2776, 1970.
80. G. TORSI, G. MAMANTOV et G.M. BEGUN, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 6, 553, 1970.

81. P.H. BRADLEY, P.N. BRIER et D.E.H. JONES, J. Chem. Soc., 1397, 1971.
82. H. GERDING et H. HOUTGRAAF, Rev. Trav. Chim. Pays - Bas, 72, 1953.
83. P. BARBIER, G. MAIRESSE, F. WALLART et J.P. WIGNACOURT, C.R. Acad. Sc., 277(C), 841, 1973.
84. L.A. WOODWARD, G. CARTON et H.L. ROBERTS, J. Chem. Soc., 3723, 1956.
85. H.A. OYE et W. BUES, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 8, 31, 1972.
86. N.R. SMYRL, G. MAMANTOV et L.E. McCURRY, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 1489, 1978.
87. J. KENDALL, E.D. CRITTENDEN et H.K. MILLER, J. Am. Chem. Soc., 45, 963, 1923.
88. A. CHRETIEN et E. LOUS, C.R. Acad. Sc., Sér. C, 217, 451, 1943.
89. W. FISCHER et A.L. SIMON, Z. Anorg. Allg. Chem., 306, 1, 1960.
90. K. SEMENENKO, V. SUROV et N. KEDROVA, Russ. J. Inorg. Chem., 14, 481, 1969.
91. I.S. MOROZOV, V.L. CHATOVA et A.I. MOROZOV, Russ. J. Inorg. Chem., 16, 323, 1971.
92. K. PETERS, A. SIMON, E.M. PETERS, H. KUHNL et B. KOSLOWSKI, Z. Anorg. Allg. Chem., 492, 7, 1982.

93. B. KOSLOWSKI, Thèse, Hannovre, 1980.
94. N.C. BAENZINGER, *Acta Crystallogr.*, 4, 216, 1951.
95. W. SCHEINERT et A. WEISS, *Z. Naturforsch. Teil.*, A31, 1354, 1976.
96. F. WALLART, A. LORRIAUX - RUBBENS, G. MAIRESSE, P. BARBIER et J.P. WIGNACOURT, *J. Raman Spectrosc.*, 9(1), 55, 1980.
97. E. PERENTHALER, H.SCHULZ et A. RABENAU, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 491, 259, 1982.
98. J.P. MATHIEU et H. POULET, *Spectres de Vibration et Symétrie des Cristaux*. Gordon and Breach, New York, 1970.
99. A. SIMON, K. PETERS, E.M. PETERS, H. KÜHNL et B. KOSLOWSKI, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 469, 94, 1980.
100. C.D. WEST, *Z. Kristallogr.*, 88, 198, 1934.
101. H.E. SWANSON, *Nat. Bur. Stand. Circ.*, 539, 8, 1959.
102. A. SEQUEIRA, I. BERNAL, I.D. BROWN et R. FAGGIANI, *Acta Crystallogr.*, B31, 1735, 1975.
103. G. MAIRESSE, Thèse de 3e Cycle, Lille, 1973.
104. J. REEDIJK et J. GROENEVELD, *Rev. Trav. Chim.*, 87(6), 513, 1968.
105. R.W. TURNER et E.L. AMMA, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1877, 1966 et 88, 3243, 1966.

106. C. SOURISSEAU, Thèse de 3e Cycle, Paris, 1969.
107. D.M. ADAMS, Inorganic Solids - An Introduction to Concepts in Solid State Structural Chemistry, John Wiley and Sons, London, 1974.
108. A. ANDERSON et R. SAVOIE, Can. J. Chem., 43, 2271, 1965.
109. G. MAIRESSE, P. BARBIER, J.P. WIGNACOURT et F. BAERT, Cryst. Struct. Comm., 6, 15, 1977.
110. G. MEYER et E. SCHWAN, Z. Naturforsch., 35b, 117, 1980.
112. J.E. GRIFFITH et J.H. PAO, J. Chem. Phys., 46, 1679, 1967.
113. J.E. GRIFFITH, J. Chem. Phys., 49, 642, 1968.
114. H.W. KROTO et J.J.C. TEIXEIRA - DIAS, Mol. Phys., 18, 773, 1970.
115. H.J. CLASE et H.W. KROTO, Mol. Phys., 15, 167, 1968.
116. H.F. SHURVELL, J. Raman Spectrosc., 1(4), 347, 1973.
117. K. OLIE et D.D. STUFKENS, Spectrochim. Acta, 32A, 469, 1976.
118. A. MÜLLER, S.N. RAI et N. MOHAN, Indian J. Pure Appl. Phys., 11(12), 929, 1973.
119. T. SHIMANOUCI, Physical Chemistry edited by H. Eyring, D. Henderson and W. Jost (Academic Press, Inc., New York), 1970.
120. S. ALVAREZ, V. TABACIK et J. CASABO, J. Mol. Strut., 106, 293, 1984.

121. H.C. UREY et C.A. BRADLEY, *Phys. Rev.*, 38, 1931, 1969.
122. C. CERF, Thèse d'Etat, Lille, 1972.
123. A. ALIX, Thèse de 3e Cycle, Reims, 1970.
124. J.R. CHOPRA, U.P. VERMA et A. FADINI, *Ind. J. Pure and Appl. Phys.*, 20, 420, 1982.
125. R.J. GILLESPIE et E.A. ROBINSON, *Can. J. Chem.*, 41, 2071, 1963.
126. R. EL HAMRI, Thèse de Doctorat, Lille, 1986.
127. J.D. DONALDSON, J.F. KNIFTON, J. O'DONOGHUE et S.D. ROSS, *Spectros. Acta*, 22, 1173, 1966.
128. M.J.R. CLARK et H. LYNTON, *Can. J. Chem.*, 47, 2579, 1969.
129. G. BRUNTON, *Acta Cryst.*, B25, 2161, 1969.
130. G.B. JOHANSSON et O. LINDQVIST, *Acta Cryst.*, B33, 2918, 1977.
131. A. BONDI, *J. Phys. Chem.*, 68, 441, 1964.
132. R.D. SHANNON, *Acta Cryst.*, A32, 751, 1976.
133. P. MURRAY - RUST, H.B. BÜRGI et J.D. DUNITZ, *Acta Cryst.*, B34, 1793, 1978.
134. E.M. KARTZMARK, *Can. J. Chem.*, 55, 2792, 1977.
135. J.P. WIGNACOURT, G. NOWOGROKI, G. MAIRESSE et P. BARBIER, *Rev. Inorg. Chem.*, 2, 207, 1980.

136. T. BARROWCLIFE, I.R. BEATIE, P. DAY et K. LIVINGSTONE, J. Chem. Soc., A, 1810, 1967.
137. D.M. ADAMS et D.M. MORRIS, J. Chem. Soc., A, 694, 1968.
138. M.N. AVATSHI et M.L. MEHTA, Spectros. Letters, 2, 383, 1969.
139. A.W. ATKINSON et B.O. FIELD, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2615, 1970.
140. D.M. ADAMS et P.J LOCK, J. Chem. Soc., A, 2801, 1971.
141. G.P. BHAVSAR et K. SATKIANANDAN, Ind. J. Pure Appl. Phys., 11, 429, 1973.
142. A. LORRIAUX - RUBBENS, F. WALLART, J.P. WIGNACOURT, P. BARBIER, et G. MAIRESSE, Spectrochim. Acta, 37(A), 12, 1021, 1981.
143. J.P. WIGNACOURT, A. LORRIAUX - RUBBENS, P. BARBIER, G. MAIRESSE et F. WALLART, Spectrochim. Acta, 36(A), 403, 1980.
144. D.M. ADAMS et D.C. NEWTON, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 681, 1972.
145. T.G. SPIRO, Inorg. Chem., 4, 9, 1290, 1965.
146. J.P. WIGNACOURT, G. MAIRESSE et P. BARBIER, Cryst. Struct. Comm., 5, 293, 1976.
147. A.F. WELLS, Structural Inorganic Chemistry, IVE Edition, 387, 1975.
148. J.N. McELEARNEY, S. MERCHANT, Inorg. Chem., 17, 1207, 1978.

149. J.N. McELEARNEY, H. FORSTAT, P.T. BAILEY et I.R. RICKS, *Phys. Rev.*, 13B, 1277, 1976.
150. I. TAESSLER et J.O. LUNDGREN, *Acta Cryst.*, 34B, 2424, 1978.
151. G.M. COLE et B.B. GARRETT, *Inorg. Chem.*, 13, 2680, 1974.
152. J.SCHIFFER, Ph. D. Thesis, Princetown University, 1963.
153. M. FALK, C.H. HUANG et O. KNOP, *Can. J. Chem.*, 53, 51, 1975.
154. J.P. FERRARO, *Low Frequency Vibration of Inorganic and Coordination Compounds*. Plenum Press, New York, 1971.
155. J. VAN DER ELSKEN et D.W. ROBINSON, *Spectros. Acta*, 17, 1249, 1961.
156. J.P. WIGNACOURT, G. MAIRESSE, P. BARBIER, *Acta Cryst.*, B36, 669, 1980.
157. M.L. ZIEGLER, H.U. SCHLIMPER, B. NUBER, J. WEISS et G. ERTL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 415, 193, 1975.
158. S.H. WHITLOW et E.J. GABE, *Acta Cryst.*, B31, 2534, 1975.
159. B. ZVONKOVA, *Zh. Fiz. Khim.*, 30, 340, 1956.
160. Y. BEDFER, Thèse de Docteur Ingénieur, Paris VI, 1982.
161. J.A. IBERS, *Acta Cryst.*, 15, 967, 1962.
162. J.M. LE CARPENTIER et R. WEISS, *Acta Cryst.*, B(28), 1421, 1972.
163. BRAUER, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*.

164. BREC et ROUXEL, C.R. Acad. Sc., 264C, 512, 1967.

165. GUARINO et ROUXEL, C.R. Acad. Sc., 264C, 1448, 1967.

166. BREC et ROUXEL, Bull. Soc. Chim. France, 7, 2721, 1968.

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	: Coordonnées atomiques de KInBr_4 .	13
Tableau I.2	: Dénombrement des modes normaux de vibration de KInBr_4 .	18
Tableau I.3	: Diagrammes de corrélations pour a) l'ion tétrabromoindate b) l'ion potassium.	19
Tableau I.4	: Attribution proposée des modes actifs en diffusion Raman de KInBr_4 à 298 K et 100 K.	28
Tableau I.5	: Caractérisation des coordonnées internes du cristal de KInBr_4 .	30
Tableau I.6	: Valeurs et caractérisations des constantes de force.	34
Tableau I.7	: Description des modes internes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle.	36
Tableau I.8	: Description des modes externes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle.	37
Tableau I.9	: Description des modes internes actifs en absorption infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.	38
Tableau I.10	: Description des modes externes actifs en absorption Infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.	39

Tableau II.1	: Coordonnées cartésiennes du motif de CsAlCl_4 .	43
Tableau II.2	: Tableau de corrélations pour le cristal de CsAlCl_4 .	45
Tableau II.3	: Valeurs des fréquences de vibrations de CsAlCl_4 en cm^{-1} .	50
Tableau II.4	: Caractérisations des coordonnées internes de CsAlCl_4 .	53
Tableau II.5	: Valeurs et caractérisations des constantes de forces.	58
Tableau II.6	: Description des modes internes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle.	59
Tableau II.7	: Description des modes externes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle.	60
Tableau II.8	: Description des modes internes actifs en absorption infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.	61
Tableau II.9	: Description des modes externes actifs en absorption infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.	62
Tableau II.10	: Valeurs et attributions des fréquences de vibration raman (en cm^{-1}) de RbAlCl_4 .	66
Tableau II.11	: Tableau de correlations dans l'hypothèse du groupe Pn_{21}a	68
Tableau II.12	: Coordonnées atomiques de NH_4AlCl_4 .	72

Tableau II.13	: Attributions des fréquences des vibrations de NH_4AlCl_4 et ND_4AlCl_4 .	89
Tableau II.14	: Caractérisation des coordonnées internes de NH_4AlCl_4 .	91
Tableau II.15	: Valeurs et caractérisations des constantes de force.	94
Tableau II.16	: Description des modes internes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle	95
Tableau II.17	: Description des modes externes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle	96
Tableau II.18	: Description des modes internes actifs en absorption Infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.	97
Tableau II.19	: Description des modes externes actifs en absorption Infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.	98
Tableau II.20	: Coordonnées atomiques de NOAlCl_4 .	100
Tableau II.21	: Diagrammes de correlations pour a) l'ion nitrosyle parallèle au miroir b) l'ion nitrosyle perpendiculaire au miroir.	103
Tableau II.22	: Valeurs des fréquences de vibration de NOAlCl_4 dans différents états.	107
Tableau II.23	: Attribution des modes internes de l'ion tétrachloroaluminate.	113

Tableau II.24	: Attribution des modes de réseau de NOAlCl ₄ .	114
Tableau II.25	: Caractérisation des coordonnées internes de NOAlCl ₄ .	116
Tableau II.26	: Valeurs et caractérisations des constantes de force.	119
Tableau II.27	: Description des modes internes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle	120
Tableau II.28	: Description des modes externes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle	121
Tableau II.29	: Description des modes internes actifs en absorption infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.	122
Tableau II.30	: Description des modes externes actifs en absorption infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.	123
Tableau III.1	: Coordonnées atomiques de NaAlCl ₄ .	127
Tableau III.2	: Tableau de corrélations de NaAlCl ₄ .	131
Tableau III.3	: Valeurs de fréquences en cm ⁻¹ et attribution proposée pour le cristal de NaAlCl ₄	141
Tableau III.4	: Caractérisations des coordonnées internes de NaAlCl ₄ .	143
Tableau III.5	: Valeurs et caractérisations des constantes de force.	147

Tableau III.6 : Description des modes internes de vibration en terme de distribution d'énergie potentielle.	149
Tableau III.7 : Description des modes externes de vibration en terme de distribution d'énergie potentielle.	150
Tableau III.8 : Valeurs et attributions des fréquences Raman de $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$.	155
Tableau III.9 : Coordonnées atomiques de LiAlCl_4 .	157
Tableau III.10 : Tableau de corrélations de LiAlCl_4 .	158
Tableau III.11 : Valeurs des fréquences observées pour le tétrachloroaluminate de lithium polycristallin.	160
Tableau III.12 : Caractérisation des coordonnées internes de LiAlCl_4 .	163
Tableau III.13 : Valeurs et caractérisations des constantes de force de LiAlCl_4 .	167
Tableau III.14 : Description des modes internes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle	169
Tableau III.15 : Description des modes externes actifs en diffusion Raman en terme de distribution d'énergie potentielle	170
Tableau III.16 : Description des modes internes actifs en absorption infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.	171
Tableau III.17 : Description des modes externes actifs en absorption infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.	172
Tableau III.18 : Coordonnées atomiques de KAlCl_4 .	174

Tableau III.19 : Tableau de corrélations de KAlCl_4 .	176
Tableau III.20 : Valeurs de fréquences et attributions des vibrations de KAlCl_4 .	187
Tableau III.21 : Caractéristiques des coordonnées internes de KAlCl_4 .	190
Tableau III.22 : Valeurs et caractérisations des constantes de force.	194
Tableau III.23 : Description des modes internes actifs en diffusion Raman et en absorption infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.	193
Tableau III.24 : Description des modes externes actifs en diffusion Raman et en absorption infrarouge en terme de distribution d'énergie potentielle.	197
Tableau IV.1 : Valeurs des constantes de force extrêmes et moyennes d'élongation Al-Cl en fonction du rayon cationique.	210
Tableau IV.2 : Valeurs des constantes de force extrêmes et moyennes d'interaction Cl..Cl en fonction du rayon cationique	210
Tableau IV.3 : Distribution de l'énergie potentielle de la liaison Al-Cl relative à la fréquence (A_1) de l'anion AlCl_4 en fonction du cation associé.	213
Tableau IV.4 : Distribution de l'énergie potentielle de l'interaction liaison-liaison relative à la fréquence (A_1) de l'anion AlCl_4 en fonction du cation associé.	213

Tableau IV.5	: Distribution d'énergie potentielle du mode symétrique de la fréquence (A_1) de l'anion $AlCl_4$ en fonction de l'inverse de la distance $M^+ \dots Cl$ la plus courte.	217
Tableau V.1	: Tableau de corrélations de l'ion $(In(1)Cl_6)$ dans des sites 8c.	225
Tableau V.2	: Tableau de corrélations de l'ion $(In(2)Cl_6)$ dans des sites 4b.	232
Tableau V.3	: Attribution des modes internes observés à 80 K sur le spectre Raman de $K_3InCl_6 \cdot H_2O$.	241
Tableau V.4	: Valeurs des fréquences de la molécule d'eau dans $K_3InCl_6 \cdot H_2O$.	244
Tableau V.5	: Attribution des fréquences caractéristiques du spectre Raman de $K_3InBr_6 \cdot 1.5H_2O$.	249
Tableau V.6	: Attribution proposée des fréquences Raman et Infra-rouge de la molécule d'eau dans $K_2InCl_5 \cdot H_2O$.	261
Tableau V.7	: Correspondance entre les mouvements des édifices C_{2v} et O_h .	263
Tableau V.8	: Tableau de corrélations de $K_2InCl_5 \cdot H_2O$.	264
Tableau V.9	: Attribution du spectre Raman (80 K) de $K_2(InCl_5 \cdot H_2O)$.	268
Tableau V.10	: Comparaison des valeurs de fréquence des édifices $InCl_5X$ ($X = Cl, H_2O$) dans un cristal.	270
Tableau V.11	: Attribution proposée des fréquences caractéristiques de l'anion $(InBr_5 \cdot H_2O)^{2-}$ dans	

	$K_2(InBr_5, H_2O)$.	272
Tableau V.12	: Valeurs de fréquences en cm^{-1} de $KInBr_4(H_2O)_2$ et $KInBr_4(D_2O)$ dans le domaine 0 - 400 cm^{-1} .	277
Tableau V.13	: Evolution des fréquences Raman de $InCl_3, 4H_2O$ en fonction de la température.	280
Tableau A1	: Organigramme du programme AXSMF.	296
Tableau A2	: Organigramme du programme CARF.	297

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	: Représentation tridimensionnelle de la maille KInBr_4 .	15
Figure I.2	: Spectres Raman du cristal orienté de KInBr_4 à température ambiante.	24
Figure I.3	: Spectres Raman du cristal orienté de KInBr_4 à 100 K.	26
Figure I.4	: Environnement de l'anion InBr_4 par les cations K^+ .	32
Figure I.5	: Environnement tétraédrique à longues distances de l'atome d'Indium par les atomes de Chlore.	32
Figure II.1	: Vue tridimensionnelle de la maille orthorhombique de groupe d'espace Pnma des MAlCl_4 ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{NO}$).	44
Figure II.2a	: Spectres Raman de basses fréquences d'un monocristal orienté de CsAlCl_4 à 80 K.	48
Figure II.2b	: Spectres Raman d'un monocristal orienté de CsAlCl_4 à 80 K, domaine relatif à l'élongation symétrique Al-Cl .	48
Figure II.2c	: Spectres Raman d'un monocristal orienté de CsAlCl_4 à 80 K, domaine relatif à l'élongation antisymétrique Al-Cl .	48
Figure II.3	: Environnement de l'anion AlCl_4 par les cations dans les tétrachloroaluminates	

	cristallisant dans le groupe d'espace Pnma.	54
Figure II.4	: Environnement du cation par les atomes de Chlore dans les tétrachloroaluminates cristallisant dans le groupe d'espace Pnma.	55
Figure II.5	: Environnement tétraédrique à longues distances de l'atome d'Aluminium par les atomes de Chlore dans les tétrachloroaluminates cristallisant dans le groupe d'espace Pnma.	55
Figure II.6a	: Spectre Raman de basses fréquences du monocristal orienté de RbAlCl_4 à 298 K.	65
Figure II.6b	: Spectres Raman du monocristal orienté de RbAlCl_4 à 298 K, domaine relatif à l'élongation symétrique Al-Cl.	65
Figure II.6c	: Spectres Raman du monocristal orienté de RbAlCl_4 à 298 K, domaine relatif à l'élongation antisymétrique Al-Cl.	65
Figure II.7	: Spectres Raman d'un monocristal orienté de NH_4AlCl_4 (domaine de la vibration $1(A_1)$).	71
Figure II.8	: Spectre Raman de NH_4AlCl_4 polycristallin à 30 K, domaine relatif à la fréquence de type E.	71
Figure II.9	: Spectres Raman d'échantillons polycristallins de NH_4AlCl_4 (a) à 80 K (b) à 298 K.	74

- Figure II.10 : Etude de l'évolution du profil de la bande relative à la bande de type A_1 de l'ion NH_4^+ en fonction de la température. 77
- Figure II.11 : Accumulation de spectres Raman de NH_4AlCl_4 . Température azote liquide. 78
- Figure II.12 : Spectres infrarouge d'échantillons polycristallins de NH_4AlCl_4 :
(a) à 298 K
(b) à 80 K. 80
- Figure II.13 : Spectres de résonnance magnétique nucléaire du proton de NH_4AlCl_4 :
a) échantillon polycristallin à 298 K,
b) monocristallin à 298 K,
c) monocristallin à 298 K, tourné à 90° ,
d) monocristallin à 298 K, tourné à 180° ,
e) monocristallin à 298 K, tourné à 270° ,
f) échantillon polycristallin à 80 K. 86
- Figure II.14 : Spectres de diffusion Raman du cristal orienté de NH_4AlCl_4 à température ambiante. 86
- Figure II.15 : Spectres Raman de $NOAlCl_4$ à l'état fondu.
A : domaine des basses fréquences
B : domaine relatif à l'élongation N -O 104
- Figure II.16 : Spectre Raman de $NOAlCl_4$ à l'état

	polycristallin et à 298 K.	106
Figure II.17	: Evolution en fonction de l'abaissement de température du spectre Raman de basses fréquences de NOAlCl_4 .	108
Figure II.18	: Evolution du spectre Raman de NOAlCl_4 au cours de l'abaissement de température - domaine relatif à la vibration N - O.	111
Figure III.1	: Vue tridimensionnelle de la maille cristalline de NaAlCl_4 .	128
Figure III.2	: Spectre Raman à 298 K de NaAlCl_4 purifié par fusion de zone.	130
Figure III.3	: Enregistrements des modes B_2 relatifs aux fréquences $_2(E)$ et $_4(F_2)$ selon les différentes orientations.	133
Figure III.4	: Spectres Raman d'un monocristal orienté de NaAlCl_4 à 298 K.	134
Figure III.5	: Mise en évidence des modes A du spectre Raman de NaAlCl_4 selon différentes orientations.	135
Figure III.6	: Environnement de l'anion AlCl_4 pour les cations Na^+ dans la maille.	144
Figure III.7	: Environnement du cation Na^+ par les atomes de Chlore dans la maille.	144
Figure III.8	: Environnement tétraédrique de l'atome d'Aluminium par les atomes de Chlore à	

longues distances.

146

Figure III.9 : Spectre Raman d'un agglomérat de cristaux du solvate $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$ à 298 K. 154

Figure III.10 : Vue tridimensionnelle de la maille de LiAlCl_4 157

Figure III.11 : Spectre Raman de LiAlCl_4 à 298 K. 161

Figure III.12 : Environnement de l'anion AlCl_4^- par les cations Li^+ dans LiAlCl_4 . 164

Figure III.13 : Environnement du cation Li^+ par les Chlore dans LiAlCl_4 . 164

Figure III.14 : Environnement tétraédrique à longues distances de l'atome d'Aluminium par les atomes de Chlore. 165

Figure III.15 : Vue tridimensionnelle de la maille de KAlCl_4 . 174

Figure III.16 : Spectres Raman d'un monocristal orienté de KAlCl_4 à 298 K. 179

Figure III.17a : Spectre Raman de basses fréquences d'un échantillon polycristallin de KAlCl_4 à 80 K. 181

Figure III.17b : Spectre Raman d'un échantillon polycristallin de KAlCl_4 à 80 K, domaine relatif à

(B) l'élongation antisymétrique Al-Cl 182

(C) l'élongation symétrique Al-Cl.

Figure III.18a : Spectres Raman d'un monocristal orienté de KAlCl_4 à 220 K, domaine de fréquences

	relatif à la déformation antisymétrique	
	F_2 .	183
Figure III.18b :	Spectres Raman d'un monocristal orienté de $KAlCl_4$ à 220 K, domaine relatif à la fréquence d'élongation antisymétrique Al-Cl.	184
Figure III.19 :	Environnement des anions $AlCl_4$ par les cations K^+ dans la maille de $KAlCl_4$.	191
Figure III.20 :	Environnement du cation K^+ par les atomes de Chlore dans la maille de $KAlCl_4$.	191
Figure III.21 :	Environnement tétraédrique à longues distances de l'atome d'Aluminium par les atomes de Chlore dans la maille de $KAlCl_4$.	193
Figure IV.1 :	Evolution du volume des mailles cristallines des tétrachloroaluminates d'alcalins et pseudo-alcalins en fonction du rayon minimum cationique.	205
Figure IV.2 :	Evolution de la constante de force $k(Al-Cl)$ dans les tétrachloroaluminates d'alcalins et pseudo-alcalins en fonction du rayon cationique calculé minimum.	209
Figure IV.3 :	Variation de la constante de force $k(Cl-Cl)$ dans les tétrachloroaluminates d'alcalins et pseudo-alcalins en fonction du rayon cationique minimum.	211

- Figure IV.4 : Variation de la distribution d'énergie
potentielle de la liaison Al-Cl relatif au
mode A_1 en fonction du rayon cationique
calculé minimum. 214
- Figure IV.5 : Evolution de la distribution d'énergie
potentielle de l'interaction liaison-liaison
en fonction du rayon minimum. 216
- Figure IV.6 : Evolution de la distribution d'énergie
potentielle de l'interaction cation - Chlore
la plus proche en fonction de l'inverse de
la distance. 218
- Figure V.1 : Spectres Raman des phases solides stables du
système ternaire KCl - InCl_3 - H_2O 221
- Figure V.2 : Spectres Raman des phases solides stables du
système ternaire KBr - InBr_3 -
 H_2O . 222
- Figure V.3 : Environnement de l'anion
 $(\text{In}(1)\text{Cl}_6)^{3-}$ dans le
cristal de K_3InCl_6 , H_2O . 227
- Figure V.4a : Spectres Raman d'un monocristal orienté de
 K_3InCl_6 , H_2O à température
ambiante. 228
- Figure V.4b : Spectres Raman d'un monocristal orienté de
 K_3InCl_6 , H_2O à 80 K
A) domaine relatif à la fréquence
d'élongation In-Cl

- B) domaine des basses fréquences. 229
- Figure V.5 : Environnement de l'anion
 $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$ dans le
cristal de $\text{K}_3\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O}$. 233
- Figure V.6 : Environnement de l'anion $(\text{In}(3)\text{Cl}_5,$
 $\text{H}_2\text{O})^{2-}$ dans le cristal de
 $\text{K}_3\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O}$. 237
- Figure V.7 : Spectre Raman de la molécule d'eau dans le
cristal de $\text{K}_3\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O}$:
A. domaine de la déformation angulaire H-O-H
B. domaine de l'élongation O-H. 243
- Figure V.8 : Spectre Raman d'un agrégat de petits
cristaux de $\text{K}_3\text{InBr}_6, 1,5\text{H}_2\text{O}$. 247
- Figure V.9 : Spectre Raman de la molécule d'eau dans le
cristal de $\text{K}_2\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O}$ à
298 K. 253
- Figure V.10 : Spectres Raman relatifs à l'élongation O - D
de la molécule de D_2O dans
 $\text{K}_2\text{InCl}_5, \text{D}_2\text{O}$. 254
- Figure V.11 : Localisation des fréquences de vibration de
la liaison In - O dans $\text{K}_2\text{InCl}_5,$
 H_2O . 257
- Figure V.12 : Spectre Raman d'un monocristal de
 $\text{K}_2\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O}$ à 80 K :
A) domaine relatif à l'élongation In - O
B) Domaine relatif à l'élongation In - Cl
C) Domaine des basses fréquences. 259

- Figure V.13 : Comparaison des spectres Raman de
 $\text{K}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et
 $\text{K}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{D}_2\text{O}$. 274
- Figure V.14 : Comparaison des spectres Raman de
 $\text{KInBr}_4 (\text{H}_2\text{O})_2$ et KInBr_4
 $(\text{D}_2\text{O})_2$. 276
- Figure V.15 : Spectre Raman de $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à
température ambiante. 279
- Figure A.1 : Synthèse de NH_4AlCl_4 . 290
- Figure A.2 : Dispositif expérimental en vue de la synthèse
de monocristaux. 292
- Figure A.3 : Synthèse de monocristaux. 293

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION

6

CHAPITRE I : Etude vibrationnelle du tétrabromoindate de potassium.

I	- Rappels cristallographiques.	12
II	- Etude par spectrométrie Raman.	14
II.1	- Généralités.	14
II.2	- Dénombrement des modes normaux de vibration dans le cristal.	16
II.3	- Exploitation des spectres de diffusion Raman.	20
II.3.a	- Conditions expérimentales.	20
II.3.b	- Analyse de l'échantillon polycristallin de KInBr_4 .	22
II.3.c	- Analyse du monocristal orienté.	23
II.3.c.1	- Etude des modes internes.	23
II.3.c.2	- Etude des modes externes.	25
II.3.c.3	- Conclusion.	27
III	- Calcul du champ de forces.	29
III.1	- Définitions des coordonnées internes et des constantes de force.	29
III.2	- Résultats : Description des modes en terme de distribution d'énergie potentielle.	35
III.3	- Discussion et conclusion.	35

CHAPITRE II : Etude vibrationnelle des tétrachloroaluminates
de césium, de rubidium, d'ammonium, de
nitrosyle.

A - Le tétrachloroaluminate de césium.	42
I - Rappels cristallographiques.	42
II - Etude par spectrométrie Raman.	44
II.1 - Analyse de l'échantillon polycristallin.	45
II.2 - Analyse du cristal orienté.	47
II.2.a - Etude des modes internes.	47
II.2.b - Etude des modes externes.	49
II.2.c - Conclusion.	51
III - Calcul du champ de forces.	51
III.1 - Définitions des coordonnées internes et des constantes de force.	52
III.2 - Résultats : Description des modes en terme de distribution d'énergie potentielle.	57
III.3 - Discussion et conclusion.	57
B - Le tétrachloroaluminate de rubidium.	63
I - Rappels cristallographiques.	63
II - Etude par spectrométrie Raman.	63
II.1 - Etude du cristal orienté.	64
II.2 - Conclusion.	64
C - Le tétrachloroaluminate d'ammonium.	67
I - Rappels cristallographiques.	

I.1	- Choix du groupe d'espace.	68
I.2	- Description de la structure.	70
II	- Etude par spectrométries moléculaires.	73
II.1	- Etude de l'ion ammonium.	75
II.1.a	- Spectres de diffusion Raman de l'ion NH_4^+ .	76
II.1.b	- Spectres d'absorption Infrarouge.	79
II.1.c	- Etude par résonance magnétique nucléaire.	82
II.2	- Etude de l'ion AlCl_4^- par diffusion Raman.	84
II.3	- Etude des modes externes par diffusion Raman.	87
II.4	- Résultats et conclusion.	88
III	- Calcul du champ de forces.	90
III.1	- Définitions des coordonnées internes et des constantes de force.	90
III.2	- Résultats : Description des modes en TERME de distribution d'énergie potentielle.	93
III.3	- Discussion et conclusion.	93

D - Le tétrachloroaluminate de nitrosyle. 99

I	- Rappels cristallographiques.	99
II	- Etude par spectrométrie Raman.	101
II.1	- Données bibliographiques.	101
II.2	- Dénombrement des modes normaux de vibration.	102
II.3	- Exploitation des spectres de diffusion Raman.	102
II.3.a	- Analyse de l'échantillon à l'état fondu.	102
II.3.b	- Analyse de l'échantillon polycristallin.	105

II.3.c	- Etude du cristal orienté.	109
II.3.c.1	- Etude des modes internes relatifs à l'ion nitrosyle.	109
II.3.c.2	- Etudes des modes internes relatifs à l'ion tétrachloroaluminate.	112
II.3.c.3	- Etudes des modes externes de réseaux.	112
II.3.c.4	- Conclusion.	114
III	- Calcul du champ de forces.	115
III.1	- Définitions des coordonnées internes et des constantes de force.	115
III.2	- Résultats : Description des modes en terme de distribution d'énergie potentielle.	118
III.3	- Discussion et conclusion.	124

**CHAPITRE III : Etude vibrationnelle des tétrachloroaluminates
de sodium, lithium, potassium.**

<u>A - Le tétrachloroaluminate de sodium.</u>	126	
I	- Rappels cristallographiques.	126
II	- Etude par spectrométrie Raman.	129
II.1	- Etude de l'échantillon polycristallin.	129
II.2	- Etude du cristal orienté.	131
II.3	- Conclusion.	140
III	- Calcul du champ de forces.	140
III.1	- Définition des coordonnées internes et des constantes de force.	140
III.2	- Résultats : Description des modes en terme de distribution d'énergie potentielle.	148

III.3	- Discussion et conclusion.	148
-------	-----------------------------	-----

B - Le tétrachloroaluminate de lithium.	151
--	-----

I	- Etude du tétrachloroaluminate de lithium solvaté.	152
I.1	- Données cristallographiques.	152
I.2	- Etude par spectrométrie Raman.	153
II	- Etude du tétrachloroaluminate de lithium non solvaté.	156
II.1	- Rappels cristallographiques.	156
II.2	- Etude par spectrométrie Raman.	158
III	- Calcul du champ de forces.	159
III.1	- Définitions des coordonnées internes et des constantes de force.	159
III.2	- Résultats : Description des modes en terme de distribution d'énergie potentielle.	168
III.3	- Discussion et conclusion.	168

C - Le tétrachloroaluminate de potassium.	173
--	-----

I	- Rappels cristallographiques.	173
II	- Etude par spectrométrie Raman.	175
II.1	- Etude de l'échantillon polycristallin.	176
II.2	- Etude du cristal orienté.	177
II.2.a	- Détermination de la symétrie apparente du cristal.	177
II.2.b	- Attribution des modes de vibration.	180
II.3	- Conclusion.	188
III	- Calcul du champ de forces.	188

III.1	- Définitions des coordonnées internes et des constantes de force.	188
III.2	- Résultats : Description des modes en terme de distribution d'énergie potentielle.	195
III.3	- Discussion et conclusion.	195

CHAPITRE IV : Evolution du champ de forces dans les tétrachloroaluminates d'alcalins et pseudo-alcalins en fonction du cation.

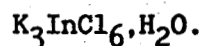
I	- Choix du champ de forces.	200
II	- Détermination des valeurs de constantes de force.	201
III	- Rappels des résultats cristallographiques.	203
IV	- Influence de l'environnement à longues distances.	204
V	- Evolution du calcul de champ de forces dans les tétrachloroaluminates en fonction du cation associé.	207
V.1	- Evolution des constantes de force d'élongation Al-Cl et d'interaction liaison-liaison d'un même anion en fonction du cation associé.	208
V.2	- Evolution de la distribution d'énergie potentielle des modes relatifs à la fréquence d'élongation symétrique $\nu_s(\text{Al-Cl})$.	212
V.3	- Conclusion.	219

**CHAPITRE V : Extension aux études vibrationnelles des
halogénoindates de potassium.**

**A - Etude des hexahalogénoindates de potassium hydratés
par spectrométrie Raman.**

223

I - L'hexachloroindate de potassium hydraté :



223

I.1 - Rappels cristallographiques.

223

I.2 - Etude par spectrométrie Raman.

224

I.2.a - Etude des modes internes.

224

I.2.a.1 - Etude de l'anion $(In(1)Cl_6)^{3-}$

localisé dans des sites $8c(C_s)$.

225

I.2.a.2 - Etude de l'anion $(In(2)Cl_6)^{3-}$

localisé dans des sites $4b(C_{2v})$.

231

I.2.a.3 - Etude de l'anion $(In(3)Cl_5 \cdot H_2O)^{2-}$

localisé dans des sites $2a(C_{4v})$.

235

I.2.b - Etude des modes externes.

240

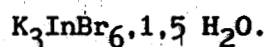
**I.2.c - Etude par spectroscopies moléculaires de la molécule
d'eau.**

240

I.2.d - Conclusion.

244

II - L'hexabromoindate de potassium hydraté :



245

II.1 - Rappels cristallographiques.

245

II.2 - Etude par spectrométrie Raman.

245

II.3 - Conclusion.

248

<u>B</u>	<u>- Etude des pentahalogénoindates de potassium monohydratés par spectrométries moléculaires.</u>	250
I	- Le pentachloroindate de potassium monohydraté : $K_2InCl_5 \cdot H_2O$.	250
I.1	- Rappels cristallographiques.	250
I.2	- Etude par spectroscopies moléculaires.	251
I.2.a	- Etudes spectroscopiques de la molécule d'eau dans $K_2InCl_5 \cdot H_2O$. α . modes internes. β . modes externes.	251 255
I.2.b	- Etude du spectre Raman de basses fréquences.	260
I.3	- Conclusion.	269
II	- Le pentabromoindate de potassium monohydraté : $K_2InBr_5 \cdot H_2O$.	271
II.1	- Rappels cristallographiques.	271
II.2	- Etude par spectrométrie Raman.	271
<u>C</u>	<u>- Etudes du tétrabromoindate de potassium dihydraté et les trihalogénures d'Indium hydratés par spectrométrie Raman.</u>	273
I	- Le tétrabromoindate de potassium dihydraté.	273
I.1	- Rappels cristallographiques.	273
I.2	- Etude par spectrométrie Raman.	273
II	- Les trihalogénures d'indium hydratés : $InX_3 \cdot nH_2O$ ($X = Cl, Br$).	275
II.1	- Le trichlorure d'indium hydraté.	275
II.2	- Le tribromure d'indium hydraté.	278

III	- Conclusion.	281
-----	---------------	-----

CONCLUSION.	284
-------------	-----

ANNEXE.

A	- <u>La synthèse des tétrachloroaluminates d'alcalins et pseudo-</u> <u>alcalins.</u>	288
---	--	-----

B	- <u>Appareillage utilisé pour l'étude par spectrométrie</u> <u>Raman.</u>	294
---	---	-----

I	- Sources excitatrices.	294
---	-------------------------	-----

II	- Platine porte-échantillon.	294
----	------------------------------	-----

III	- Le spectromètre.	295
-----	--------------------	-----

IV	- Détection - Amplification - Acquisition de données.	295
----	---	-----

C	- <u>Programme de calculs de champs de forces.</u>	298
---	--	-----

D	- <u>Rappel de l'étude théorique d'un cristal par résonance</u> <u>magnétique nucléaire.</u>	298
---	---	-----

I	- Interactions magnétiques dipolaires :	299
---	---	-----

II	- Méthode de PAKE.	301
----	--------------------	-----

III	- Second moment du spectre de résonnance.	302
-----	---	-----

IV	- Second moment en fonction de son orientation dans le champ magnétique - Sommes réticulaires.	303
----	---	-----

BIBLIOGRAPHIE	306
---------------	-----



Une étude approfondie des tétrachloroaluminates alcalins et pseudo-alcalins à l'état solide par spectrométrie moléculaire a été nécessaire pour une meilleure compréhension des phénomènes électrochimiques se produisant soit en solution, soit au voisinage immédiat de l'électrode.

Les résultats issus des attributions faites à partir des interprétations des spectres de vibration enregistrés dans diverses conditions expérimentales, ne nous autorisent pas à mener une étude comparative de ces sels comme elle a pu être proposée par radiocristallographie. La réalisation de calculs de champs de forces dans les cristaux à partir d'une version dérivée du programme de T. Shimanouchi, permet d'établir une corrélation entre les résultats des études structurales et vibrationnelles. Nous avons montré une variation linéaire des constantes de forces Al - Cl et Cl...Cl d'un même anion, de la distribution d'énergie potentielle de la liaison Al - Cl et de l'interaction liaison - liaison de l'ion tétrachloroaluminate en fonction du rayon minimum calculé du cation associé. Des relations entre certaines valeurs de constantes de force ont pu être établies et concernent les édifices ioniques tétraédriques dans un cristal associés à des ions monovalents.

Nos études ont été étendues aux halogénoindates de potassium issus des diagrammes ternaires $KX - InX_3 - H_2O$ ($X = Cl, Br$).

Mots clés : Spectrométrie Raman, Spectrométrie infrarouge,

Champs de forces, Tétrachloroaluminates,

Chloroindates de Potassium, Bromoindates de Potassium.

