

50376  
1988  
85  
N° d'ordre : 237



50376  
1988  
85

## THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Mention : Spectrochimie

par

Said HAFSI

### ETUDE STRUCTURALE PAR SPECTROSCOPIES MOLECULAIRES DE QUELQUES HEXAFLUOROSCANDATES D'ELEMENTS MONOVALENTS

Soutenu le 10 Juin 1988 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM.

M. DELHAYE

M. COUZI

J. CHAMPARNAUD-MESJARD

G. TURRELL

S. TURRELL

P. BARBIER

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

A ma mère

A ma femme

A ma petite fille NOUR-ESSABAH

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du C.N.R.S. (L.P. 2641).

Je remercie vivement Monsieur le Professeur M. DELHAYE, Directeur d'Institut au C.N.R.S., de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir bien voulu accepter de présider ce Jury.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers Madame S. TURRELL, Maître de Conférence à l'université de Lille I, pour avoir dirigé ce travail, pour l'expérience et les précieux conseils dont elle m'a fait bénéficier dans la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur G. TURRELL, qui m'a fait bénéficier de ses précieuses connaissances dans le domaine de la spectrométrie moléculaire et qui a bien voulu faire partie du jury.

Je remercie vivement Monsieur P. BARBIER, Maître de Conférences à l'Université de Lille I, qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur M. COUZI, Directeur de Recherche C.N.R.S. à l'Université de Bordeaux, d'avoir bien voulu être rapporteur.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur J. CHAMPARNAUD-MESJARD, Maître de Conférences à l'Université de Limoges, qui a synthétisé les composés utilisés dans cette étude et qui a toujours porté un vif intérêt à nos recherches, je le remercie d'avoir bien voulu être rapporteur.

Je tiens à remercier particulièrement Madame DERUDDER pour le soin l'efficacité et la patience qu'elle a apportés à la réalisation matérielle de ce travail avec le logiciel de traitement de texte MINT, et l'imprimante P400PS, installés au C.I.T.I.

Je voudrais également remercier M. CERF, Mme DELE et Mme MC. DHAMELINCOURT dont l'aide m'a été précieuse lors de la rédaction de ce mémoire.

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

Je ne saurais oublier dans mes remerciements les deux gouvernements Algérien et Français dont l'aide financière m'a permis de mener à bien cette étude.

# Chapitre 1

## ETUDE STRUCTURALE PAR SPECTROMETRIE MOLECULAIRE DES PHASES

$M_3 Sc F_6$  (M = Na, K, Rb, Cs, Tl)  
A TEMPERATURE AMBIANTE

## Table des Matières

### Introduction

#### 1

- 1.1 Rappel des données cristallographiques
- 1.2 Dénombrement des modes de vibration
  - 1.2.1 Phase cubique
  - 1.2.2 Phase quadratique (M = Rb, Cs, Tl)
  - 1.2.3 Phase monoclinique ( $\text{Na}_3 \text{Sc F}_6$ )
- 1.3 Interprétation des spectres infrarouge et Raman
  - 1.3.1 Phase  $\text{M}_3 \text{Sc F}_6$  quadratiques
  - 1.3.2 Phase monoclinique ( $\text{Na}_3 \text{Sc F}_6$ )
- 1.4 Conclusion

#### 2

- 2.1 Introduction
- 2.2 Résultats
  - 2.2.1 Analyse calorimétrique différentielle
  - 2.2.2 Diffraction des rayons X
  - 2.2.3 Spectrométrie Raman
- 2.3 Conclusion

#### 3

- 3.1 Introduction
- 3.2 Fonction potentielle et cinétique
- 3.3 Méthode de Wilson
  - 3.3.1 Champ de forces de valence
    - 3.3.1.1 Champs de forces de valence généralisés (C.F.V.G.)
    - 3.3.1.2 Champs de forces de valence simples (C.F.V.S.)
    - 3.3.1.3. Champs de forces de valence orbitales (15)
  - 3.3.2 Champs de forces central (C.F.C.) (4,11)
- 3.4 Choix du champ de forces pour les systèmes  $\text{M}_3 \text{Sc F}_6$  (M = Rb, Cs, Tl) cubiques
  - 3.4.1 Rappels de la méthode de prévision des constantes de force
  - 3.4.2 Calcul de champ de forces pour les phases  $\text{M}_3 \text{Sc F}_6$  (M = Rb, Cs, Tl) cubiques
- 3.5 Calcul de champ de forces dans le cas des phases  $\text{M}_3 \text{Sc F}_6$  (M = Rb, Cs, Tl) quadratiques
- 3.6 Conclusion

### Conclusion générale

### Annexes

## INTRODUCTION

A notre connaissance, jusqu'à présent, aucune étude structurale par spectrométrie vibrationnelle n'a été réalisée sur les systèmes de type  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Na, K, Rb, Cs, Tl$ ). De plus, les données cristallographiques relatives à ces composés datent de plusieurs années et sont souvent incomplètes. Ceci nous a donc incité à entreprendre une étude structurale plus approfondie de ces composés, en utilisant les spectrométries infrarouge et Raman. Ces techniques d'analyse permettront d'obtenir des spectres de vibration qui sont caractéristiques de chaque composé. L'interprétation de ces spectres donneront des renseignements utiles concernant les forces interatomiques pour chaque espèce étudiée.

Le premier chapitre de notre mémoire est consacré à l'étude vibrationnelle de la série  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Na, K, Rb, Cs, Tl$ ) à température ambiante. Les structures de ces composés dérivent toutes à haute température d'une maille cubique faces centrées de type pérovskite dont le groupe d'espace est  $O_h^5$  ( $Fm3m$ ).

Dans le deuxième chapitre nous entreprenons une étude de transition de phase pour la série  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) faite au moyen de trois techniques d'analyse différentes : la calorimétrie différentielle, la diffraction des rayons X, et la spectrométrie de diffusion Raman.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats des calculs de champ de forces pour la série  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ), dans les cas des phases cubiques et quadratiques. Ce travail a pour but de déterminer les différentes forces qui dominent ces structures dans les deux phases et d'essayer de suivre l'évolution des constantes de force en fonction du cation  $M^+$  associé à l'octaèdre  $Sc F_6^{3-}$ . La comparaison entre les résultats obtenus dans les deux cas permet d'apporter des renseignements sur la nature de la transition de phase quadratique  $\Leftrightarrow$  cubique et sur les changements les plus importants subis par ces systèmes.

## 1.1 Rappel des données cristallographiques

Les études relatives aux fluorures de scandium et des éléments alcalins sont assez fragmentaires [1-3]. Seul le système  $\text{Sc F}_3 - \text{NaF}$  a fait l'objet d'une investigation complète. Les auteurs y ont présenté les diagrammes d'équilibre liquide-solide, ainsi que les résultats cristallographiques [4], grâce auxquels on a pu signaler la présence de  $\text{Na}_3 \text{Sc F}_6$  qui, à haute température, présente une structure de type cryolite haute température [5,6]. Cette dernière se caractérise par un réseau cubique à faces centrées d'octaèdres  $\text{Sc F}_6^{3-}$ , dans lequel les ions  $\text{Na}^+$  occupent les sites situés au milieu des arêtes et au centre de la maille en position "b" ainsi que les sites "c" de coordinance douze (fig. 1.1).

Plus tard Chassaing a mis en évidence la phase  $\text{Ti}_3 \text{Sc F}_6$  qui est dimorphe et réversible  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  à  $95 \pm 2^\circ\text{C}$  [7]. Suivant cet auteur la forme  $\alpha$  "basse température" est isotype de la variété "basse température"  $(\text{NH}_4)_3 \text{Sc F}_6 \beta$  qui est quadratique de symétrie  $I 4/mmm (D_{4h}^{17})$  avec un paramètre de maille cinq fois plus grand que celui de la maille primitive [8]. Or, ce groupe d'espace est mis en évidence à partir de la présence de faibles raies sur structure dans le spectre de diffraction des rayons X. Cette supermaille est probablement due à des faibles rotations des octaèdres autour des axes  $C_4$ . Mais sans la détermination des positions des atomes de fluor, ce type de distortion reste une hypothèse. La variété  $\text{Ti}_3 \text{Sc F}_6 \beta$  est apparemment cubique avec le paramètre de maille  $a = 9,15 \text{ \AA}$  à  $110^\circ\text{C}$ . Ainsi elle serait isotype de  $(\text{NH}_4)_3 \text{Sc F}_6 \alpha$  dont le groupe spatial est  $\text{Fm}3m (O_h^5)$  [6].

Le seul travail publié pour  $\text{K}_3 \text{Sc F}_6$  est celui de Bode et Voss [9] qui ont indexé ce produit dans le système  $\text{Fd}3 (T_h^4)$  avec 32 motifs par maille. Or, comme ils n'avaient pas pu déterminer les positions des atomes de fluor, cette structure reste en doute. Plus récemment, Champarnaud a trouvé que  $\text{Rb}_3 \text{Sc F}_6$  et  $\text{Cs}_3 \text{Sc F}_6$  sont isotopes et qu'ils présentent une structure quadratique [10]. Cependant, en ce qui concerne le groupe d'espace, il n'a pas pu choisir entre deux possibilités  $P 4/mnc (D_{4h}^6)$  et  $P4nc (C_{4v}^6)$ . Comme ces composés semblent isostructuraux avec  $\text{Rb}_3 \text{In F}_6$  et  $\text{Cs}_3 \text{In F}_6$ , cet auteur prévoit par analogie que les composés de scandium présenteraient une structure cubique à haute température. Les résultats des analyses cristallographiques sont rassemblés dans le tableau 1.1.

Devant toutes les incertitudes concernant ces structures à température ambiante et le manque de renseignements sur la nature des changements structuraux qui mènent aux phases cubiques, il nous est apparu nécessaire d'apporter des informations supplémentaires. L'exploitation des résultats d'une

Tableau 1.1 DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES POUR LES PHASES  $M_3ScF_6$   
A TEMPERATURE AMBIANTE

Phase $M_3ScF_6$	Symétrie de la maille et site de $(ScF_6)^{3-}$	aÅ	bÅ	cÅ	Z	Groupe d'espace
$Na_3ScF_6$	Monoclinique + $C_2$	5,60	5,81	8,12 $\beta = 90^\circ 45'$	2	$C_{2h}^5 - P2_1/n$
$K_3ScF_6$	Cubique + $S_6$	17,46	-	-	32	$T_h^4 - Fd3$
$Rb_3ScF_6$	Quadratique $C_{4v}$ ou $C_4$	6,410	-	9,137	2	$P4/mnc$ ou $P4nc$
$Cs_3ScF_6$	Quadratique $C_{4v}$ ou $C_4$	6,683	-	9,547	2	$P4/mnc$ ou $P4nc$
$Tl_3ScF_6$	Quadratique $C_{4v}$ ou $C_4$	6,43	-	9,10	2	$P4/mnc$ ou $P4nc$

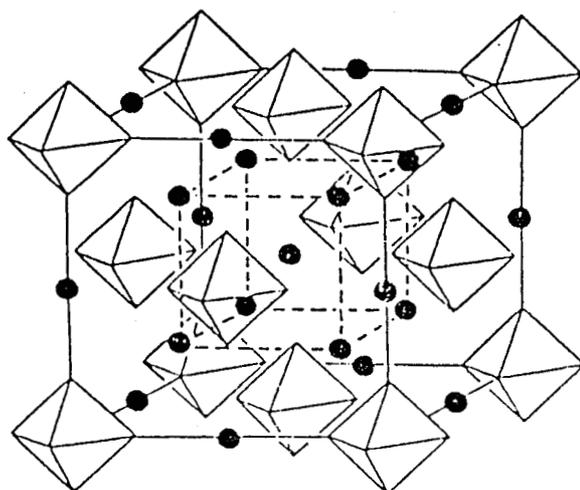


Fig. 1.1: Maille de type cryolite haute température

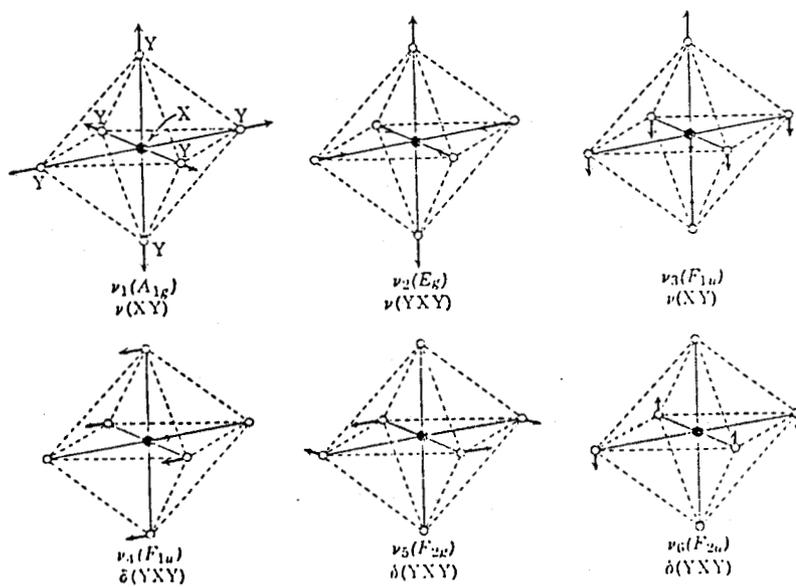


Fig. 1.2: Modes principaux de vibration de l'octaèdre

étude par spectrométrie vibrationnelle infrarouge et Raman doit permettre une meilleure compréhension des interactions atomiques qui imposent ces structures.

## 1.2 Dénombrement des modes de vibration

### 1.2.1 Phase cubique

En utilisant la méthode du groupe facteur pour le dénombrement des modes de vibration [11,12], on aboutit dans le cas d'un octaèdre isolé  $Sc F_6^{3-}$  aux résultats suivants :

$$\Gamma_{Tot} = \underline{\underline{A}}_{1g} + \underline{\underline{E}}_g + F_{1g} + \underline{\underline{F}}_{2g} + \underline{\underline{3F}}_{1u} + F_{2u} \quad (1-1)$$

dont un mode  $F_{1g}$  et un mode  $F_{1u}$  correspondant respectivement aux modes externes de rotation et de translation (où  $\underline{\underline{=}}$  et  $\underline{\underline{-}}$  indiquent respectivement l'activité en Raman et infrarouge).

A partir d'un calcul utilisant les coordonnées internes on trouve :

$$\Gamma_{liaison} = \underline{\underline{A}}_{1g} + \underline{\underline{E}}_g + \underline{\underline{F}}_{1u} \quad (1-2)$$

$$\Gamma_{déformation} = \underline{\underline{F}}_{2g} + \underline{\underline{F}}_{1u} + F_{2u} \quad (1-3)$$

Une description schématique de ces modes est présentée dans la figure 1.2.

Quand l'octaèdre se trouve dans une maille cubique, la maille cristallographique (fig. 1.1) est trop grande, ceci nous oblige à définir une maille primitive ou maille de Wigner-Seitz qui conserve la symétrie octaédrique mais qui ne contient qu'un quart du volume de la maille cristallographique. La maille de Wigner-Seitz est présentée dans la figure 1.3. Le dénombrement des modes pour la maille primitive des phases  $M_3 Sc F_6$  cubique conduit à :

$$\Gamma_{Tot} = \underline{\underline{A}}_{1g} + \underline{\underline{E}}_g + F_{1g} + \underline{\underline{2F}}_{2g} + \underline{\underline{5F}}_{1u} + F_{2u} \quad (1-4)$$

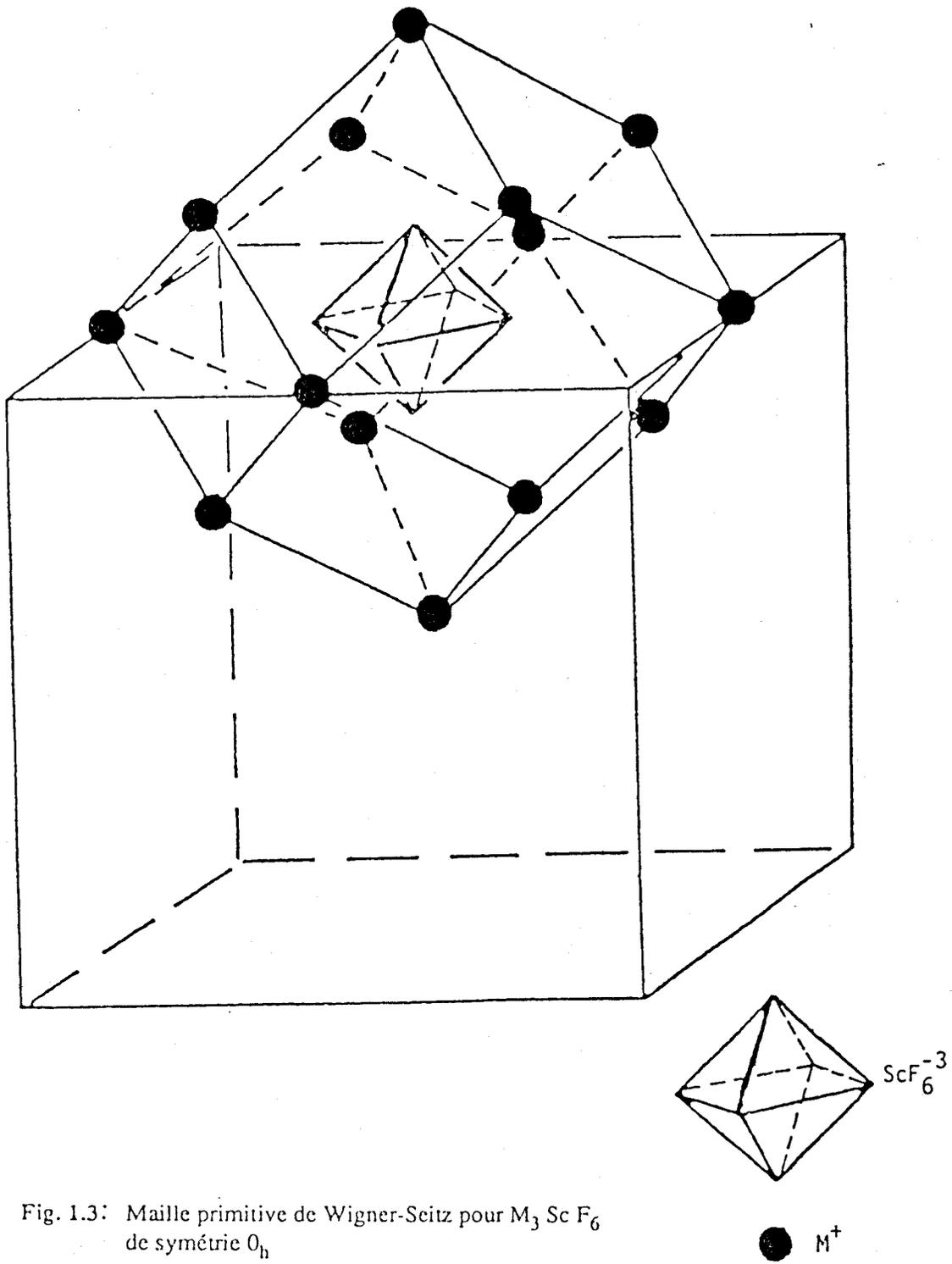


Fig. 1.3: Maille primitive de Wigner-Seitz pour  $M_3 Sc F_6$  de symétrie  $O_h$

La comparaison avec  $\Gamma_{Tot}$  de l'octaèdre isolé  $ScF_6^{3-}$  montre que pour le réseau, il y a deux modes de translations supplémentaires de type  $F_{1u}$  et  $F_{2g}$  dus à la présence du cation  $M^+$ .

### 1.2.2 Phases quadratiques (M = Rb, Cs, Tl)

Les deux mailles possibles pour les phases quadratiques sont toutes les deux primitives avec deux motifs. Dans le cas du groupe spatial  $D_{4h}^6$ , la maille idéalisée est présentée à la figure 1.4. Ici la distortion quadratique est imposée par une dissymétrie des longueurs de liaisons, suivie d'une rotation des octaèdres autour des axes  $C_4$ .

Les résultats du dénombrement des modes donnent :

$$\Gamma_{Tot} = \underline{3A_{1g}} + 4A_{2g} + \underline{3B_{1g}} + \underline{2B_{2g}} + \underline{6E_g} + 4A_{1u} + \underline{5A_{2u}} + 2B_{1u} + B_{2u} + \underline{12E_u} \quad (1-5)$$

La définition de ces modes est donnée sur la figure 1.5 où nous avons fait une corrélation entre le groupe de la molécule isolé, le groupe de site des cations et des octaèdres ainsi que le groupe d'espace de la maille quadratique  $D_{4h}^6$  entière.

Si par contre, on considère une symétrie  $C_{4v}^6$ , la déformation de la maille conduisant à ce groupe doit être due à un déplacement suivant l'axe z des atomes de scandium à partir de leurs positions idéales (fig. 1.6). Même si les sites occupés par les atomes dans cette maille n'ont pas été déterminés, la considération du groupe cristallographique  $C_{4v}^6$  et la multiplicité des positions [13], montre que l'octaèdre ne peut occuper qu'un site  $C_4$  et les cations les sites  $C_2$ .

Le calcul du dénombrement des modes pour cette maille donne :

$$\Gamma_{Tot} = \underline{5A_1} + 5A_2 + \underline{3B_1} + \underline{3B_2} + \underline{10E} \quad (1-6)$$

Comme le groupe  $C_{4v}^6$  n'est pas centrosymétrique, on doit s'attendre à observer une coïncidence de plusieurs bandes en infrarouge et Raman. Le diagramme de corrélation entre le groupe de l'octaèdre isolé, le groupe de site des cations et des octaèdres et le groupe spatial  $C_{4v}^6$ , est donné sur la figure 1.7.

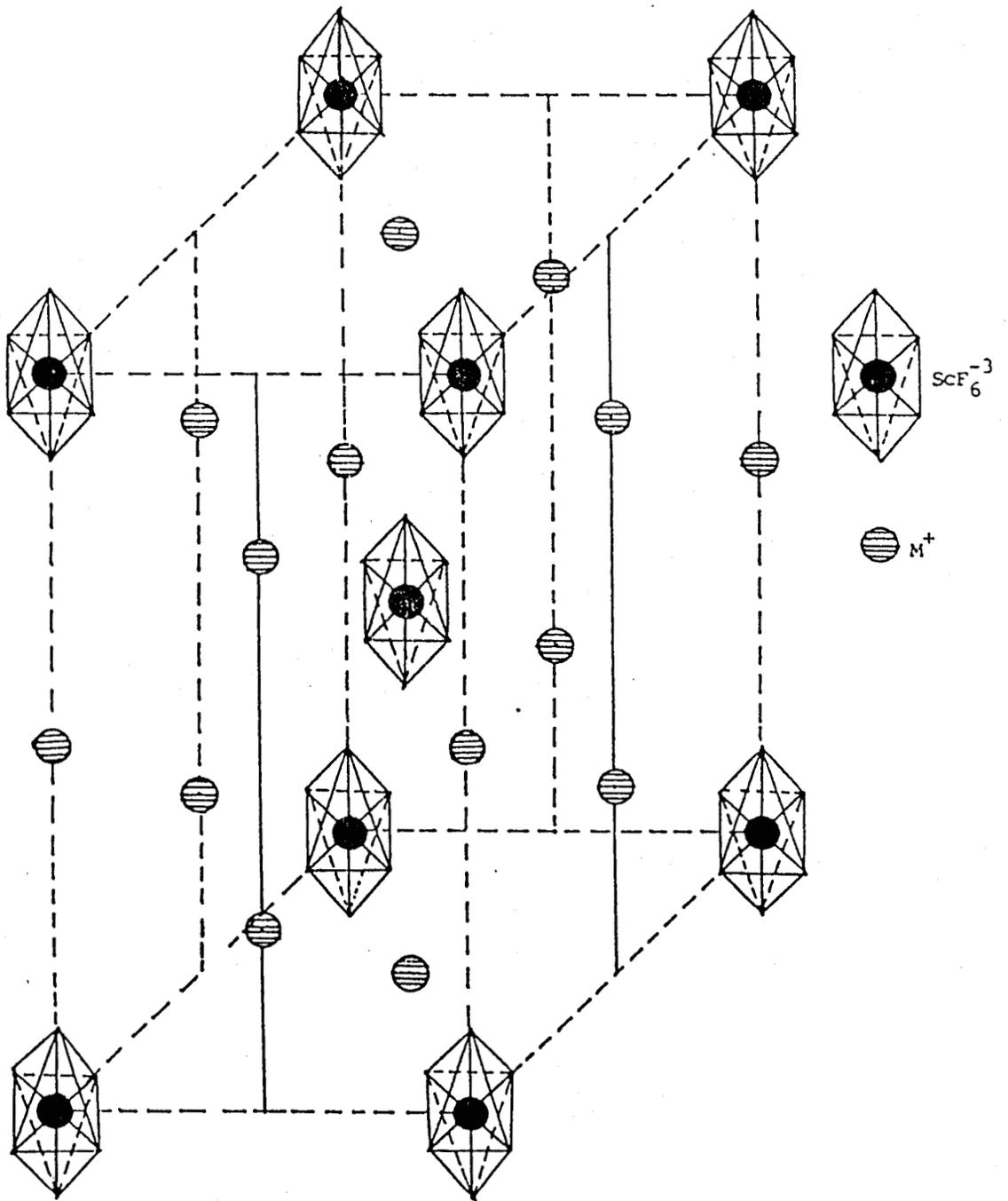
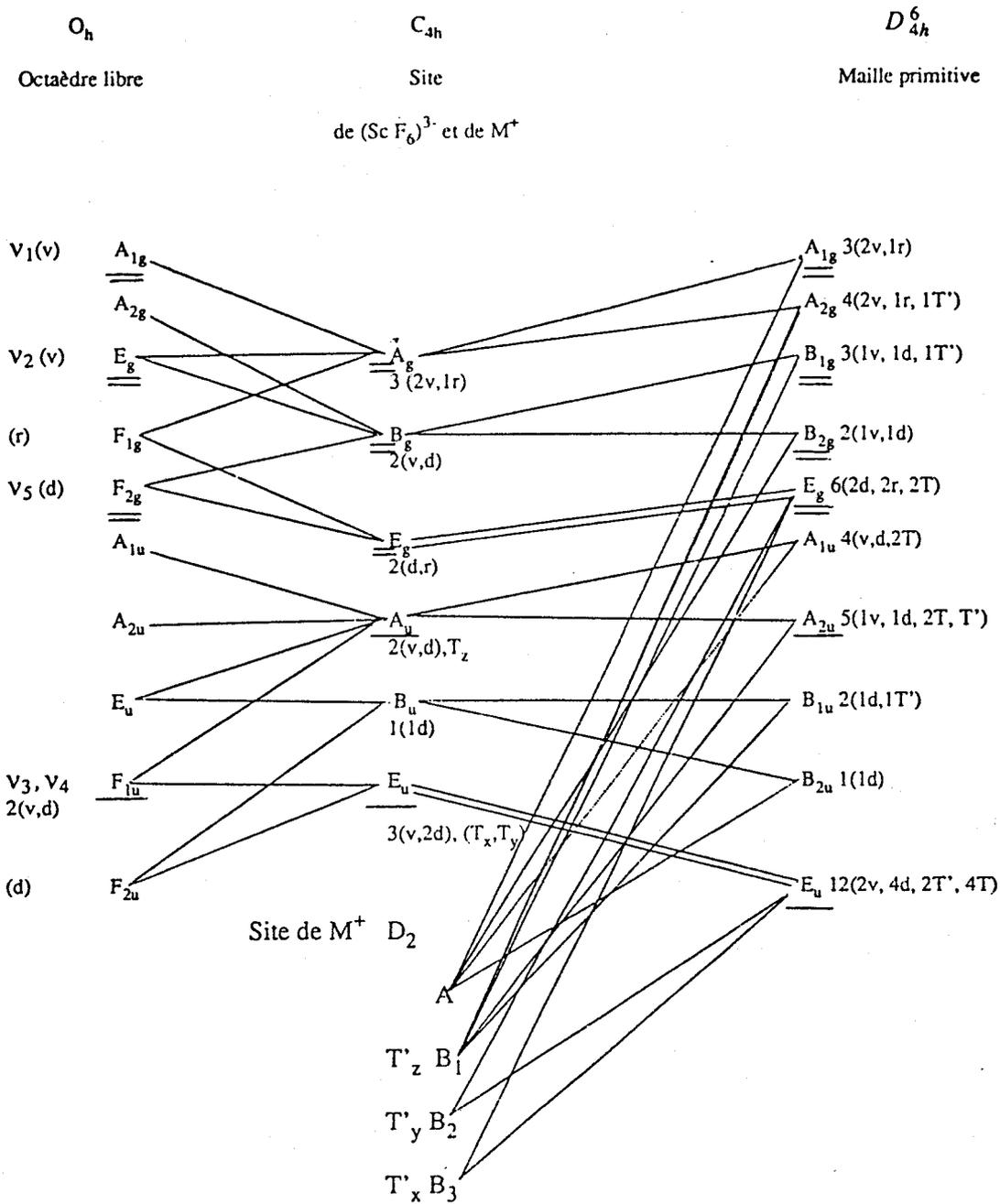


Fig. 1.4 : Maille quadratique dans l'hypothèse du groupe facteur  $D_{4h}^6$



== Actif en diffusion de Raman  
 — Actif en absorption infrarouge

Fig. 1.5 : Diagramme de corrélation pour  $M_3ScF_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) dans l'hypothèse où le groupe d'espace serait  $D_{4h}^6$

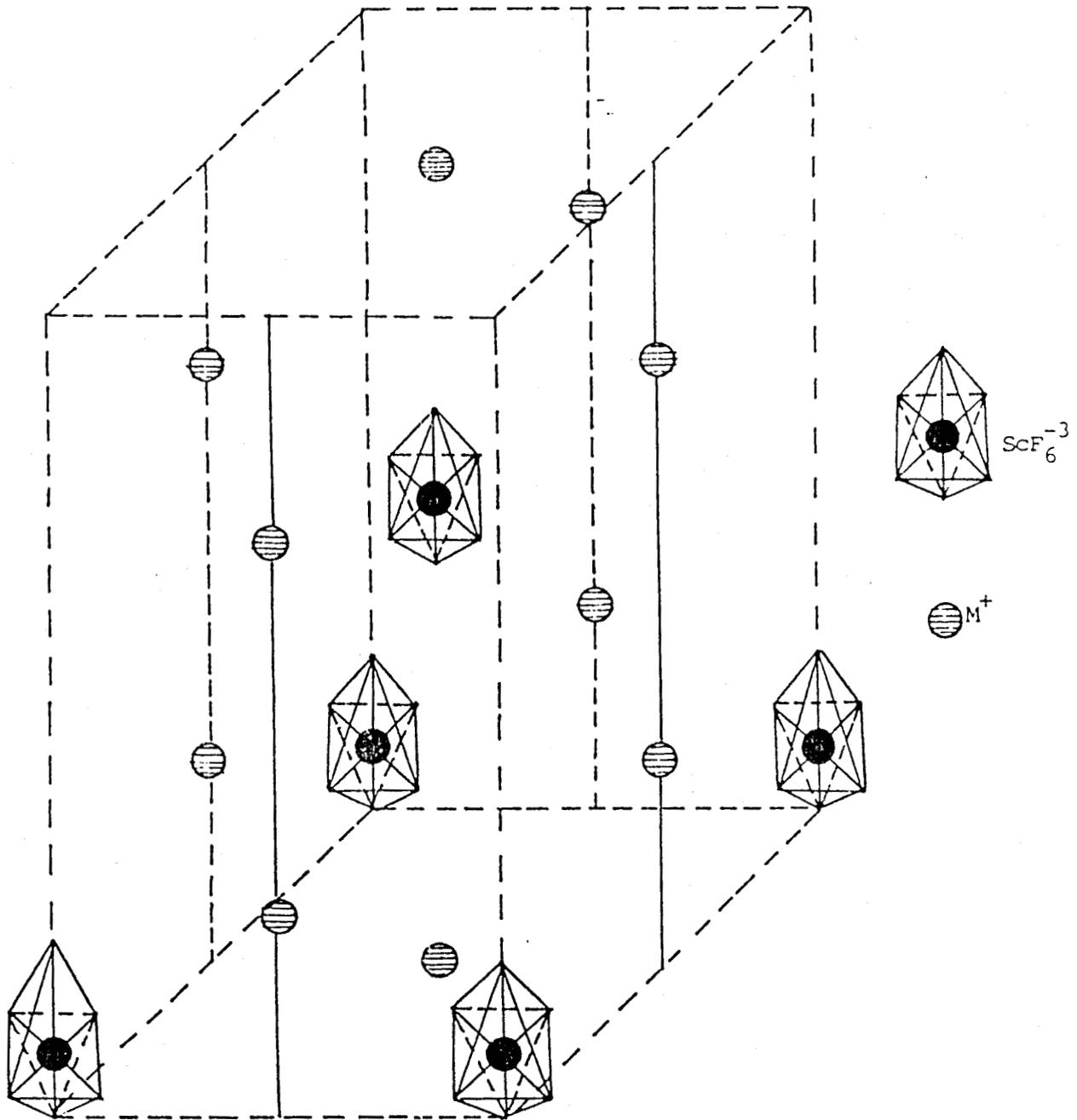


Fig. 1.6 : Maille quadratique dans l'hypothèse du groupe facteur  $C_{4v}^6$

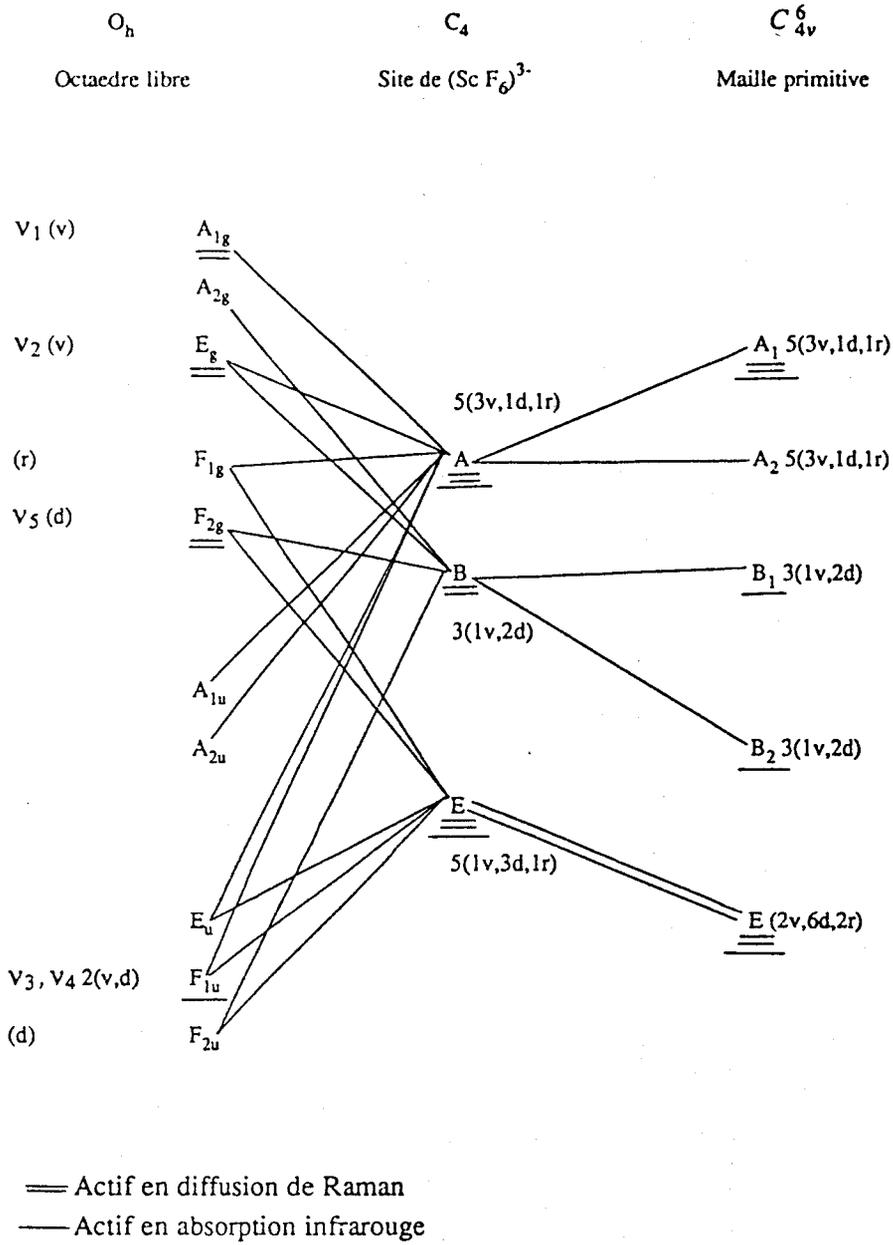


Fig. 1.7 : Diagramme de corrélation pour  $M_3ScF_6$  ( $M=Rb,Cs,Tl$ ) dans l'hypothèse où le groupe d'espace serait  $C_{4v}^6$

L'hexafluoroscandate de potassium cristallise dans le système cubique, donc sa maille primitive correspond au quart du volume de la maille cristallographique et contient huit motifs. Or, comme cette supermaille est imposée par de très petites perturbations des octaèdres, pour simplifier les analyses, nous avons négligé ces effets et ainsi nous avons classé le  $K_3 Sc F_6$  parmi les composés quadratiques. Cette approximation est susceptible de nous permettre d'effectuer une analyse suffisamment précise des modes de vibration.

### 1.2.3 Phase monoclinique ( $Na_3 Sc F_6$ )

L'hexafluoroscandate de sodium est isotype de la cryolite, et appartient donc au groupe d'espace  $P2_1/n (C_{2h}^5)$  et sa maille est primitive avec deux motifs (fig.1.8). Les deux atomes de scandium et deux des atomes de sodium occupent les sites  $C_i$  alors que les autres atomes de sodium et les douze atomes de fluor occupent des sites  $C_1$ . Dans cette structure, les octaèdres ont subi non seulement une rotation autour des axes  $C_4$  mais aussi un basculement.

Les résultats des analyses de groupe facteur sont :

$$\Gamma_{Tot} = \underline{12A_g} + \underline{12B_g} + \underline{18A_u} + \underline{18B_u} \quad (1-7)$$

La définition de ces modes est donnée dans le diagramme de corrélation (fig. 1.9).

## 1.3 Interprétation des spectres infrarouge et Raman

### 1.3.1 Phases $M_3 Sc F_6$ quadratiques

Les spectres infrarouge et Raman des phases  $M_3 Sc F_6$  ( $M = K, Rb, Cs, Tl$ ) sont présentés sur les figures 1.10, 1.11 et les fréquences observées sont rassemblées dans le tableau 1.2

Pour l'attribution des modes internes de l'octaèdre  $ScF_6^{3-}$ , nous avons corrélié nos résultats avec ceux effectués sur d'autres composés fluorés [14-29]. Dans le tableau 1.3, nous notons que les modes de valence actifs en diffusion Raman  $\nu_1 [A_{1g}]$  et  $\nu_2 [E_g]$  sont situés respectivement dans les domaines spectraux  $430 - 550 \text{ cm}^{-1}$  et  $330 - 390 \text{ cm}^{-1}$ , alors que le mode de valence  $\nu_3 [F_{1u}]$  actif en infrarouge

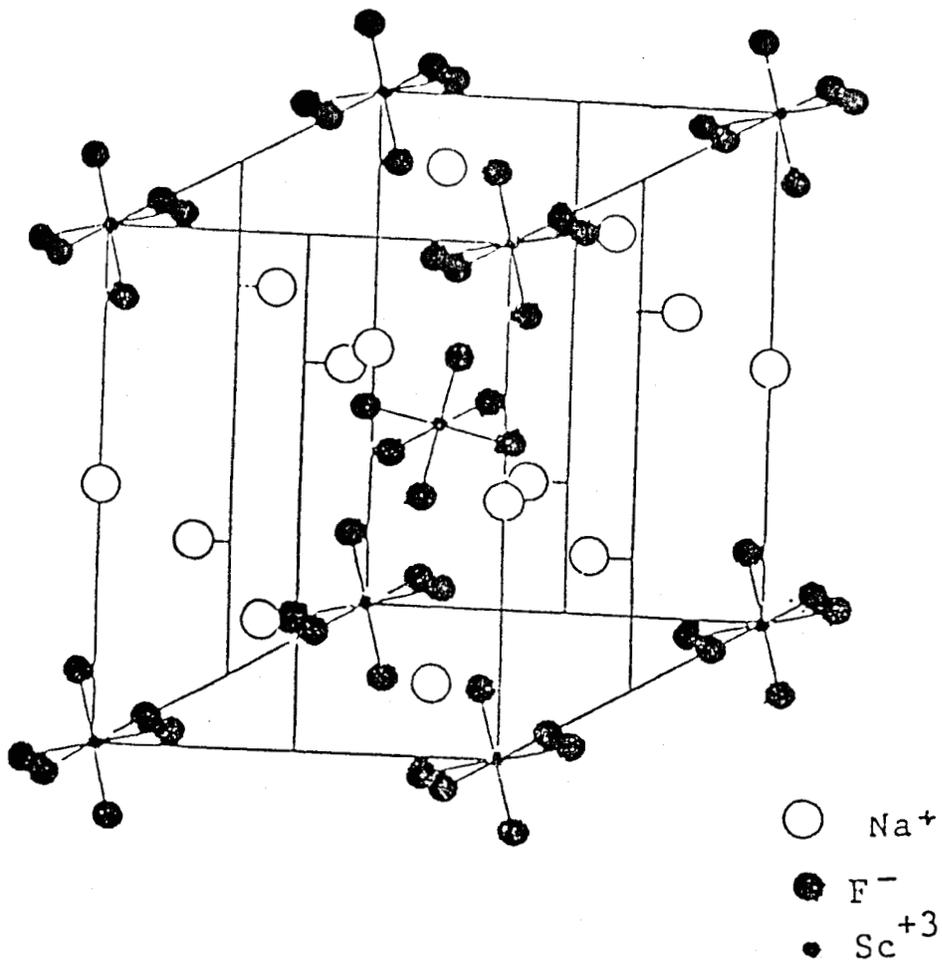


Fig. 1.8: Maille monoclinique de  $Na_3ScF_6$

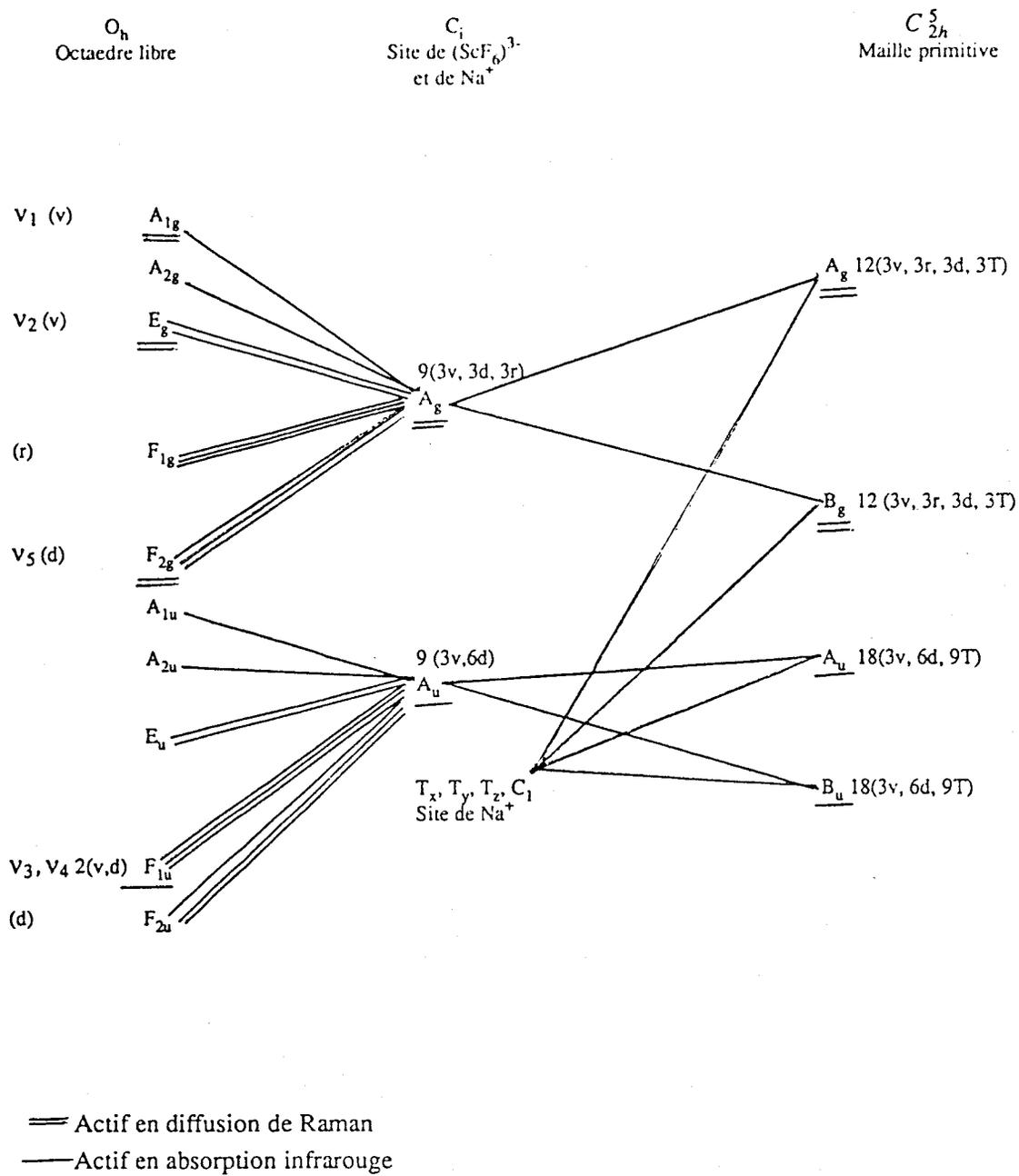


Fig. 1.9: Diagramme de corrélation pour  $\text{Na}_3 \text{ScF}_6$

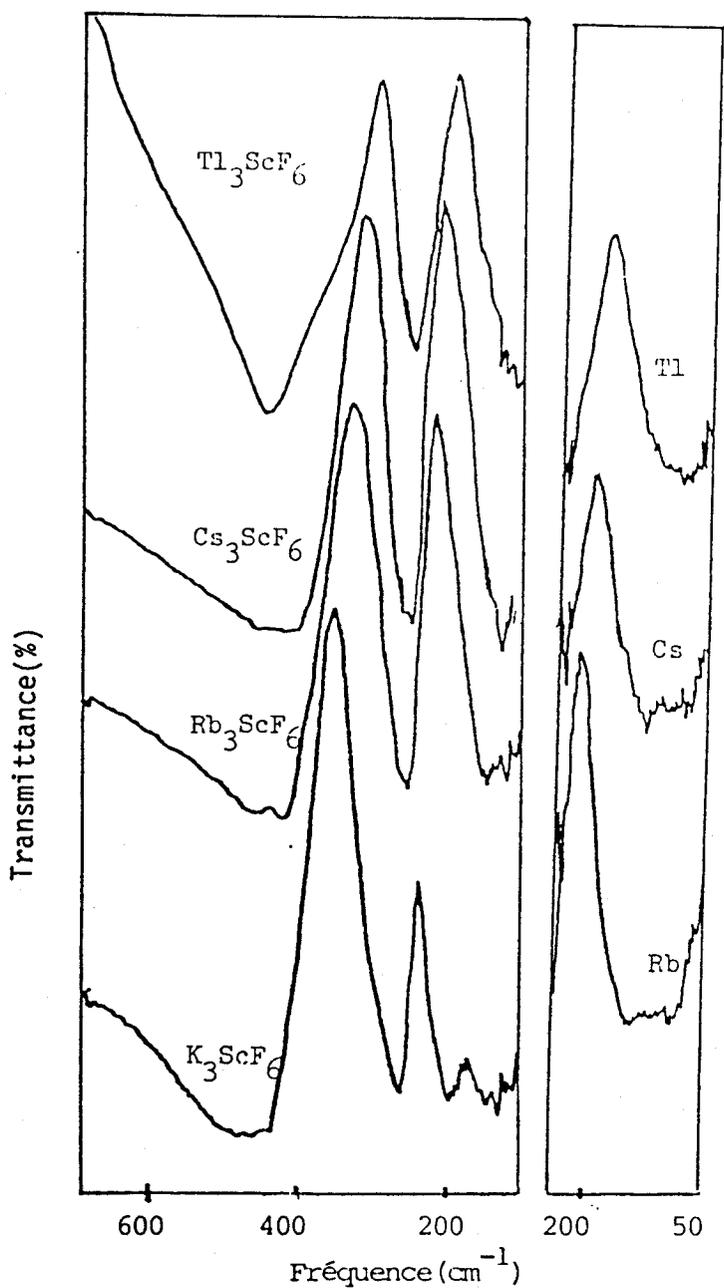


Fig. 1.10 : Spectres infrarouge des phases  $M_3 Sc F_6$  ( $M = K, Rb, Cs, Tl$ ) à température ambiante.

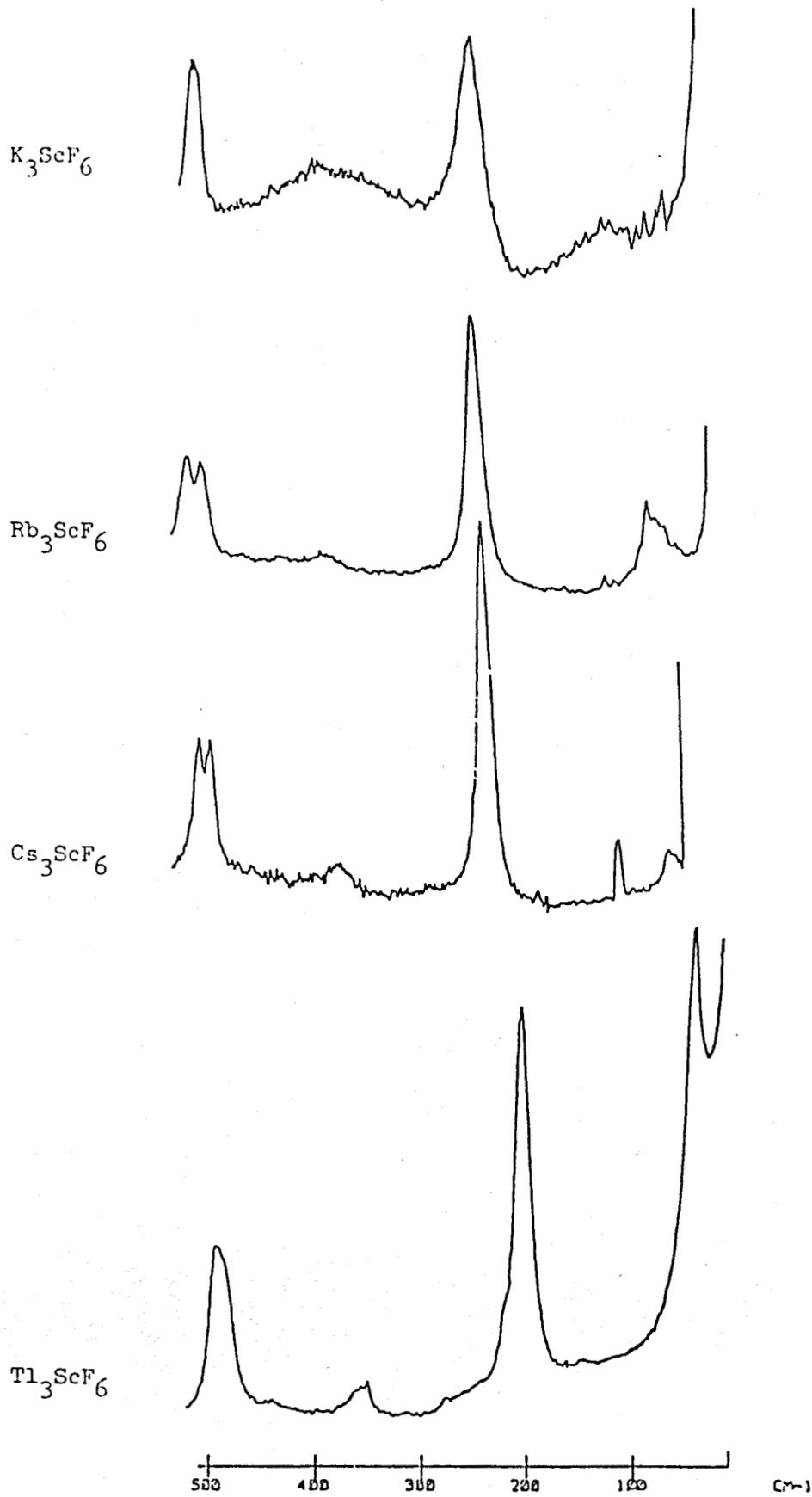


Fig. 1.11 : Spectres Raman des phases  $M_3 Sc F_6$  ( $M = K, Rb, Cs, Tl$ ) à température ambiante

Tableau 1.2

FREQUENCES OBSERVEES (cm<sup>-1</sup>) POUR LES PHASES M<sub>3</sub> Sc F<sub>6</sub>

(M = Na,K,Rb,Cs,Tl) A TEMPERATURE AMBIANTE

Na <sub>3</sub> ScF <sub>6</sub>		K <sub>3</sub> ScF <sub>6</sub>		Rb <sub>3</sub> ScF <sub>6</sub>		Cs <sub>3</sub> ScF <sub>6</sub>		Tl <sub>3</sub> ScF <sub>6</sub>		Attribution
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
	505F		501 F 498		503 F 490		493 F 483		489F	v <sub>1</sub> [A <sub>1g</sub> ]
501 F 470		467 F		458 F 440		450F		446F		v <sub>3</sub> [F <sub>1u</sub> ]
419m 394m		447 mf 229		379m		366m		356m		v <sub>2</sub> [E <sub>g</sub> ]
298ep 271F		267F		257F		265 F 253		244F		v <sub>4</sub> [F <sub>1u</sub> ]
273F 262ep		243F		236F		229F		200F		v <sub>5</sub> [F <sub>2g</sub> ]
230m 191m 144m 106f 73f	239 191 168 135 104 92 f 82 77 61 51 36	196f 144f 132f	169f 89f 51f	145f 118f 80f	75f 62f	125f 78f	56f	105f 80f	30f	modes du réseau

F : Forte  
 m : moyenne  
 mf : massif faible  
 ep : épaulement  
 f : faible

Tableau 1.3

FREQUENCES CARACTERISTIQUES DE QUELQUES FLUORURES COMPLEXES

Composés	$A_{1g}$	$E_g$	$F_{2g}$	$F_{1u}$
$Cs_2KScF_6$	498	390	230	482 265
$Cs_2KYF_6$	476	382	194	419 200
$Cs_2KLaF_6$	443	334	171	362 170-130
$Cs_2KGdF_6$	473	380	185	373 190-140
$Cs_2KYbF_6$	491	370	196	406 191
$(NH_4)_3AlF_6$	544	-	318	-
$(NH_4)_3GaF_6$	436	359	271	-
$(NH_4)_3InF_6$	508	366	230	-
$(NH_4)_3ScF_6$	504	370	240	-
$(NH_4)_3FeF_6$	538	374	253	-
$NaTl_2InF_6$	510	365	183	410

est trouvé entre 350 et 490  $\text{cm}^{-1}$ . Les modes de déformation  $\nu_4[F_{1u}]$  et  $\nu_5[F_{2g}]$ , sont observés respectivement dans la région 130 - 200  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre infrarouge et entre 170 - 320  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre Raman.

En ce qui concerne nos résultats en spectrométrie Raman, la bande attribuée à la vibration  $\nu_1$  se présente comme un doublet situé vers 500  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{K}_3\text{ScF}_6$ ,  $\text{Rb}_3\text{ScF}_6$ , et  $\text{Cs}_3\text{ScF}_6$ . Ce doublet, attribuable aux vibrations d'élongation des liaisons de l'octaèdre, peut être dû au fait que les longueurs des liaisons dans le plan  $\sigma_h$  sont différentes de celles situées sur l'axe  $C_4$ . Par contre, ce dédoublement n'est plus observé dans le cas de  $\text{Tl}_3\text{ScF}_6$  suggérant ainsi que la distortion quadratique est bien plus faible pour ce dernier composé. Une bande large, de faible intensité, observée vers 370  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations issues du mode  $\nu_2[E_g]$ . La largeur de cette bande est probablement due à la présence de deux composantes résultant d'un effet de site ou de couplage.

Apparemment, la perturbation de la géométrie octaédrique n'affecte que très peu les bandes situées entre 200 et 244  $\text{cm}^{-1}$  attribuées au mode de déformation angulaire  $\nu_5$ . En effet, ces bandes sont fines et ne présentent pas de structure complexe. Or, théoriquement on devrait observer un dédoublement dû à l'effet de site. Cependant nous expliquons l'absence du dédoublement par le fait que les distortions de l'octaèdre affectent beaucoup plus les modes de valence que les modes de déformation.

Enfin les bandes observées au dessous de 200  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes externes. Théoriquement dans la symétrie quadratique, le mode rotatoire de type  $A_{1g}$  est actif en spectrométrie Raman. Cependant, on note que la bande du mode rotatoire doit disparaître lors de la transition de phase quadratique  $\Leftrightarrow$  cubique, mais que les modes translatoires restent toujours actifs. Une étude du spectre en fonction de la température serait nécessaire pour identifier le mode rotatoire. A cause de difficultés techniques nous n'avons pas pu réussir cette expérience. Une bande due au mode rotatoire doit se trouver au dessous de 200  $\text{cm}^{-1}$ , or, le spectromètre Raman sur lequel nous avons adapté la platine chauffante ne permet pas de travailler dans cette région spectrale. Cependant, nous remarquons que le spectre dans cette région varie fortement avec la masse du cation associé, ce qui laisse penser qu'il s'agit des modes de translation. Un calcul de champ de forces pourrait nous aider à proposer une fréquence possible pour la bande de rotation.

En absorption infrarouge, les bandes caractéristiques des modes internes de vibration issues des

modes  $\nu_3$  et  $\nu_4$  (modes de valence et de déformation de type  $F_{1u}$ ) présentent une structure complexe pour les composés de Rb, Cs et K. Ceci peut s'expliquer par les effets de site et de couplage dans la maille quadratique. Par contre pour le composé de Thallium, les bandes restent moins larges et plus simples. Ce fait indique une faible distortion des angles F - Sc - F et suggère de plus que les liaisons au sein de l'octaèdre ne subissent pas de variations notables.

La région des modes de translation actifs en infrarouge semble porter deux composantes dont la fréquence d'une augmente sensiblement de façon linéaire en fonction de  $m$ . Par contre la fréquence de l'autre composante ne varie pas d'un composé à un autre et elle est centrée vers  $80 \text{ cm}^{-1}$ . La première est attribuée aux modes probablement dûs aux déplacements des cations, alors que la seconde correspond aux translations de l'octaèdre.

Pour l'absorption infrarouge, en absence des échantillons sous forme de monocristal, nous étions obligés à travailler sur des poudres. Malgré tout effort à obtenir de meilleurs spectres, nous avons toujours observé des bandes larges mais d'une bonne intensité. Même avec ces limitations, pour les composés  $M_3 \text{ Sc F}_6$  ( $M = \text{K, Rb, Cs, Tl}$ ), il n'y a pas de coïncidence apparente entre les bandes actives en infrarouge et en Raman. Ce résultat donne un appui pour une structure centrosymétrique et de groupe d'espace  $D_{4h}^6$ .

### 1.3.2 Phase monoclinique ( $\text{Na}_3 \text{ Sc F}_6$ )

A partir de la table de corrélation (fig. 1.9), nous remarquons que seul l'effet de site permet d'expliquer l'éclatement des modes  $E_g$  et  $F_{2g}$ , primitivement dégénérés respectivement, en deux et trois composantes. Nous attribuons les raies observées à 505, 394 - 419 et 262 - 273  $\text{cm}^{-1}$  respectivement aux modes  $\nu_1[A_{1g}]$ ,  $\nu_2[E_g]$  et  $\nu_5[F_{2g}]$ . Dans le domaine des basses fréquences, plusieurs bandes de faibles intensités sont observées, attribuables aux modes externes de translation et rotation (fig. 1.12).

En absorption infrarouge (fig. 1.13), nous observons deux larges composantes à 470 et 500  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux modes d'élongation des liaisons Sc - F [ $\nu_3$ ]. Les bandes dues aux modes de déformation angulaire et aux modes externes se superposent, à cause de la faible masse du sodium. Néanmoins, nous attribuons les bandes observées à 298, 271 et 230  $\text{cm}^{-1}$  aux modes de déformation

angulaire et celles observées à 191, 144, 106 et  $67 \text{ cm}^{-1}$  aux modes externes. L'ensemble des résultats obtenus par spectrométrie pour la phase  $\text{Na}_3 \text{ScF}_6$  est rassemblé dans le tableau 1.2.

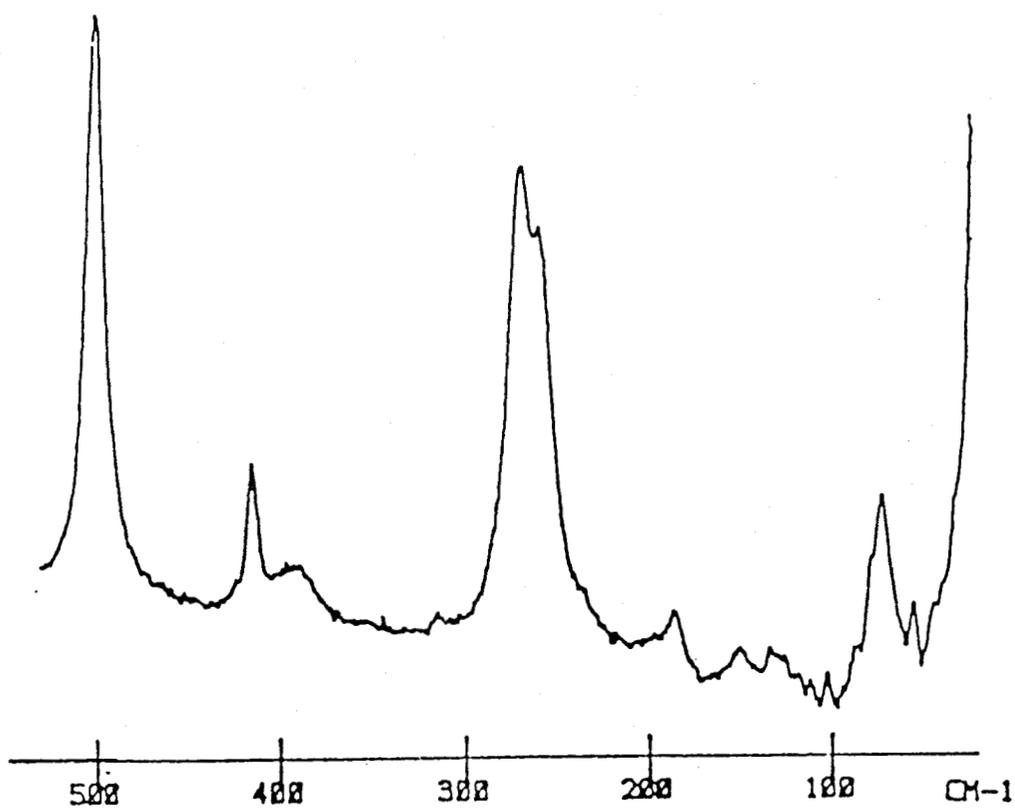


Fig.1.12: Spectre Raman de la phase monoclinique  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$

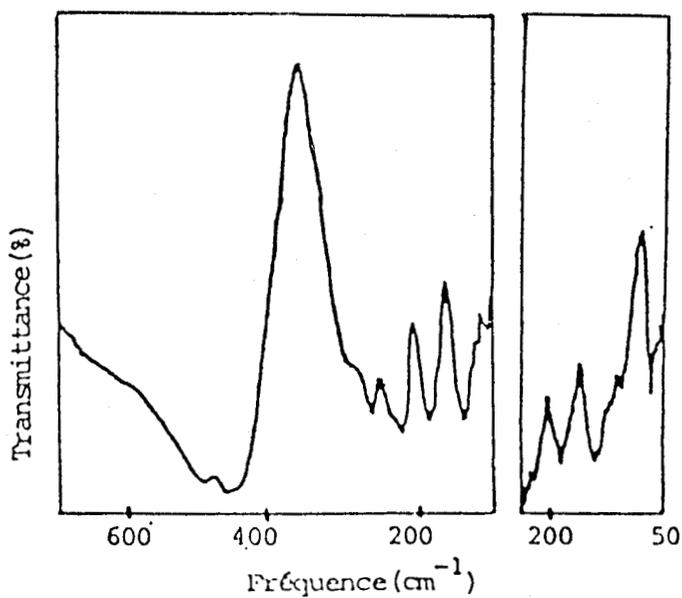


Fig.1.13: Spectre infrarouge de la phase monoclinique  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$

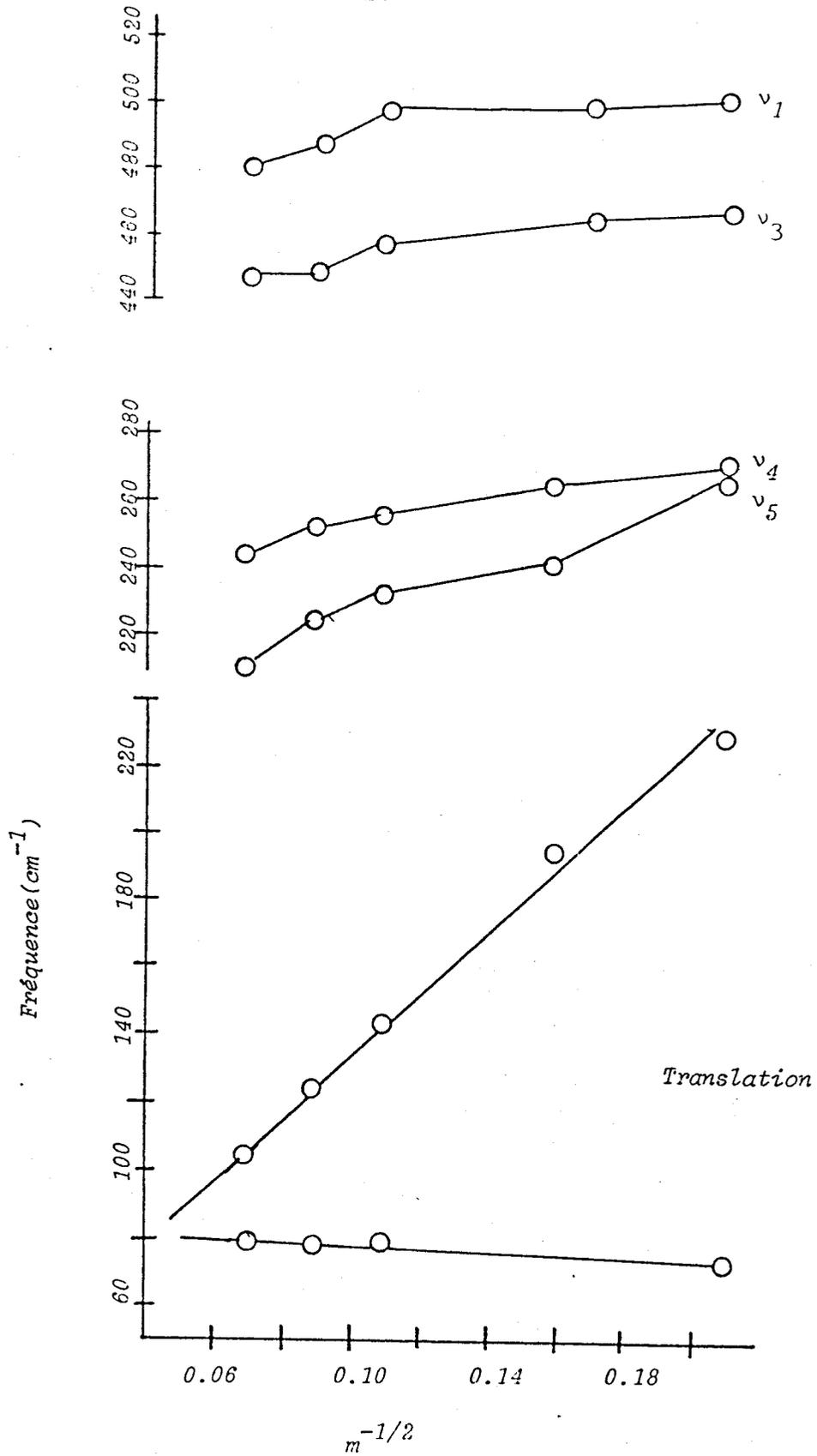


Fig. 1.14 : Évolution des fréquences caractéristiques des composés  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Na, K, Rb, Cs, Tl$ ) en fonction de  $m^{-1/2}$

## 1.4 Conclusion

L'étude vibrationnelle des variétés stables à température ambiante des phases  $M_3 Sc F_6$  a permis dans le cas des phases où  $M = Rb, Cs, Tl$  :

- de confirmer leur grande analogie structurale
- d'éliminer la possibilité d'un groupe d'espace  $C_{4v}^6$  et de proposer le groupe  $D_{4h}^6$  centrosymétrique. Pour le composé  $K_3 Sc F_6$ , les résultats ont permis de classer ce composé parmi les composés  $M_3 Sc F_6$  quadratiques.

Pour le composé  $Na_3 Sc F_6$ , le cation  $Na^+$  étant petit par rapport aux autres cations, ce qui entraîne des déformations qui affectent à la fois l'octaèdre  $Sc F_6^{3-}$  et l'environnement du cation monovalent.

L'évolution des fréquences caractéristiques des composés  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Na, K, Rb, Cs, Tl$ ) en fonction de l'inverse du carré de la masse du cation sont représentées sur la figure 1.14. Nous remarquons que pour les modes internes, les modes de valence  $\nu_1$  et  $\nu_3$  sont peu affectés par la nature du cation  $M^+$ , alors que les modes de déformation  $\nu_4$  et  $\nu_5$  semblent plus sensibles à la nature de ce dernier. Mais l'effet du cation pourrait être soit de type cinétique, soit de type potentiel. Dans le premier cas les vibrations internes à l'octaèdre seront délocalisées et les variations de fréquences vues à la figure 1.14 seront fonction de la masse du cation. Dans la seconde hypothèse les changements des distances cation-octaèdre mènent à une modification du champs électrostatique et les variations de fréquence seront liées aux perturbations des constantes de force.

Nous observons, dans la région des modes externes de translation, une bande centrée vers  $80 \text{ cm}^{-1}$  pour tous les composés. Elle peut être attribuée aux modes de translation de l'ensemble de l'octaèdre  $Sc F_6^{3-}$ . D'autres composantes de cette bande restent fonction de la masse du cation et donc seront liés aux modes de translation de ces derniers. Dans le chapitre 3, nous allons aborder la question du rôle du cation dans ces modes par une analyse des résultats des calculs de champ de forces.

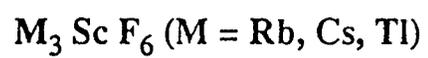
BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE I

- [1]: E.P BABAIEVA AND G.A. BUKHALOVA  
Russian J. Inorg. Chem. 10, 791 (1965)
- [2]: E.P. BABAIEVA AND G.A. BUKHALOVA  
Russian J. Inorg. Chem. 11, 351 (1966)
- [3]: E.P. BABAIEVA AND G.A. BUKHALOVA  
Russian J. Inorg. Chem. 11, 1045 (1966)
- [4]: R.E THOMA AND R.H KARRAKER  
J. Inorg. Chem. 5, 1933 (1966)
- [5]: E.G STEWARD AND H.P. ROOKSBY  
Acta Crystallogr. 6, 49 (1953)
- [6]: S.V NARAY - SZABO UND K. SASVAR  
Z. Krist. 99, 27 (1938)
- [7]: J. CHASSAING  
Revue de Chimie Minérale 9, 265 (1972)
- [8]: H. BODE UND E. VOSS  
Z. Anorg. Allgen. Chem. 290, 1 (1957)
- [9]: H. BODE UND E. VOSS  
Z. Anorg. Allgen. Chem. 290, 1 (1957)
- [10]: J.C. CHAMPARNAUD  
Université de Limoges (communication privée)
- [11]: S. BHAGAVANTAM AND T. VENKATARAYUDU  
Proc. Indian. Acad. Sc. 9A, 224 (1939)
- [12]: G.TURRELL  
"Infrared and Raman Spectra of Crystals", Acad. Press London (1972)
- [13]: INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, N. HENRY AND K.  
LONSDALE, ed.  
Kynoch Press, Birmingham, England (1969)
- [14]: J. GAUNT  
Trans. Faraday Soc. 49, 1122 (1953)
- [15]: T.G. BURKE, D.F. SMITH AND A.H. NEILSEN  
J. Chem. Phys. 20, 447 (1952)

- [16] : K.N. TANNER AND A.B.F. DUNCAN  
J. Am. Chem. Soc. 73, 1164 (1951)
- [17] : H.H. CLAASSEN, H. SELIG, AND J.G. MALM  
J. Chem. Phys. 36, 2888 (1962)
- [18] : B. WEINSTOCK, H.H. CLAASSEN AND C.L. CHERNICK  
J. Chem. Phys. 38, 1470 (1963)
- [19] : R. BECKER, A. LENTZ UND W. SAWODNY  
Z. Anorg. Allgen. Chem. 420, 210 (1976)
- [20] : W. GHARDT UND H.H. EYSEL  
Z. Natur. 25b, 105 (1970)
- [21] : H.C. MATTRAW, N.J. HAWKINS, D.R. CARPENTER AND W.W. SABOL  
J. Chem. Phys. 23, 985 (1955)
- [22] : H.H. CLAASSEN, B. WEINSTOCK AND J.G. MALM  
J. Chem. Phys. 25, 426 (1956)
- [23] : J.G. MALM, B. WEINSTOCK AND H.H. CLAASSEN  
J. Chem. Phys. 23, 2192 (1955)
- [24] : N.J. HAWKINS, H.C. MATTRAW AND W.W. SABOL  
J. Chem. Phys. 23, 2191 (1955)
- [25] : B. WEINSTOCK AND J.G. MALM  
J. Inorg. Nuclear Chem. 2, 380 (1956)
- [26] : L.A. WOODWARD AND M. J. WARE  
Spectrochim. Acta. 19, 775 (1963)
- [27] : O.L. KELLER  
Inorg. Chem. 2, 783 (1963)
- [28] : J.Z. GRIFFITHS AND D.E. IRISH  
Inorg. Chem. 3, 1134 (1964)
- [29] : G. CUVEILLER, J.C. CHAMPARNAUD and S. TURRELL  
J. Mol. Structure, 79, 345 (1982)

## CHAPITRE 2

### ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASES POUR LES COMPOSES



## 2.1 Introduction

Des études antérieures, par analyse thermique des composés de type  $M_3 In F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ), ont révélé l'existence de plusieurs variétés allotropiques (1)(2). Suivant des études cristallographiques, la transformation la plus importante est celle qui permet le passage de la phase quadratique à la phase cubique, de manière réversible. La phase cubique est de type pérovskite dont le groupe d'espace est  $O_h^5$  ( $Fm\bar{3}m$ ), avec quatre motifs par maille cristallographique. Comme les composés du scandium sont isostructuraux des hexafluoroindates, il nous est apparu intéressant de suivre leur évolution structurale en fonction de la température, et de déterminer d'éventuelles transitions de phase avec leurs paramètres correspondants.

Pour aborder ce problème, nous avons utilisés trois méthodes d'analyse différentes qui sont : la calorimétrie différentielle (D.S.C.), la diffraction des rayons X et la spectrométrie Raman. La première technique permet à la fois de mettre en évidence les transitions de phase et de mesurer la variation d'enthalpie qui les accompagne. La deuxième méthode donne de manière évidente la plupart des changements structuraux avec leurs paramètres géométriques correspondants. Alors que la troisième technique aide à préciser la nature des perturbations structurales accompagnant la transition.

## 2.2 Résultats

### 2.2.1 Analyse calorimétrique différentielle

Les mesures thermiques de la température et de l'enthalpie de transition ont été réalisées dans le Laboratoire de Cristalochimie, en collaboration avec M. DRACH. L'analyse a été faite, sur un appareil D.S.C. à balayage (Cellule D.S.C. 910 et Thermoanalyseur 1090 B Dupont) en capsule d'or sous courant de gaz inerte He entre 20 et 350°C, avec une vitesse de chauffage de 10°C/mn. Les termogrammes des trois composés,  $Rb_3 Sc F_6$ ,  $Cs_3 Sc F_6$  et  $Tl_3 Sc F_6$  sont présentés sur la figure 2.1, alors que les températures et enthalpies de transition sont rassemblées dans le tableau 2.1.

Les résultats montrent que ces composés présentent tous au moins une transition de phase entre

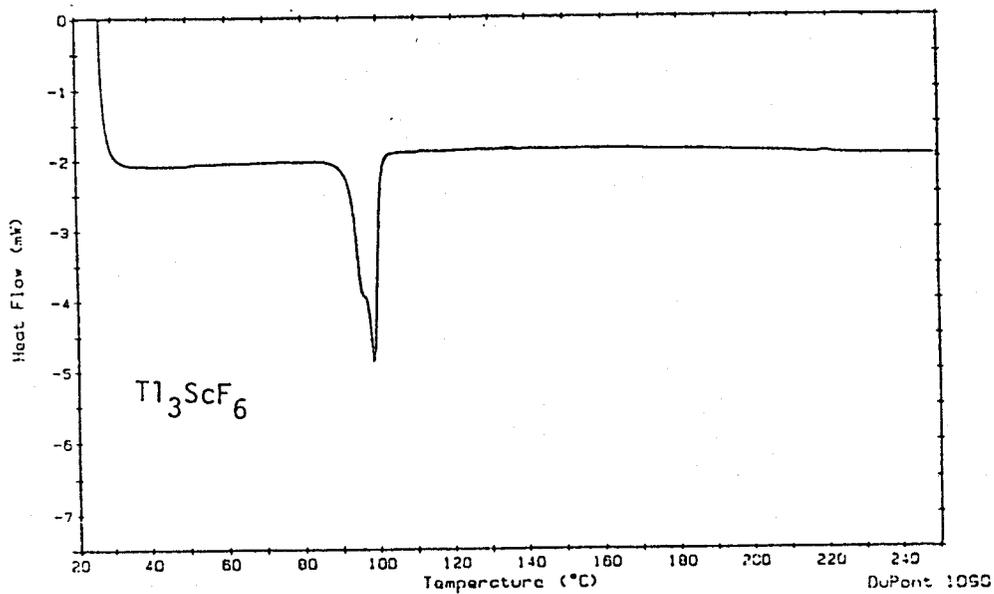
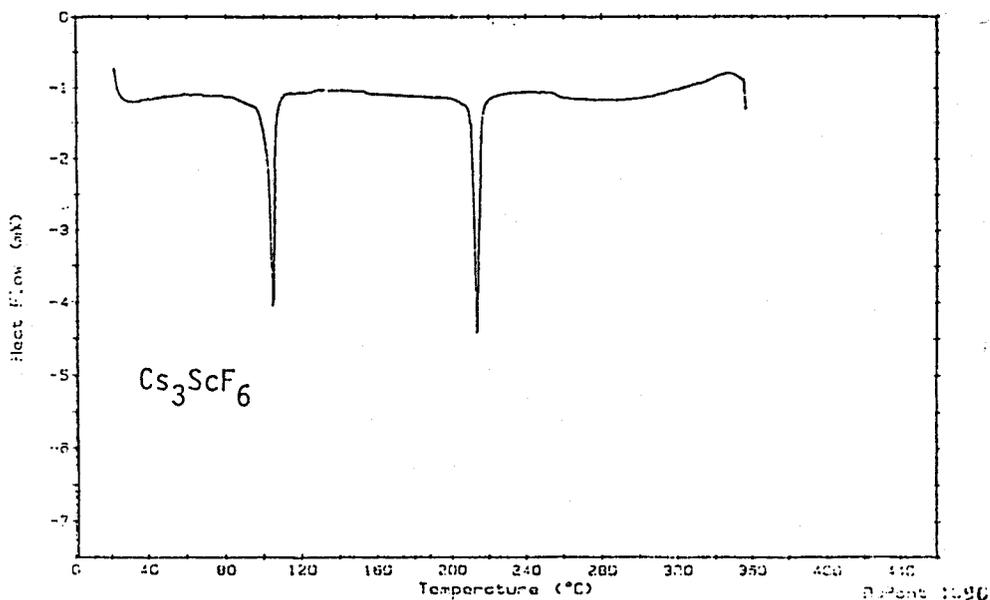
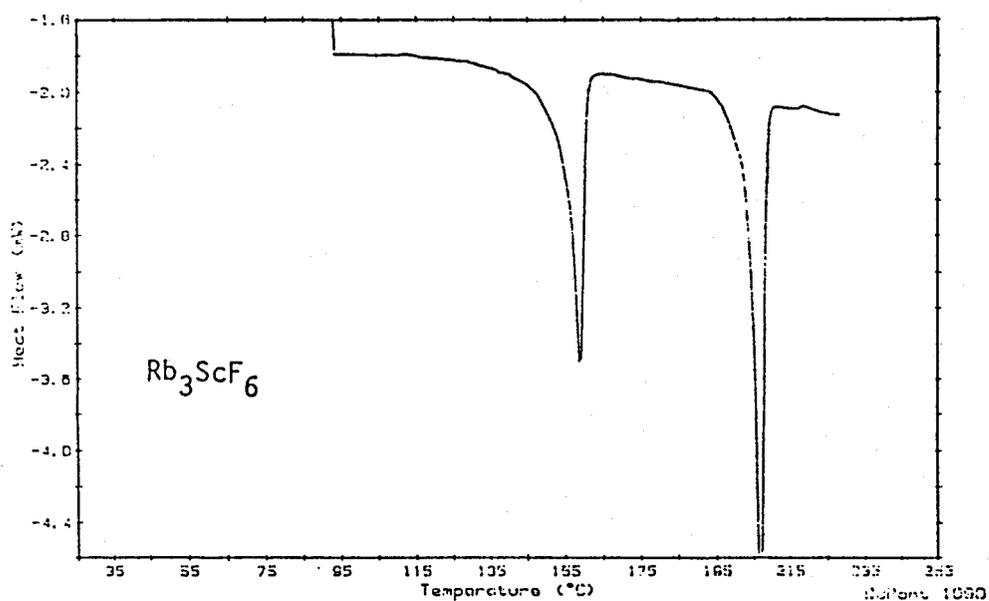


Fig. 2.1: Les thermogrammes des espèces  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ )

Tableau 2.1

Résultats des analyses thermiques spectroscopiques et cristallographiques  
des composés  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ )

Composé	D.S.C		Raman	cristallographie	
	T (°C) ± 2,5	Energie (cal/mole)	T (°C) ± 10	T (°C) ± 5	Paramètres de maille (Å)
$Rb_3 Sc F_6$	154	100	155	154	à 20 °C a = 6,419(3) c = 9,154(4) 177 °C a = 6,467(1) c = 9,222(2) à 250 °C a = 9,214(1)
	200	124	210	200	
$Cs_3 Sc F_6$	101	132	90	100	à 20 °C a = 6,688(1) c = 9,563(2) 52 °C a = 6,699(1) c = 9,576(2) 144 °C a = 6,721(2) c = 9,640 (4) à 277 °C a = 9,640(2)
	210	145	200	212	
$Tl_3 Sc F_6$	-	-	-	83	à 20 °C a = 6,441(2) c = 9,156(3) 86 °C a = 6,462(1) c = 9,195(2) à 130 °C a = 9,186(2)
	93,5	132	100	95	

90 et 250°C. Toutes les transitions sont réversibles, et comme elles sont caractérisées par des pics d'absorption d'énergie, et par un phénomène d'hystérésis (les thermogrammes en chauffant sont décalés en température par rapport à ceux obtenus en refroidissant), nous pouvons conclure que ces transitions sont du premier ordre. Dans la figure 2.2 nous avons présenté les deux thermogrammes pour le cas du  $\text{Cs}_3 \text{Sc F}_6$ .

## 2.2.2 Diffraction des rayons X

Une étude par diffraction des rayons X en fonction de la température a été réalisée au Laboratoire de Cristallographie en collaboration avec P. CONFLANT et C. BARBIER. Les clichés de diffraction ont été obtenus avec une chambre de type Guinier Lenné ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ ). La surimpression des raies de KCl à température ambiante permet l'étalonnage du spectre. Un examen des spectres X en fonction de la température (Fig 2.3, 2.4, 2.5), montre de manière claire, par la disparition, ou la variation d'intensité de certaines raies, la présence d'au moins deux changements structuraux pour chaque composé de la série  $\text{M}_3 \text{Sc F}_6$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ ). Ces changements se situent dans la gamme de température de 83 à 212 °C.

Les résultats des analyses cristallographiques sont rassemblés dans le tableau 2.1. Les paramètres de maille ont été déterminés à plusieurs températures. Nous remarquons que lors du premier phénomène, la phase garde sa symétrie quadratique pour chaque composé de la série étudiée ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ ). En ce qui concerne la nature de ce changement, soit malgré les variations de positions atomiques, la phase garde le même groupe d'espace  $D_{4h}^6$ , soit malgré la symétrie quadratique de la maille le groupe d'espace a changé.

Les analyses ayant été faites sur poudre, les positions des atomes n'ont pas pu être déterminées. Une comparaison entre les données cristallographiques et les résultats spectroscopiques est nécessaire pour mieux comprendre le mécanisme de cette transition.

Enfin, le deuxième changement, consiste en une transition d'une phase quadratique à une phase cubique. Par analogie avec des composés d'indium cette phase cubique doit être de type pérovskite, avec un groupe d'espace  $O_h^5$  ( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ).

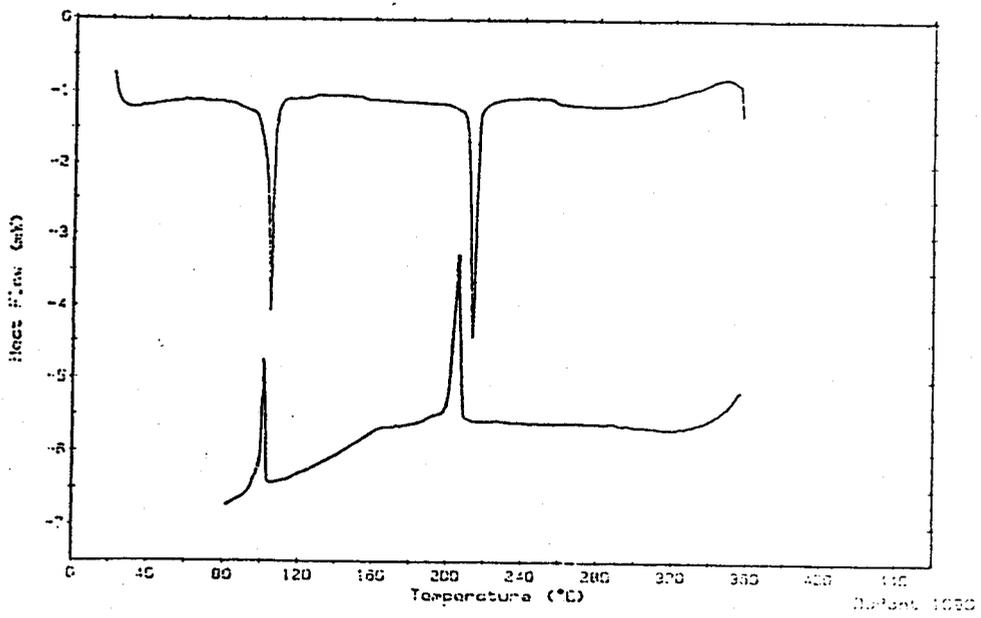


Fig. 2.2: Thermogrammes de la phase  $\text{Cs}_3\text{ScF}_6$

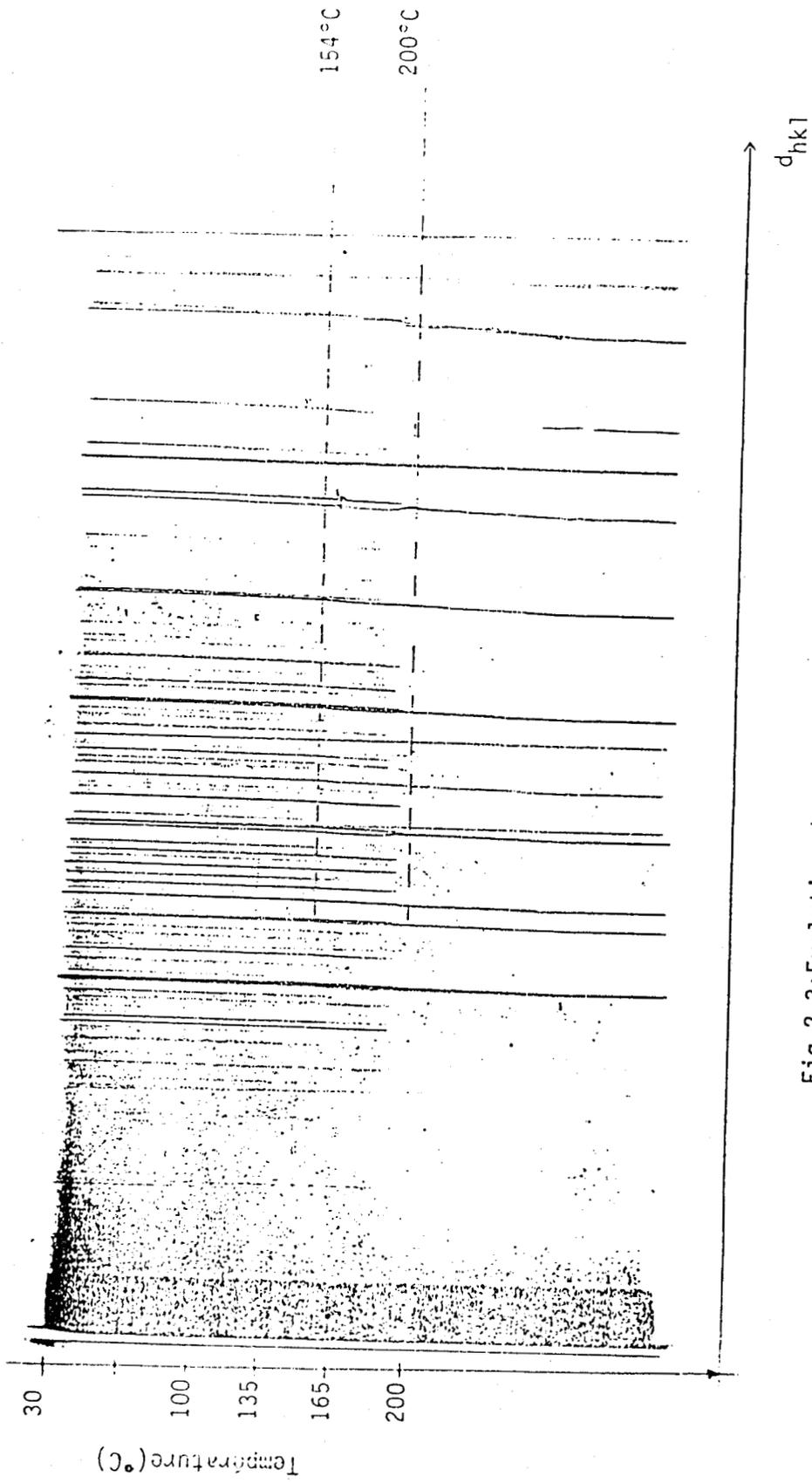


Fig.2.3: Evolution du spectre de poudre de  $\text{Rb}_3\text{ScF}_6$  en fonction de la température

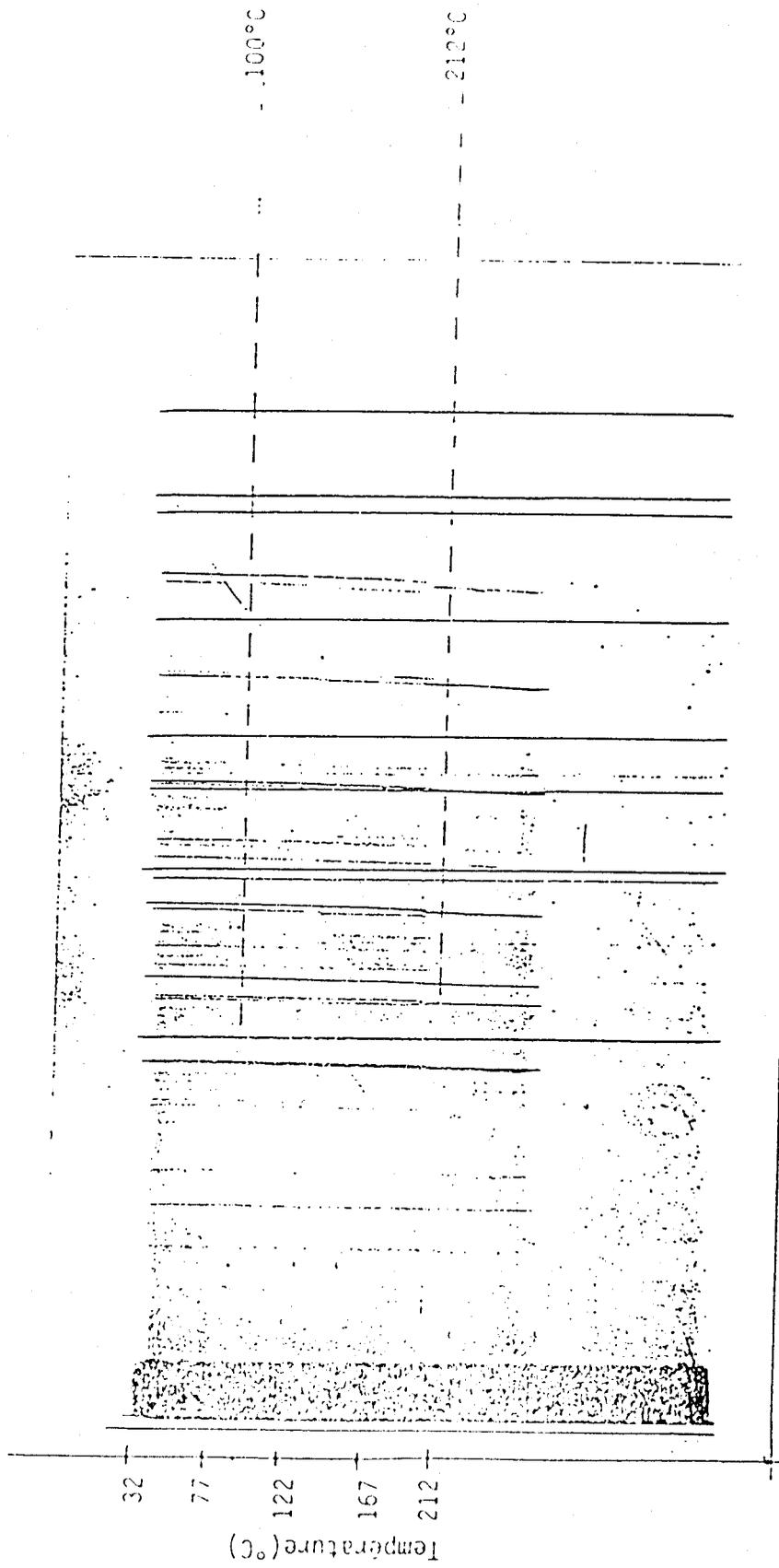


Fig.2.4: Evolution du spectre de poudre de  $\text{Cs}_3\text{ScF}_6$  en fonction de la température  $d_{hkl}$

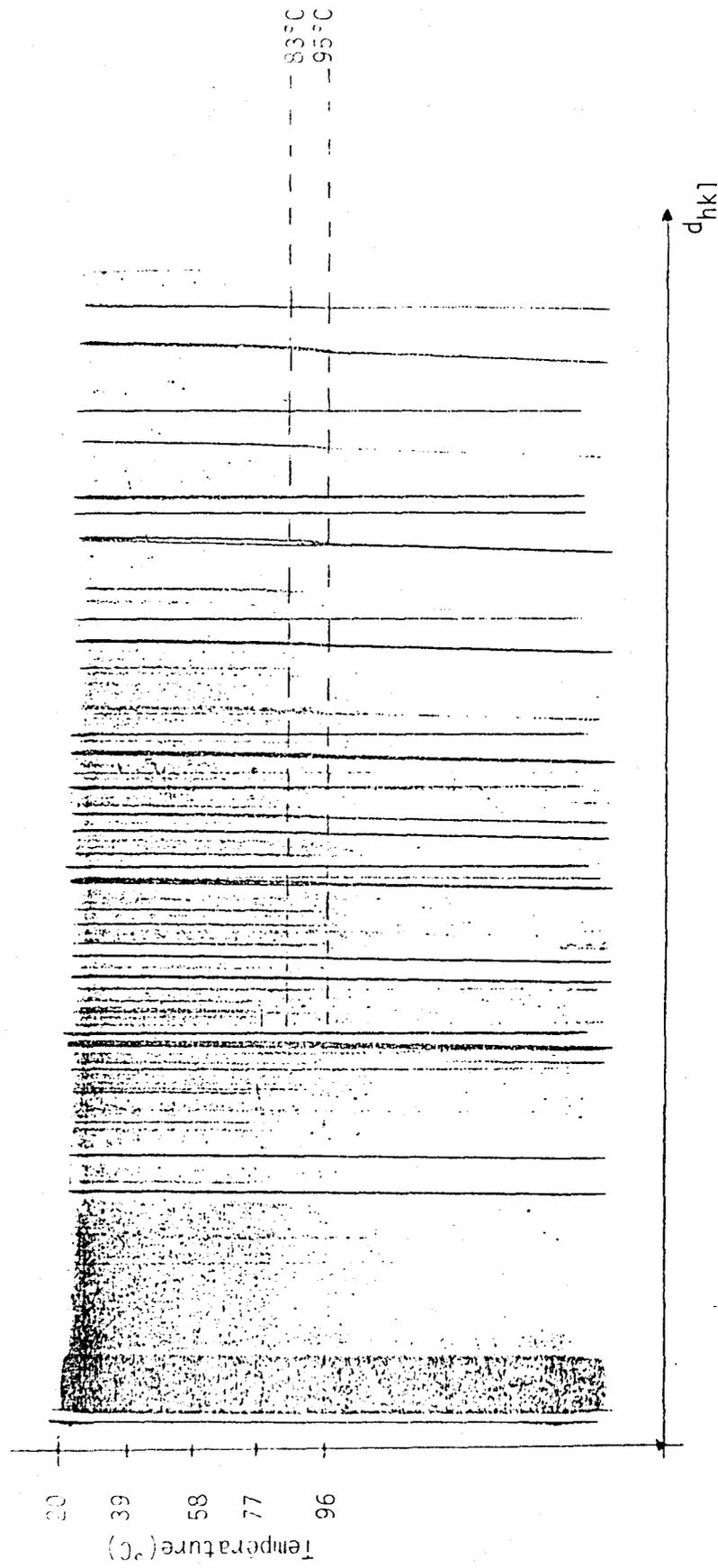


Fig.2.5: Evolution du spectre de poudre de  $Tl_3ScF_6$  en fonction de la température

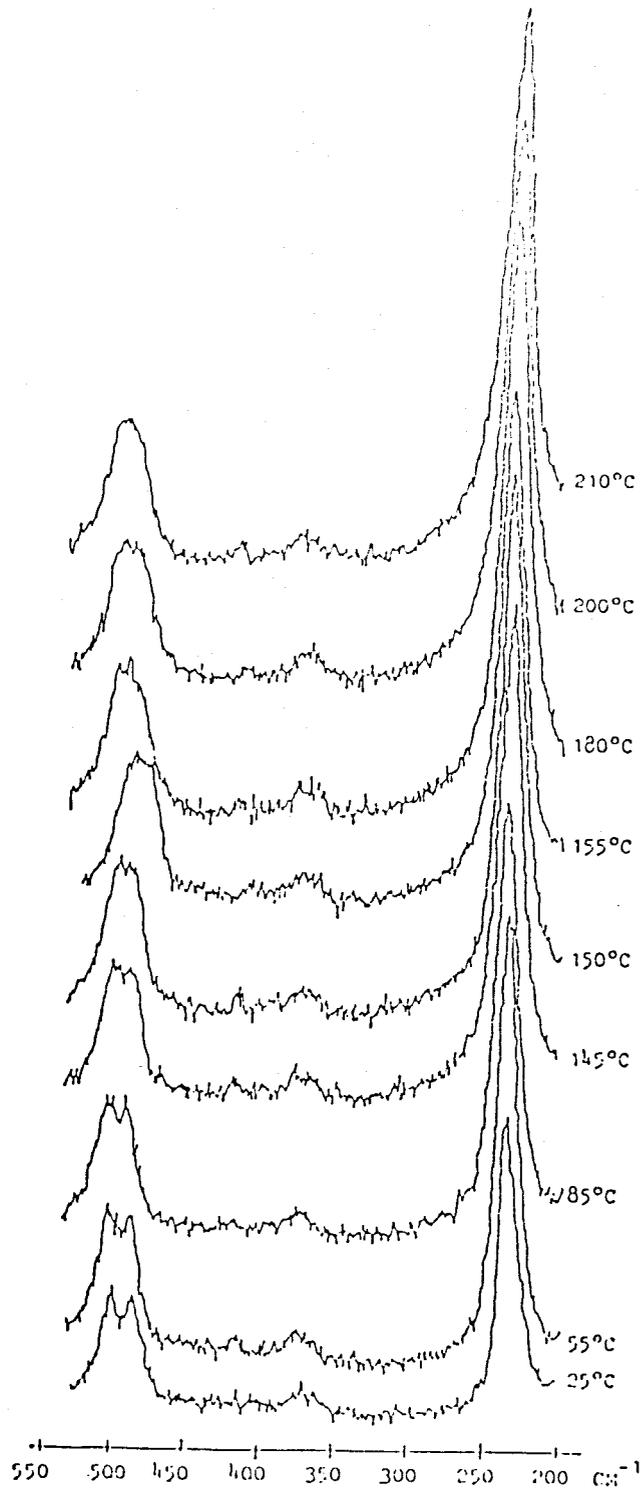
### 2.2.3 Spectrométrie Raman en fonction de la température

Les spectres Raman des phases  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ), ont été enregistrés entre 25 °C et 250 °C. Deux méthodes ont été employées pour effectuer ces expériences. Dans la première, la poudre est contenue dans un tube capillaire en verre pyrex. Ce tube est placé dans un four électrique. La température est contrôlée à l'aide d'un régulateur thermique couplé par un thermocouple en platine. L'ensemble est placé dans le compartiment échantillon d'un spectromètre triple monochromateur T800 Coderg. L'excitatrice utilisée avait une longueur d'onde de  $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ , et provenait d'un laser à argon ionisé spectra physics.

Pour la deuxième méthode, les spectres Raman en fonction de la température ont été obtenus à l'aide d'un microspectromètre Raman (MOLE). Le système de chauffage utilisé, dans ce cas, était une platine chauffante de type Linkam TH 600.

L'examen des spectres Raman des phases  $Rb_3 Sc F_6$  et  $Cs_3 Sc F_6$  (Fig 2.6, 2.7) montre des changements notables au cours du chauffage, surtout au niveau du doublet issu du mode  $A_{1g}$ , caractéristique du système quadratique. En effet, les deux composantes se rapprochent et enfin donnent lieu à un singulet (vers 90 °C pour Cs et vers 155 °C pour Rb) indiquant ainsi un changement structural important. Dans les deux cas, la température, où apparaît ce phénomène, est voisine de la température de la première transition indiquée par D.S.C. et par diffraction des rayons X (voir tableau 2.1). Avec une augmentation supplémentaire de la température nous notons des variations d'intensité et de fréquence avec l'éclatement à nouveau en deux composantes de la bande issue du mode  $A_{1g}$ . Au fur et à mesure que la température augmente, un rapprochement progressif des raies constituant le doublet est observé jusqu'à donner lieu à une seule composante (voir figure 2.8 et 2.9). Nous pouvons noter dans le tableau 2.1 que dans ce dernier cas il y a aussi un bon accord avec les résultats obtenus par les deux autres techniques. En plus, des fluctuations apparentes sur les courbes des figures 2.8 et 2.9 se manifestent souvent dans les spectres de diffraction des rayons X par des faibles changements d'intensité de certaines raies.

L'observation de la bande de symétrie  $F_{2g}$ , attribuée au mode de déformation angulaire de l'octaèdre, montre qu'il y a une variation de fréquence liée à une augmentation de température. Cette variation évolue d'une façon analogue à celle observée pour le mode  $A_{1g}$  (voir figure 2.8 et 2.9). La troisième bande dans le spectre Raman, vers  $400 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée au mode de type  $E_g$  ne semble pas être affecté par les changements de température.



**Fig. 2.6:** Evolution des spectres Raman en fonction de la température pour  $\text{Rb}_3\text{ScF}_6$

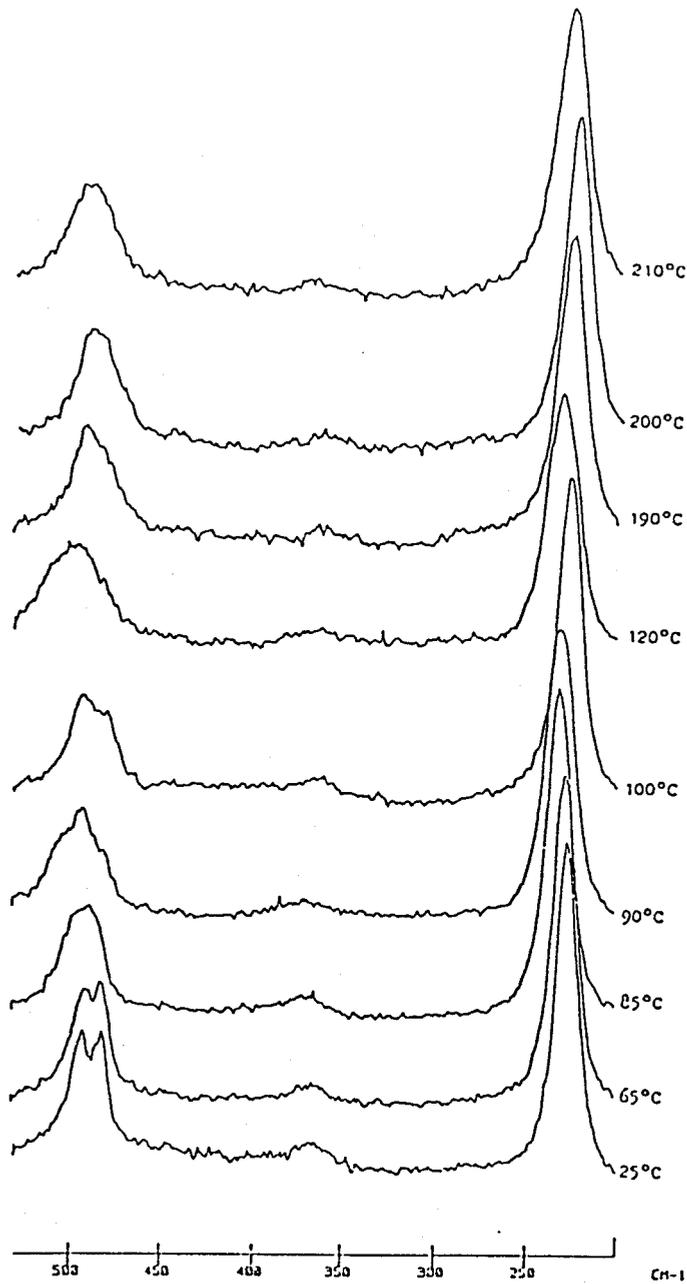


Fig.2.7. Evolution des spectres Raman en fonction de la température pour  $\text{Cs}_3\text{ScF}_6$

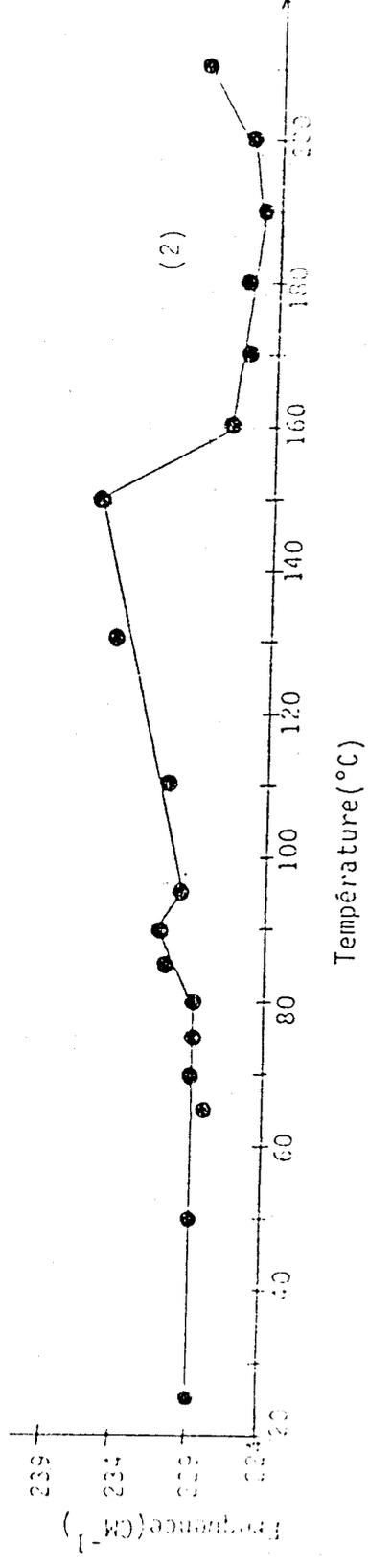
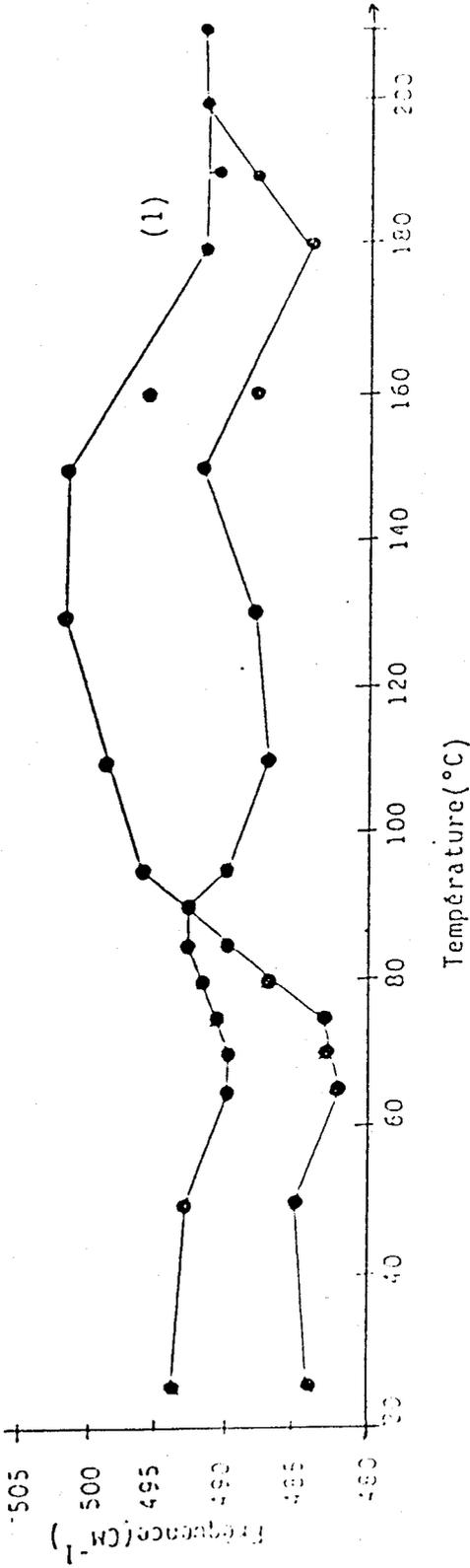
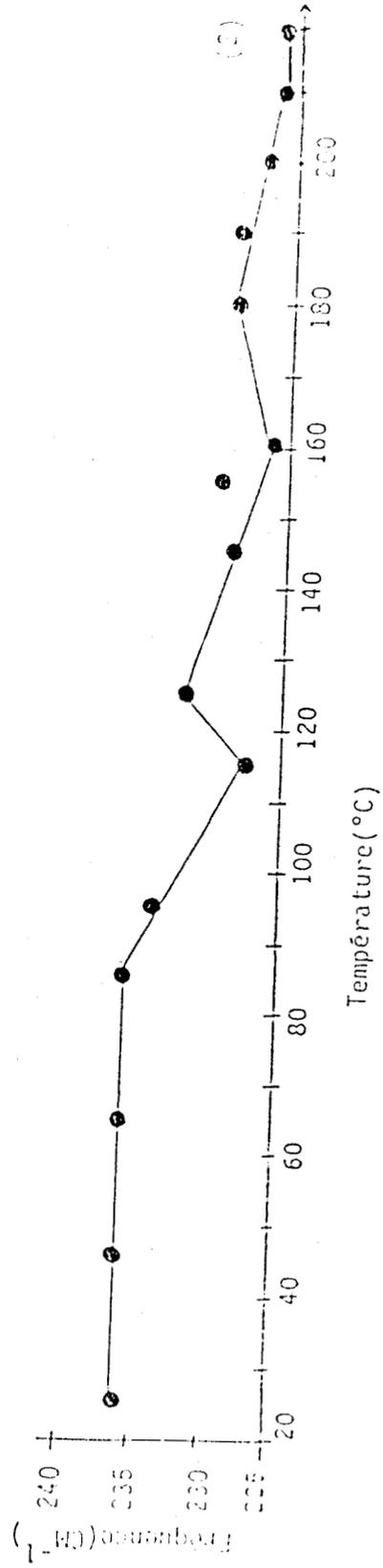
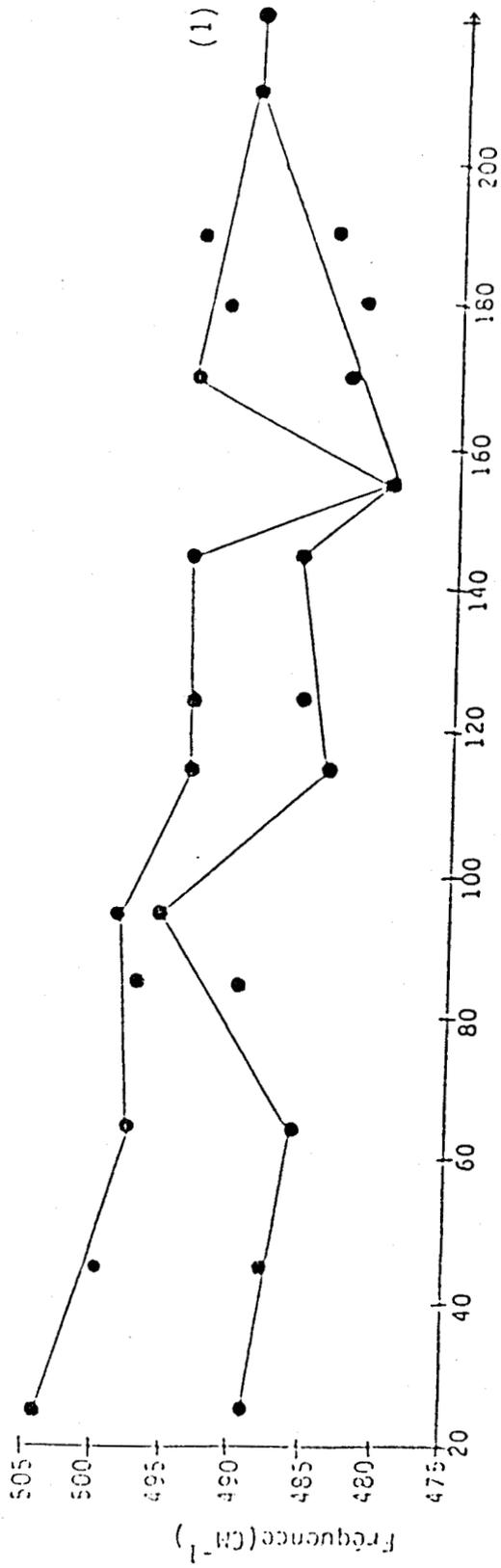


Figure 2.8 : (1) Evolution de la fréquence du mode  $A_{1g}$  en fonction de la température ( $Cs_3 Sc F_6$ ).

(2) Evolution de la fréquence du mode  $F_{2g}$  en fonction de la température ( $Cs_3 Sc F_6$ ).



(1) Evolution de la fréquence du mode  $A_{1g}$  en fonction de la température ( $Rb_3 Sc F_6$ ).

(2) Evolution de la fréquence du mode  $F_{2g}$  en fonction de la température ( $Rb_3 Sc F_6$ ).

Dans le cas de  $Tl_3 Sc F_6$  le doublet issu du mode  $A_{1g}$  observé dans les deux cas précédents n'apparaît pas à température ambiante. Ceci laisse supposer que la distortion quadratique est faible. Dans le chapitre 1, nous avons conclu que le groupe d'espace le plus probable pour les phases quadratiques était  $D_{4h}^6$  imposé par une dissymétrie de longueurs de liaisons des octaèdres. Dans ce cas par analogie avec  $(NH_4)_3 Sc F_6$ , les positions des atomes de fluor étaient déterminées de façon approximatives. Dans le tableau 2.2 nous notons que l'écart entre les longueurs des liaisons dans le plan  $\sigma_h$  et celles colinéaires à l'axe z est plus faible dans le cas de  $Tl_3 Sc F_6$  que pour  $Rb_3 Sc F_6$  et  $Cs_3 Sc F_6$ . Ce faible écart dans le cas de  $Tl_3 Sc F_6$  peut expliquer l'absence d'un doublet dans le spectre Raman de ce composé. Malgré cette faible distortion, nous observons une faible variation d'intensité de la bande  $A_{1g}$  vers 100 °C qui pourrait indiquer une transition de phase. Aucune variation de fréquence ou d'intensité n'est observées pour les modes  $F_{2g}$  et  $E_g$  dans ce composé (Fig.2.10).

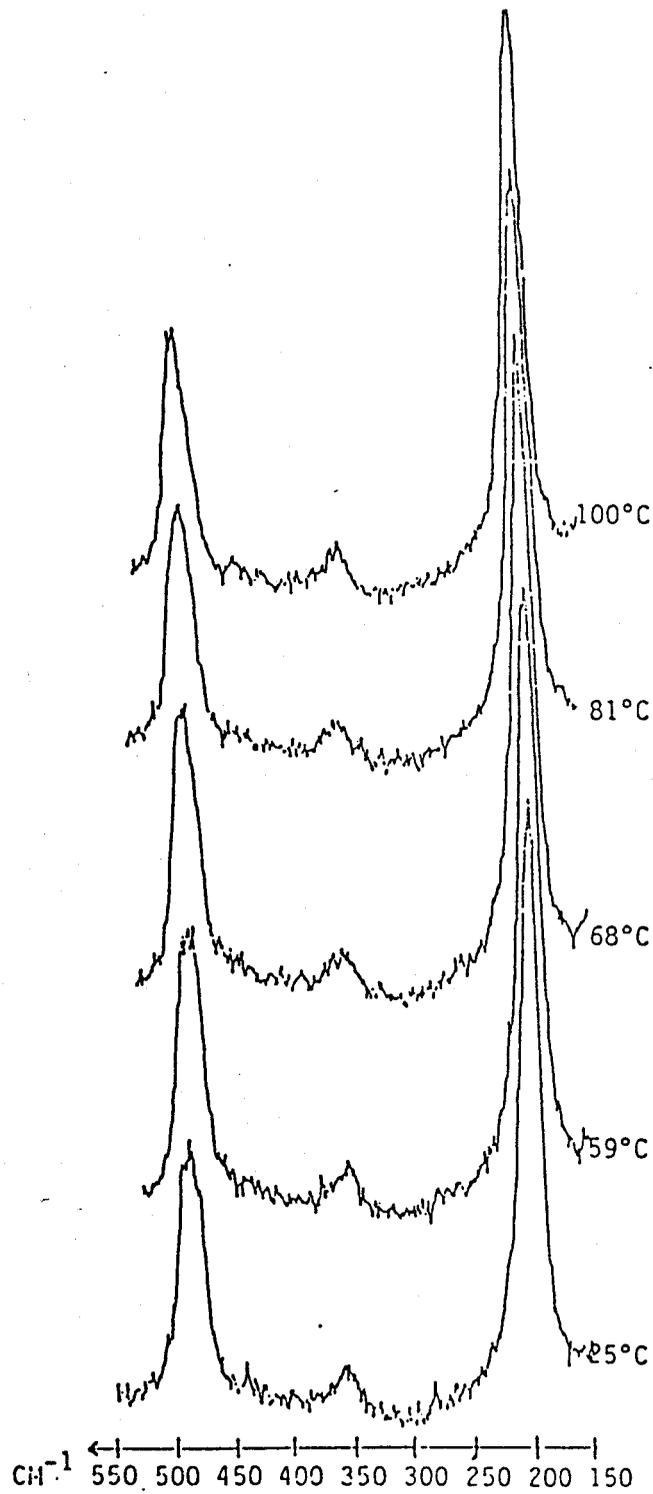


Fig. 2.10: Evolution des spectres Raman en fonction de la température pour  $Tl_3 Sc F_6$

**Tableau 2.2**      Equart ( $\Delta r$ ) entre la distance Sc-F dans le plan  $\sigma_h$  et celle sur l'axe z pour les phases quadratiques  $M_3ScF_6$  (M=Rb,Cs,Tl)

Distance ( $\text{\AA}$ )	Rb <sub>3</sub> ScF <sub>6</sub>	Cs <sub>3</sub> ScF <sub>6</sub>	Tl <sub>3</sub> ScF <sub>6</sub>
$r_1$	2,467	2,673	2,029
$r_2$	2,085	2,079	1,957
$\Delta r$	0,382	0,594	0,072

## 2.3 Conclusion

Les résultats du tableau 2.1 montrent que les trois méthodes d'analyse, thermiques, cristallographiques et spectrométrie Raman, ont toutes mis en évidence deux changements de phase pour  $\text{Rb}_3 \text{Sc F}_6$  et  $\text{Cs}_3 \text{Sc F}_6$  respectivement vers 155 et 210 °C et vers 100 et 200 °C.

Par contre, pour  $\text{Tl}_3 \text{Sc F}_6$ , les deux transitions observées par cristallographie vers 83 et 95 °C, seulement la deuxième est détectée par D.S.C., en spectrométrie Raman seule une faible variation d'intensité de la fréquence issue du mode  $A_{1g}$  est observée vers 100°C. Cette variation peut résulter d'un changement de phase.

En spectrométrie Raman, le premier changement observé (à 155 °C pour  $\text{Rb}_3 \text{Sc F}_6$ , 100 °C pour  $\text{Cs}_3 \text{Sc F}_6$ ) est important, par contre, il est faible en cristallographie. Ce phénomène se traduit en diffraction des rayons X en fonction de la température par des variations très faibles d'intensité de certaines raies. Comme la spectroscopie vibrationnelle est très sensible aux effets locaux, nous nous intéressons aux vibrations spécifiques de l'octaèdre. En cristallographie et D.S.C. l'effet est global, donc la perturbation est observée sur tout le réseau (à longue distance).

Il semblerait que lors de la première transition, il y a une mise en ordre des liaisons (les longueurs des liaisons au sein de l'octaèdre s'égalisent). Mais la perturbation des octaèdres est maintenue à longue distance. Dans ce cas la maille ne change pas et garde sa symétrie quadratique.

Par contre le deuxième effet (200 °C pour  $\text{Rb}_3 \text{Sc F}_6$ , 210 °C pour  $\text{Cs}_3 \text{Sc F}_6$  et 95 °C pour  $\text{Tl}_3 \text{Sc F}_6$ ) est important en cristallographie, donc il y a un effet global sur le réseau (mise en place et en position des octaèdres autour de leurs axes). Ce qui entraîne une modification du groupe d'espace, donc une transition de phase (quadratique  $\Leftrightarrow$  cubique). Toutes ces transitions de phase sont de premier ordre et réversibles.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE 2

- [1]: G. CUVEILLER  
Thèse de 3<sup>ème</sup> Cycle, Limoges (1984)
- [2]: J. C. CHAMPARNAUD - MESJARD  
Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Limoges (1978)

## CHAPITRE 3

### CALCUL DE CHAMP DE FORCES POUR LES PHASES

$M_3$  Sc  $F_6$  (M = Rb, Cs, Tl)

### 3.1 Introduction

Le passage de la phase quadratique à la phase cubique pour les composés  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ), se caractérise par des différents phénomènes physiques, dont l'un a été confirmé par la diffraction des rayons X, c'est la variation des paramètres de la maille (1). Par analogie avec des composés isostructuraux, il y aurait même une variation des distances interatomiques et une réorientation ou distortion des octaèdres. Tous ces changements impliquent la modification des forces qui maintiennent la cohésion du cristal. De telles modifications se manifestent dans le spectre de vibration en fonction de la température par des variations des fréquences et d'intensités des bandes.

La relation entre les constantes de force et les fréquences de vibration dépend de la nature des liaisons, des masses des atomes, des distances interatomiques et des interactions entre différents groupements chimiques. Donc il serait intéressant de calculer ces constantes de forces dans les deux phases et d'essayer de les comparer pour en tirer les conclusions relatives aux changements structuraux les plus importants subis par le système lors de la transition de la phase quadratique à la phase cubique.

Pour l'interprétation des spectres infrarouge et Raman, nous choisissons un champ de forces, qui permet d'aboutir à un accord satisfaisant entre les fréquences calculées et celles observées. D'autre part, il faut que les valeurs des constantes de force ainsi obtenues soient chimiquement raisonnables. Ces valeurs devraient être utilisables pour des systèmes présentant des caractères communs (groupements chimiques, structures,...etc). Cette qualité du champ de forces qui est appelée transférabilité, nous permettra dans notre cas d'attendre une variation peu importante entre les constantes de force internes à l'octaèdre  $ScF_6^{3-}$  pour les composés  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ).

### 3.2 Fonction potentielle et cinétique

Du point de vue classique, à l'état fondamental tous les atomes d'une molécule se trouvent en position d'équilibre caractérisée par une énergie minimale. Si la molécule se met à vibrer, les longueurs et les angles de liaisons changent périodiquement ainsi que l'énergie potentielle associée.

En appliquant la formule de Taylor (2) au voisinage de la position d'équilibre, l'énergie potentielle s'écrit sous la forme :

$$2V = V_0 + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right) q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j + \dots = V_0 + \sum_i f_i q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} q_i q_j + \dots \quad (3-1)$$

Si l'on prend comme origine des énergies, l'énergie potentielle de la molécule à sa position d'équilibre, on a  $V_0 = 0$ .

Comme cette position correspond à un minimum :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N - 6 \quad (3-2)$$

où les  $q_i$  sont les  $3N - 6$  coordonnées internes,

Pour de faibles écarts de la position d'équilibre les termes d'ordre supérieur à 2 seront négligés, ce qui revient à écrire la fonction potentielle sous la forme quadratique :

$$2V = \sum_{i,j} f_{ij} q_i q_j \quad (3-3)$$

où  $f_{ij}$  sont les constantes de force.

En notation matricielle :

$$2V = q' F q \quad (3-4)$$

où  $q$  est une matrice colonne des  $q_i$  et  $F$  une matrice symétrique avec des éléments  $f_{ij}$ . La matrice  $q'$  est la transposée de  $q$ .

L'énergie cinétique s'écrit :

$$2T = \sum_{i,j} k_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j \quad (3-5)$$

avec

$$k_{ij} = \frac{\partial^2 T}{\partial \dot{q}_i \partial \dot{q}_j} \quad (3-6)$$

### 3.3 Méthode de Wilson

Si  $R$  est le vecteur de coordonnées internes et  $B$  la matrice de passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées internes.

$$R = BX \quad (3-7)$$

et l'énergie cinétique s'écrit :

$$2T = \dot{R}' G^{-1} \dot{R} \quad (3-8)$$

où  $G$ , qui est déduite de la matrice  $M$  par  $G = BM^{-1}B'$ , est une matrice carrée et symétrique et  $M$  est une matrice diagonale dont les éléments sont les masses atomiques.

Dans l'approximation harmonique, l'énergie potentielle est :

$$2V = R'FR \quad (3-9)$$

où  $F$  est une matrice carrée symétrique dont les éléments sont les constantes de force. L'application de l'équation de Lagrange dans cet espace donné :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial R_i} = 0 \quad (3-10)$$

qui conduit à l'équation séculaire

$$GFL = L\Lambda \quad (3-11)$$

où

$$R = LQ \quad (3-12)$$

$L$  est la matrice des vecteurs propres et  $Q$  est le vecteur des coordonnées normales.  $\Lambda$  est une matrice diagonale contenant les valeurs propres  $\lambda_i$  qui sont liées au nombre d'ondes  $\bar{\nu}_i$  des vibrations normales par la relation :

$$\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}_i^2 \quad (3-13)$$

Donc pour déterminer les fréquences normales de vibration d'une molécule, il suffit de résoudre le déterminant séculaire :

$$|GF - E\lambda_i| = 0 \quad (3-14)$$

où  $E$  est une matrice unité.

Pour un type de molécule à géométrie donnée, la matrice  $G$  peut-être développée, par exemple,

grâce aux formules de Decius (3). Par contre, il est possible de proposer des expressions variées pour les éléments de la matrice  $F$ . Chacune de ces matrices  $F$  utilisables caractérisent un champ de forces.

Les champs de forces proposés dans la littérature se classent essentiellement en deux types (4): le champ de forces de valence et le champ de forces central. Le premier se divise en trois grandes variétés : le champ de forces généralisé, champ de forces de valence simple et le champ de forces orbitaire.

### 3.3.1 Champ de forces de valence

#### 3.3.1.1 Champs de forces de valence généralisés (C.F.V.G.)

Deux constantes de rappel sont communes à tous les champs de forces de valence, l'une qui s'oppose à toute modification de la longueur de liaison de valence  $f_r$  et l'autre qui s'oppose à tout changement d'angle entre deux liaisons de valence  $f_\alpha$ . Pour qu'il soit un champ de forces général, on fait intervenir des constantes de forces d'interaction comme par exemple l'interaction angle-angle  $f_{\alpha\alpha}$ , l'interaction liaison-liaison  $f_{rr}$  ... etc (5 - 8). Certains auteurs ont simplifié ce champ, soit en négligeant certaines constantes, soit en les fixant arbitrairement (6, 8 - 11). Ces simplifications mènent parfois à des résultats peu satisfaisants.

#### 3.3.1.2 Champs de forces de valence simples (C.F.V.S.)

Un champ de forces de valence est dit simple lorsqu'il ne fait intervenir aucune constante de force d'interaction, mais ces champs s'appliquent généralement très mal. Dans certains cas on ajoute des constantes supplémentaires qui ne sont ni de rappel ni d'interaction, mais de répulsion entre atomes Y...Y "non liés" dans l'expression de l'énergie potentielle  $V$  de la molécule. Ce dernier cas est appelé champ de forces de valence modifié (12 - 16). Le plus connu de ce type de champ est le champ de forces d'Urey Bradley (C.F.V.U.B) (17), dans lequel une constante de répulsion  $k$  est définie comme  $k = -\frac{f_r}{10}$  où  $f_r$  est une constante de force d'élongation de liaison.

### 3.3.1.3 Champs de forces de valence orbitales(15)

Ces champs de forces sont des champs de forces de valence simples. Ils sont dits orbitales car, dans l'expression de l'énergie potentielle, on tient compte de la contribution de la distortion de la liaison X - Y par rapport à l'axe de révolution de l'orbitale hybride (de l'atome X) assurant la liaison entre X et Y.

Donc on définit une relation entre la structure électronique et les vibrations moléculaires. On peut concevoir une "variante orbitale" pour chaque C.F.V.S. (8). Dans le cas général, le champ de forces orbitale comporte quatre constantes de force : deux de rappel et deux de répulsion.

### 3.3.2 Champ de forces central (C.F.C.) (4,11)

L'hypothèse de ce champ consiste à admettre que la force agissant sur un atome donné dans une molécule est la résultante des forces d'attraction et de répulsion exercés par les autres atomes de la molécule. Le champ de forces central comporte trois constantes de force.

- $f_r$  = constante de force d'élongation de liaison
- $f_\alpha$  = constante de force de déformation d'angle
- $k(Y \dots Y)$  = force s'exerçant entre deux atomes "non liés" Y à l'équilibre.

### 3.4 Choix du champ de forces pour les systèmes

#### $M_3 Sc F_6$ ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) cubiques

De nombreux calculs ont été effectués sur des molécules octaédriques de type  $AX_6$  et sur des systèmes contenant ce type de motif. Les auteurs ont trouvé que les résultats les plus cohérents sont obtenus en utilisant un champ de forces général (C.F.V.G.) (18 - 22). Dans notre cas, il ne s'agit pas d'une molécule isolée mais d'un cristal ionique. Donc il faut tenir compte des couplages inter et intra moléculaires ainsi que les interactions de type  $M^+ \dots F^-$  et  $M^+ \dots M^+$ . En considérant les propriétés de translation du réseau, la méthode GF de Schimanouchi a été appliquée, elle permet de tenir compte des effets des mailles voisines sur la maille primitive (23).

Pour l'ion  $Sc F_6^{3-}$ , l'utilisation d'un champ de forces de valence fait intervenir dix constantes de force. Deux sont des constantes de rappel,  $f_r$  (constante de force d'élongation des liaisons Sc-F) et  $f_\alpha$  (constante de force de déformation des angles F-Sc-F) alors que les huit autres, d'interactions, sont définies comme suit :

- $f_{rr}$  : constante d'interaction liaison-liaison adjacentes ( $Sc F_x$  et  $Sc F_y$ )
- $f'_{rr}$  : constante d'interaction liaison-liaison opposées ( $Sc F_x$  et  $Sc F_{-x}$ )
- $f_{r\alpha}$  : constante d'interaction angle-liaison ( $F_x Sc F_y$  et  $Sc F_x$ )
- $f'_{r\alpha}$  : constante d'interaction angle-liaison ( $F_{-x} Sc F_y$  et  $Sc F_x$ )
- $f_{\alpha\alpha}$  : constante d'interaction angle-angle ( $F_x Sc F_y$  et  $F_{-x} Sc F_y$ )
- $f'_{\alpha\alpha}$  : constante d'interaction angle-angle ( $F_x Sc F_y$  et  $F_x Sc F_z$ )
- $f''_{\alpha\alpha}$  : constante d'interaction angle-angle ( $F_x Sc F_y$  et  $F_{-x} Sc F_z$ )
- $f'''_{\alpha\alpha}$  : constante d'interaction angle-angle ( $F_x Sc F_y$  et  $F_{-x} Sc F_{-y}$ )

Ces dernières sont décrites sur la figure 3.1.

Pour tenir compte de l'effet du cation  $M^+$  on ajoute trois constantes de force caractérisant les différentes interactions  $M^+ \dots M^+$  et  $M^+ \dots F^-$ , qui sont définies de la manière suivante :

- $k_1$  : interaction métal-fluor ( $M_{20} - F_5$ )
- $k_2$  : interaction métal-fluor ( $M_{10} - F_5$ )
- $k_3$  : interaction métal-métal ( $M_{20} - M_{12}$ )

Pour tenir compte de toutes les forces subies par tous les atomes de la maille primitive et des mailles

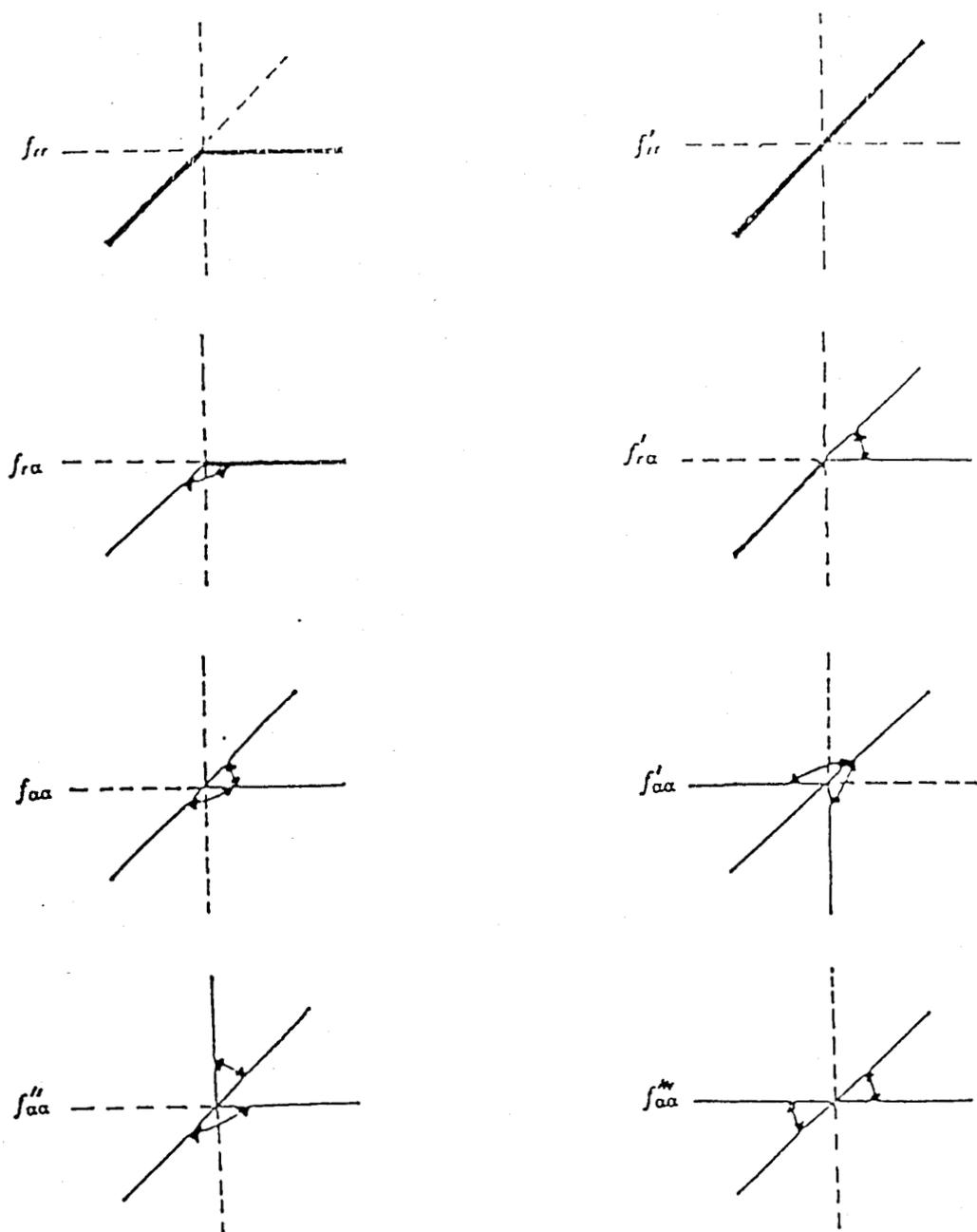


Fig.1.3: Représentations schématiques des constantes d'interactions internes de l'octaèdre  $ScF_6^{3-}$  utilisées dans les calculs pour les phases  $M_3ScF_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) cubiques

voisines, 21 atomes doivent être pris en compte au cours du calcul (Fig. 3.2), avec 92 coordonnées internes, dont 12 de déformation angulaires F - Sc - F et 6 d'élongation Sc - F.

### 3.4.1 Rappels de la méthode de prévision des constantes de force

Dans un premier temps, nous avons séparé l'ion  $ScF_6^{3-}$  du reste du système et nous avons supposé que toute interaction entre l'octaèdre et le cation monovalent  $M^+$  est négligeable. Pour l'ion  $ScF_6^{3-}$  de symétrie  $O_h$  (Fig. 3.3), la théorie des groupes permet de prévoir que sur les  $3N - 6$  vibrations normales ( $N$  est le nombre d'atomes), il y en aura une non dégénérée, une doublement dégénérée et quatre triplement dégénérées, soit :

$$\nu_1[\underline{A_{1g}}], \nu_2[\underline{E_g}], \nu_5[\underline{F_{2g}}], (\nu_3, \nu_4)[\underline{F_{1u}}], \nu_6[F_{2u}]$$

où  $\underline{\quad}$  et  $\text{---}$  indiquent respectivement l'activité en Raman et infrarouge. Par contre,  $\nu_6$  est inactive.

La coordonnée de symétrie à la forme de :

$$S^{(\gamma)} = n \sum_r \chi_r^{(\gamma)} R q_i \quad (3-15)$$

où  $S^{(\gamma)}$  est la coordonnée de symétrie  $\gamma$ ,  $n$  est un facteur de normalisation et  $R$  l'opérateur de symétrie qui donne une combinaison linéaire des coordonnées internes  $q_i$ . En appliquant la formule 3 - 15 à l'octaèdre  $ScF_6^{3-}$  on aboutit à :

#### Vibration d'élongation

$$A_{1g} : \left\{ S_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4 + \Delta r_5 + \Delta r_6) \right.$$

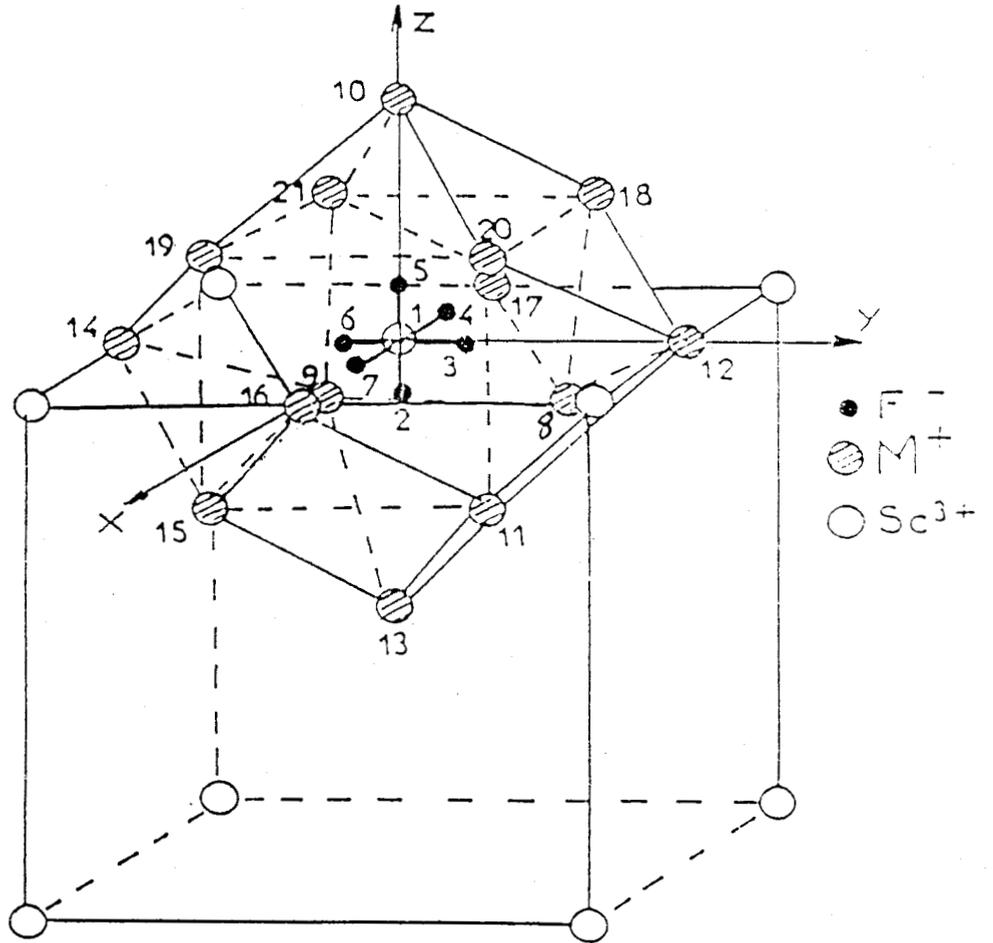


Fig.3.2: Atomes pris en compte au cours du calcul de champ de forces pour les phases  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) cubiques

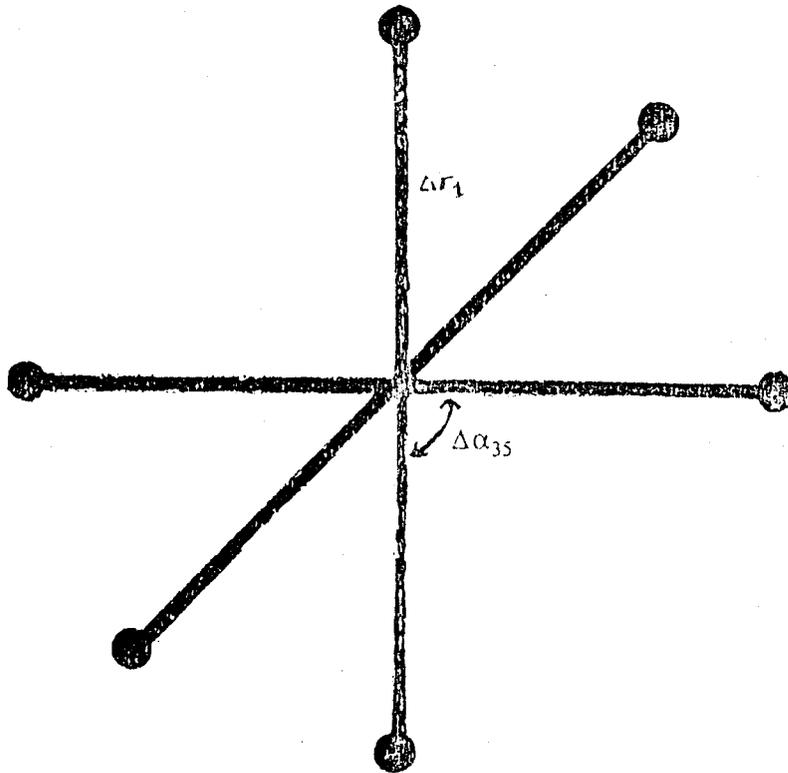


Fig.3.3: L'octaèdre  $ScF_6^{3-}$  de symétrie  $O_h$

Vibration d'élongation

$$E_g : \begin{cases} S_1 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\Delta r_2 + 2\Delta r_5 - \Delta r_1 - \Delta r_4 - \Delta r_3 - \Delta r_6) \\ S_2 = \frac{1}{2} (\Delta r_1 + \Delta r_4 - \Delta r_3 - \Delta r_6) \end{cases}$$

Vibration d'élongation

$$F_{1u} : \begin{cases} S_{1a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 - \Delta r_4) \\ S_{2a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_3 - \Delta r_6) \\ S_{3a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_2 - \Delta r_5) \end{cases}$$

Vibration de déformation

$$F_{1u} : \begin{cases} S_{1b} = \frac{1}{\sqrt{8}} (\Delta\alpha_{46} + \Delta\alpha_{34} + \Delta\alpha_{45} + \Delta\alpha_{24} - \Delta\alpha_{12} - \Delta\alpha_{15} - \Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{16}) \\ S_{2b} = \frac{1}{\sqrt{8}} (\Delta\alpha_{56} + \Delta\alpha_{26} + \Delta\alpha_{46} + \Delta\alpha_{16} - \Delta\alpha_{23} - \Delta\alpha_{35} - \alpha_{34} - \alpha_{13}) \\ S_{3b} = \frac{1}{\sqrt{8}} (\Delta\alpha_{15} + \Delta\alpha_{35} + \Delta\alpha_{45} + \Delta\alpha_{56} - \Delta\alpha_{12} - \Delta\alpha_{23} - \Delta\alpha_{34} + \Delta\alpha_{26}) \end{cases}$$

Vibration de déformation

$$F_{2g} : \begin{cases} S_1 = \frac{1}{2} (\Delta\alpha_{34} + \Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{46}) \\ S_2 = \frac{1}{2} (\Delta\alpha_{15} + \Delta\alpha_{24} - \Delta\alpha_{12} - \Delta\alpha_{45}) \\ S_3 = \frac{1}{2} (\Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{56} - \Delta\alpha_{26} - \Delta\alpha_{35}) \end{cases}$$

Vibration de déformation

$$F_{2u} \cdot \begin{cases} S_1 = \frac{1}{\sqrt{8}} (\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{35} + \Delta\alpha_{56} - \Delta\alpha_{15} - \Delta\alpha_{45} - \Delta\alpha_{23} - \Delta\alpha_{26}) \\ S_2 = \frac{1}{\sqrt{8}} (\Delta\alpha_{34} + \Delta\alpha_{45} + \Delta\alpha_{15} + \Delta\alpha_{12} - \Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{16} - \Delta\alpha_{45} - \Delta\alpha_{24}) \\ S_3 = \frac{1}{\sqrt{8}} (\Delta\alpha_{35} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{16} + \Delta\alpha_{46} - \Delta\alpha_{56} - \Delta\alpha_{26} - \Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{34}) \end{cases}$$

Le passage du système de dix huit coordonnées internes à celui à quinze coordonnées de symétrie nécessite d'exprimer trois relations de redondance :

$$\begin{cases} S_1 = \frac{1}{2} (\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{45} + \Delta\alpha_{15}) = 0 \\ S_2 = \frac{1}{2} (\Delta\alpha_{26} + \Delta\alpha_{56} + \Delta\alpha_{35} + \Delta\alpha_{23}) = 0 \\ S_3 = \frac{1}{2} (\Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{34} + \Delta\alpha_{16} + \Delta\alpha_{25}) = 0 \end{cases}$$

La résolution de l'équation séculaire conduit à :

$$A_{1g}: \lambda_1 = (f_r + 4f_{rr} + f_{rr}') \mu_F \quad (3-16)$$

$$E_g: \lambda_2 = (f_r - 2f_{rr} + f_{rr}') \mu_F \quad (3-17)$$

$$F_{1u}: \begin{cases} \lambda_3 + \lambda_4 = f_{11} (\mu_F + 2\mu_{Sc}) + f_{22} (\mu_F + 4\mu_{Sc}) - 8\mu_{Sc} f_{12} \\ \lambda_3 \cdot \lambda_4 = (f_{11} \cdot f_{22} - 2f_{12}^2) (\mu_F^2 + 4\mu_{Sc} \cdot \mu_F) \end{cases} \quad (3-18)$$

$$F_{2g}: \lambda_5 = 4(f_\alpha - 2f_{\alpha\alpha} + f_{\alpha\alpha}'') \mu_F \quad (3-19)$$

$$F_{2u}: \lambda_6 = 2(f_\alpha - 2f_{\alpha\alpha}' + 2f_{\alpha\alpha}'' - f_{\alpha\alpha}''') \mu_F \quad (3-20)$$

où

$$f_{11} = f_r - f_{rr}'$$

$$f_{22} = 2(f_{\alpha} + 2f'_{\alpha\alpha} - 2f''_{\alpha\alpha} - f'''_{\alpha\alpha})$$

$$f_{12} = 2(f_{r\alpha} - f'_{r\alpha})$$

$\mu_F$  et  $\mu_{Sc}$  sont respectivement les masses réciproques du fluor et du scandium.

Par exemple pour  $Tl_3 Sc F_6$ , qui présente une structure quasi cubique à température ambiante on obtient :

$$v_1 [A_{1g}] = 489 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_2 [E_g] = 356 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_3 [F_{1u}] = 446 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_4 [F_{1u}] = 244 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_5 [F_{2g}] = 200 \text{ cm}^{-1}$$

On soustrait l'équation 3 - 17 de l'équation 3 - 16 on obtient :

$$f_{rr} = \frac{m_F}{6} (\lambda_1 - \lambda_2)$$

En spectroscopie les données expérimentales sont exprimées en nombre d'onde  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Il est par ailleurs pratique d'introduire dans les calculs des fréquences les masses molaires  $M_i$  plutôt que les masses  $m_i$  à l'échelle atomique.

Soit  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $c$  la vitesse de la lumière en  $\text{cm/s}$  et  $M$  la masse molaire réduite en grammes

$$\lambda = 4 \pi^2 c^2 \bar{\nu}^2 = f/m = 10^3 \frac{N_A f}{M}$$

Si l'on pose  $\lambda_M = f/m$  et si l'on remplace les facteurs par leurs valeurs numériques on obtient :

$$\bar{\nu} = 130,3 \sqrt{\lambda_M}$$

Dans cette formule  $f$  est exprimée en MKS (N/m). Si on l'exprime en N/cm, ce qui correspond à l'ancienne échelle usuelle où l'unité pratique était  $10^5$  dynes/cm = 1N/cm, on doit utiliser la relation :

$$\bar{\nu} = 1303 \sqrt{\lambda_M}$$

ce qui donne  $f_{rr} = 0,21$  mdyn/Å

Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, pour une molécule diatomique la constante de force de valence  $f_r$  peut être calculée à partir de la fréquence de vibration par l'expression :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_r}{\mu}} \quad (3-21)$$

où  $\mu$  est la masse réduite

Pour la détermination de la constante de force  $f_r$  dans le cas des molécules plus complexes, plusieurs relations ont été proposées par divers auteurs. En général chaque relation possède au moins deux paramètres qui sont fonction de la nature des atomes formant les liaisons et leur place dans la classification périodique.

Ainsi Gordy (24) a fait intervenir les électronégativités  $\chi_A$  et  $\chi_B$  des deux atomes A et B formant la liaison ainsi que l'ordre de la liaison. Une relation de la forme :

$$f_r = an [(\chi_A \cdot \chi_B) / d^2]^{3/4} + b \quad (3-22)$$

a été proposée, où  $d$  est la longueur de la liaison du couple A - B et  $n$  l'ordre de la liaison. Cette équation est valable pour un grand nombre de molécules diatomiques. Néanmoins elle reste peu

applicable du fait des paramètres a, b, et n qui sont empiriques et qui ne sont pas déterminés pour la plupart des systèmes complexes.

Par contre Badger (25 - 26) a proposé la relation suivante :

$$r_e = (c_{ij} / f_r)^{1/3} + d_{ij} \quad (3-23)$$

où  $f_r$  est la constante de force d'élongation et  $r_e$  est la distance interatomique à l'équilibre.

$c_{ij}$  et  $d_{ij}$  sont des paramètres qui sont fonction des atomes formant la liaison et leurs positions dans la classification périodique.

En fait selon Herschbach et Laurie (27), il existe une trentaine de relations entre les constantes de force harmoniques et les longueurs de liaison, faisant intervenir des propriétés telles que l'ordre de liaison, les électronégativités, l'énergie d'ionisation et le nombre d'électrons de valence. Comme nous trouvons que la règle de Badger donne des résultats satisfaisants dans le cas d'un grand nombre de systèmes complexes fluorés, il nous apparaît intéressant de l'appliquer pour obtenir nos constantes initiales.

Pour appliquer l'équation 3 - 23, il suffit de connaître les paramètres  $(c_{ij})^{1/3}$  et  $(d_{ij})$ . Dans le tableau 3.1, nous avons réuni pour plusieurs composés fluorés les valeurs de  $f_r$  calculées à partir de cette dernière équation et comparé avec des valeurs trouvées à partir d'un calcul de champ de forces généralisé. On observe, que malgré la simplicité de l'équation de Badger, les deux séries de constantes sont de même ordre de grandeur.

Dans le cas de nos composés de scandium nous avons utilisé des valeurs de  $(c_{ij})^{1/3}$  et  $d_{ij}$  suggérées par Badger qui sont respectivement égales à 0,5 et 1,06. Pour la valeur de  $r_e$ , nous avons considéré le fait que d'après des études radiocristallographiques faites sur des systèmes cubiques de type  $M_2 M' Sc F_6$  ( $M'$  et  $M$  sont des métaux alcalins), la longueur de la liaison scandium-fluor ne varie presque pas d'un composé à un autre et reste voisine de 1,99 Å (28). En appliquant la relation 3 - 23 avec  $r_e = 1,99$  Å, on obtient  $f_r = 1,55$  mdyn/Å pour la série  $M_3 Sc F_6$  cubique. Dans la figure 3.4 nous avons porté les valeurs de  $f_r^{-1/3}$  en fonction de  $r_e$  pour les composés du tableau 3.1. On voit que pour une valeur de  $r_e \approx 2$  Å, la valeur correspondante de  $f_r$  serait de 1,87 mdyn/Å.

**Tableau 3.1** Comparaison entre les valeurs de  $f_r$  calculées par la règle de Badger et celles trouvées à partir des calculs de champ de forces pour quelques anions fluorés. (Réf. 22)

Anion fluoré	$f_r$ (règle de Badger) (mdyn/Å)	$f_r$ (champ de forces) (mdyn/Å)
$PF_6^-$	5,84	4,12
$AsF_6^-$	2,84	3,72
$SbF_6^-$	2,29	3,83
$SiF_6^{2-}$	3,56	3,01
$GeF_6^{2-}$	3,64	2,71
$SnF_6^{2-}$	1,79	2,77

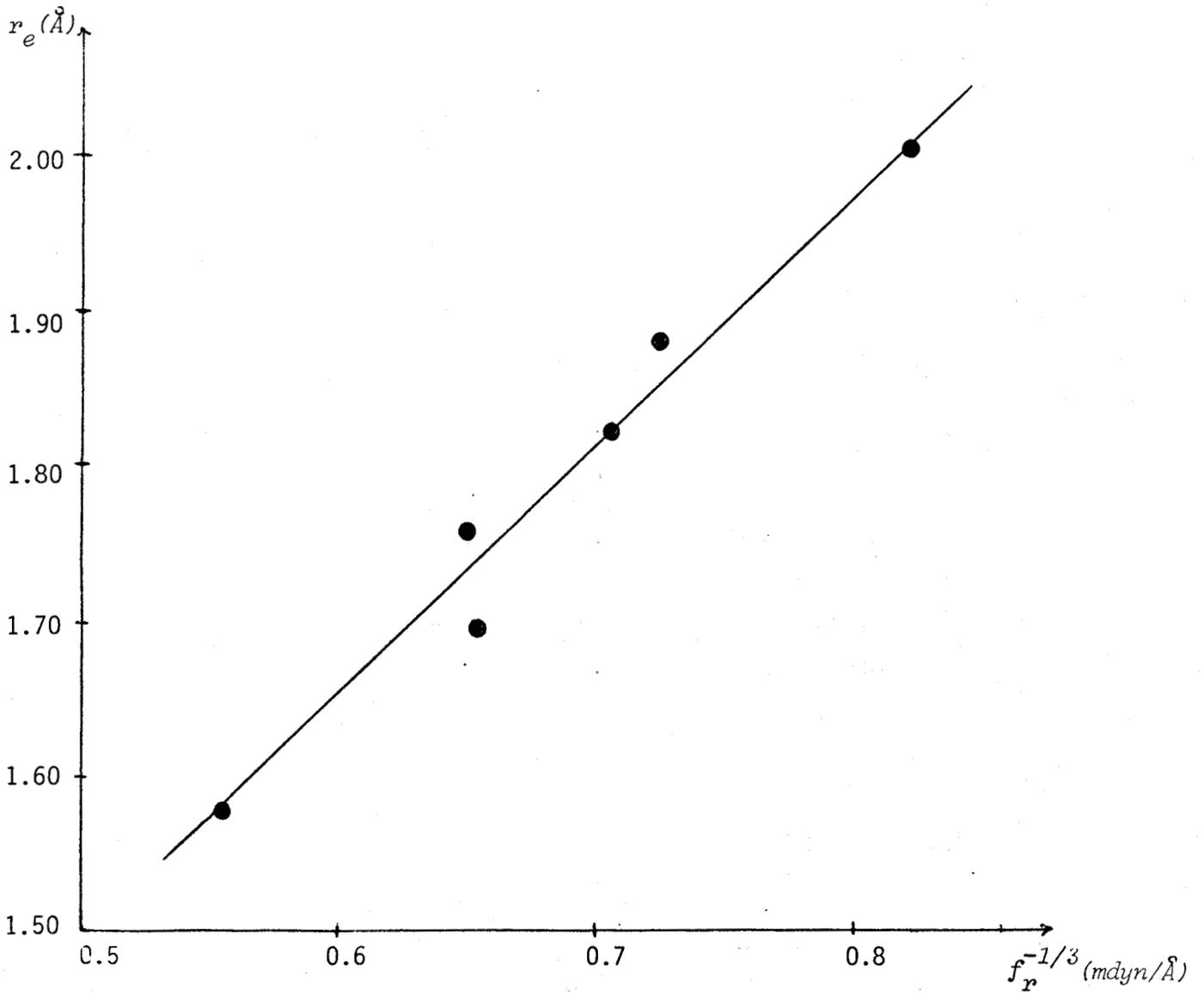


Fig.3.4: Evolution de  $f_r^{-1/3}$  en fonction de  $r_e$

En multipliant l'équation 3 - 17 par deux et puis en l'additionnant à l'équation 3 - 16, on obtient  $f_r + f_{rr}' = 1,837 \text{ m dyn}/\text{Å}$  ce qui donne  $f_{rr}' = 0,287 \text{ m dyn}/\text{Å}$ . De la même façon on obtient des relations pour les autres constantes de force :

$$\begin{aligned} f_{r\alpha} - f_{r\alpha}' &= 0,0573 \text{ m dyn} / \text{Å} \\ f_{\alpha} - 2f_{\alpha\alpha}' + f_{\alpha\alpha}''' &= 0,1120 \text{ m dyn} \cdot \text{Å} \\ f_{\alpha} + 2f_{\alpha\alpha}' - 2f_{\alpha\alpha}'' - f_{\alpha\alpha}''' &= 0,2240 \text{ m dyn} \cdot \text{Å} \end{aligned}$$

Claasen (29) a trouvé par une méthode graphique en traçant  $f_{\alpha} + 2f_{\alpha\alpha}' - 2f_{\alpha\alpha}'' - f_{\alpha\alpha}'''$  en fonction de  $f_{r\alpha} - f_{r\alpha}'$  que la meilleure valeur pour  $f_{r\alpha} - f_{r\alpha}'$  est de  $0,03 \text{ m dyn}/\text{Å}$  pour tout groupement octaédrique. Or, Mahmoudi (30) a déjà trouvé que, même pour des systèmes gazeux, cette valeur n'est pas toujours constante et que souvent elle varie en fonction de la masse de l'atome central.

A partir des fréquences de vibration observées pour nos composés, nous avons calculé un ensemble de relations entre les différentes constantes de force pour l'octaèdre  $ScF_6^{-3}$  (tableau 3.2). On note qu'il y a un effet important du cation. Les valeurs du tableau 3.2 sont cohérentes avec l'idée que plus la polarisabilité du cation augmente plus l'interaction métal-octaèdre devient importante, ce qui affaiblit la liaison Sc-F donc diminue la valeur de la constante  $f_r$ . De la même façon, si cette interaction augmente, la constante  $f_{\alpha}$  diminue à son tour, ce qui a pour effet de diminuer les constantes d'interactions  $f_{r\alpha}$  et  $f_{r\alpha}'$ .

Pour tenir compte de l'effet du cation  $M^+$  sur les fréquences normales de vibration de l'octaèdre  $ScF_6^{-3}$ , on fait intervenir des constantes d'interactions métal-fluor et métal-métal. Généralement le calcul de ce type de constante de force est lié à la simplicité des forces qui dominent la structure cristalline dans les réseaux ioniques. On peut supposer que la contribution attractive à l'énergie de cohésion provient, essentiellement, de l'attraction coulombienne entre ions de charge opposée. Cette attraction, qui tend à écraser le cristal en un point, est opposée aux forces répulsives provenant de l'interaction entre ions identiques et aux forces qui apparaissent lorsqu'on rassemble des espèces dans la même région de l'espace. Les distances dans le réseau sont déterminées par l'équilibre de ces effets. L'énergie potentielle  $V$  d'une paire d'ions de charges  $Z_1e$  et  $Z_2e$  distants de  $R_{ij}$  est :

Tableau 3.2 Constantes de force de l'octaèdre  $ScF_6^{3-}$  calculées à partir des fréquences observées et des équations 3-18,3-19.

Composé	Valeurs de constantes de force					
	$f_r + f'_{rr}$	$f_{rr}$	$f_{ra} - f'_{ra}$	$f_{\alpha} - 2 f_{\alpha\alpha} + f_{\alpha\alpha}''$	$f_{\alpha} + 2 f'_{\alpha\alpha} - 2 f''_{\alpha\alpha} - f_{\alpha\alpha}'''$	$f_{\alpha} + 2 f'_{\alpha\alpha} - 2 f''_{\alpha\alpha} - f_{\alpha\alpha}'''$
$Rb_3 Sc F_6$	1,935	0,202	0,257	0,143		0,599
$Cs_3 Sc F_6$	1,913	0,199	0,176	0,142		0,478
$Tl_3 Sc F_6$	1,837	0,210	0,057	0,112		0,280

$$V_{ij} = (Z_i Z_j e^2 / 4 \pi \epsilon_0 R_{ij}) \quad (3-24)$$

on donne :  $e = 1,6 \cdot 10^{19} C$  ;  $1 / 4 \pi \epsilon = 9 \cdot 10^9 (S.I.)$  ;  $R_{ij}$  est en mètre. L'énergie potentielle d'un cation résulte de cette interaction avec tous les autres anions et cations du réseau :

$$V^+ = (Z_+ e^2 / 4 \pi \epsilon_0) \sum_i Z_i / R_i^+ \quad (3-25)$$

où  $R_i^+$  est la distance du cation de charge  $Z^+e$  à l'ion  $i$  de charge  $Ze$ . On peut de la même manière, choisir un anion et écrire son énergie potentielle.

$$V^- = (Z_- e^2 / 4 \pi \epsilon_0) \sum_i Z_i / R_i^- \quad (3-26)$$

Si les forces coulombiennes ne suffisent pas à elles seules pour expliquer la nature d'une liaison, il faut tenir compte également des phénomènes de polarisation des ions et de la différence d'électronégativités. Dans le premier cas on peut imaginer que le dipôle de la liaison Sc-F induit un dipôle dans le nuage électronique du métal. La polarisabilité du cation jouera un rôle important par une interaction du type dipôle-dipôle induit. Par contre le deuxième effet consiste en une interaction quasi-empirique comme donnée à l'équation 3-22.

### 3.4.2 Calcul de champ de forces pour les phases $M_3 Sc F_6$ ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) cubiques

A partir des résultats de la section 3.4.1, nous avons établi un ensemble de constantes de force. Ces constantes initiales étaient introduites dans le programme de calcul de champs de forces (voir annexe B). Dès les premiers essais nous avons constaté qu'il était nécessaire d'introduire des constantes de force correspondant aux différentes interactions métal-métal et métal-fluor, pour pouvoir reproduire les fréquences caractéristiques du réseau. Les équations 3 - 27 et 3 - 28 trouvées à partir de

la résolution du déterminant séculaire  $|GF - E \lambda_i| = 0$  montrent de manière évidente le rôle que jouent ces interactions sur deux des fréquences internes de l'octaèdre.

$$A_{1g} : m_F \lambda_1 = f_r + 4f_{rr} + f_{rr}' + k_2 \quad (3-27)$$

$$E_g : m_F \lambda_2 = f_r - 2f_{rr} + f_{rr}' + k_2 \quad (3-28)$$

Si on prend le cas de  $Tl_3 Sc F_6$ , les deux équations 3 - 27 et 3 - 28 donnent :

$$f_r + f_{rr}' = -k_2 + 0,1837 \quad (3-29)$$

Avec notre valeur de  $f_r = 1,55 \text{ m dyn} / \text{Å}$  on obtient :

$$f_{rr}' + k_2 = 0,287 \text{ m dyn} / \text{Å} \quad (3-30)$$

L'équation 3 - 29 montre que si  $k_2$  augmente, la valeur de  $f_r + f_{rr}'$  diminue et donc particulièrement celle de  $f_r$ . Ceci s'explique par le fait que si l'interaction entre  $M^+ \dots F^-$  augmente, la liaison Sc-F devient plus faible ce qui entraîne une diminution de la valeur de la constante de force  $f_r$ . Donc on doit trouver que les fréquences de vibration qui sont liées a cette constante diminuent ( $\bar{\nu}_1(Tl) < \bar{\nu}_1(Cs) < \bar{\nu}_1(Rb)$ ). Ce fait a été constaté au chapitre 2.

Généralement la valeur  $f_\alpha$  est comprise entre  $\frac{1}{10} f_r$  et  $\frac{1}{5} f_r$  (2). La constante d'interaction  $M^+ \dots F^-$  notée par  $k_1$  intervient dans l'équation correspondante au mode  $F_{2g}$  de la manière suivante :

$$m_F \lambda_5 = f_\alpha + f_{\alpha\alpha}'' - 2f_{\alpha\alpha} + 2,23k_1 \quad (3-31)$$

D'après cette dernière équation on constate, que plus  $k_1$  augmente plus la valeur de  $f_\alpha$  diminue. Ceci s'explique par le fait que si l'interaction  $M^+ \dots F^-$  croît, la déformation des angles devient de plus en

plus faible, ce qui entraînerait un déplacement vers les basses fréquences de la bande correspondante au mode  $F_{2g}$  ( $\bar{\nu}_5(Tl) < \bar{\nu}_5(Cs) < \bar{\nu}_5(Rb)$ ). Cette hypothèse est encore vérifiée par les résultats expérimentaux du chapitre 2.

Dans le tableau 3.3 nous avons rassemblé nos valeurs finales obtenues pour les constantes de force dans le cas de la série  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) cubique. En considérant les constantes reliées aux interactions internes à l'octaèdre, nous notons qu'il n'y a qu'une légère variation avec la nature du cation associé. Ceci est logique car dans ce genre de système, les octaèdres sont peu affectés par le métal  $M^+$ . La variation observée peut être due soit aux effets de charge, soit aux effets liés à la polarisabilité du cation. Ces effets sont plus marqués pour le composé de thallium que pour ceux du césium et du rubidium.

En ce qui concerne les constantes d'interactions métal-métal et métal-fluor, elles restent fonction de la masse du cation, et de la polarisabilité de ce dernier. La constante  $k_2$  est plus importante que  $k_1$  parce que  $k_2$  concerne une distance  $M^+ \dots F^-$  plus courte et une interaction qui est colinéaire avec la liaison Sc - F.

L'ensemble de nos résultats des calculs de champ de forces pour les phases  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) cubiques sont rassemblées dans les tableaux (3.4, 3.5, 3.6). En ce qui concerne les fréquences actives en Raman, il y a un bon accord entre les fréquences observées et celles calculées. Dans le cas des modes actifs en infrarouge comme nous n'avons pas pu obtenir les spectres à haute température, les fréquences indiquées sur les tableaux précédents sont celles observées à température ambiante. Mais si on regarde la distribution de l'énergie potentielle, on constate que les constantes qui interviennent de façon dominante pour les modes  $F_{1u}$  jouent aussi un rôle important dans les modes actifs en Raman. Ainsi nous considérons que les fréquences calculées pour les modes  $F_{1u}$  sont acceptables. Une considération des valeurs de la D.E.P. montre qu'il y a très peu de différence d'un composé à un autre. Sauf dans le cas des modes actifs en Raman. On note que les constantes  $k_1$  et  $k_2$  qui sont des constantes d'interaction  $M^+ \dots F^-$  jouent un rôle beaucoup plus important pour le composé de Tl que pour les deux autres. Ceci s'exprime par exemple, par la bande dû au mode  $F_{2g}$  qui se trouve à  $20 \text{ cm}^{-1}$  plus bas pour  $Tl_3 Sc F_6$  que pour les deux autres composés. Ce fait suggère que le champ autour de l'octaèdre est plus perturbé par la présence de  $Tl^+$ .

Tableau 3.3

VALEURS DES CONSTANTES DE FORCE CALCULEES DANS LE CAS DES PHASES  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) CUBIQUES.

Définition	Composés		
	$Rb_3 Sc F_6$	$Cs_3 Sc F_6$	$Tl_3 Sc F_6$
Valence Sc - F $f_r$	1,540	1,507	1,360
Déformation F - Sc - F $f_\alpha$	0,360	0,357	0,272
Interaction valence-valence $f_{rr}$	0,202	0,199	0,210
Interaction valence-valence $f'_{rr}$	0,212	0,194	0,174
Interaction valence-déformation $f_{r\alpha}$	0,065	0,065	0,053
Interaction valence-déformation $f'_{r\alpha}$	- 0,065	- 0,065	- 0,053
Interaction déformation - déformation $f_{\alpha\alpha}$	- 0,08	- 0,076	- 0,060
Interaction déformation-déformation $f'_{\alpha\alpha}$	0,068	0,068	0,065
Interaction déformation-déformation $f''_{\alpha\alpha}$	- 0,068	- 0,068	- 0,065
Interaction déformation - déformation $f'''_{\alpha\alpha}$	- 0,037	- 0,034	- 0,030
Interaction $M^+ \dots F^-$ $k_1$ (axe $C_3$ )	0,039	0,042	0,047
Interaction $M^+ \dots F^-$ $k_2$ (axe $C_4$ )	0,142	0,150	0,300
Interaction $M^+ \dots M^+$ $k_3$	0,010	0,023	0,045

**Tableau 3.4** Comparaison des fréquences observées et calculées dans le cas de  $\text{Rb}_3 \text{Sc F}_6$  cubique  $a = 9,214 \text{ \AA}$

Description	Fréquences observées ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fréquences calculées ( $\text{cm}^{-1}$ )	Distribution de l'énergie potentielle (%)
Valence symétrique $\nu_1(A_{1g})$	492	488	$58 f_r + 5 k_2 + 29 f_{rr} + 8 f_{rr}'$
Valence symétrique $\nu_2(E_g)$	368	368	$102 f_r + 9 k_2 + 14 f_{rr}'$
Déformation symétrique $\nu_5(F_{2g})$	226	226	$63 f_\alpha + 15 k_1 + 28 f_{\alpha\alpha}$
Valence antisymétrique $\nu_3(F_{1u})$	(458)	458	$121 f_r + 6 k_2$
Déformation antisymétrique $\nu_4(F_{1u})$	(257)	254	$47 f_\alpha + 6 k_1 + 18 f_{\alpha\alpha}' + 18 f_{\alpha\alpha}''$
Translation cation $F_{2g}$	-	64	$55 k_1 + 20 k_3$
Translation (oct.) $F_{1u}$	(145)	105	$29 k_1 + 64 k_2$
Translation (cation) $F_{1u}$	(78)	77	$48 k_1 + 35 k_3$

**Tableau 3.5** Comparaison des fréquences observées et calculées dans le cas de  $\text{Cs}_3 \text{Sc F}_6$  cubique  $a = 9,612 \text{ \AA}$

Description	Fréquences observées (cm <sup>-1</sup> )	Fréquences calculées (cm <sup>-1</sup> )	Distribution de l'énergie potentielle (%)
Valence symétrique $\nu_1 (A_{1g})$	491	489	$56 f_r + 31 f_{rr} + 7 f'_{rr} + 5 k_2$
Valence symétrique $\nu_2 (E_g)$	361	359	$104 f_r + 10 k_2 + 13 f'_{rr}$
Déformation symétrique $\nu_5 (F_{2g})$	225	225	$63 f_\alpha + 16 k_1 + 27 f_{\alpha\alpha}$
Valence antisymétrique $\nu_3 (F_{1u})$	(450)	450	$122 f_r + 4 k_2$
Déformation antisymétrique $\nu_4 (F_{1u})$	(253)	254	$49 f_\alpha + 19 f'_{\alpha\alpha} + 19 f''_{\alpha\alpha} + 6 k_1$
Translation cation $F_{2g}$	-	58	$45 k_1 + 35 k_3$
Translation (oct.) $F_{1u}$	(125)	100	$32 k_1 + 60 k_2$
Translation (cation) $F_{1u}$	(78)	76	$38 k_1 + 52 k_3$

**Tableau 3.6** Comparaison des fréquences observées et calculées dans le cas de  $Tl_3 Sc F_6$  cubique  $a = 9,150 \text{ \AA}$

Description	Fréquences observées ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fréquences calculées ( $\text{cm}^{-1}$ )	Distribution de l'énergie potentielle (%)
Valence symétrique $\nu_1(A_{1g})$	489	489	$51 f_r + 11 k_2 + 31 f_{rr} + 6 f'_{rr}$
Valence symétrique $\nu_2(E_g)$	354	356	$96 f_r + 21 k_2 + 12 f'_{rr}$
Déformation symétrique $\nu_5(F_{2g})$	200	204	$59 f_\alpha + 22 k_1 + 26 f_{\alpha\alpha}$
Valence antisymétrique $\nu_3(F_{1u})$	(446)	445	$112 f_r + 8 k_2$
Déformation antisymétrique $\nu_4(F_{1u})$	(244)	244	$40 f_\alpha + 11 k_1 + 19 f_{\alpha\alpha} + 19 f_{\alpha\alpha}$
Translation cation $F_{2g}$	-	55	$31 k_1 + 48 k_3$
Translation (oct.) $F_{1u}$	(105)	118	$28 k_1 + 58 k_2$
Translation (cation) $F_{1u}$	(80)	79	$30 k_1 + 60 k_3$

### 3.5 Calcul de champ de forces dans le cas des phases

#### $M_3 Sc F_6$ ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) quadratiques

Après avoir terminé les calculs pour le cas des phases cubiques, nous les avons étendus aux phases quadratiques afin de tirer des renseignements sur les changements structuraux les plus importants subis par le système après la transition de phase quadratique  $\Leftrightarrow$  cubique. Pour pouvoir tenir compte de toutes les interactions dans la maille primitive 47 atomes (3 atomes de scandium, 26 atomes de fluor et 18 atomes de  $M^+$ ) sont intervenus dans le calcul (voir figure 3.5). Les coordonnées internes sont réparties de la manière suivante :

- 12 coordonnées internes d'élongation des liaisons Sc - F
- 24 coordonnées internes de déformation angulaire F - Sc - F
- 44 coordonnées d'interaction  $M^+ \dots F^-$
- 18 coordonnées d'interaction  $M^+ \dots M^+$
- 8 coordonnées d'interaction  $F^- \dots F^-$  (motifs différents)

Dans un premier temps, nous avons effectué le calcul en transférant les résultats que nous avons trouvés dans le cas des phases cubiques. Ce premier essai ne permet pas d'aboutir à des résultats satisfaisants du fait qu'une fois l'octaèdre placé dans une maille quadratique, les distances interatomiques subissent des changements assez importants. La comparaison entre les distances interatomiques dans la phase cubique et quadratique pour chaque composé de la série  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) est donnée dans les tableaux (3.7, 3.8, 3.9). Cette modification des distances nous a obligé à apporter des modifications sur les valeurs des constantes de force. La description schématique de l'ensemble des constantes d'interactions internes de l'octaèdre utilisées dans le calcul pour les phases quadratiques est présentée sur la figure 3.6. Ce champ diffère de celui présenté à la figure 3.1 seulement par l'addition de constantes imposées par la différence de longueur de liaison dans l'octaèdre. Les autres constantes sont définies de la manière suivante :

- $k_1$  : interaction métal-fluor ( $M_4 - F_{13}$ )
- $k_2$  : interaction métal-fluor ( $M_3 - F_9$ )
- $k_3$  : interaction métal-fluor ( $M_5 - F_{13}$ )
- $k_4$  : interaction métal-métal ( $M_3 - M_5$ )

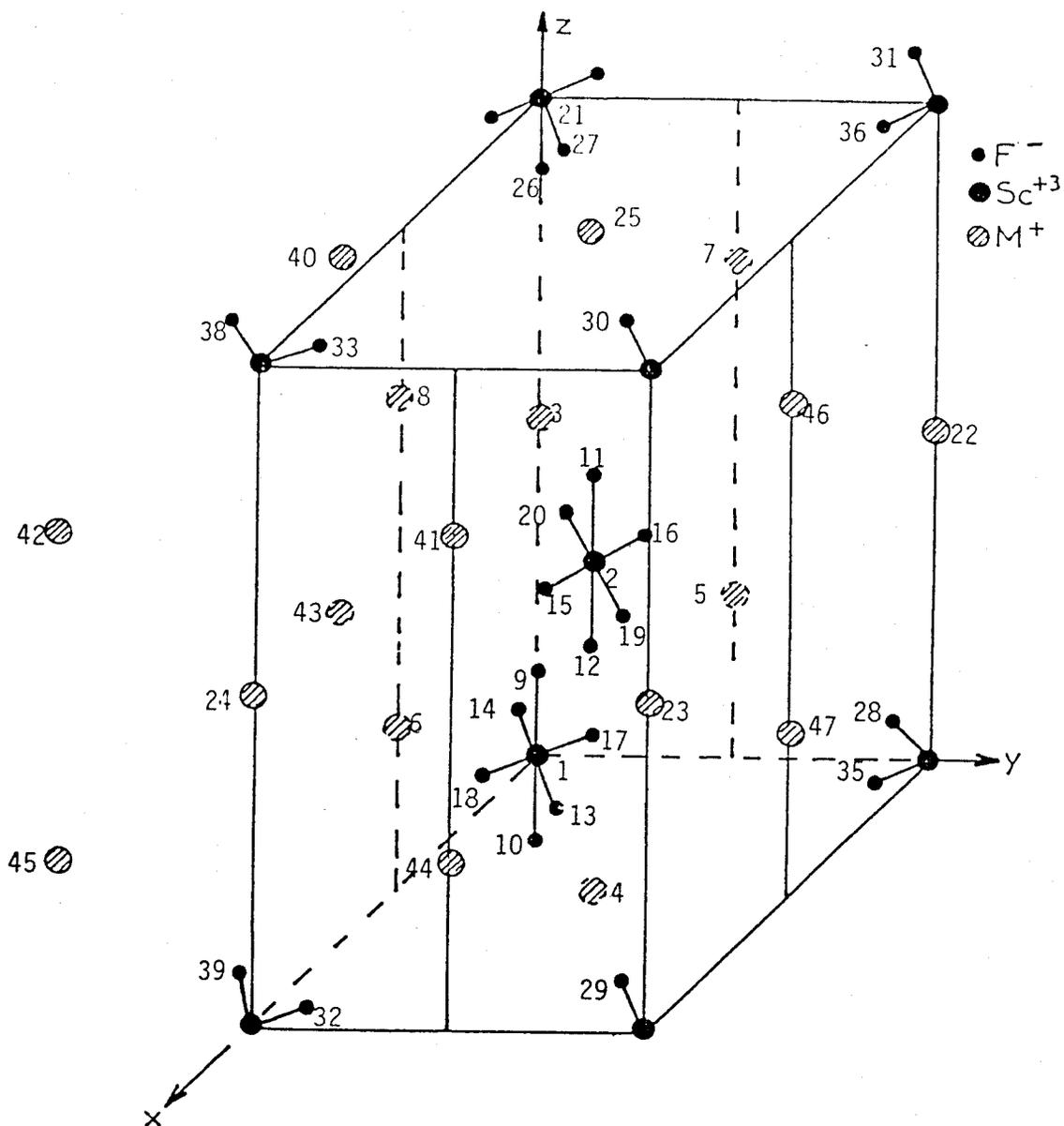


Fig. 3.5: Atomes pris en compte au cours du calcul de champ de forces pour les phases  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) quadratiques

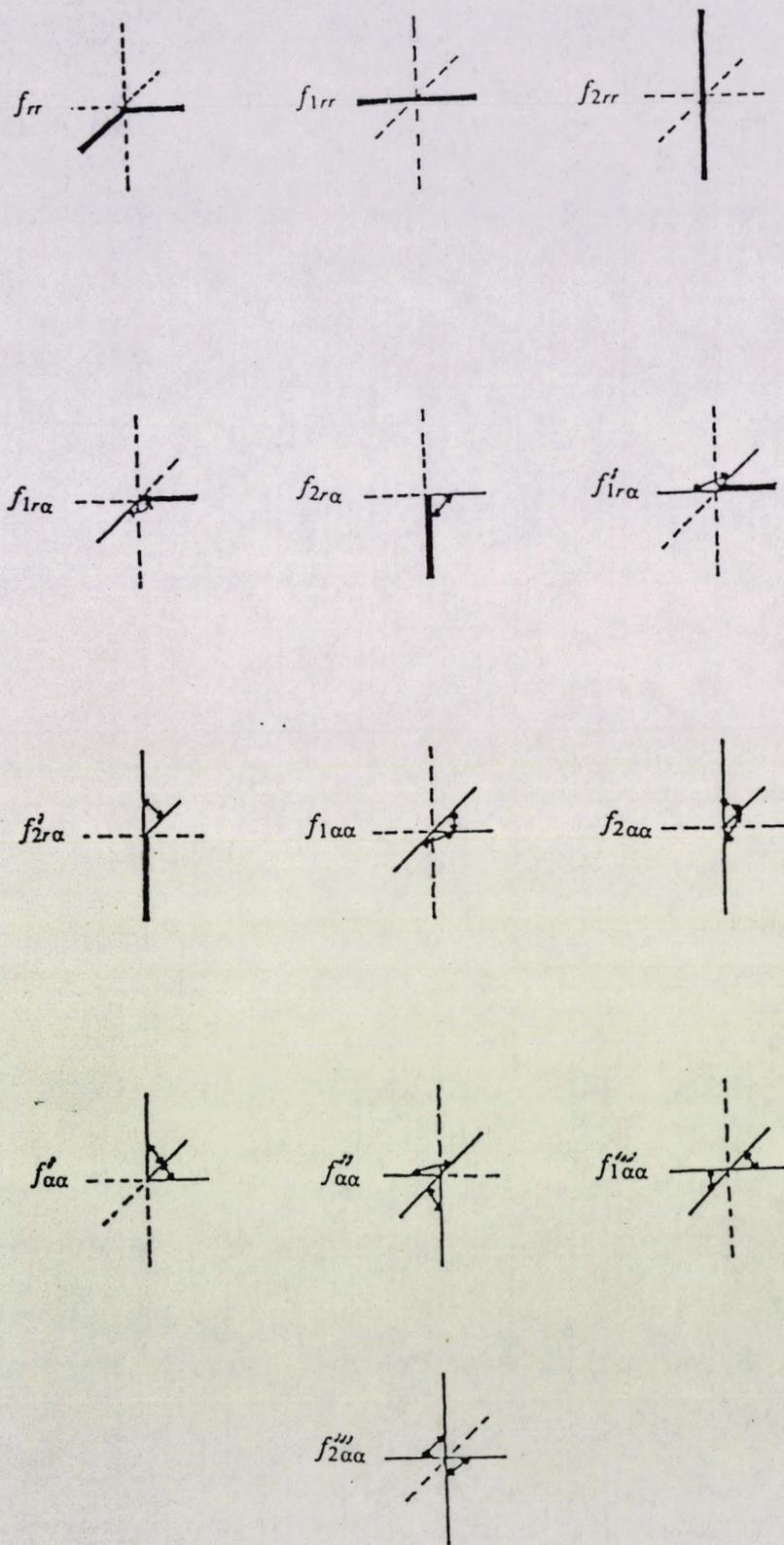
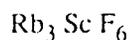


Fig 3.6 : Représentations schématiques des constantes d'interactions internes de l'octaèdre  $ScF_6^{3-}$  utilisées dans les calculs pour les phrases  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) quadratiques

Tableau 3.7

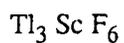
Comparaison des distances interatomiques dans les phases cubique et quadratique.



Définition	Phase cubique Distance interatomique (Å)	Phase quadratique Distance interatomique (Å)
Valence Sc-F	1,990	2,467 2,085
Rb <sup>+</sup> ...F <sup>-</sup> (axe C <sub>3</sub> )	3,273	3,223
Rb <sup>+</sup> ...F <sup>-</sup> (axe C <sub>4</sub> )	2,617	2,448 2,102
Rb <sup>+</sup> ...Rb <sup>+</sup>	4,607	4,569 4,533
Rb <sup>+</sup> ...Rb <sup>+</sup>	3,990	3,936

Tableau 3.8

Comparaison des distances interatomiques dans les phases cubique et quadratique.



Définition	Phase cubique Distance interatomique (Å)	Phase quadratique Distance interatomique (Å)
Valence Sc-F	1,990	2,029 1,957
Tl <sup>+</sup> ...F <sup>-</sup> (axe C <sub>3</sub> )	3,230	2,687
Tl <sup>+</sup> ...F <sup>-</sup> (axe C <sub>4</sub> )	2,560	2,595
Tl <sup>+</sup> ...Tl <sup>+</sup>	4,550	4,552 4,550
Tl <sup>+</sup> ...Tl <sup>+</sup>	3,940	3,694

**Tableau 3.9** Comparaison des distances interatomiques dans les phases cubique et quadratique.



Définition	Phase cubique Distance interatomique (Å)	Phase quadratique Distance interatomique (Å)
Valence Sc-F	1,990	2,673 2,079
$\text{Cs}^+ \dots \text{F}^-$ (axe $\text{C}_3$ )	3,423	3,370
$\text{Cs}^+ \dots \text{F}^-$ (axe $\text{C}_4$ )	2,816	2,646 2,100
$\text{Cs}^+ \dots \text{Cs}^+$	4,162	4,774 4,726
$\text{Cs}^+ \dots \text{Cs}^+$	3,423	3,370

- $k_5$  : interaction métal-métal ( $M_5 - F_6$ )
- $k_6$  : interaction fluor-fluor ( $F_{13} - F_{12}$ )
- $f_{1r}$  : constante de force d'élongation de la liaison dans le plan  $\sigma_h$
- $f_{2r}$  : constante de force d'élongation de la liaison colinéaire à l'axe z
- $f_{1\alpha}$  : constante de force de déformation d'angle formé par des liaisons dans le plan  $\sigma_h$
- $f_{2\alpha}$  : constante de force de déformation d'angle formé par une liaison dans le plan et l'autre sur l'axe z

Parmi les nouvelles constantes de force, celle qui est notée  $k_6$  est caractéristique de l'interaction fluor-fluor appartenant à des octaèdres différents. Elle joue un rôle important sur les fréquences des modes internes des deux octaèdres.

Dans le tableau 3.10 nous avons rassemblé l'ensemble des valeurs des constantes de force obtenues dans le cas de la série  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) quadratique. On constate que malgré le fait que leurs structures sont très proches et que les distances interatomiques changent très peu, il y a un léger changement des constantes d'un composé à un autre. Ceci explique la différence observée dans les fréquences des bandes.

Dans les tableaux (3.11, 3.12, 3.13), nous avons regroupé les valeurs des fréquences calculées et observées ainsi que la distribution de l'énergie potentielle (D.E.P) pour les trois composés. Seulement les contributions de plus de 10% sont présentés. La comparaison entre les différentes constantes de force pour la série  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) montre que, plus l'interaction métal-fluor augmente, plus la liaison Sc-F devient faible, de même pour la déformation angulaire F-Sc-F qui reste très liée à ce type d'interaction. La valeur  $f_\alpha$  varie en sens inverse de la valeur de la constante d'interaction  $M^+...F$ . Ces variations semblent liées aux valeurs des polarisabilités des cations. En réponse à la question du chapitre 1, il semble que le rôle des cations dans les modes internes à l'octaèdre serait de type interaction dipôle-dipôle induit.

Les fréquences externes de translation du cation  $M^+$  restent fonction de sa masse. Plus cette dernière est importante plus la fréquence correspondante au mode translatore diminue ( $\nu_{Tl} < \nu_{Cs} < \nu_{Rb}$ ). Dans ce cas l'interaction serait purement cinétique.

Des tableaux de D.E.P. il semble bien que la région des basses fréquences active en infrarouge contient deux composantes. Une, centrée vers  $80 \text{ cm}^{-1}$ , semble liée plutôt à l'octaèdre car elle contient surtout des constantes relatives à ce dernier. L'autre composante fait appel à plusieurs constantes

Tableau 3.10

Valeurs des constante de force calculées dans le cas des phases  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) quadratiques

Définition	Valeurs des constantes de force		
	$Tl_3 Sc F_6$	$Cs_3 Sc F_6$	$Rb_3 Sc F_6$
$f_{1r}$	1,368	1,376	1,500
$f_{2r}$	1,220	1,253	1,325
$f_{1rr}$	0,210	0,240	0,260
$f_{2rr}$	0,230	0,269	0,280
$f_{rr}$	0,174	0,250	0,264
$f_{1\alpha}$	0,272	0,300	0,330
$f_{2\alpha}$	0,240	0,280	0,308
$f'_{1r\alpha}$	- 0,053	- 0,104	- 0,104
$f'_{2r\alpha}$	- 0,034	- 0,040	- 0,055
$f_{1\alpha\alpha}$	- 0,060	- 0,080	- 0,080
$f_{2\alpha\alpha}$	- 0,070	- 0,095	- 0,100
$f''_{\alpha\alpha}$	0,040	0,047	0,068
$f''_{\alpha\alpha}$	- 0,040	- 0,047	- 0,068
$f'''_{1\alpha\alpha}$	- 0,024	- 0,027	- 0,034
$f'''_{2\alpha\alpha}$	- 0,019	- 0,023	- 0,029
$k_1$	0,500	0,430	0,360
$k_2$	1,100	0,991	0,997
$k_3$	0,060	0,050	0,050
$k_4$	0,015	0,012	0,012
$k_5$	0,008	0,005	0,005
$k_6$	0,180	0,150	0,156

Tableau 3.11

Comparaisons des fréquences observées et calculées dans le cas de  $\text{Rb}_3\text{ScF}_6$  quadratique.

## Modes internes

Description	Symétrie	Nombre d'ondes observées ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nombre d'ondes calculées ( $\text{cm}^{-1}$ )	Distribution de l'énergie potentielle (%)
Valence symétrique $\nu_1 (A_{1g})$	$A_{1g}$	503	503	$29 f_{1r} + 10 f'_{rr} + 22 f_{2r} + 16 k_2$
Valence symétrique $\nu_2 (E_g)$	$A_{1g}$ $B_{1g}$ $B_{2g}$	490 - 379	483 398 377	$26 f_{1r} + 28 f_{2r} + 20 k_2$ $85 f_{1r} + 15 f'_{1rr} + 20 k_1 + 10 k_6$ $94 f_{1r} + 16 f'_{1rr} + 22 k_1$
Déformation symétrique $\nu_5 (F_{2g})$	$B_{1g}$ $B_{2g}$ $E_g$ $E_g$	- - 236 -	216 215 240 199	$20 k_3 + 28 f_{1\alpha\alpha} + 58 f_{1\alpha}$ $19 k_3 + 28 f_{1\alpha\alpha} + 58 f_{1\alpha}$ $10 k_3 + 38 k_6 + 22 f_{2\alpha\alpha} + 33 f_{2\alpha}$ $16 k_3 + 35 f_{2\alpha\alpha} + 54 f_{2\alpha}$
Valence antisymétrique $\nu_3 (F_{1u})$	$A_{2u}$ $E_u$ $E_u$	- 458 426	491 461 447	$76 f_{2r} + 40 k_2$ $110 f_{1r} + 12 k_1$ $119 f_{1r} + 12 k_1$
Déformation antisymétrique $\nu_4 (F_{1u})$	$A_{2u}$ $E_u$ $E_u$	- 257 -	287 240 227	$35 f_{2r} + 20 k_2 + 15 f'_{\alpha\alpha}$ $+ 35 f_{2\alpha} + 15 f''_{\alpha\alpha}$ $18 f_{1r} + 11 k_1 + 12 k_6$ $+ 18 f'_{\alpha\alpha} + 26 f_{1\alpha}$ $+ 17 f_{2\alpha} + 18 f''_{\alpha\alpha}$ $13 f_{1r} + 17 k_1 + 19 f'_{\alpha\alpha}$ $+ 32 f_{1\alpha} + 16 f_{2\alpha} + 19 f_{\alpha\alpha}$
Déformation antisymétrique $\nu_6 (F_{1u})$	$E_u$ $E_u$	145 -	150 141	$11 k_1 + 41 k_6 + 11 k_3$ $57 k_1 + 23 k_3 + 11 f_{1\alpha}$

Tableau 3.11 bis Comparaisons des fréquences observées et calculées dans le cas de de  $\text{Rb}_3\text{ScF}_6$  quadratique

Modes externes

Description	Symétrie	Nombre d'ondes observées ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nombre d'ondes calculées ( $\text{cm}^{-1}$ )	Distribution de l'énergie potentielle (%)
Rotations	$A_{1g}$	-	94	$100 k_3$
	$B_{1g}$	62	63	$89 k_3$
Translations	$E_g$	-	115	$30 k_3 + 45 k_6 + 10 f_{2\alpha\alpha} + 16 f_{2\alpha}$
	$E_g$	76	70	$75 k_3 + 13 f_{2\alpha}$
des ions	$E_g$	-	46	$92 k_3$
	$E_g$	-	19	$12 k_3 + 22 k_4 + 64 k_5$
$(\text{ScF}_6)^{3-}$	$A_{2u}$	-	189	$20 f_{2r} + 37 k_2 + 15 f_{\alpha\alpha} + 35 f_{\alpha\alpha} + 15 f_{\alpha\alpha}$
	$A_{2u}$	-	77	$77 k_3 + 10 k_6$
et $\text{Rb}^+$	$E_u$	118	123	$29 k_1 + 23 k_3 + 34 k_6 + 35 f_{1\alpha}$
	$E_u$	80	79	$49 k_3 + 41 f_{1\alpha}$
	$E_u$	-	61	$46 k_3 + 13 k_4 + 14 k_6 + 12 f_{2\alpha}$
	$E_u$	-	50	$77 k_3 + 15 k_5$
	$E_u$	-	30	$12 f_{1r} + 17 k_3 + 20 f_{2\alpha\alpha} + 15 f_{2\alpha\alpha}$

Tableau 3.12

Comparaisons des fréquences observées et calculées dans le cas de de  $\text{Cs}_3\text{ScF}_6$  quadratique

Modes internes

Description	Symétrie	Nombre d'ondes observées ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nombre d'ondes calculées ( $\text{cm}^{-1}$ )	Distribution de l'énergie potentielle (%)
Valence symétrique $\nu_1 (A_{1g})$	$A_{1g}$	493	494	$26 f_{1r} + 10 f'_{rr} + 22 f_{2r} + 17 k_2$
Valence symétrique $\nu_2 (E_g)$	$A_{1g}$ $B_{1g}$ $B_{2g}$	483 - 370	475 393 372	$26 f_{1r} + 26 f_{2r} + 20 k_2$ $79 f_{1r} + 14 f_{1rr} + 25 k_1 + 10 k_6$ $89 f_{1r} + 15 f_{1rr} + 28 k_1$
Déformation symétrique $\nu_5 (F_{2g})$	$B_{1g}$ $B_{2g}$ $E_g$ $E_g$	- - 229 -	211 211 230 189	$20 k_3 + 29 f_{1\alpha\alpha} + 55 f_{1\alpha}$ $20 k_3 + 30 f_{1\alpha\alpha} + 56 f_{1\alpha}$ $11 k_3 + 40 k_6 + 21 f_{2\alpha\alpha} + 31 f_{2\alpha}$ $19 k_3 + 34 f_{2\alpha\alpha} + 51 f_{2\alpha}$
Valence antisymétrique $\nu_3 (F_{1u})$	$A_{2u}$ $E_u$ $E_u$	- 450 -	480 450 435	$78 f_{2r} + 38 k_2$ $104 f_{1r} + 16 k_1$ $114 f_{1r} + 16 k_1$
Déformation antisymétrique $\nu_4 (F_{1u})$	$A_{2u}$ $E_u$ $E_u$	265 253 -	269 218 205	$30 f_{2r} + 22 k_2 + 12 f'_{\alpha\alpha}$ $+ 36 f_{2\alpha} + 12 f''_{\alpha\alpha}$ $30 f_{1r} + 14 k_1 + 16 k_6$ $+ 14 f'_{\alpha\alpha} + 28 f_{1\alpha}$ $15 f_{2\alpha} + 15 f''_{\alpha\alpha}$ $24 f_{1r} + 22 k_1 + 15 f_{\alpha\alpha}'$ $+ 37 f_{1\alpha} + 15 f_{2\alpha} + 15 f_{\alpha\alpha}''$
Déformation antisymétrique $\nu_6 (F_{1u})$	$E_u$ $E_u$	- -	146 136	$24 k_1 + 17 k_3 + 30 k_6 + 16 f_{1\alpha}$ $48 k_1 + 30 k_3 + 15 f_{1\alpha}$

**Tableau 3.12bis** Comparaisons des fréquences observées et calculées dans le cas de  $\text{Cs}_3 \text{ScF}_6$  quadratique

Modes externes

Description	Symétrie	Nombre d'ondes observées ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nombre d'ondes calculées ( $\text{cm}^{-1}$ )	Distribution de l'énergie potentielle (%)
Rotations	$A_{1g}$	-	94	$100k_3$
	$B_{1g}$	56	51	$89k_3$
et Translations	$E_g$	-	113	$29k_3 + 45k_6 + 11f_{2\alpha\alpha} + 16f_{2\alpha}$
	$E_g$	-	61	$75k_3 + 13f_{2\alpha}$
des ions	$E_g$	-	37	$92k_3$
	$E_g$	-	17	$15k_3 + 20k_4 + 60k_5$
$(\text{ScF}_6)^{3-}$	$A_{2u}$	-	168	$19f_{2r} + 35k_2 + 22k_3$
	$A_{2u}$	-	3	$70k_3$
et $\text{Cs}^+$	$E_u$	125	123	$35k_1 + 21k_3 + 26k_6 + 28f_{1\alpha} + 14f_{2\alpha}$
	$E_u$	78	76	$12f_{1r} + 11k_1 + 29k_3 + 27f_{1\alpha}$
	$E_u$	-	52	$40k_3 + 12k_4 + 12k_6 + 15f_{2\alpha}$
	$E_u$	-	41	$74k_3 + 15k_5$
	$E_u$	-	31	$11f_{1r} + 31k_3 + 77f_{2\alpha}$

Tableau 3.13

Comparaisons des fréquences observées et calculées dans le cas de de  $Tl_3 Sc F_6$  quadratique

Modes internes

Description	Symétrie	Nombre d'ondes observées (cm <sup>-1</sup> )	Nombre d'ondes calculées (cm <sup>-1</sup> )	Distribution de l'énergie potentielle (%)
Valence symétrique $V_1 (A_{1g})$	$A_{1g}$	489	488	$28 f_{1r} + 12 f'_{rr} + 20 f_{2r} + 15 k_2$
Valence symétrique $V_2 (E_g)$	$A_{1g}$ $B_{1g}$ $B_{2g}$	- - 356	486 360 355	$25 f_{1r} + 23 f_{2r} + 24 k_2$ $78 f_{1r} + 13 f_{1rr} + 18 k_1 + 11 k_6$ $90 f_{1r} + 13 f_{1rr} + 17 k_1$
Déformation symétrique $V_5 (F_{2g})$	$B_{1g}$ $B_{2g}$ $E_g$ $E_g$	- - 200 -	189 189 199 180	$19 k_3 + 29 f_{1\alpha\alpha} + 56 f_{1\alpha}$ $18 k_3 + 29 f_{1\alpha\alpha} + 56 f_{1\alpha}$ $11 k_3 + 35 k_6 + 20 f_{2\alpha\alpha} + 29 f_{2\alpha}$ $15 k_3 + 30 f_{2\alpha\alpha} + 50 f_{2\alpha}$
Valence antisymétrique $V_3 (F_{1u})$	$A_{2u}$ $E_u$ $E_u$	- 446 -	460 446 400	$74 f_{2r} + 38 k_2$ $106 f_{1r} + 11 k_1$ $113 f_{1r} + 10 k_1$
Déformation antisymétrique $V_4 (F_{1u})$	$A_{2u}$  $E_u$  $E_u$	244  -  -	244  214  200	$32 f_{2r} + 18 k_2 + 13 f'_{\alpha\alpha}$ $+ 32 f_{2\alpha} + 13 f''_{\alpha\alpha}$ $17 f_{1r} + 10 k_1 + 13 k_6 + 15 f_{2\alpha}$ $+ 17 f_{\alpha\alpha} + 24 f_{1\alpha} + 17 f''_{\alpha\alpha}$ $12 f_{1r} + 18 k_1 + 20 f''_{\alpha\alpha}$ $+ 30 f_{1\alpha} + 20 f'_{\alpha\alpha} + 13 f_{2\alpha}$
Déformation antisymétrique $V_6 (F_{1u})$	$E_u$ $E_u$	- -	125 117	$10 k_1 + 38 k_6 + 10 k_3$ $52 k_1 + 20 k_3 + 10 f_{1\alpha}$

**Tableau 3.13 bis** Comparaisons des fréquences observées et calculées dans le cas de  $Tl_3 Sc F_6$  quadratique  
Modes externes

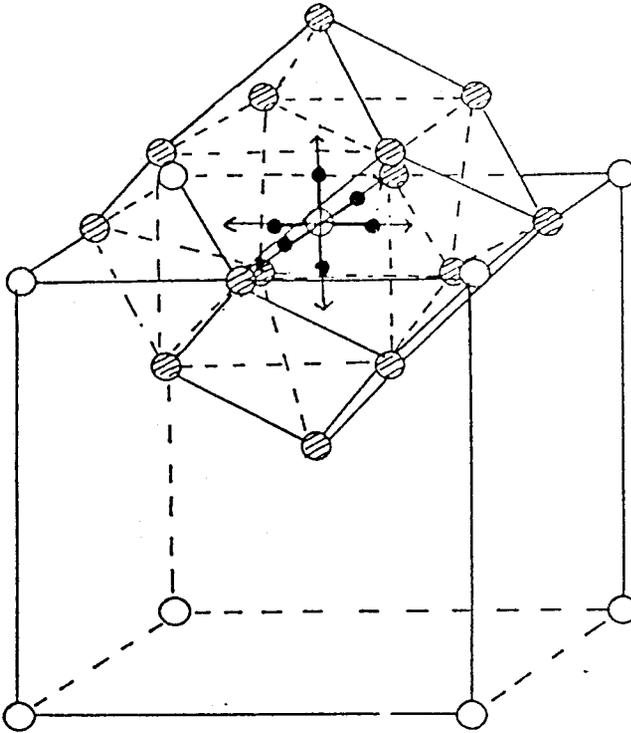
Description	Symétrie	Nombre d'ondes observées (cm <sup>-1</sup> )	Nombre d'ondes calculées (cm <sup>-1</sup> )	Distribution de l'énergie potentielle (%)
Rotations	A <sub>1g</sub>		88	100k <sub>3</sub>
et	B <sub>1g</sub>		40	88 k <sub>3</sub>
translations	E <sub>g</sub>		108	28 k <sub>3</sub> + 40 k <sub>6</sub> + 11 f <sub>2αα</sub> + 15 f <sub>2α</sub>
des ions	E <sub>g</sub>		56	70 k <sub>3</sub> + 10 f <sub>2α</sub>
(Sc F <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>	E <sub>g</sub>		30	90 k <sub>3</sub>
et	E <sub>g</sub>		11	11 k <sub>3</sub> + 20 k <sub>4</sub> + 60 k <sub>5</sub>
Tl <sup>+</sup>	A <sub>2u</sub>		150	18 f <sub>2r</sub> + 35 k <sub>2</sub> + 12 f <sub>αα</sub> + 30 f <sub>αα</sub> + 13 f <sub>αα</sub>
	A <sub>2u</sub>		47	75k <sub>3</sub> + 11 k <sub>6</sub>
	E <sub>u</sub>	105	100	25 k <sub>1</sub> + 20 k <sub>3</sub> + 30 k <sub>6</sub> + 32 f <sub>1α</sub>
	E <sub>u</sub>		78	48 k <sub>3</sub> + 38 f <sub>1α</sub>
	E <sub>u</sub>	105	44	44 k <sub>3</sub> + 11 k <sub>4</sub> + 13 k <sub>6</sub> + 11 f <sub>2α</sub>
	E <sub>u</sub>	80	32	75 k <sub>3</sub> + 14 k <sub>5</sub>
	E <sub>u</sub>		25	12 f <sub>1r</sub> + 16 k <sub>3</sub> + 20 f <sub>2α</sub>

reliées aux cations. La fréquence résultante varie avec la masse du cation comme observé au chapitre 1.

En ce qui concerne les modes de basses fréquences actifs en Raman, on trouve que le mode rotatoire doit se situer vers  $90 \text{ cm}^{-1}$ . Donc comme nous l'avons suggérer dans le chapitre 1, la région des basses fréquences contient surtout des modes translatoires, dont les fréquences restent fonction de la masse du cation.

Enfin nous avons porté sur la figure 3.7 la matrice des déplacements atomiques  $L_x$ , ainsi que la représentation schématique de chaque mode de vibration dans le cas de la phase  $Rb_3ScF_6$  cubique.

Mode d'élongation  $A_{1g}$

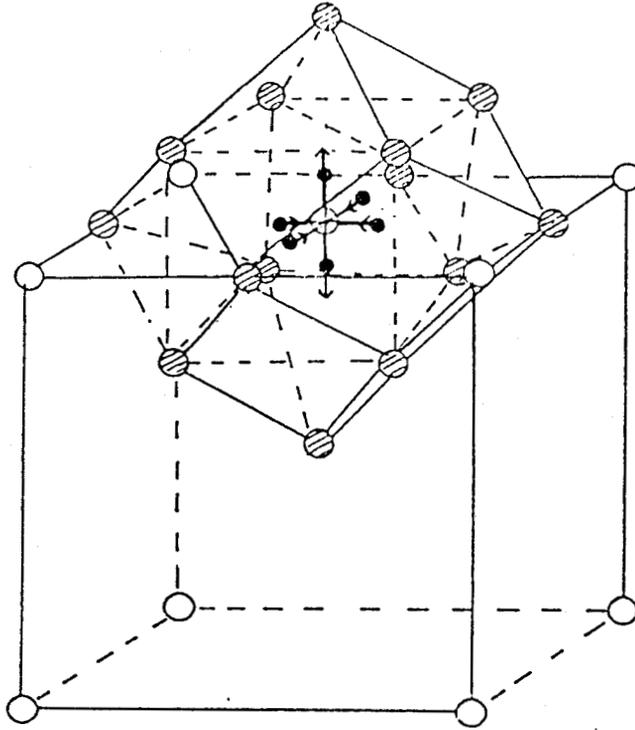


LEMATRIZ  
SYMBLOC NO. 1

EIGENVALUE	18	0.180103	EPRD.	PARAMETER	18	0.0775	LX	PHI1,045	-0.093463	0.000000	0.093463	0.000000
0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0.093463	0.000000	-0.093463	0.000000
-0.193463	0	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.093463	0	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

Fig.3.7: Représentation schématique et matrice  $L_x$  pour chaque mode de vibration dans le cas de  $Rb_3 Sc F_6$  cubique

Mode d'élongation  $E_g$

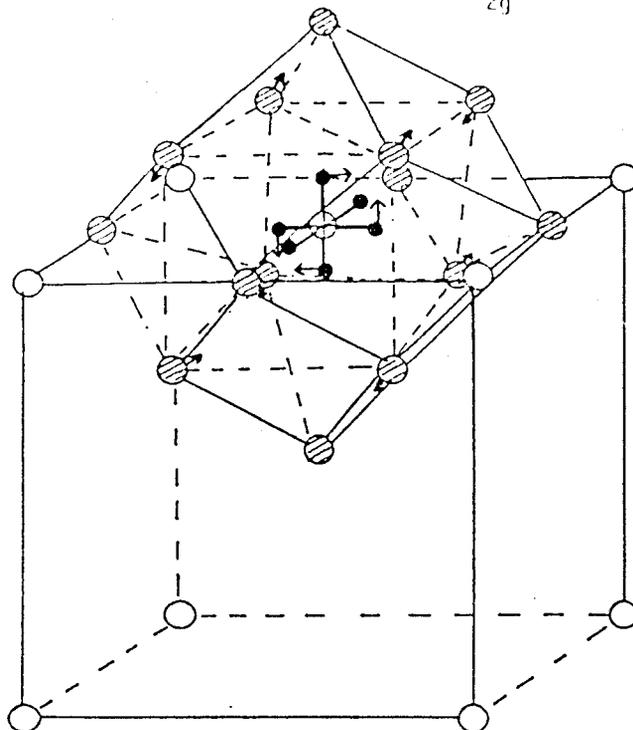


MATRICE  
SYNTHÉTIQUE N°1

PROPRIÉTÉ	12	0.070000	0.000000	PARAMÈTRE	12	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

Suite de la figure 3.7

Mode de déformation  $F_{2g}$



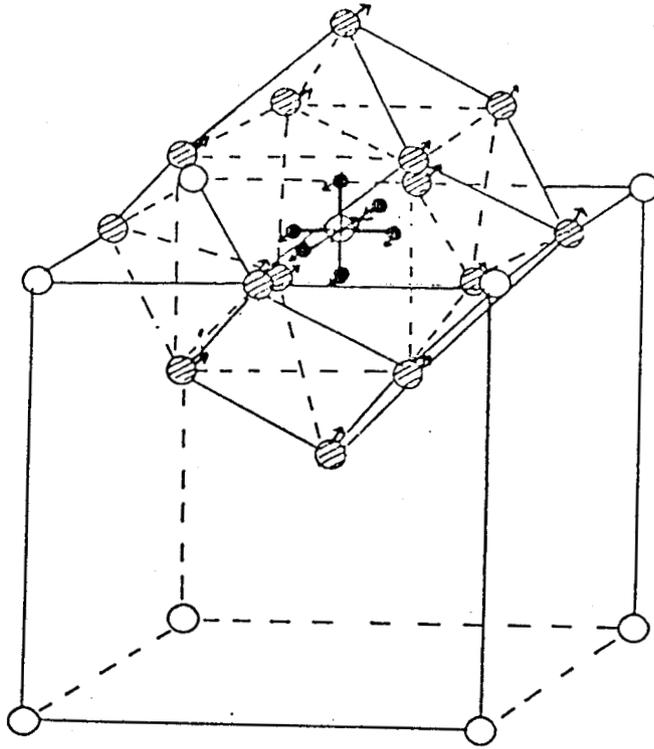
LMATRIX  
SY4.BLOCK NO. 4

EIGENVALUE 1= 0.010077 EPR0. PARAMETER 1= 225.47 LY POLYMS								
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.118147	0.000000	0.000000	0.000000	-0.118147
0.300000	0.000000	0.000000	0.300000	0.118147	0.000000	0.600000	0.000000	-0.118147
0.000000	0.000000	0.000000	-0.007583	0.000000	0.000000	0.007583	0.000000	0.000000

Suite de la figure 3.7



Mode d'élongation  $F_{1u}$

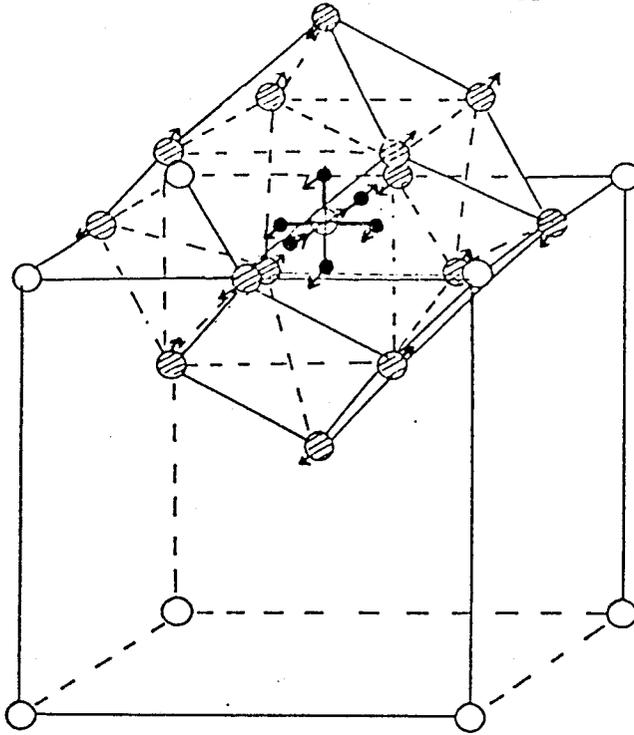


SYN. BLOCK NO. 5

EIGENVALUE 12	0.123478	FREQ.	PARAMETER 12	454.22	LY	FOLLOWS			
-0.093544	0.000000	0.000000	0.002464	0.000000	0.000000	0.002464	0.000000	0.000000	0.000000
0.120418	0.000000	0.000000	0.002464	0.000000	0.000000	0.002464	0.000000	0.000000	0.000000
0.120418	0.000000	0.000000	-0.000040	0.000000	0.000000	-0.000040	0.000000	0.000000	0.000000
-0.003357	0.000000	0.000000							

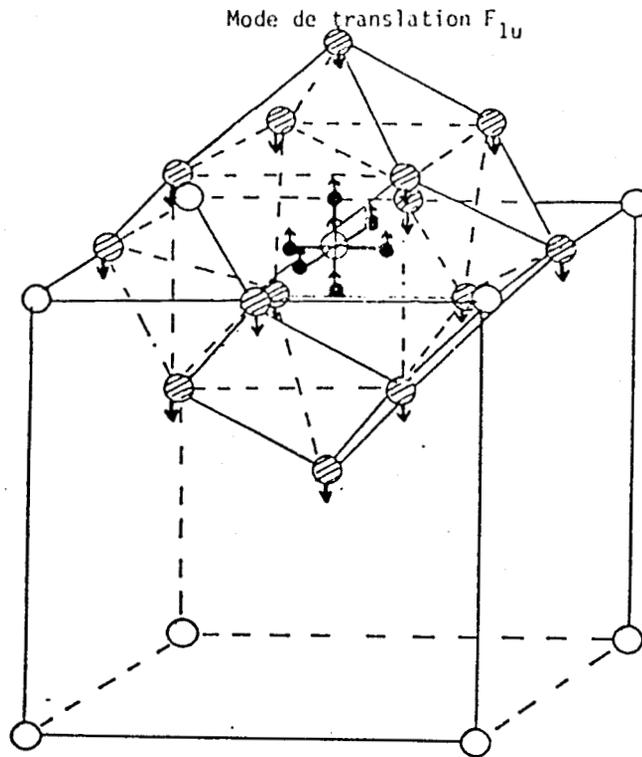
Suite de la figure 3.7

Mode de déformation  $F_{1u}$



EIGENVALUE	RE	0.034154	FREQ.	PARAMETER	RE	258.52	LY	FOLLOWS			
-0.074521	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
-0.075709	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
-0.075709	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.007554	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

Suite de la figure 3.7



EIGENVALUE	$\gamma = 0.000001$	FFFD	PARAMETER	$\gamma = 100.45$	LX	FOLDING			
0.000000	0.000000	0.059453	0.000000	0.000000	0.050706	0.000000	0.000000	0.059453	
0.000000	0.000000	0.059453	0.000000	0.000000	0.050706	0.000000	0.000000	0.059453	
0.000000	0.000000	0.059453	0.000000	0.000000	-0.014080	0.000000	0.000000	-0.014080	
0.000000	0.000000	-0.070240							

Suite de la figure 3.7



### 3.6 Conclusion

A partir des calculs de champ de forces, nous avons déterminé les différentes constantes qui contribuent à la cohésion du cristal dans les deux phases, cubique et quadratique. La comparaison entre les différentes constantes de force obtenues dans les deux cas précédents nous a permis de conclure de manière évidente que la liaison Scandium-Fluor a subi une modification importante après la transition de phase quadratique  $\Leftrightarrow$  cubique. Cette modification implique un changement dans les longueurs des liaisons de l'octaèdre et impose deux constantes de force d'élongation des liaisons Sc-F et ainsi l'apparition d'un doublet issu du mode  $A_{1g}$ .

Une comparaison entre les différentes constantes de force pour la série (M=Rb,Cs,Tl) montre qu'en général les modes internes subissent une interaction du cation qui est dominé par un effet de type dipôle-dipôle induit. Alors que les modes externes de translation dépendent plutôt de la masse du cation.

Une analyse de la D.E.P. et des matrices des déplacements atomiques  $L_x$  nous a permis de séparer les fréquences des modes rotatoires et translatoires dans le spectre Raman et de confirmer les fréquences liées aux modes translatoires de l'octaèdre observées dans le spectre infrarouge.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE 3

- [1]: S. TURRELL, S. HAFSI, P. CONFLANT, P. BARBIER and J.C. CHAMPARNAUD  
J. Mol. Spectr. (sous presse)
- [2]: B. WOJTKOWIAK et M. CHABANEL  
"Spectrochimie Moléculaire", Technique et Documentation, Paris (1977)
- [3]: E. BRIGHT WILSON, J.C. DECIUS and P.C. CROSS  
"Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra", Mc GRAW  
- Hill Book Company Inc., New York (1955)
- [4]: G. HERZBERG  
"Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand Company, Inc.,  
New York (1945)
- [5]: S.J. CYVIN  
Acta. Polytechn. Scand. 279, 1 (1960)
- [6]: A.G. MEISTER and F.F. CLEVELAND  
Am. J. Phys. 27, 965 (1957)
- [7]: K. NAKAMOTO  
"Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", J. Wiley, New York (1963)
- [8]: C.W.F.T. PISTORIUS  
J. Chem. Phys. 27, 965 (1957)
- [9]: J. UTILIG. Z. Angew. Math. Mechan. 40, 123 (1960)
- [10]: C.W.F.T. PISTORIUS  
J. Chem. Phys. 28, 514 (1958)
- [11]: K. VENKATESWARLU and S. SUNDURAN  
J. Chem. Phys. 23, 2365 (1955)
- [12]: J.E. LENNARD-JONES and B.M. DENT  
Proc. Roy. Soc. A112, 230 (1926)
- [13]: T. SHIMANOUCI  
J. Chem. Phys. 17, 245 (1949)
- [14]: D.F. HEATH and J.W. LINNETT  
Trans. Faraday Soc. 44, 561 (1948)
- [15]: D.F. HEATH and J.W. LINNETT  
Trans. Faraday Soc. 44, 878 (1948)

- [16]: J.E. LENNARD-JONES  
Proc. Roy. Soc. A106, 463 (1924)
- [17]: H.C. UREY and C.A. BRADLEY  
Phys. Rev. 38 1969 (1931)
- [18]: B.B. SRIVASTAVIA, A.K. DUBLISHAND and A.N. PANDEY  
J. Mol. Struc. 15, 421 (1973)
- [19]: R. BECKER, A. LENTZ und W.SAWODNY  
Z. Anorg. Allg. Chem. 420, 210 (1976)
- [20]: A. LENTZ  
Z. Anorg. Allg. Chem 408, 255 (1971)
- [21]: RAN B. SINGH and D.K. RAI  
Canad. J. Phys. 43, 167 (1965)
- [22]: G.M. BEGUN and A.C. RUTENBERG.  
Inorg. Chem. 6, 2212 (1967)
- [23]: T. SHIMAMOUCI and M. TSUBOI  
J. Chem. Phys. 35, 1579 (1961)
- [24]: R.M. BADGER  
J. Chem. Phys. 2, 128 (1934)
- [25]: R.M. BADGER  
J. Chem. Phys. 3, 710 (1935)
- [26]: W. GORDY  
J. Chem. Phys. 14, 305 (1946)
- [27]: D.R. HERSCHBCH and V.W. LAURIE  
J. Chem. Phys. 35, 458 (1961)
- [28]: S. SCHNEIDER und R. HOPPE  
Z. Anorg. Allg. Chem. 376, 268 (1970)
- [29]: HOWARD H. CLAASEN  
J. Chem. Phys. 30, 968 (1959)
- [30]: S. MAHMOUDI  
Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Alger (1971)

## CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude structurale par spectrométries infrarouge et Raman de la série  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Na, K, Rb, Cs, Tl$ ) à température ambiante, nous a apportée une meilleure compréhension de leur structure et des différentes distortions qui les imposent. Cette étude a été effectuée en s'appuyant sur des résultats cristallographiques.

Les résultats obtenus par spectrométries vibrationnelles à température ambiante montrent la grande analogie structurale des composés  $M_3 Sc F_6$  ( $M = K, Rb, Cs, Tl$ ) et nous amènent à les classer dans le système quadratique de groupe d'espace centrosymétrique  $D_{4h}^6$ . Par contre pour  $Na_3 Sc F_6$  du fait de la faible taille de l'atome de sodium, les distortions de la maille sont encore plus importantes. Par analogie avec des études faites sur des composés de type  $Na_3 Fe F_6$  et  $Na_3 In F_6$ , il semble que les octaèdres ont subi non seulement une rotation autour de leur axe  $C_4$ , mais aussi un basculement. En outre, le sodium est plus léger que les autres cations de la série étudiée ( $K, Rb, Cs, Tl$ ), ce qui entraîne une superposition des bandes des modes externes de translations de  $Na^+$  et celles de déformations angulaires.

Une étude des composés  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) en fonction de la température a été entreprise en utilisant trois techniques d'analyse : la calorimétrie différentielle, la diffraction des rayons X et la spectrométrie de diffusion Raman. Tous les résultats obtenus montrent l'existence de deux transitions de phase dans ces composés. Comme la spectroscopie Raman est sensible aux effets locaux alors que la diffraction des rayons X et la D.S.C. réfléchissent plutôt les effets globaux du réseau, nous attribuons la première transition à une égalisation des liaisons de l'octaèdre. Par contre la deuxième transition consiste en une mise en ordre à longue distance des octaèdres autour des axes et elle entraîne un changement du groupe d'espace du système quadratique au système cubique.

Un calcul de champ de forces a été mené sur les composés  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) dans les deux phases cubique et quadratique. Ce travail avait pour but la détermination des forces qui dominent ces structures. La comparaison des résultats dans les deux phases, montre que le changement le plus important subi par le système au cours de la transition de phase quadratique  $\leftrightarrow$  cubique est la variation des longueurs des liaisons Sc - F, qui implique deux liaisons Sc - F différentes et qui conduit à l'apparition d'un doublet issu du mode  $A_{1g}$ . Plus l'interaction métal-métal et métal-fluor (le métal représente soit un alcalin soit le thallium) augmente plus la liaison Sc - F devient faible. Il en est de même pour la déformation angulaire F - Sc - F qui reste très liée à ce genre d'interaction. La valeur de

$f_{\alpha}$  évolue en sens inverse de la constante d'interaction  $M^+...F^-$ . En général l'effet du cation sur les modes internes de l'octaèdre semble être des interactions du type dipôle-dipôle induit. Tandis que les fréquences externes de translations du cation restent surtout fonction de sa masse.

Enfin ce travail nous a permis de montrer que la spectroscopie, et en particulier la diffusion Raman, permet de compléter les données fournies par d'autres techniques d'analyse, par exemple la diffraction des rayons X et la calorimétrie. De plus les calculs de champs de forces peuvent aider dans les attributions des bandes observées dans les spectres de vibrations, et également permettre l'explication des phénomènes imposés par les forces interatomiques.

ANNEXE A



DENOMBREMENT DES MODES NORMAUX DE VIBRATION DANS LES CRISTAUX

### A.1 Dénombrement des modes normaux de vibration dans les cristaux

Il existe  $3N - 3$  degrés de liberté pour un cristal contenant  $N$  atomes. Cependant, puisque les longueurs d'onde des transitions mises en jeu sont toujours très grandes comparées aux dimensions de la maille élémentaire, la plupart des mailles se meuvent en phase.

Ainsi, du grand nombre possible de vibration, seules les vibrations de la maille élémentaire vont apparaître comme des modes distincts (vecteur d'onde  $K = 0$ ). Ceci montre que l'analyse de la maille élémentaire ou réduite dans le cas où cette dernière peut être multiple, est suffisante pour rendre compte des vibrations observées.

Si cette maille contient  $N$  atomes, il existe  $3N$  degrés de liberté : 3 de ces degrés correspondent à des translations d'ensemble de la maille qui sont dues à la propagation d'ondes sonores dans le cristal. Ces modes sont appelés acoustiques.

Les  $3N - 3$  modes restant se répartissent ensuite en modes internes et externes de la façon suivante :  
Supposant un cristal moléculaire à  $Z$  molécules par maille et soit  $P$  le nombre d'atomes que contient chacune des molécules :

- $3ZP - 3$  est le nombre total de modes normaux de vibration
- $3ZP - 3$  sont des vibrations externes de translations
- $3Z$  sont des vibrations externes de libration ou rotation empêchée
- $Z(3P - 6)$  sont les vibrations internes des molécules.

Si le cristal est ionique, le dénombrement est un peu différent car on doit considérer séparément les ions polyatomiques et les ions monoatomiques :

- les ions polyatomiques ont 6 degrés de libertés (3 en rotation et 3 en translation)
- les ions monoatomiques n'ont que 3 degrés de libertés en translation.

Si  $X$  est le nombre de groupements polyatomiques à  $P$  atomes chacun et  $Y$  le nombre de groupements monoatomiques par maille :

- $3(XP + Y) - 3$  est le nombre total de modes normaux de vibrations
- $3(X + P) - 3$  sont des vibrations externes de translation
- $3X$  sont des vibrations externes de libration ou de rotation empêchées

- 3(3 P - 6) sont les vibrations internes des ions polyatomiques

Ceci n'est qu'un dénombrement succinct ne pouvant donner qu'une idée très générale puisqu'il fait abstraction des différents types de vibrations possible. Aussi est-il nécessaire à l'aide du groupe facteur de déterminer le nombre et l'espèce des vibrations du cristal.

## A.2 Méthode de Bhagavantam et Venkatarayudu

Cette méthode est analogue à celle utilisée pour le dénombrement des modes normaux de vibration d'une molécule isolée. Le nombre de ces modes normaux étant donné par la formule :

$$N_k = \frac{1}{g} \sum_j n_j \chi_k^{(r)} \cdot \chi_j^{(r)}$$

où :

- $g$  est l'ordre du groupe facteur
- $n_j$  nombre d'opération dans la classe  $j$
- $\chi_k^{(r)}$  caractère des représentations irréductibles
- $\chi_j^{(r)}$  caractère tiré de la table de caractère du groupe facteur.

Les caractères  $\chi_k^{(r)}$  correspondent aux différentes représentations sont les suivants :

- Nombre total de modes formaux de vibrations

$$\chi_j^{(r)} = W_r \left( \pm 1 + 2 \cos \frac{2K\pi}{n} \right)$$

où

$W_r$  est le nombre d'atomes invariants dans les opérations de symétrie du cristal.

- Modes acoustiques

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

- Modes externes de translation

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

où

$W_r^{(s)}$  est le nombre de groupes polyatomiques ou monoatomiques restant invariants.

- Modes externes de libration ou rotation empêchée

$$\chi_j^{(r)}[L] = W_r (s - n) \left( 1 \pm 2 \cos \frac{2K\pi}{n} \right)$$

où

$W_r (s - n)$  nombre de groupes polyatomiques restants invariants.

**ANNEXE B**

**METHODE DE CALCUL DE CHAMP DE FORCES**

## B.1 Introduction

Durant ces dernières années, la méthode GF de calcul des vibrations normales de Wilson a été adaptée par divers auteurs à l'étude des réseaux cristallins. Shimamouchi (1) a proposé une méthode empirique pour traiter les vibrations spectrométriquement actives (c'est-à-dire pouvant être actives en infrarouge ou/et en Raman). Par la suite, Piseri et Zerbi (2) ont proposé une méthode pour obtenir le déterminant séculaire en fonction du vecteur d'onde. Ces auteurs ont également démontré que le modèle de Shimamouchi n'était qu'un cas particulier du problème général. La plupart des calculs effectués à partir de cette méthode ont été publiés soit par le groupe de Zerbi, soit par le groupe Shimamouchi. Les premiers se sont plutôt penchés sur les études des structures de polymères par diffraction de neutrons et calculent en général la courbe de dispersion complète, pour le plus grand nombre possible de valeurs de K (3). Les seconds ont travaillé sur des systèmes ioniques (4), et des hexacyanures (5), ainsi que sur des polymères (6). Deux autres groupes, ont utilisé la méthode de Shimamouchi pour calculer les vibrations normales de plusieurs hexahalogénures (7,8).

## B.2 Méthode de calcul

Le calcul des constantes de forces est effectué selon le processus suivant :

A l'aide de considérations cristallographiques

- Définition des coordonnées internes  $\mathbf{R}$  ( $\mathbf{R}_{op} = \sum_{ijk} R_{ijk}$ ) et des coordonnées cartésiennes  $\mathbf{X}$  ( $\mathbf{X}_{op} = \sum_{ijk} X_{ijk}$ )
- Calcul de la Matrice  $\mathbf{B}_{op}$  ( $\mathbf{R}_{op} = \mathbf{B}_{op} \mathbf{X}_{op}$ )
- Calcul de la matrice  $\mathbf{F}$  en coordonnées internes
- calcul de la matrice  $\mathbf{F}$  en coordonnées cartésiennes ( $\mathbf{F}_{op}^c = \mathbf{B}_{op} \mathbf{F}_{op}^i \mathbf{B}_{op}$ )

Sur la base des résultats des calculs du groupe facteur et en considérant, dans chaque représentation irréductible, la distribution des effets des opérations de symétrie sur chaque coordonnée interne :

- calcul de  $U^{xs}$  par ( $S_{op} = U X_{op}$ )
- calcul de  $U^{rs}$  par ( $S_{op} = U R_{op}$ )
- Définition de la matrice  $\mathbf{G}$  en coordonnées cartésiennes;  $G_{op}^{cs}$  en écrivant  $G_{op}^c = \sum_{ijk} G_{ijk}^c$
- Calcul de  $G_{op}^{cs}$  par ( $U^{xs} G_{op}^c U^{xs}$ )
- Calcul de  $F_{op}^{rs}$  par ( $U^{rs} F_{op}^r U^{rs}$ )
- Calcul de  $F_{op}^{xs}$  par ( $U^{xs} F_{op}^s U^{xs}$ )

### B.3 Programme de calculs de champs de force

Les programmes de calculs de champs de forces dans les cristaux que nous avons utilisés sont issus des versions réalisées par Schimamouchi. La description détaillée de ces programmes a été donnée dans la thèse de 3ème cycle de D. Dohy (8). Nous rappellerons ici uniquement les organigrammes (Tableaux B.1, B.2).

La réalisation des calculs a été faite sur un miniordinateur MINI 6 BULL COS 400 du laboratoire.

Tableau B.1 : Organigramme du PROGRAMME AXSMF

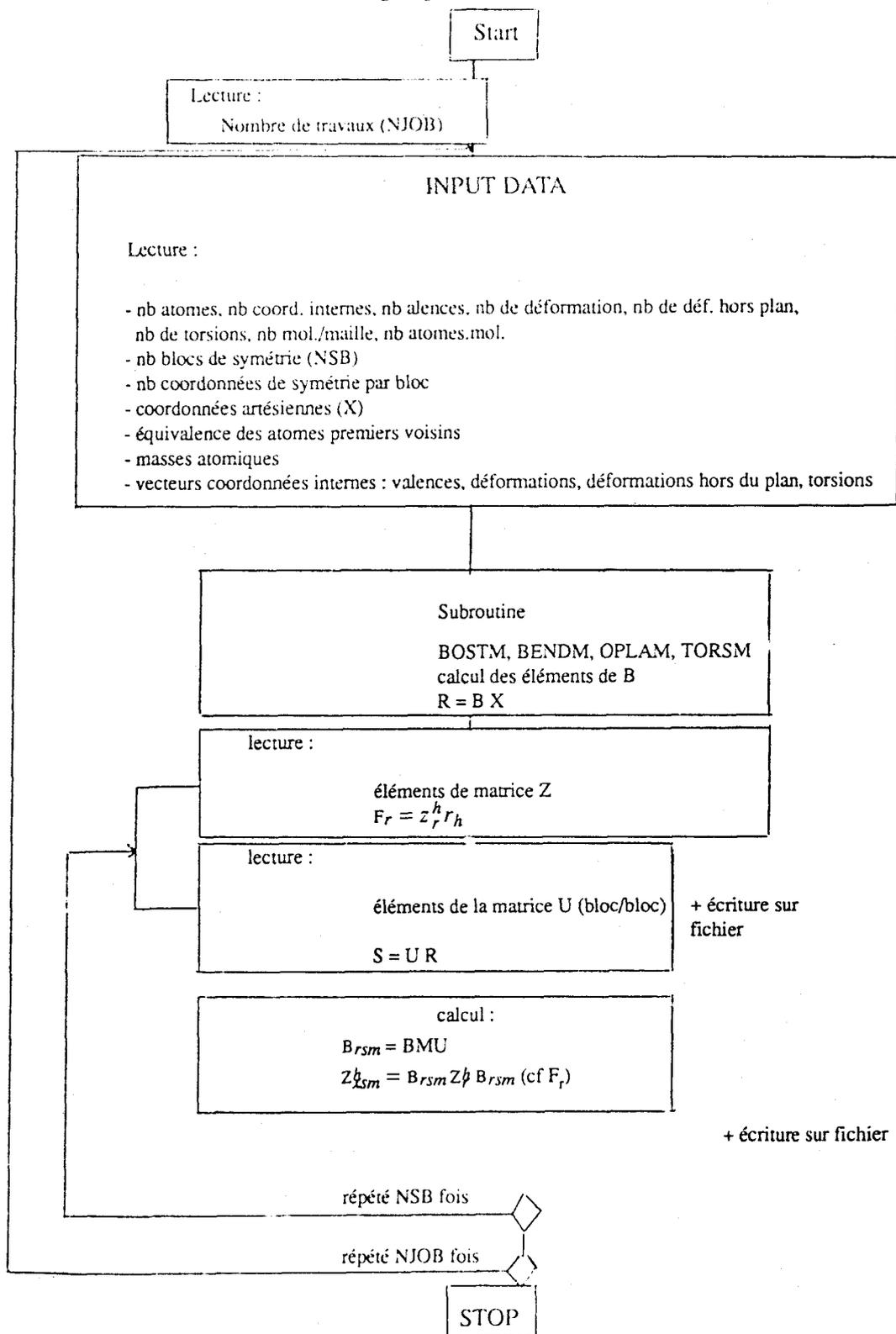
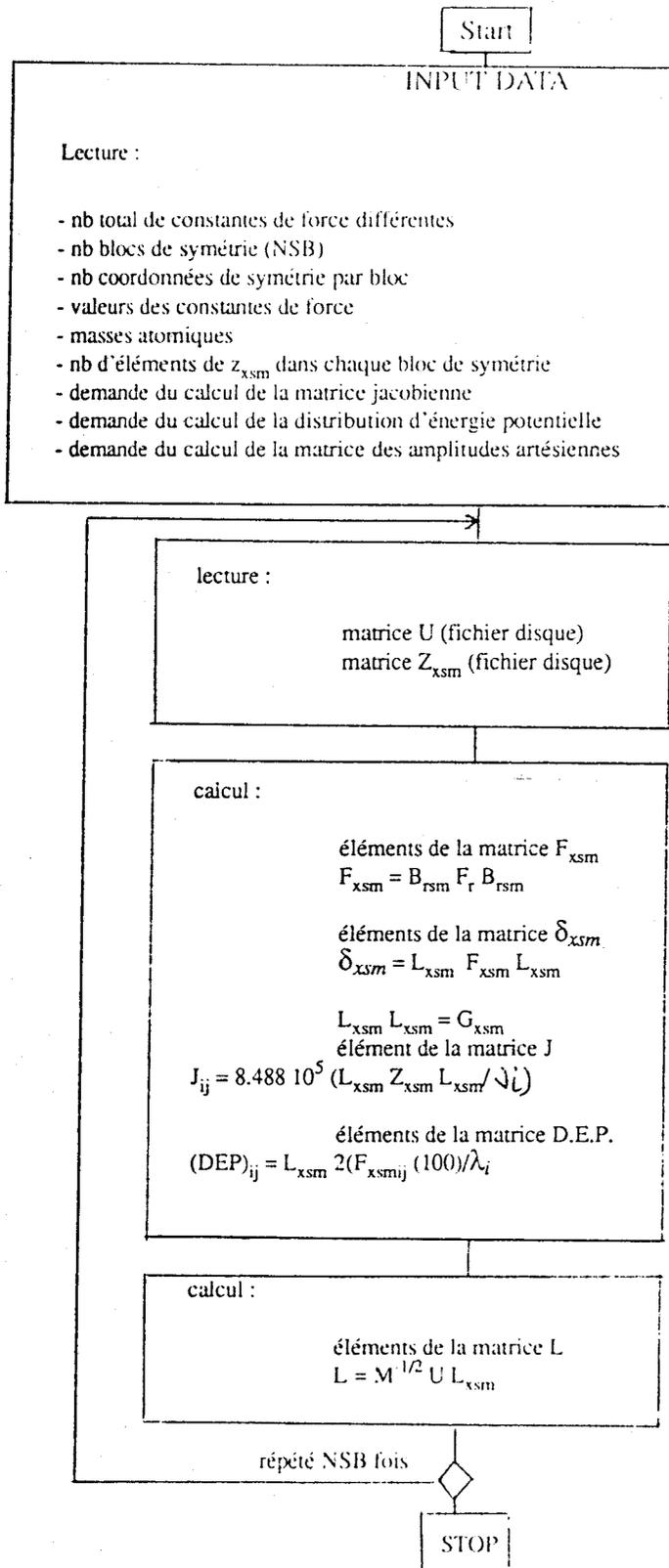


Tableau B.2 : Organigramme du PROGRAMME CARF



ANNEXE B

- [1] : T. SHIMANOUCI MITSUBOI and T. MIYAZAWA  
J. Chem. Phys., 35, 17 (1961)
- [2] : L. PISERI and G. ZERBI  
J. Mol. Spectr., 26, 254 (1968)
- [3] : R. TURBINO and G. ZERBI  
J. Chem. Phys., 51, 4509 (1969)
- [4] : L. LANDAU ET E. LIFCHITZ  
"Physique statistiques", Edition Mir, Moscou (1967)
- [5] : I. NAKAGAWA and T. SHIMANOUCI  
Spectrochim. Acta, 26A, 131 (1970)
- [6] : M. TASUMI, T. SHIMANOUCI ANT T. MIYAZAWA  
J. Mol. Spectr., 9, 261 (1962)
- [7] : M. DEBEAU  
Thèse doctorat ès Sciences, Paris (1969)
- [8] : S. TURRELL  
Thèse doctorat, Bordeaux (1970)
- [9] : D. DOHY  
Thèse de 3ème cycle, Paris (1982)

ANNEXE C

**METHODES EXPERIMENTALES**

### C.1 Spectromètre Raman-Laser

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés sur un spectromètre Coderg type T 800. La préparation des échantillons dans ce cas doit être particulièrement soignée de façon à éviter les phénomènes de fluorescence. Cette dernière se traduit sur le spectre par une ligne de base fortement inclinée à partir de l'excitatrice. Le schéma de principe de l'appareil est rappelé à la figure C.1. Cette installation comporte :

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

#### Source-Laser

Le spectromètre est équipé de deux lasers Spectra-Physics : un à Argon ionisé dont les principales raies d'émission sont 488,0 et 514,5 nm de puissance 1 W et l'autre à Krypton ionisé possédant comme raies principales d'émission 530,2, 568,2 et 647,1 nm. La puissance disponible est de 0,4 W pour les deux premières et 0,8 W, pour la dernière. Les spectres de diffusion Raman sont obtenues avec les excitatrices 488,0 et 514,5 nm.

#### Platine de transfert

Elle assure et maintient la focalisation optimale du faisceau Laser dans l'axe du porte échantillon et le transfert de la lumière diffusée sur la fente d'entrée F1 du triple monochromateur par l'intermédiaire de l'objectif de transfert (Fig. C.2).

### C.2 Spectromètre Infrarouge

Les spectres d'absorption infra rouge ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier IFS 113 V de Bruker (Fig. C.3). On fabrique des pastilles contenant 5 à 10 % de la poudre à analyser infiniment broyée et mélangée à une poudre disperssive (polyéthylène) ; la pastille est préparée dans une matrice à l'aide d'une presse sous une pression de quelques tonnes/cm<sup>2</sup>. Nous

obtenons des pastilles de 1 à 2 mm d'épaisseur pour un diamètre de 13 mm. Cette méthode est très intéressante car elle permet d'effectuer des spectres avec de très petites quantités de produit.

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

L'appareil dispose de deux sources :

- une lampe Globar pour l'IR moyen de 4 000 à 400  $\text{cm}^{-1}$
- une lampe à vapeur de mercure pour l'IR lointain 700 à 10  $\text{cm}^{-1}$

6 séparatrices permettent d'explorer les domaines suivants :

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

La résolution est liée à la différence de marche de l'interféromètre. Elle est une caractéristique importante de l'appareil. Elle peut varier approximativement de 32  $\text{cm}^{-1}$  à 3.10<sup>-2</sup>  $\text{cm}^{-1}$ . Un support électronique, relié au spectromètre, permet à moyenne résolution, d'obtenir un interférogramme en quelques dizaines de ms.

### C.3 Préparations des échantillons

Les produits étudiés ont été préparés au Laboratoire de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Limoges par J.C. CHAMPARNAUD.

Produits de départ :

1. Les fluorures alcalins et de thallium sont des produits commerciaux, pour analyse, dont la pureté est égale ou supérieure à 99 %. Ces fluorures sont séchés avant emploi en les maintenant une heure sous vide primaire à des températures comprises entre 200 et 300 °C.
2. Le fluorure de scandium est obtenu à partir de l'oxyde de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  en deux temps.
  - a) Préparation d'un hydrate  $\text{Sc F}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  par action de l'acide fluorhydrique à 40 % sur  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  à la température ambiante, puis évaporation lente sur bain de sable aux environs de 100 °C.
  - b) Déshydratation de  $\text{Sc F}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  sous courant de HF gazeux anhydre à 600 °C.

### Synthèse des composés

Les fluorures de départ en proportion stoechiométriques sont broyés et mélangés en boîte à gants

soigneusement desséchées à l'aide d'anhydride phosphorique. Toutes les réactions de préparation des composés fluorés sont réalisées par interaction directe des fluorures MF et Sc F<sub>3</sub> à l'état solide en tube d'or ou de platine scellé.

Les températures de réaction s'échelonnent entre 600 et 800 °C, des recuits aux mêmes températures alternant avec des broyages toutes les douze heures environ sont nécessaires pour obtenir une réaction complète. Tous les composés obtenus sont de couleur blanche.

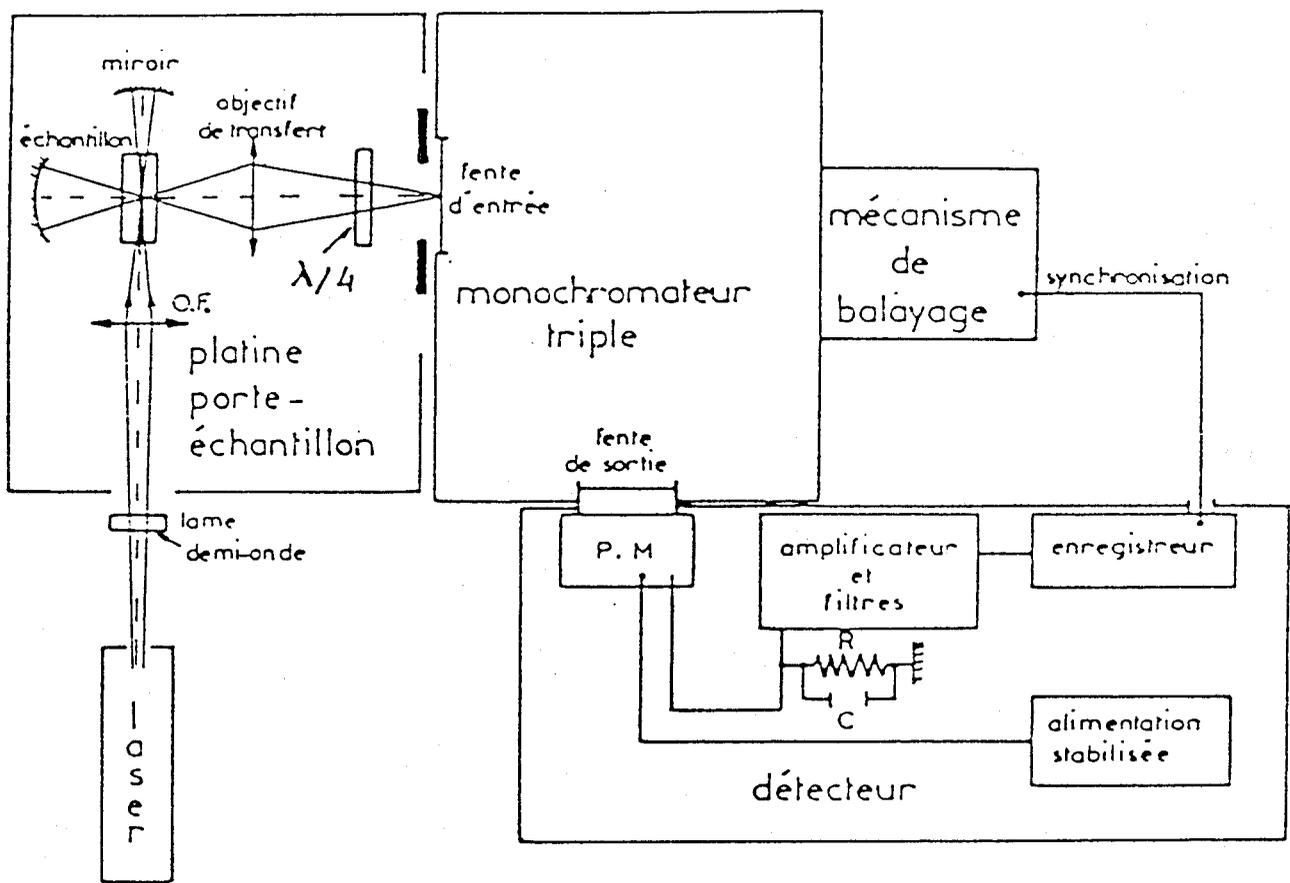


Fig. C.1 : Installation Raman-Laser de type conventionnel.

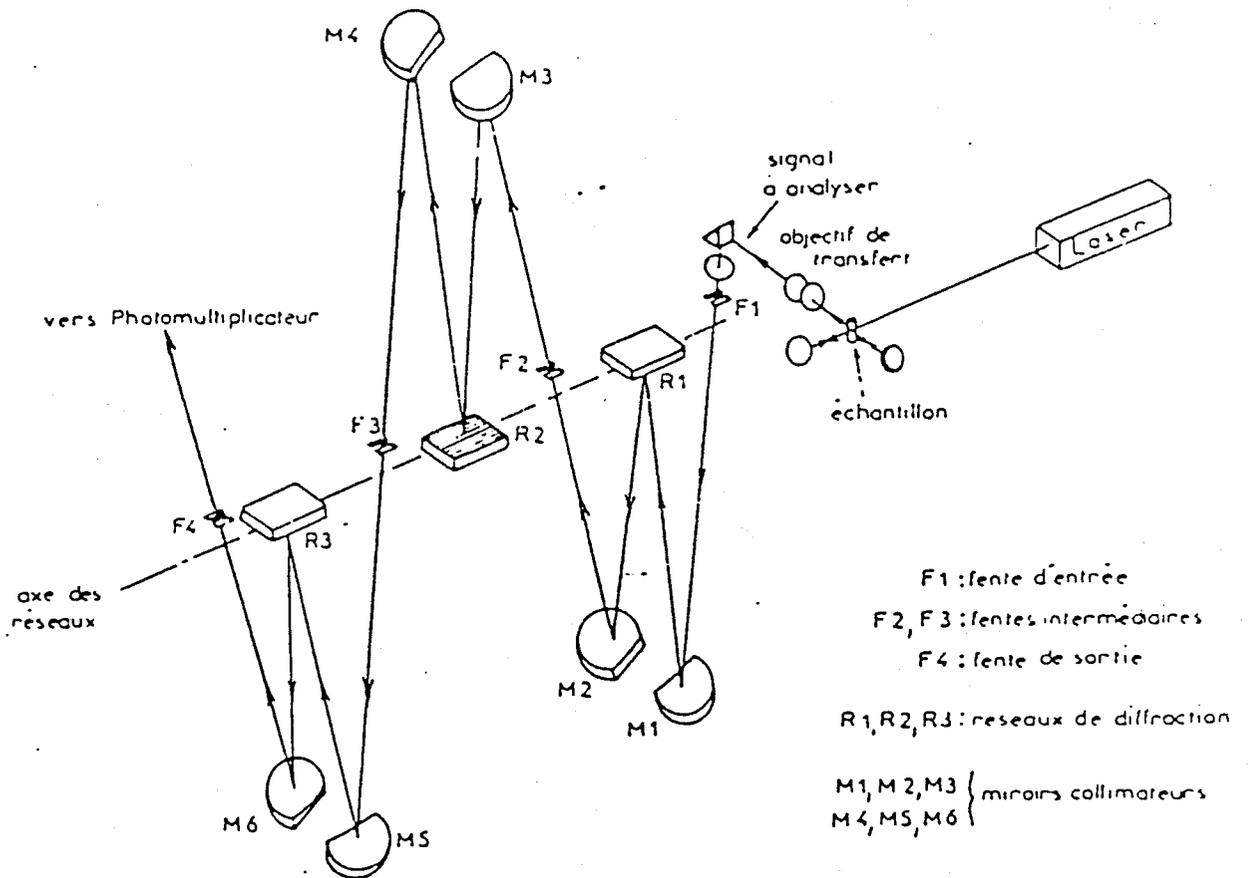


Fig. C.2 : Schéma optique du triple monochromateur.

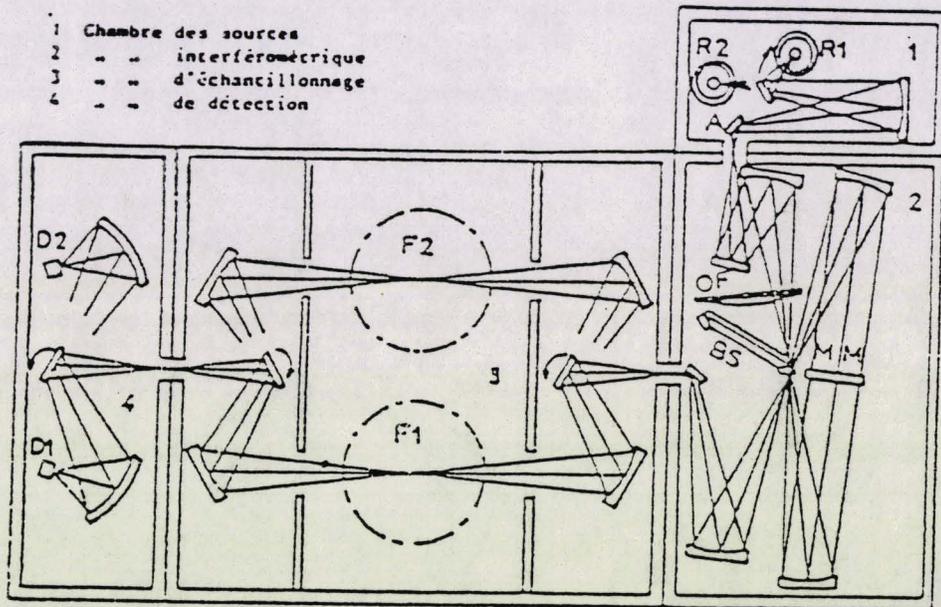


Fig. C.3 : Schéma de l'ensemble de l'appareil I.R.T.F.

## RESUME DE LA THESE

L'objet de ce travail est l'étude structurale de quelques hexafluoroscandates d'éléments monovalents de type  $M_3ScF_6$  ( $M = Na, K, Rb, Cs, Tl$ ). Les résultats spectroscopiques ont permis de confirmer une grande similitude de structure des différentes phases  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ). Parmi les symétries possibles, le groupe  $C_{4v}^6$  peut-être éliminé au profit du groupe  $D_{4h}^6$  centrosymétrique. L'application de la théorie de groupe aux résultats spectroscopiques et cristallographique mène à une hypothèse que le dédoublement marqué, du mode totalement symétrique  $\nu_1(A_{1g})$ , peut être dû au fait que les longueurs des liaisons Sc - F dans le plan  $\sigma_h$  sont différentes de celles suivant l'axe z.

Un étude en fonction de la température des espèces  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) a été réalisée avec trois techniques différentes : la calorimétrie différentielle, la diffraction des rayons X et la spectrométrie Raman. Des résultats obtenus par les trois techniques montrent l'existence de deux transitions de phase pour chaque système. La première correspond à un réarrangement des octaèdres dans le système quadratique alors que la deuxième est une transition qui concerne l'ordre à plus grande distance qui correspond à un changement de symétrie quadratique à cubique.

Les résultats des calculs de champ de forces dans le cas des phases  $M_3 Sc F_6$  ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) quadratique et cubique sont cohérents avec l'hypothèse qu'au cours de la transition de phase quadratique  $\Leftrightarrow$  cubique, les liaisons Sc - F subissent un changement important.

### MOTS CLES :

Spectrométrie Raman  
Spectrométrie infrarouge  
Transitions de phase  
Hexafluoroscandates des métaux alcalins  
Calculs de champs de forces