



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Vb 81665

Laboratoire
Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques
Centre Lorrain d'Optique et Électronique des Solides
UNIVERSITÉ DE METZ et SUPÉLEC

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ
(Option : Physique du Solide)

par

Madjid KEMICHE

| BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ | |
|--------------------------------------|------------------------|
| N° inv. | 1994/1955 |
| Cote | S/M ₃ 94/65 |
| Loc | Magasin |

**CRISTALLOGÉNÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE,
THERMODYNAMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DES MALATES
HYDROGÉNÉS DE LITHIUM ET D'AMMONIUM - RÔLE DES
GROUPEMENTS ORGANIQUES ET DES LIAISONS HYDROGÈNE
DANS LES PROPRIÉTÉS VIBRATIONNELLES.**

soutenue le 13 Décembre 1994 à l'Amphithéâtre de Supélec, devant la commission d'examen

A. GOLTZÉNÉ
B. JANNOT
M. GERL
B. WYNCKE
P. BECKER
C. CARABATOS-NÉDELEC

Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, rapporteur
Professeur à l'Université de Dijon, rapporteur
Professeur à l'Université Henry Poincaré - Nancy1, président
Chargé de Recherche au CNRS de Nancy, examinateur
Maître de Conférences à l'Université de Metz, directeur de thèse
Professeur à l'Université de Metz, directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce mémoire de thèse est pour moi l'occasion de remercier toutes celles et tous ceux qui, d'une façon ou d'une autre, ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je souhaite, avant tout, exprimer à toute ma famille ma profonde reconnaissance pour tous les sacrifices consentis sans relâche depuis des années.

Mes remerciements vont à mes deux directeurs de thèse, Monsieur le Professeur **Constantin CARABATOS-NEDELEC**, fondateur du C.L.O.E.S, et Monsieur **Paul BECKER**, Maître de conférences Docteur d'Etat, pour leur accueil, leur soutien et leur disponibilité de tous les instants.

Je tiens à remercier Messieurs **A. GOLTZENE**, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg et **B. JANNOT**, Professeur à l'Université de Dijon, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail et d'avoir accepté la tâche de rapporteur.

J'adresse mes remerciements à Messieurs **M. GERL**, Professeur à l'Université Henry Poincaré-Nancy 1 et **B. WYNCKE**, Chargé de Recherche au C.N.R.S de Nancy, de m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury de cette thèse et d'avoir examiné ce travail. J'exprime un merci tout particulier à Monsieur **B. WYNCKE** pour les mesures de spectroscopie infrarouge.

Merci à Monsieur **J.C PETIT**, technicien du laboratoire, pour son aide précieuse et efficace.

Enfin, je remercie les camarades du laboratoire grâce auxquels ces quelques années ont été agréables.

SOMMAIRE

| | |
|------------------------------------|---|
| INTRODUCTION GENERALE | i |
|------------------------------------|---|

CHAPITRE I : ETATS DES TRAVAUX ANTERIEURS

| | |
|---|---|
| I.1 : INTRODUCTION | 1 |
| I.2 : TRAVAUX SUR LE DIMALATE DE LITHIUM | 2 |
| I.3 : TRAVAUX SUR LE MALATE D'AMMONIUM | 5 |

CHAPITRE II : PREPARATION CRISTALLINE ET STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES

| | |
|--|----|
| II.1 : INTRODUCTION | 7 |
| II.2 : PREPARATION CRISTALLINE | 8 |
| II.2.1 : Préparation à température ambiante | 8 |
| II.2.2 : Préparation en étuve..... | 10 |
| a) Description technique de l'étuve | 10 |
| b) Préparation à température constante | 11 |
| c) Préparation par refroidissement lent | 11 |
| II.2.3 : Caractéristiques des cristaux obtenus | 26 |
| II.3 : STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES | 12 |
| II.3.1 : Structure du dimalate de lithium..... | 12 |
| a) Symétrie cristalline..... | 12 |
| b) Nature des liaisons | 16 |
| II.3.2 : Structure du malate d'ammonium | 19 |
| a) Symétrie cristalline..... | 19 |
| b) Nature des liaisons | 23 |

CHAPITRE III : CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE

| | |
|--|----|
| III.1 : INTRODUCTION | 28 |
| III.2 : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX | 29 |
| III.2.1 : La source de rayons X..... | 29 |
| III.2.2 : La chambre de Guinier | 29 |
| III.2.3 : La chambre de précession..... | 30 |
| III.3 : METHODES D'INVESTIGATION | 32 |
| III.3.1 : Clichés de précession..... | 32 |
| III.3.2 : Clichés de poudres..... | 33 |
| III.4 : RESULTATS POUR LE DIMALATE DE LITHIUM | 34 |
| III.4.1 : Clichés de précession..... | 34 |
| III.4.2 : Clichés de poudres..... | 37 |
| III.5 : RESULTATS POUR LE MALATE D'AMMONIUM | 39 |
| III.5.1 : Clichés de précession..... | 39 |
| III.5.2 : Clichés de poudres..... | 42 |
| III.6 : CONCLUSION | 45 |

CHAPITRE IV : ETUDES THERMODYNAMIQUES ET DOMAINES DE STABILITE

| | |
|---|----|
| IV.1 : INTRODUCTION | 46 |
| IV.2 : PRINCIPES DE MESURES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX | 47 |
| IV.2.1 : L'analyse calorimétrique différentielle | 47 |
| IV.2.2 : L. thermogravimétrie | 48 |
| IV.3 : ETUDE DU DIMALATE DE LITHIUM | 49 |
| IV.3.1 : Analyse en TG | 49 |
| IV.3.2 : Analyse en DSC | 51 |
| IV.4 : ETUDE DU MALATE D'AMMONIUM | 57 |
| IV.4.1 : Analyse en TG | 57 |
| IV.4.2 : Analyse en DSC | 58 |
| IV.5 : CONCLUSION COMPARATIVE | 62 |

CHAPITRE V : ETUDE DES SPECTRES RAMAN ET DE REFLECTIVITE INFRAROUGE DU DIMALATE DE LITHIUM ET DU MALATE D'AMMONIUM

| | |
|--|-----|
| V.1 : INTRODUCTION | 63 |
| V.2 : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX | 64 |
| V.2.1 : Dispositif expérimental de la diffusion Raman..... | 64 |
| V.2.2 : Dispositif de mesure des spectres infrarouge de réflexion :..... | 65 |
| V.3 : ETUDE DES SPECTRES RAMAN DU DIMALATE DE LITHIUM | 66 |
| V.3.1 : Dénombrement et description des modes de vibration | 66 |
| V.3.2 : Etude des spectres Raman à température ambiante | 68 |
| a) Aspects structuraux | 68 |
| b) Vibrations des liaisons hydrogène..... | 74 |
| V.3.3 : Etude des spectres basse fréquence Raman du dimalate de lithium à haute température..... | 85 |
| V.3.4 : Etude des spectres Raman basse température du dimalate de lithium..... | 90 |
| V.3.5 : Etude des spectres de réflectivité infrarouge du DML à 10K | 97 |
| V.4 : ETUDE DES SPECTRES RAMAN ET INFRAROUGE DU MALATE D'AMMONIUM | 103 |
| V.4.1 : Dénombrement des modes de vibration | 103 |
| V.4.2 : Etude des spectres Raman à température ambiante du malate d'ammonium | 105 |
| a) aspects structuraux | 105 |
| b) Vibrations des liaisons hydrogène..... | 107 |
| V.4.3 : Etude des spectres Raman basses fréquences du malate d'ammonium à haute température | 111 |
| V.4.4 : Etudes des spectres Raman basse température du MA | 114 |
| V.4.5 : Etude des spectres de réflectivité infrarouge basse température du malate d'ammonium | 120 |
| V.5 : ASSIGNATION DES MODES DE VIBRATION DU DIMALATE DE LITHIUM ET DU MALATE D'AMMONIUM | 126 |
| V.6 : CONCLUSION | 132 |

**CHAPITRE VI : PROSPECTIVES SUR LA BASE D'UN PREMIER
CALCUL DE DYNAMIQUE CRISTALLINE DU DIMALATE DE
LITHIUM ET DU MALATE D'AMMONIUM**

| | |
|--|-----|
| VI.1 : INTRODUCTION | 133 |
| VI.2 : DESCRIPTION DU MODELE | 134 |
| VI.2.1 : Modélisations des structures | 134 |
| VI.2.2 : Energie potentielle et matrices dynamiques..... | 136 |
| VI.3 : BLOC-DIAGONALISATION DES MATRICES DYNAMIQUES | 143 |
| VI.4 : METHODE DE CALCUL | 151 |
| VI.5 : RESULTATS ET DISCUSSION | 152 |
| VI.6 : CONCLUSION | 157 |
| | |
| CONCLUSION GENERALE | 158 |
| | |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 160 |

INTRODUCTION GENERALE

Le dimalate de lithium ($C_4H_6O_5, C_4H_5O_5^-, Li^+$) et le malate d'ammonium ($C_4H_5O_5^-, NH_4^+$) sont des sels d'acide malique. L'acide malique et ses sels sont utilisés notamment dans l'industrie pharmaceutique pour les cardiopathies. Ces industries pourraient donc être intéressées par des études concernant l'association de cet acide avec d'autres molécules ou atomes. Ces associations peuvent être étudiées par l'intermédiaire des propriétés vibrationnelles de composés à base d'acide malique.

De plus, les sels d'acide malique, comme le dimalate de lithium (noté **DML**) et le malate d'ammonium (noté **MA**), cristallisent souvent dans des structures non centrosymétriques. Cette famille de matériaux peut donc inclure, à priori, certains cristaux susceptibles de présenter des propriétés électrooptiques et optiques non linéaires intéressantes. Cependant le DML et le MA ne présentent pas de fortes propriétés optiques non linéaires qui en feraient éventuellement de bons candidats pour des applications.

Nos mesures des coefficients électrooptiques sur le MA ont montré la grande faiblesse de cet effet. Aucune modulation électrooptique n'a pu être détectée pour toutes les configurations de mesure.

D'autres auteurs ont aussi observé ces faibles valeurs pour le DML [4].

Pour ces raisons, le lien entre les propriétés électrooptiques et les propriétés vibrationnelles (diffusion Raman) dans ces deux composés est impossible à établir.

Les cristaux de DML et de MA, dont nous avons assuré la cristallogénèse, présentent des structures complexes qui seront décrites au chapitre II.

Jusqu'au présent travail, les spectres Raman du DML n'ont jamais été mesurés. Le spectre Raman du MA, mesuré, à température ambiante, pour une seule configuration inconnue [6], n'a pas fait l'objet d'une étude détaillée.

Ces cristaux, à anions organiques, présentent des structures en feuillets dont la cohésion est assurée par de nombreuses liaisons hydrogènes, ou type hydrogène, dont l'étude est souvent intéressante. Nous avons porté notre attention à ce type de liaison sur le plan énergétique (étude thermodynamique) et sur le plan vibratoire (diffusion Raman, réflectivité infrarouge).

Notre étude porte également sur l'attribution des modes de vibration internes des groupements constitutifs des anions organiques sur la base des fréquences caractéristiques de ces groupements.

Enfin, à titre de prospective, nous avons pour la première fois pour ces sels d'acide malique, tenté d'effectuer un calcul de dynamique cristalline à l'aide d'un modèle simplifié de forces de valence centrales.

Dans le chapitre I, nous présentons les travaux antérieurs à ce travail concernant le DML et le MA afin de fixer l'état des connaissances sur ces matériaux à ce jour.

Dans le chapitre II, la synthèse de ces matériaux est décrite ainsi que les caractéristiques des cristaux obtenus. Le chapitre II permettra également, à partir des travaux d'autres auteurs, de décrire les structures cristallographiques du DML et du MA ainsi que la nature et le rôle des liaisons existantes dans ces cristaux.

Le chapitre III est consacré aux déterminations structurales que nous avons effectués par diffraction des rayons X (précession et poudres) afin de nous assurer de la conformité de nos échantillons avec les structures décrites au chapitre II.

Dans le chapitre IV, les études en calorimétrie différentielle et en thermogravimétrie seront exposées. La détermination des énergies globales des liaisons hydrogène dans ces matériaux nous permettra de vérifier si leurs ruptures sont à l'origine du début du processus de fusion. La recherche d'éventuelles transitions de phase haute température est également exposée.

L'étude des spectres de diffusion Raman et de réflectivité infrarouge fera l'objet du chapitre V dans lequel seront exposés les principaux résultats concernant les points suivants :

- Lien entre les spectres Raman et les structures en feuillets du DML et du MA
- Etude des vibrations des liaisons hydrogène O—H....O
- Recherche d'éventuelles transitions de phase haute température et basse température
- Assignment des modes de vibration internes des groupements organiques
- Détermination des fréquences transverses optiques (TO) et longitudinales optiques (LO) des modes actifs en absorption infrarouge .

Enfin dans le chapitre VI, nous présenterons les essais prospectifs d'un premier calcul de dynamique cristalline sur le DML et le MA.

CHAPITRE I : ETATS DES TRAVAUX ANTERIEURS

I.1 : INTRODUCTION

Dans ce premier chapitre, nous allons exposer les travaux sur le dimalate de lithium et le malate d'ammonium antérieurs à notre étude. Ces travaux sont peu nombreux bien que les premières études remontent à près d'un siècle [1]. De manière générale, les sels d'acide malique n'ont pas fait l'objet de nombreuses investigations exceptés les aspects structuraux. Les déterminations des structures du DML et du MA sont respectivement dues à KIRFEL et al [2] et à VERSICHEL et al [6].

Mis à part ces aspects structuraux, les propriétés pyroélectriques et diélectriques du DML ont été étudiées en fonction de la température, par FLECK et al [3]. Cette étude a été complétée par HAUSSHUL et al [4] qui ont déterminé les composantes des tenseurs associés aux propriétés diélectrique, piézo-électrique, électrooptique, élastique et thermoélastique. On trouve également dans cette étude les valeurs des indices de réfraction pour différentes longueurs d'onde. A notre connaissance, aucune étude similaire n'a été publiée dans le cas du MA.

En ce qui concerne la dynamique cristalline de ces deux cristaux, qui fait partie de notre étude, les travaux sont quasiment inexistantes. Les propriétés de dynamique cristalline du DML n'ont pas été étudiées. Le spectre Raman du MA, dont la structure cristalline était à l'époque inconnue, a été mesuré par KRISHNAN [5] sur un échantillon non orienté.

I.2 : TRAVAUX SUR LE DIMALATE DE LITHIUM

Les premiers travaux rapportés sur le dimalate de lithium remontent à 1899 lorsque TRAUBE [1] a entrepris l'étude systématique d'une grande série de sels d'acide malique. Son étude portait sur la préparation des échantillons, sur leurs morphologies, leurs symétries, leurs activités optiques ainsi que sur la mesure de leurs paramètres de mailles. TRAUBE avait, à l'époque, mis en évidence le caractère pyroélectrique du dimalate de lithium et avait indiqué l'axe polaire comme étant parallèle à l'axe b. Cependant, la composition chimique que TRAUBE proposait comme étant $\text{LiC}_4\text{H}_5\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été depuis corrigée en $\text{LiC}_4\text{H}_5\text{O}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ par plusieurs auteurs.

Parmi ces auteurs, KIRFEL et son équipe [2] ont entrepris la détermination complète de la structure du DML. Son article s'avérera d'une grande importance dans le reste de notre travail car on connaît l'aspect primordial des données d'ordre structural dans l'étude de l'état cristallin. Ces différentes considérations seront développées dans le chapitre II dans lequel la structure cristalline du DML sera décrite en détail grâce aux travaux de KIRFEL et al [2].

En 1986 FLECK et al [3] ont entrepris l'étude des propriétés diélectriques et pyroélectriques du dimalate de lithium. Le coefficient pyroélectrique et la constante diélectrique ϵ_{22} à contraintes constantes ont été étudiés en fonction de la température entre 100 et 400 K. Le comportement observé du coefficient pyroélectrique en fonction de la température présente des variations inattendues car des études en analyse thermique différentielle, dues aux mêmes auteurs, n'ont pas révélé d'anomalie dans la gamme de température étudiée, n'indiquant pas d'évidence d'une transition de phase. L'évolution de la constante diélectrique ϵ_{22} à 1.592 kHz en fonction de la température laisse apparaître une variation linéaire entre 200 et 360K avant une brusque augmentation au-delà de 360K signifiant le début de la fusion du cristal. Cette évolution de ϵ_{22} est représentée sur la figure I.1.

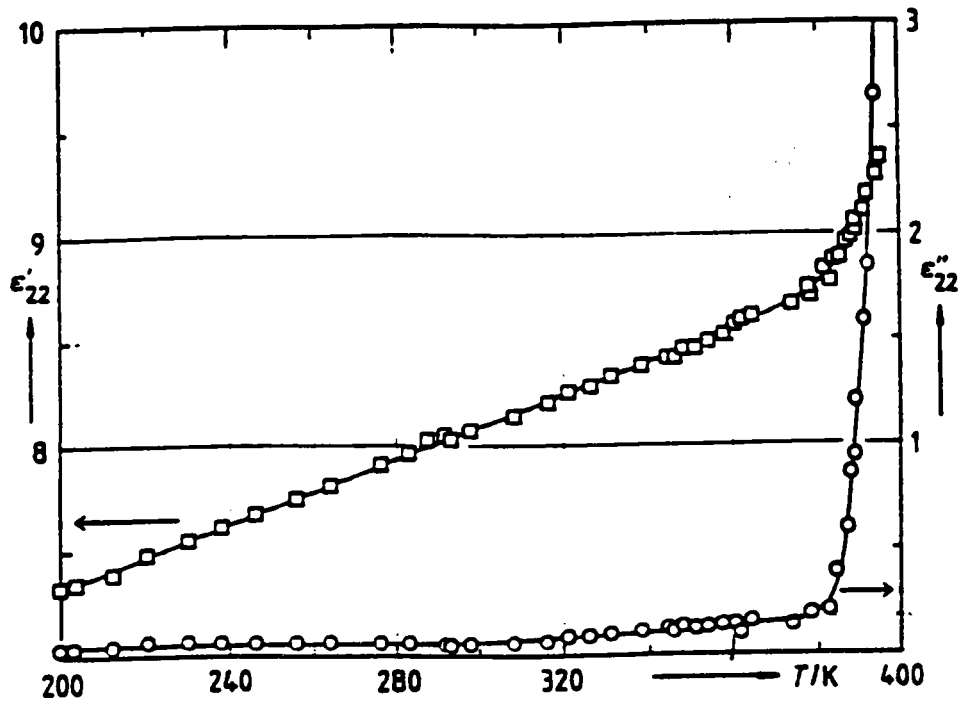


Figure I.1 : Evolution de ϵ_{22} en fonction de la température (d'après Fleck et al [3])

FLECK et al [3] ont tenté également de faire un calcul du coefficient pyroélectrique. Parmi les paramètres nécessaires au calcul on trouve la fréquence de vibration de réseau la plus basse du DML. Or avant le présent travail aucune information sur la dynamique cristalline du DML (notamment le spectre Raman basses fréquences) n'était disponible et la fréquence utilisée par FLECK et al [3] dans leurs calculs se trouve être surestimée d'environ 40cm^{-1} . La fréquence utilisée pour ce calcul correspond à la fréquence de réseau la plus basse observée pour le spectre Raman du MA mesuré par KRISHNAN [5].

L'étude réalisée par HAUSSHUL et al [4] est certainement la plus complète en ce qui concerne la préparation des échantillons de DML. En effet HAUSSHUL et son équipe ont mesuré la solubilité du DML dans l'eau en fonction de la température. Cette évolution s'avère d'une grande importance dans la préparation par évaporation lente de l'eau avec refroidissement contrôlé. L'évolution de la solubilité du DML dans l'eau telle que donnée par HAUSSHUL et al [4] est représentée sur la figure I.2 :

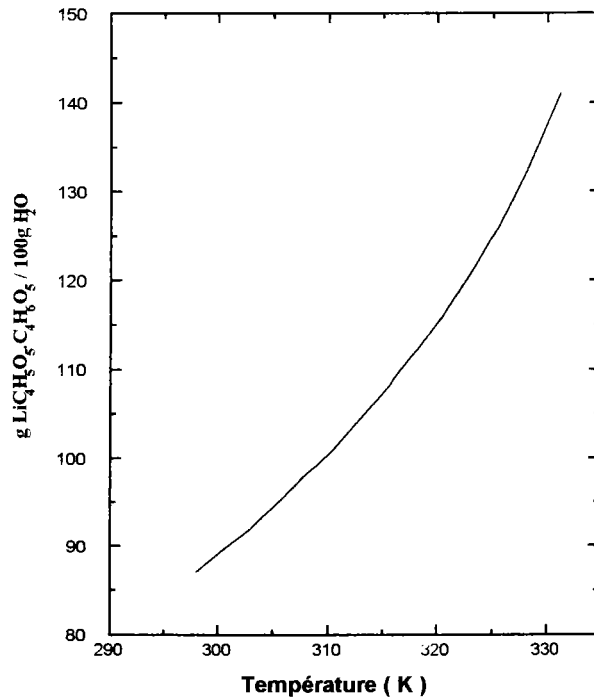


Figure I.2. : Solubilité du DML dans l'eau en fonction de la température
(d'après Hausshul et al [4])

HAUSSHUL et al [4] ont réussi à obtenir des cristaux de DML de bonne qualité optique avec des dimensions allant jusqu'à 20x20x80 mm par refroidissement contrôlé de 320 à 298K à partir de solution aqueuses. Dans cette gamme de température la courbe de solubilité est suffisamment pentue pour mettre en oeuvre de façon correcte la méthode du refroidissement contrôlé des solutions aqueuses.

Dans cette même étude HAUSSHUL et al [4] ont déterminé, à température ambiante, les tenseurs associés aux propriétés optiques, pyroélectriques, diélectriques, de dilatation thermique, piézo-électriques, électrooptiques, élastiques et thermoélastiques. Leurs résultats mettent en évidence une forte anisotropie en ce qui concerne les propriétés thermiques, optiques, diélectriques ainsi qu'élastiques. Un effet pyroélectrique similaire à celui observé dans la tourmaline a été mis en évidence dans ce travail. L'observation d'effets piézo-électriques et électrooptiques, dans le DML environ trois fois supérieurs à ceux observés dans le Quartz- α , est également rapportée dans ce même article. Les résultats obtenus pour ces propriétés polaires sont en accord avec l'orientation de l'axe polaire parallèlement à l'axe cristallographique b. On peut également signaler dans ce papier la référence à des mesures de susceptibilité optique non linéaire par génération de seconde harmonique ayant révélé des effets comparables à ceux observés dans KH₂PO₄ (KDP). Nous avons regroupé dans le tableau I.a, les résultats de l'étude de HAUSSHUL et al [4].

| constantes diélectriques (100 kHz) | | Indices de réfraction | | | | | | |
|---|-----------------|-----------------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| ij | ϵ_{ij} | n_i | 550 nm | 633 nm | 700 nm | | | |
| 11 | 3,89 | n_α | 1,4704 | 1,4604 | 1,4580 | | | |
| 22 | 7,34 | n_β | 1,5144 | 1,5029 | 1,5001 | | | |
| 33 | 3,94 | n_γ | 1,5728 | 1,5676 | 1,5640 | | | |
| 13 | 0,52 | | | | | | | |
| constantes de piezoélectricité (pCN ⁻¹) | | | | | | | | |
| ijk | 112 | 123 | 211 | 222 | 233 | 231 | 312 | 323 |
| d _{ijk} | 1,67 | -0,47 | 6,48 | 8,76 | -6,79 | 2,47 | 2,13 | -0,86 |
| coefficients électrooptiques (10 ⁻¹² mV ⁻¹) | | | | | | | | |
| ijk | 112 | 121 | 123 | 132 | 222 | 231 | 233 | 332 |
| r _{ijk} | -2,22 | 0,61 | -2,05 | -0,86 | -4,25 | 0,50 | -0,30 | -1,52 |
| constantes élastiques (C _{ij}) (10 ¹⁰ Nm ⁻²) et constantes thermoélastiques (T _{ij}) (10 ⁻³ K ⁻¹) | | | | | | | | |
| ij | 11 | 22 | 33 | 44 | 55 | 66 | 12 | |
| C _{ij} | 1,962 | 2,007 | 3,923 | 0,772 | 1,530 | 0,570 | 0,554 | |
| T _{ij} | -0,38 | -0,32 | -0,66 | -0,83 | -0,30 | -0,78 | -0,78 | |
| ij | 13 | 23 | 15 | 25 | 35 | 46 | | |
| C _{ij} | 1,912 | 0,225 | 0,778 | -0,608 | 1,722 | 0,303 | | |
| T _{ij} | -0,39 | 1,30 | -0,13 | -0,23 | -0,46 | -0,59 | | |

Tableau I.a : Quelques propriétés physiques du DML (d'après la référence [4])

L3 : TRAVAUX SUR LE MALATE D'AMMONIUM

Dans le cas du malate d'ammonium l'état des travaux antérieurs repose sur des études très peu nombreuses. A notre connaissance, l'article de KRISHNAN [5] sur le spectre Raman du MA et celui de VERSICHEL et al [6] sur la détermination de la structure du MA sont les seules références disponibles concernant ce cristal. Nous décrirons dans le

chapitre II la structure cristalline du MA à partir des résultats de VERSICHEL et al [6].

Dans son article daté de 1952, KRISHNAN [5] présente le spectre Raman mesuré sur un échantillon de malate d'ammonium non orienté. De plus, la structure cristalline du MA était, à l'époque, complètement inconnue. Le spectre Raman présenté a été mesuré, pour une seule géométrie de diffusion, sans l'apport d'une source de lumière laser. La lampe à vapeurs de mercure utilisée alors provoque l'apparition de raies parasites qui masquent un certain nombre de raies Raman du MA. Son étude, bien qu'incomplète, a permis à l'époque d'observer en partie les fréquences internes de l'ion malate $C_4H_5O_5^-$. Nous donnons dans le tableau I.b les fréquences observées par KRISHNAN [5] ainsi que les assignations proposées par lui pour ces modes de vibration.

| Fréquence (cm^{-1}) | Assignment | Fréquence (cm^{-1}) | Assignment |
|-------------------------|------------|-------------------------|------------|
| 65 | - | 1047 | C—OH str. |
| 100 | - | 1111 | C—OH str. |
| 123 | - | 1215 | C—OH str. |
| 149 | - | 1254 | C—OH str. |
| 190 | - | 1325 | C—OH str. |
| 321 | C—C def. | 1350 | C—OH str. |
| 384 | C—C def. | 1408 | C—H def |
| 472 | C—C def. | 1464 | C—H def |
| 727 | - | 1654 | COOH |
| 774 | - | 2930 | C—H str. |
| 868 | C—C str. | 2970 | C—H str. |
| 904 | C—C str. | 3377 | O—H str. |
| 959 | C—C str. | 3500 | O—H str. |

Tableau I.b : Modes de vibration du malate d'ammonium (d'après la référence [5])

Nous reprendrons et compléterons cette étude des spectres Raman du MA au chapitre V. En effet , comme nous l'avons cité auparavant, la structure du MA, que nous décrirons au chapitre II, a été déterminée depuis.

CHAPITRE II : PREPARATION CRISTALLINE ET STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES

II.1 : INTRODUCTION

Ce second chapitre est consacré à la synthèse des échantillons de dimalate de lithium et de malate d'ammonium ainsi qu'à la description détaillée de leurs structures cristallographiques.

Dans une première partie, nous décrirons la méthode de croissance que nous avons adoptée ainsi que les problèmes qu'elle implique dans sa mise en oeuvre. Nous décrirons également la méthode permettant d'obtenir des cristaux de plus grande taille nécessaires pour certaines études (par exemple en spectroscopie infrarouge). Nous conclurons cette partie en décrivant les échantillons obtenus du point de vue de leurs qualités, de leurs tailles et de leurs morphologies.

Les aspects structuraux, traités dans une deuxième partie, donneront des idées précises sur les structures cristallographiques du DML et du MA, tant du point de vue de la symétrie cristalline que de l'agencement des molécules au sein de la maille élémentaire. L'association des molécules en chaînes infinies suivant des directions et des plans précis sera également décrite en détails. Ces considérations seront d'une grande importance dans les chapitres suivants. La nature et l'importance des liaisons mises en jeu dans les deux structures seront également abordées.

II.2 : PREPARATION CRISTALLINE

II.2.1 : Préparation à température ambiante

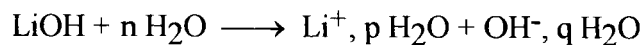
Les échantillons de DML et de MA sont obtenus dans ce cas par évaporation lente à température ambiante à partir de solutions aqueuses. Cette méthode consiste à dissoudre ou diluer les produits de base dans un solvant qui, dans notre cas, est l'eau.

Les solutions aqueuses ainsi obtenues sont placées dans des cristallisoirs d'une contenance d'environ 100 ml. Il se produit une évaporation lente du solvant et par conséquent formation de cristaux par suite de la saturation progressive de la solution.

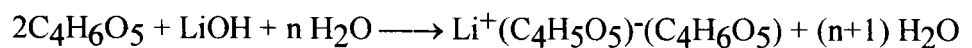
Pour avoir une vue plus complète de la formation des cristaux en solution, on peut se référer aux articles de A.A CHERNOV [7] et G.T KOHMAN [8] où le processus de croissance est décrit dans le détail.

Dans le cas du DML, les produits de base utilisés sont l'hydroxyde de lithium (LiOH) et l'acide malique ($C_4H_6O_5$) sous forme de poudre dans un rapport stoechiométrique égal à (LiOH : acide malique ; 1 : 2). A la température ambiante (300 K), la solubilité du DML dans l'eau est d'environ 88g pour 100 ml d'eau.

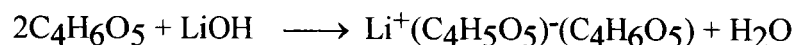
Les réactions chimiques amenant à la cristallisation du DML peuvent être décrites de la manière suivante :



La combinaison des deux réactions précédentes donne :

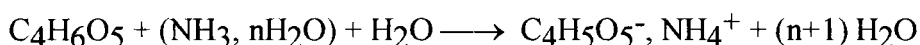
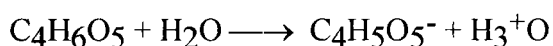
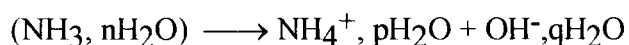


finalement on aboutit, en écriture simplifiée, à :

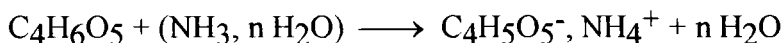


Les échantillons de MA sont obtenus par la même méthode à partir d'ammoniaque ($\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$) et d'acide malique dans un rapport stoechiométrique (ammoniaque : acide malique ; 1 : 1) que l'on mélange en solution aqueuse.

De la même manière que précédemment, on peut écrire les réactions chimiques régissant le processus de synthèse du MA, ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5^-$, NH_4^+) :



Finalement, en écriture simplifiée :



Malgré sa simplicité au niveau de la mise en oeuvre, la méthode par évaporation lente à température ambiante est sujette à quelques contraintes dues à l'environnement où se réalise cette croissance. Ceci peut entraîner des défauts de cristallisation ou des changements de morphologie lors de la croissance des échantillons. La plus importante de ces contraintes est certainement la température ambiante. En effet, des variations prononcées et rapides de cette dernière peuvent donner lieu à des zones de croissance laiteuses ou disloquées.

Ces défauts de croissance sont dus à de trop grandes variations de la solubilité du composé à préparer, comme on a pu le voir sur la figure I.1, entre 293 et 333K.

Les problèmes liés aux variations brutales de température évoqués ci-dessus peuvent être contournés en opérant la croissance en étuve dont la température intérieure est fixée suivant le type de préparation à mettre en oeuvre. Ces méthodes de préparation en étuve font l'objet du deuxième paragraphe.

II.2.2 : Préparation en étuve

a) Description technique de l'étuve

L'étuve utilisée pour la synthèse des échantillons de DML et de MA est de type "corps noir" (brevet CNRS n° 79534) [9]. La figure II.1 représente une coupe verticale de cette étuve.

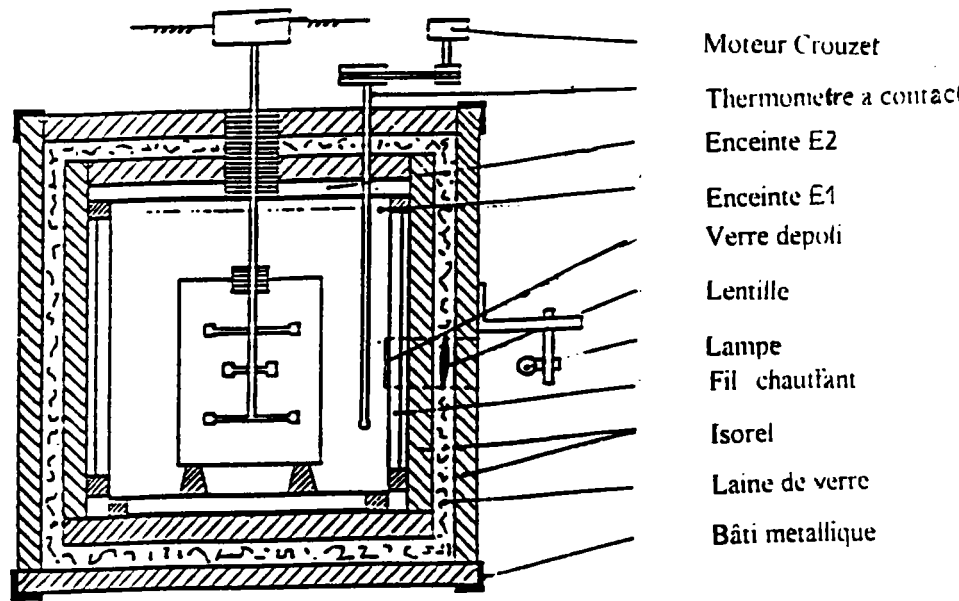


Figure II.1 : coupe verticale de l'étuve (d'après la référence [9])

Les principales caractéristiques techniques de l'étuve sont les suivantes :

- Echanges thermiques très rapides, grâce à une enceinte interne E₁ en cuivre rouge noirci, pour laquelle la conductivité, l'absorption et le rayonnement sont importants ; une telle enceinte fonctionne comme un corps noir.

- Le chauffage est assuré par de larges nappes de fil nichrome montées sur panneaux amovibles, entre l'enceinte E₁ et une deuxième enceinte E₂ en cuivre rouge brillant ; la consommation est ainsi très faible compte tenu aussi des couches isolantes à l'extérieur de l'étuve.

- La régulation de la température est assurée par un thermomètre à contact au 1/10 ou au 1/20 de degré, à descente programmée.

- L'observation à l'intérieur de l'étuve est assurée par une petite fenêtre placée dans le panneau avant ; un système lampe et lentille extérieur diffuse latéralement à l'intérieur par un verre dépoli afin de ne pas perturber les échanges thermiques lors de l'observation.

b) Préparation à température constante

Cette méthode s'apparente à celle décrite précédemment car elle consiste à laisser évaporer le solvant (H_2O) de solutions aqueuses identiques à celles de la méthode précédente mais cette fois placées à l'intérieur de l'étuve. La température au sein de l'étuve est maintenue constante aux environs de $50^{\circ}C$. On évite une évaporation trop rapide du solvant en recouvrant le cristalliseur d'un couvercle percé d'un trou circulaire de diamètre adéquat. Le processus de croissance est identique à celui de la méthode à température ambiante.

Grâce à la croissance en étuve on évite les écarts de température dont les effets ont été décrits au paragraphe précédent. Cette méthode donne des cristaux de plus grandes dimensions ($20 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$) contre des dimensions maximales deux fois plus petites pour la croissance à température ambiante.

c) Préparation par refroidissement lent

Les cristaux obtenus par la croissance à température ambiante étant de petites dimensions, ils peuvent servir de germes dans le but d'obtenir des cristaux de taille plus importante. Pour cela le germe suspendu à un support est plongé dans une solution saturée identique à celle des méthodes précédentes; l'ensemble est placé en étuve dont la température est initialement fixée à $45^{\circ}C$. La température est ensuite ramenée à $25^{\circ}C$ à raison de $1^{\circ}C$ par jour.

On obtient par cette méthode des cristaux de bonne qualité, de dimensions allant jusqu'à $30 \times 12 \times 10 \text{ mm}^3$, à partir de solutions d'environ 150 ml.

Cette méthode peut être améliorée en imprimant au germe un mouvement de rotation et en brassant la solution grâce à un moteur électrique. Cependant la technique de croissance par refroidissement lent que nous avons adoptée est celle donnant les meilleurs résultats comparée à celles à température ambiante et en étuve à température constante.

II.2.3 : Caractéristiques des cristaux obtenus

Les méthodes de croissance en solution que nous avons utilisées ont l'avantage de donner des cristaux présentant des faces naturelles pouvant correspondre à des plans de type (100), (010) et (001). Dans ce cas, l'orientation des échantillons est grandement facilitée, par exemple lors des caractérisations par diffraction des rayons X

Les cristaux de DML développent les faces suivantes par ordre d'importance en surface : (100), (010), (001), $(0\bar{1}1)$, (011), $(\bar{1}11)$ et (111) ainsi que les faces équivalentes par application de l'axe de symétrie d'ordre deux orienté parallèlement à b. Cet axe b correspond à une direction de croissance privilégiée ; en effet, les cristaux obtenus présentent toujours la dimension la plus grande le long de cette direction.

La figure II.2 représente la forme développée par les cristaux de DML :

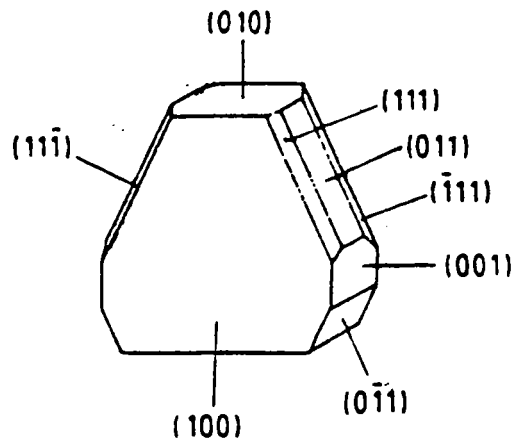


figure II.2 : faciès d'un cristal de dimalate de lithium [3]

Les échantillons de DML présentent un léger caractère hygroscopique qui nécessite des précautions lors de la manipulation des cristaux. Cependant, il n'a pas été constaté de dégradations au niveau des surfaces au cours du stockage.

Après polissage, les cristaux de DML présentent une qualité optique suffisante permettant l'étude des échantillons en spectroscopie optique (Raman, infrarouge).

Nous donnons, en figure II.4, une photographie d'un cristal de DML obtenu en étuve par refroidissement lent.

Les cristaux de MA, quand à eux, ne développent pas les faces (100) et (010). Seules les faces (001), (011), ($0\bar{1}1$), (101), ($\bar{1}01$) et les faces équivalentes par symétries sont présentes. La figure II.3 donne la forme développée par les cristaux de MA :

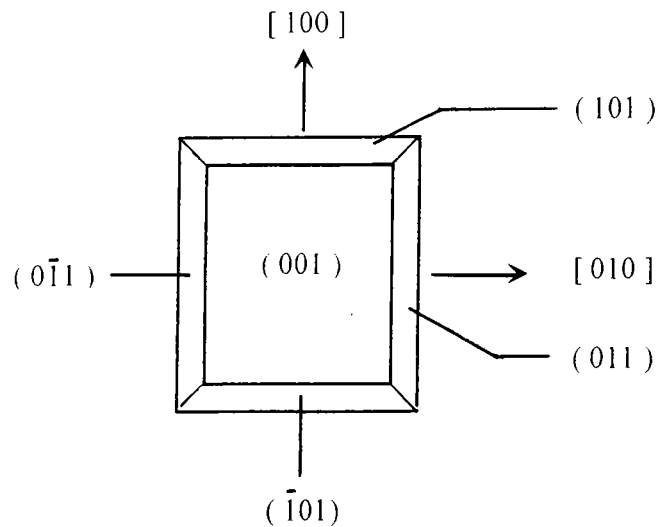


Figure II.3 : faciès d' un cristal de malate d'ammonium

Les cristaux de MA, contrairement à ceux de DML, ne présentent pas de caractère hygroscopique à l'air ambiant. Leur qualité optique est excellente et dans certains cas les échantillons peuvent être utilisés directement en spectroscopie optique sans polissage préalable. Nous présentons en figure II.4 une photographie d'un cristal de M.A obtenu en étuve par refroidissement lent.

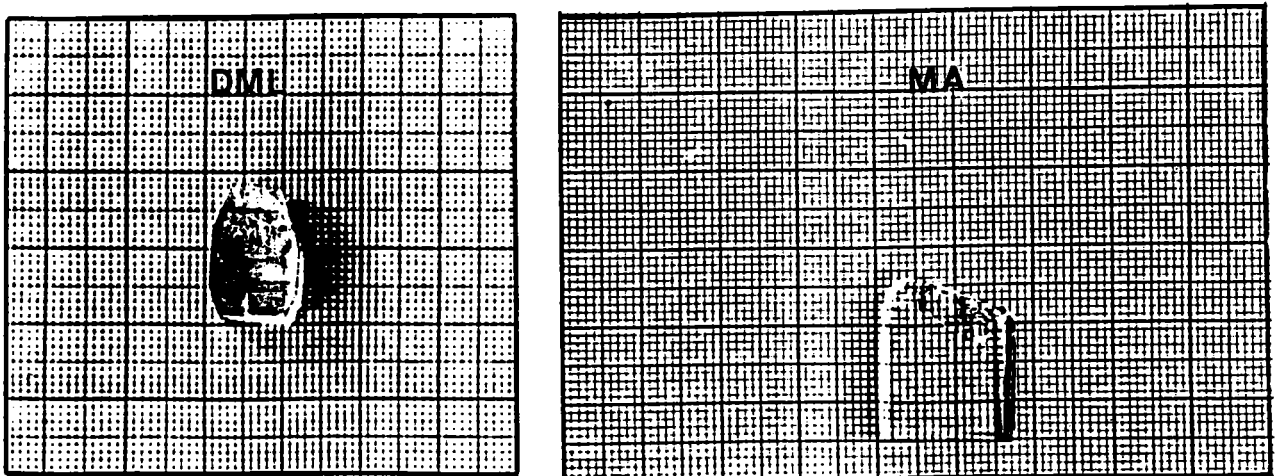


Figure II.4 : Cristaux de DML et de MA

II.3 : STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES

II.3.1 : Structure du dimalate de lithium

a) Symétrie cristalline

La détermination complète de la structure cristallographique du DML est due, comme nous l'avons vu au chapitre I, à KIRFEL et al [2]. Nous allons, à partir de leurs travaux, décrire cette structure.

Le DML cristallise dans un réseau monoclinique de groupe spatial $P2_1$. L'axe hélicoïdal 2_1 est choisi parallèle à l'axe b ("second setting"). La figure II.5, extraite des tables internationales de cristallographie [10], décrit l'action de l'axe hélicoïdal sur un édifice moléculaire en position générale x,y,z .

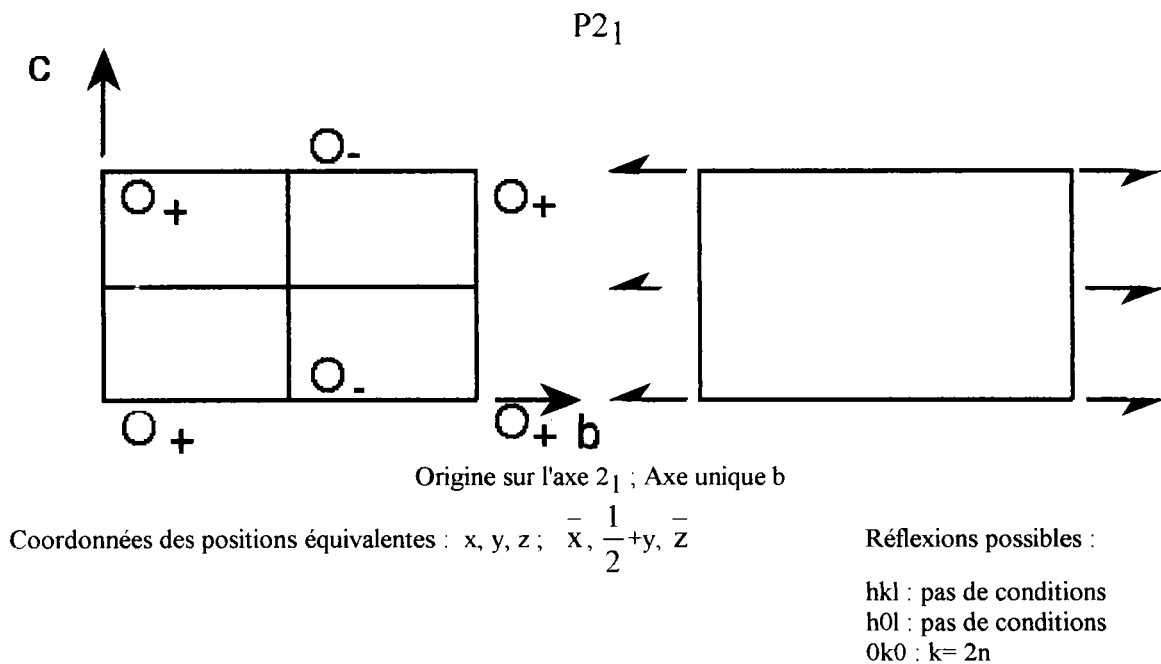


Figure II.5 : groupe spatial $P2_1$ [10]

On dénombre donc deux édifices moléculaires $\text{LiC}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ par maille ($z=2$), l'un en position générale x,y,z l'autre en position $\bar{x}, y+1/2, \bar{z}$ obtenu par action de l'axe hélicoïdal 2_1 parallèle à b.

Les paramètres de maille du DML sont les suivants [2] :

$$a=5,269 \text{ \AA} \quad b=16,915 \text{ \AA} \quad c=6,403 \text{ \AA} \quad \beta=94.05^\circ$$

La figure II.6 représente un édifice moléculaire de DML ainsi que le repérage par numérotation des atomes au sein de ce dernier. Les atomes d'hydrogène ne sont pas repérés et seront identifiés, dans la suite, en indiquant l'atome de carbone ou d'oxygène avec lequel ils forment une liaison.

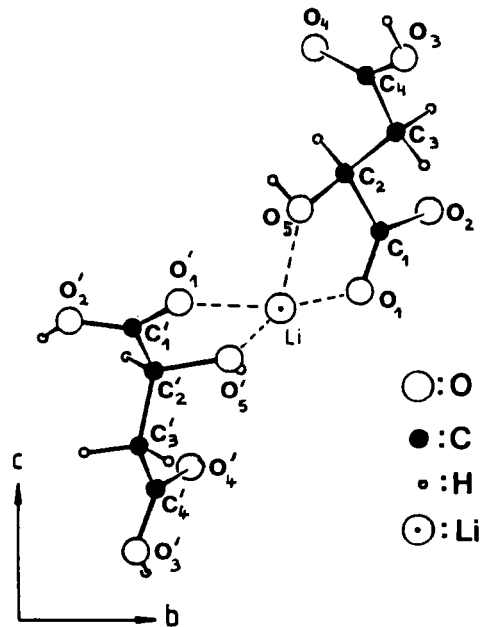


Figure II.6 : édifice formulaire de DML et repérage par numérotation des atomes. [3]

L'édifice moléculaire de Dimalate de lithium est donc composé des trois entités suivantes :

- L'anion malate : $C_4H_5O_5^-$
- La molécule d'acide malique (atomes primés) : $C_4H_6O_5$
- Le cation Li^+

L'anion malate présente une structure pratiquement plane articulée le long de la chaîne en zig zag des atomes de carbone. De la même manière, la molécule d'acide malique présente une structure presque plane. Ces deux plans moléculaires font entre eux un angle de 71.5° au sein d'un édifice moléculaire de dimalate de lithium.

Les édifices moléculaires de DML s'associent en chaînes infinies perpendiculaires à l'axe b et approximativement parallèles à la direction $[101]$. Les chaînes sont regroupées en feuillets orientés parallèlement au plan $(10\bar{1})$ pour les ions malate et en feuillets, contenant les molécules d'acide malique, qui font donc un angle de $71,5^\circ$ par rapport au plan $(10\bar{1})$. Le plan $(10\bar{1})$ correspond à un très bon plan de clivage. Le plan (010) est aussi plan de clivage mais beaucoup moins net que $(10\bar{1})$. La figure II.7 représente une projection de la structure du DML le long de la direction $[100]$. En utilisant la figure II.6, il est possible d'identifier les atomes sur la figure II.7.

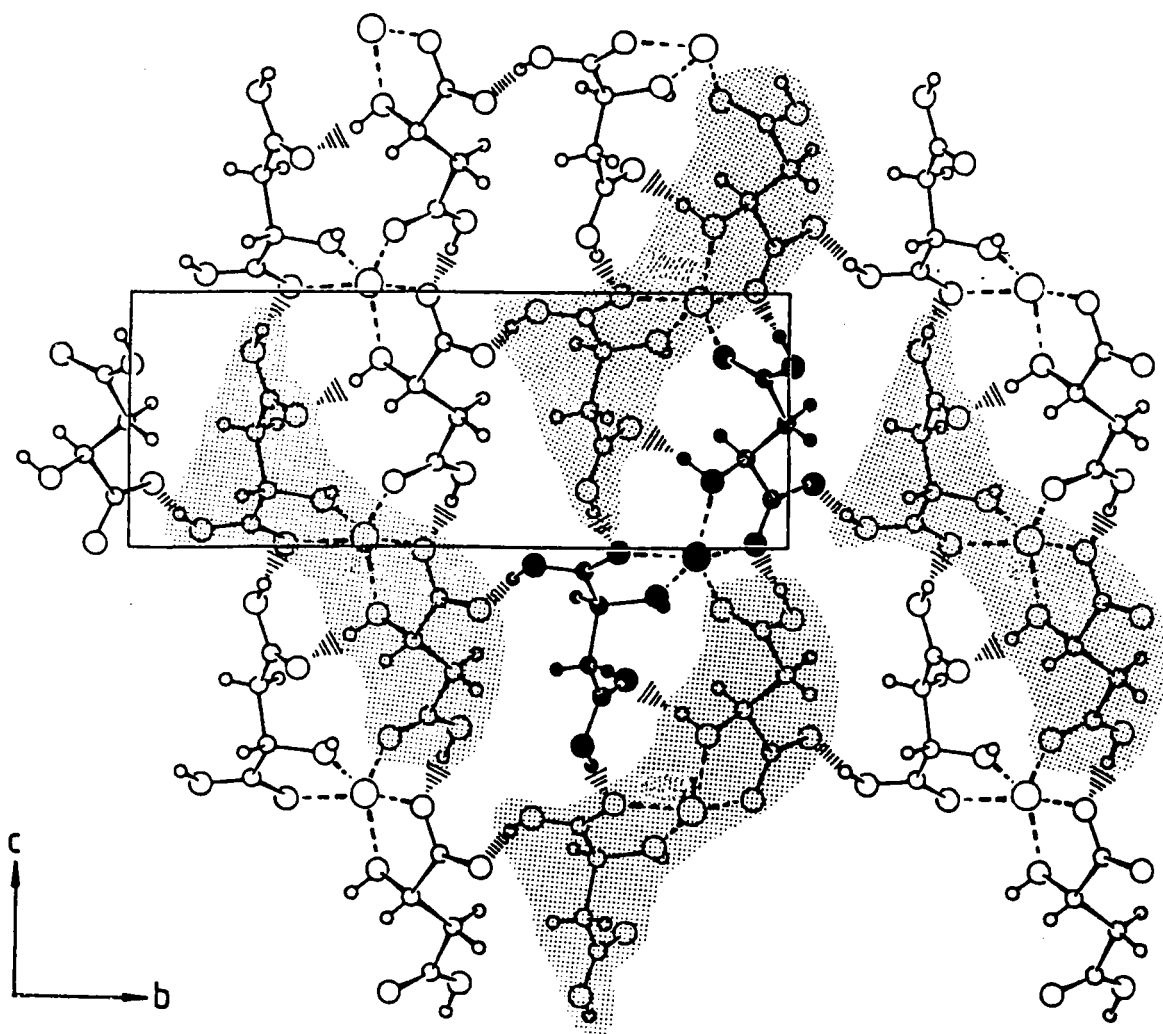


Figure II.7 : Projection de la structure du DML suivant $[100]$ [3]

Sur la figure II.7, l'édifice moléculaire, représenté en motifs pleins, correspond à l'édifice de référence placé en position générale x, y, z . Les connexions indiquées par des tirets symbolisent des liaisons hydrogène.

Dans le tableau II.a, nous donnons les coordonnées réduites des atomes de l'édifice moléculaire de DML pris comme référence. Les positions atomiques relatives au second édifice moléculaire se déduisent de celles du tableau II.a en appliquant les transformations

suivantes sur les coordonnées : $x, y, z \rightarrow \bar{x}, y - 1/2, \bar{z}$

| Atomes | x | y | z | Atomes | x | y | z |
|--------------------|--------|--------|---------|---------------------------------|--------|--------|---------|
| Li | 0,8267 | 0,8601 | -0,0409 | | | | |
| Ion malate | | | | Molécule d'acide malique | | | |
| C ₁ | 0,6043 | 0,9789 | 0,1929 | C _{1'} | 0,8080 | 0,6941 | -0,0982 |
| C ₂ | 0,7737 | 0,9378 | 0,3644 | C _{2'} | 0,5683 | 0,7193 | -0,2294 |
| C ₃ | 0,9261 | 0,9988 | 0,4937 | C _{3'} | 0,5958 | 0,7015 | -0,4602 |
| C ₄ | 1,0997 | 0,9634 | 0,6661 | C _{4'} | 0,3584 | 0,7228 | -0,5909 |
| O ₁ | 0,6048 | 0,9531 | 0,0116 | O _{1'} | 0,9529 | 0,7447 | -0,0205 |
| O ₂ | 0,4770 | 1,0360 | 0,2525 | O _{2'} | 0,8545 | 0,6200 | -0,0795 |
| O ₃ | 1,2985 | 1,0071 | 0,7158 | O _{3'} | 0,3569 | 0,6974 | -0,7825 |
| O ₄ | 1,0579 | 0,9009 | 0,7494 | O _{4'} | 0,1835 | 0,7595 | -0,5242 |
| O ₅ | 0,9300 | 0,8841 | 0,2620 | O _{5'} | 0,5389 | 0,8010 | -0,1919 |
| H(C ₂) | 0,681 | 0,908 | 0,455 | H(C _{2'}) | 0,427 | 0,692 | -0,186 |
| H(C ₃) | 0,782 | 1,032 | 0,563 | H(C _{3'}) | 0,636 | 0,647 | -0,477 |
| H(C ₃) | 1,038 | 1,031 | 0,388 | H(C _{3'}) | 0,732 | 0,733 | -0,509 |
| H(O ₃) | 1,393 | 0,989 | 0,848 | H(O _{3'}) | 0,214 | 0,713 | -0,867 |
| H(O ₅) | 0,994 | 0,856 | 0,335 | H(O _{5'}) | 0,382 | 0,813 | -0,202 |
| | | | | H(O _{2'}) | 0,745 | 0,586 | -0,132 |

Tableau II.a : Coordonnées réduites des atomes dans le DML [2]

b) Nature des liaisons

La structure en chaînes infinies, décrite précédemment, doit sa cohésion à deux types de liaisons, les liaisons Li—O et les liaisons hydrogènes O—H.....O.

Les liaisons Li—O peuvent être divisées en deux catégories de la manière suivante :

- Un premier type de liaisons Li—O intra édifices, au nombre de quatre, assurent le lien entre l'ion malate (O_5 , O_1) et la molécule d'acide malique (O_5' , O_1') au sein de l'édifice moléculaire de DML.

- Une cinquième liaison Li—O, dirigée approximativement suivant c , assure le lien entre deux édifices moléculaires de DML voisins; l'un en position générale x, y, z , l'autre en position $x, y, z-1$. Cette liaison participe donc à la cohésion du cristal en assurant le lien entre les feuillets d'ion malate parallèles au plan $(10\bar{1})$.

Ces cinq atomes d'oxygène forment une pyramide dont la base, presque rectangulaire, est formée par les quatre oxygènes intra-édifices O_1 , O_5 , O_1' et O_5' . Le sommet de cette pyramide correspond au cinquième atome d'oxygène O_4 . La figure II.8 illustre l'environnement du lithium avec les cinq atomes d'oxygène. Les liaisons Li—O sont représentées en pointillés et leurs longueurs sont également indiquées.

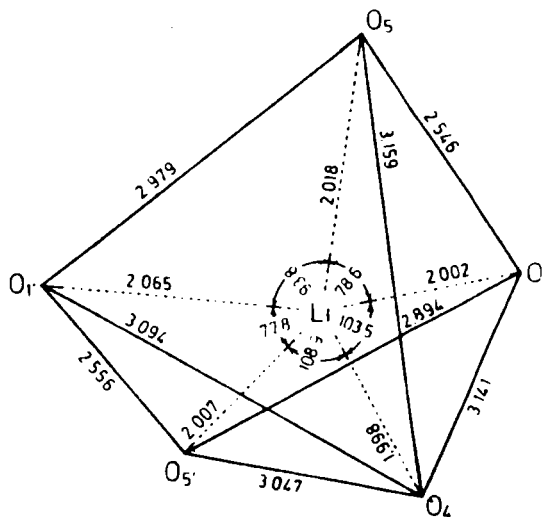


Figure .II.8 : Environnement du lithium dans le DML [2]

Les liaisons hydrogène présentes dans le DML, sont uniquement de type intermoléculaire mais leurs rôles respectifs au sein de la structure sont différents.

Dans la suite les indices ii, iii et iv font référence aux codes de symétrie permettant de situer les différents atomes en considérant une molécule de référence en position générale x, y, z . Les correspondances sont les suivantes :

$$\text{ii} : 1+x, y, 1+z \quad ; \quad \text{iii} : x-1, y, z-1 \quad ; \quad \text{iv} : 1-x, y-1/2, -z$$

Les différentes liaisons hydrogène sont représentées sur la figure II.9 où l'édifice moléculaire de référence est à nouveau schématisée en motifs pleins. Les édifices accompagnés des indices ii, iii et iv sont situés sur les positions indiquées ci-dessus. Sur cette figure, nous avons indiqué les atomes impliqués dans ces liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène dont les atomes concernés ne sont pas repérés sont équivalentes à une des liaisons discutées auparavant.

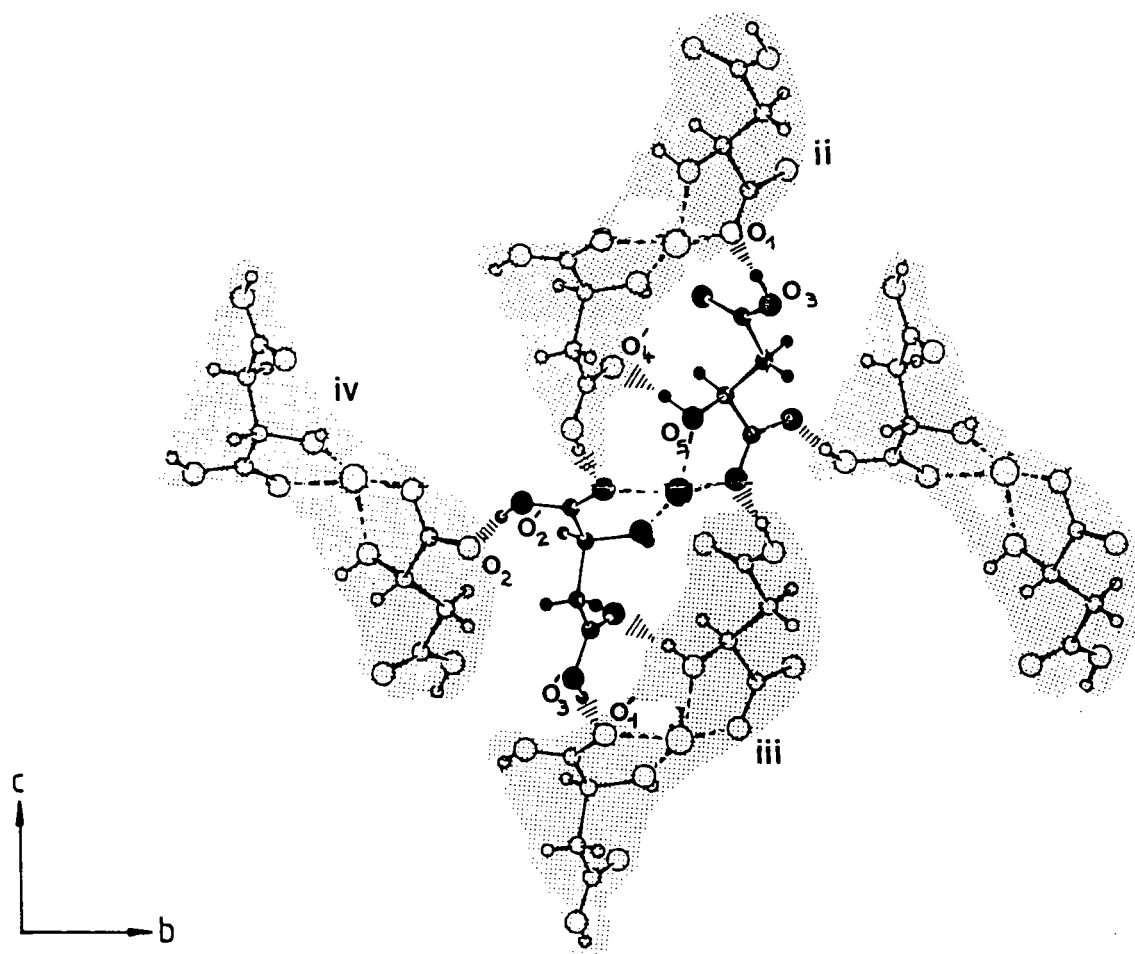


Figure II.9 : Liaisons hydrogène dans le DML [2]

Le long des chaînes infinies, parallèlement à [101], les liaisons hydrogène $O_3-H \dots O_1^{iii}$, $O_3-H \dots O_1^{ii}$ et $O_5-H \dots O_4^{ii}$ assurent le lien entre les édifices moléculaires de DML.

La liaison $O_3-H \dots O_1^{iii}$ connecte les molécules d'acide malique entre elles. La liaison $O_3-H \dots O_1^{ii}$ permet le lien entre les ions malate. Quant à la liaison $O_5-H \dots O_4^{ii}$, elle assure le lien entre un ion malate et une molécule d'acide malique.

Une quatrième liaison hydrogène $O_2-H \dots O_2^{iv}$ assure le lien entre feuillets complétant ainsi le réseau tridimensionnel.

Le tableau II.b rassemble les différentes longueurs, $O-H \dots O$; $O-H$ et $H \dots O$, des quatre types de liaison hydrogène existant dans le DML :

| liaisons | $O-H \dots O$ | $O-H$ | $H \dots O$ |
|-----------------------------|---------------|-------|-------------|
| 1 : $O_3-H \dots O_1^{iii}$ | 2,652 | 0,93 | 1,72 |
| 2 : $O_5-H \dots O_4^{ii}$ | 2,801 | 0,74 | 2,08 |
| 3 : $O_3-H \dots O_1^{ii}$ | 2,558 | 1,00 | 1,59 |
| 4 : $O_2-H \dots O_2^{iv}$ | 2,464 | 0,85 | 1,62 |

Tableau II.b : Longueurs des liaisons hydrogène dans le DML (Å) [2]

Comme l'indique le tableau II.b, les longueurs des liaisons hydrogène dans le DML présentent de grands écarts. La différence entre la plus longue et la plus courte de ces liaisons est de 0,337 Å. La liaison hydrogène la plus longue ($O_5-H \dots O_4^{ii}$) correspond à une liaison $O-H$ fourni par la fonction alcool de l'ion malate.

Les autres liaisons correspondent à des liaisons $O-H$ appartenant à des groupements carboxyliques ($COOH$) de l'ion malate et de la molécule d'acide malique. Les groupements $COOH$ forment généralement des liaisons hydrogène courtes. On peut citer, par exemple, les longueurs des liaisons de ce type rencontrées dans d'autres sels d'acide malique comme le dimalate de calcium hexahydraté (2,53 Å) [11] et le dimalate de cuivre dihydraté (2,61 Å) [12].

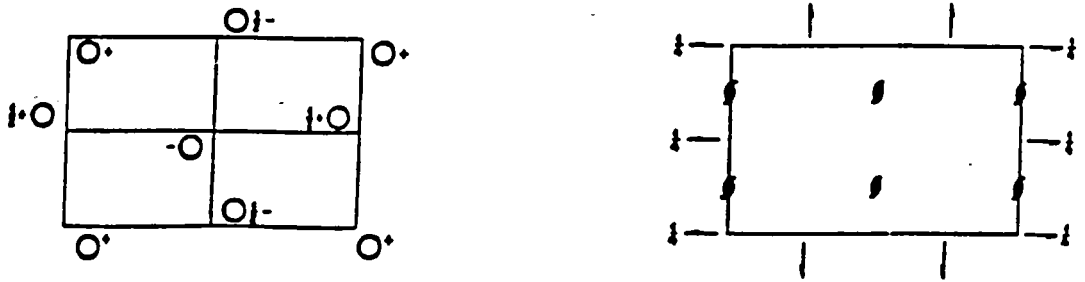
Dans le cas du DML, la liaison hydrogène la plus courte ($O_2-H \dots O_2^{iv}$) (2,464Å) présente également une liaison $O-H$ courte (0,85 Å). Cette courte liaison $O-H$ est inhabituelle car il est généralement admis que la longueur de cette liaison $O-H$ augmente lorsque la longueur de la liaison hydrogène ($O \dots O$) diminue [13], [14]. Ceci est notamment le cas pour les autres liaisons hydrogène présentes dans le DML.

II.3.2 : Structure du malate d'ammonium

a) Symétrie cristalline

La détermination de la structure du MA est due a Versichel et al [6]. Le MA cristallise dans un réseau orthorhombique de groupe spatial $P2_12_12_1$, son groupe ponctuel est naturellement D_2 . La cellule élémentaire contient quatre édifices moléculaires de malate d'ammonium $C_4H_5O_5^- NH_4^+$.

La figure II.10, extraite de la référence [15], représente la maille élémentaire d'un tel réseau avec les positions équivalentes ainsi que la localisation des axes hélicoïdaux. Cette figure indique également l'action des trois axes hélicoïdaux, parallèles respectivement à a, b et c, sur un édifice moléculaire en position générale x, y, z. Les coordonnées de ces positions équivalentes sont également reportées.



Points équivalents : $x, y, z ; 1/2 - x, \bar{y}, 1/2 + z ; 1/2 + x, 1/2 - y, \bar{z} ; \bar{x}, 1/2 + y, 1/2 - z$.

Symétrie des projections spéciales :

(001) $pgg ; a' = a, b' = b$ (100) $pgg ; b' = b, c' = c$ (010) $pgg ; c' = c, a' = a$.

Figure II.10 : Groupe spatial $P2_12_12_1$ [15]

La cellule élémentaire du MA contient donc bien quatre édifices moléculaires ($z = 4$). Les paramètres de maille du MA sont les suivants [6] :

$$a = 7,625 \text{ \AA}$$

$$b = 8,106 \text{ \AA}$$

$$c = 10,607 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

La figure II.11 représente un édifice moléculaire de MA ainsi que le repérage par numérotation des différents atomes. L'orientation de l'édifice moléculaire correspond à la position générale x, y, z que nous appellerons position "1" (ou édifice "1") dans toute la suite.

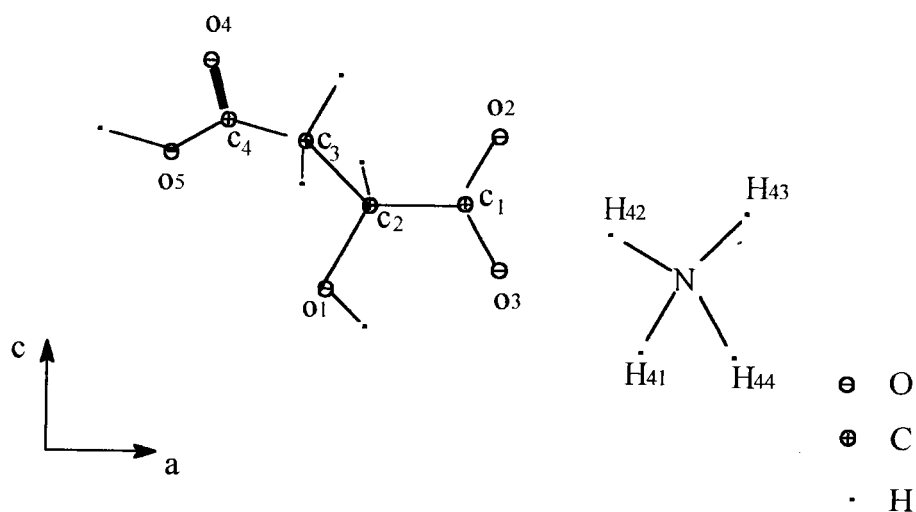


Figure II.11 : édifice moléculaire de MA

Comme l'indique la figure II.11 l'édifice moléculaire de MA est composé des deux entités suivantes :

- L'ion malate : $C_4H_5O_5^-$
- L'ion ammonium : NH_4^+

Les longueurs N—H et les angles H—N—H données par VERSICHEL et al. [6], indiquent que l'ion ammonium présente une déformation par rapport à la symétrie tétraédrique (T_d). Dans le tableau II.c, nous avons regroupé les valeurs de ces longueurs et de ces angles.

| Longueurs N—H (Å) | | Angles N—H—N (°) | |
|---------------------|--------|------------------------------------|---------|
| N—H ₄₁ | : 1,27 | H ₄₁ —N—H ₄₂ | : 110,0 |
| N—H ₄₂ | : 0,85 | H ₄₁ —N—H ₄₃ | : 103,3 |
| N—H ₄₃ | : 0,82 | H ₄₁ —N—H ₄₄ | : 116,9 |
| N—H ₄₄ | : 0,90 | H ₄₂ —N—H ₄₄ | : 104,8 |
| | | H ₄₂ —N—H ₄₃ | : 113,7 |
| | | H ₄₃ —N—H ₄₄ | : 107,4 |

Tableau II.c : longueurs et angles des liaisons de l'ion ammonium dans le MA [6]

La figure II.12 représente une projection de la structure du MA le long de l'axe b (plan ac).

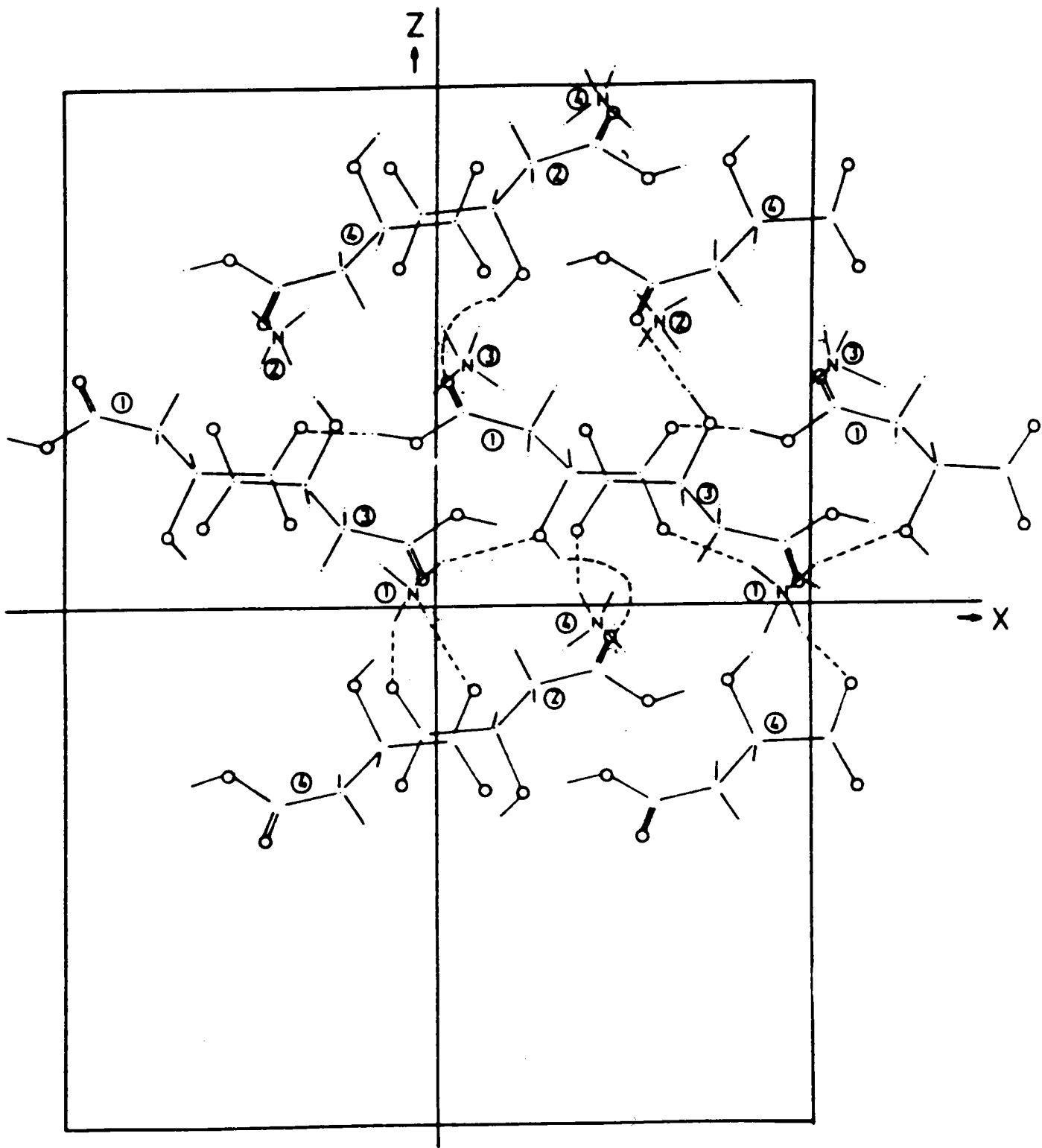


Figure II.12 : Projection de la structure du MA le long de b [6]

Dans le tableau II.d, nous donnons les coordonnées réduites x , y , z des atomes de l'édifice moléculaire de référence "1". Les coordonnées des édifices "2", "3" et "4" se déduisent en appliquant aux coordonnées de l'édifice "1" les transformations permettant d'obtenir les positions équivalentes données précédemment en figure II.10 On peut noter que les positions des édifices "2", "3" et "4" se déduisent de celle de l'édifice "1" par application des axes hélicoïdaux respectivement parallèles aux axes cristallographiques c , b et a .

| Coordonnées réduites | | | | Coordonnées réduites | | | |
|----------------------|---------|--------|--------|----------------------|--------|-------|--------|
| Atomes | x | y | z | Atomes | x | y | z |
| N | 0,9260 | 0,8697 | 0,0357 | H(O ₁) | 0,334 | 0,951 | 0,091 |
| C ₁ | 0,5446 | 0,8585 | 0,2587 | H(C ₂) | 0,343 | 1,008 | 0,301 |
| C ₂ | 0,3496 | 0,9055 | 0,2672 | H(C ₃) | 0,246 | 0,676 | 0,310 |
| C ₃ | 0,2513 | 0,7834 | 0,3496 | H(C ₃) | 0,311 | 0,770 | 0,427 |
| C ₄ | 0,0708 | 0,8479 | 0,3786 | H(O ₅) | -0,169 | 0,817 | 0,342 |
| O ₁ | 0,2681 | 0,9054 | 0,1476 | H ₄₁ | 0,895 | 1,001 | -0,024 |
| O ₂ | 0,6321 | 0,8731 | 0,3586 | H ₄₂ | 0,835 | 0,838 | 0,075 |
| O ₃ | 0,6032 | 0,8108 | 0,1564 | H ₄₃ | 1,008 | 0,896 | 0,082 |
| O ₄ | 0,0431 | 0,9650 | 0,4455 | H ₄₄ | 0,960 | 0,781 | -0,009 |
| O ₅ | -0,0541 | 0,7620 | 0,3248 | | | | |

Tableau II.d : Coordonnées réduites des atomes dans le MA [6]

L'examen des données structurales de Versichel et al laisse apparaître les caractéristiques suivantes :

- Les édifices moléculaires sont associés en chaînes infinies approximativement parallèles à la direction [100].

- Ces chaînes sont regroupées en feuillets dont l'orientation est approximativement parallèle au plan (010)

Le MA possède donc également une structure en feuillets comme le DML, mais l'orientation de ces feuillets est différente dans les deux structures. Dans le cas du DML les feuillets sont orientés parallèlement au plan (101). La situation est plus simple dans le cas du MA où les feuillets sont parallèles au plan (010) et donc perpendiculaires à l'axe b et parallèles aux deux autres.

Pour illustrer l'orientation des feuillets dans le MA, nous avons effectué un calcul simple consistant à déterminer, pour un édifice moléculaire donné, la moyenne ainsi que l'écart type des coordonnées x, y, z de tous les atomes. Les résultats de ce calcul sont regroupés dans le tableau II.e :

| | X | Y | Z |
|------------|--------|--------|--------|
| moyenne | 0,4420 | 0,8589 | 0,2136 |
| écart type | 0,3497 | 0,0844 | 0,1551 |

Tableau II.e : moyennes et écart type des coordonnées réduites des atomes d'un édifice moléculaire de MA

A la lecture du tableau II.e, il apparaît clairement que les coordonnées y des différents atomes présentent des écarts faibles par rapport à la valeur moyenne, ce qui n'est pas le cas des coordonnées x et z. Cette observation illustre donc l'orientation des feuillets parallèlement au plan (010)

b) Nature des liaisons

Dans le cas du MA, les liaisons intermoléculaires sont uniquement de type liaison hydrogène et sont présentes en grand nombre. On en recense en effet vingt quatre dans la cellule élémentaire. Ces différentes liaisons hydrogène jouent des rôles différents dans la cohésion du cristal. Nous allons décrire ces différents rôles et donner les caractéristiques de ces liaisons hydrogène.

Dans la suite les indices 1, 2, 3 et 4 se réfèrent aux codes de symétrie permettant de situer les édifices moléculaires auxquels appartiennent les atomes considérés. Ces quatre indices se réfèrent aux positions suivantes :

$$1 : x, y, z \quad ; \quad 2 : 1/2 -x, -y, 1/2 +z \quad ; \quad 3 : -x, 1/2 +y, 1/2 -z \quad ; \quad 4 : 1/2 +x, 1/2 -y, -z$$

Sur figure II.13, nous donnons une représentation des liaisons hydrogène dans le MA où chacune d'elles n'est représentée qu'une seule fois. Seuls sont identifiés les atomes participant à ces liaisons.

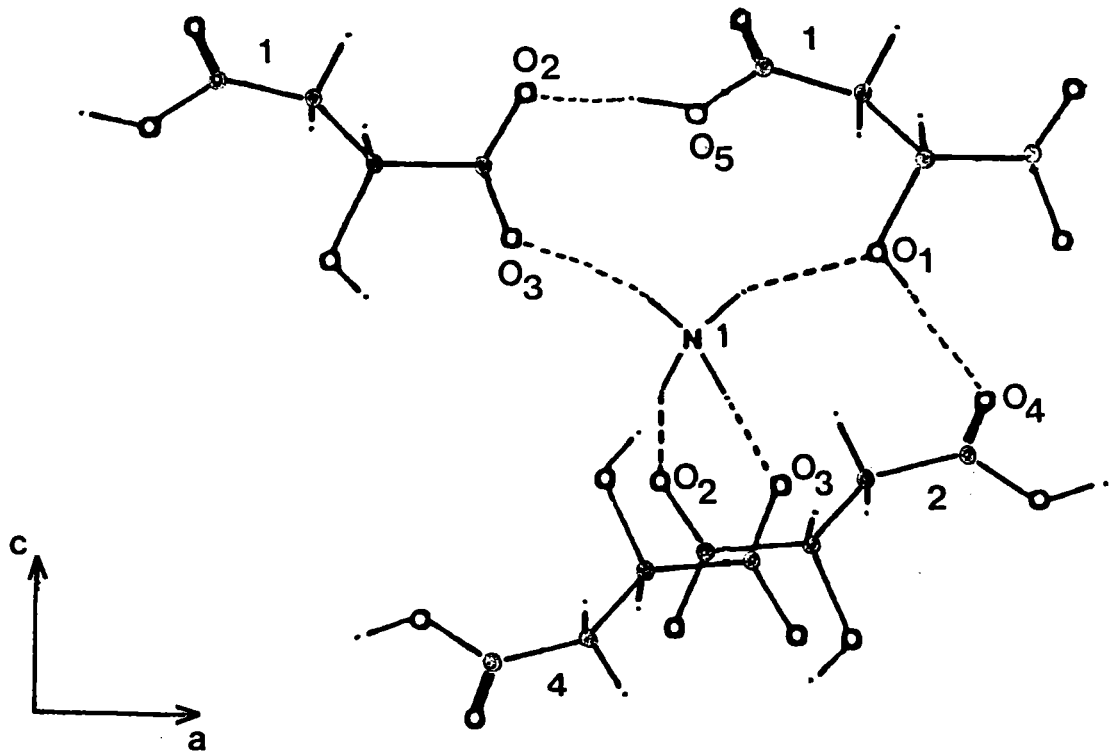


Figure II.13 : Liaisons hydrogène dans le MA

Les liaisons hydrogène, dans le MA, peuvent être classées, en fonction du rôle joué par celles-ci dans la cohésion du cristal, de la manière suivante :

- Les liaisons $(N)_1 - (H43)_1 \dots (O1)_1$, $(N)_1 - (H42)_1 \dots (O3)_1$ et $(O2)_1 - H \dots (O5)_1$ assurent les liens entre les édifices moléculaires le long des chaînes infinies parallèles à l'axe a (x). Les deux premières liaisons constituent une sorte de " pont " permettant, par l'intermédiaire de l'ion ammonium NH_4^+ (plus précisément des liaisons $(H43) - (N) - (H42)$), de relier deux édifices moléculaires, respectivement en position x, y, z et $x+1, y, z$, équivalents par une translation élémentaire le long de l'axe a . La troisième liaison effectue une connexion directe entre ces deux mêmes édifices moléculaires.

- Les liaisons $(N)_1 - (H41)_1 \dots (O2)_2$ et $(O1)_1 - H \dots (O4)_2$ connectent les chaînes infinies d'édifices moléculaires type 1 et 2 entre elles et se situent approximativement dans le plan ac (yz). La liaison $(N)_1 - (H44)_1 \dots (O3)_4$ assure le lien entre les chaînes d'édifices moléculaires type 1 et 4.

Dans ce qui précède l'édifice moléculaire type 1 (en position générale x, y, z) a été pris comme référence pour la description des différentes liaisons hydrogène. Par symétrie, en tenant compte des trois axes hélicoïdaux , on obtient les liaisons équivalentes concernant les édifices moléculaires type 2, 3 et 4 pris respectivement à leur tour comme référence. On obtiendra donc bien au total vingt quatre liaisons hydrogène.

Les caractéristiques des différentes liaisons hydrogène sont regroupées dans le tableau II.f

| Liaisons | O...O | O—H | H.....O |
|--|----------------|------------|----------------|
| (O5) ₁ —H(O5).....(O2) ₁ | 2,58 | 1,00 | 1,59 |
| (O1) ₁ —H(O1).....(O4) ₂ | 2,79 | 0,87 | 1,93 |
| Liaisons | N.....O | N—H | H.....O |
| (N) ₁ —(H41).....(O2) ₂ | 2,84 | 1,27 | 1,62 |
| (N) ₁ —(H42).....(O3) ₁ | 2,81 | 0,85 | 1,98 |
| (N) ₁ —(H43).....(O1) ₁ | 2,88 | 0,82 | 2,10 |
| (N) ₁ —(H44).....(O3) ₄ | 2,85 | 0,90 | 2,04 |

Tableau II.f : Longueurs des liaisons hydrogène dans le MA (Å) [6]

Les longueurs des deux types liaisons hydrogène O—H.....O rencontrées dans le MA présentent un écart notable de 0,21 Å. La liaison hydrogène la plus courte (2,58 Å), donc la plus forte, correspond de nouveau à une liaison O—H fournie par la fonction acide de l'ion malate comme dans le cas du DML. La fonction alcool forme encore les liaisons hydrogène de type O—H.....O les plus longues (2,79 Å), donc probablement les plus faibles.

Il est intéressant de noter que la liaison hydrogène la plus forte assure le lien entre deux édifices moléculaires voisins (par exemple de type "1"), équivalents par translation élémentaire, le long des chaînes infinies parallèles à l'axe a.

Quant à la plus faible de ces liaisons, elle correspond à une liaison inter feuillet. En effet, comme l'indiquent les figures et le tableau précédents, cette liaison assure le lien entre deux édifices situés sur des positions différentes (par exemple entre "1" et "2"). Cette observation est en accord avec l'existence du plan de clivage, de type (010), qui correspond à l'orientation des feuillets. En ce qui concerne les liaisons de type N—H.....O, leurs longueurs correspondent à celles fréquemment observées [16], [17]. La valeur moyenne des longueurs de ces liaisons est de 2,845 Å donc supérieure à celles des liaisons O—H.....O. Les liaisons entre les ions malate et l'ion ammonium sont donc relativement faibles.

CHAPITRE III : CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE

III.1 : INTRODUCTION

Après avoir décrit la préparation de nos échantillons de DML et de MA, ainsi que leurs structures cristallographiques, dans ce troisième chapitre nous allons exposer les méthodes de contrôle des structures et de symétries que nous avons utilisées afin de nous assurer que les résultats relatifs à nos échantillons sont conformes du point de vue structural.

En utilisant la diffraction des rayons X, nous avons réalisé des clichés de poudres et des clichés de précession pour les deux types de cristaux.

Les clichés de poudres permettent la mesure des distances d_{hkl} entre plans réticulaires qui peuvent être comparées aux d_{hkl} calculées à partir des paramètres de maille attendus.

Les clichés de précession, quant à eux, représentent une image non déformée du réseau réciproque, ce qui permet la détermination rapide des paramètres de maille de ce réseau.

Les paramètres de maille du réseau direct sont alors aisément obtenus par une transformation dépendant des conditions expérimentales.

Enfin, l'examen des extinctions systématiques nous renseigne sur le groupe spatial auquel appartient le cristal étudié.

III.2 : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

III.2.1 : La source de rayons X

Le générateur utilisé pour nos mesures de diffractions des rayons X est de type FR 590 d'ENRAF NONIUS à haute tension stabilisée. La tension d'accélération (haute tension) maximale que peut fournir ce générateur est de 60 kV avec un courant de quelques dizaines de mA.

Pour nos clichés de poudres et de précession, un rayonnement X monochromatique étant nécessaire, nous avons donc utilisé une anticathode de cuivre dont les raies d'émission ont les longueurs d'onde caractéristiques :

$$\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1, \alpha 2} = 1,54051 \text{ \AA}$$

$$\text{Cu}_{\text{K}\beta} = 1,39223 \text{ \AA}$$

Les raies $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ et $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 2}$ sont très proches l'une de l'autre et sont en fait assimilées à une seule raie de longueur d'onde 1,54051 Å.

Le rayonnement monochromatique proprement dit, s'obtient en intercalant sur le trajet des rayons X un filtre de nickel qui réduit l'intensité de la raie $\text{Cu}_{\text{K}\beta}$ à 1/600 ème de celle de la raie $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ qui perd toutefois la moitié de son intensité avant filtrage.

III.2.2 : La chambre de Guinier

Pour nos clichés de poudres, nous avons utilisé une chambre de Guinier de type FR 552 d'ENRAF NONIUS. Cette chambre est cylindrique avec un rayon 57,29 mm soit 360 mm de circonférence; ceci implique donc qu'un millimètre mesuré sur le film utilisé pour le cliché est équivalent à un angle de 1°.

Cette caractéristique est schématisée sur la figure III.1 où sont représentés le rayonnement X incident, le monochromateur, l'échantillon (réduit sous forme de poudre avec des tailles de grains d'environ 1µm) oscillant tangentiellement au cercle de diffraction. Le film sensible aux rayons X est placé à la périphérie du cercle de diffraction et occupe une demie circonférence.

En entrée de la chambre circulaire, le faisceau diffracté fait un angle 2θ avec le faisceau X incident. Mesuré par rapport au centre de la chambre, l'angle entre la raie due aux rayons X incidents et la raie due à un plan hkl est égal à 4θ . Cette caractéristique est également illustrée sur la figure III.1.

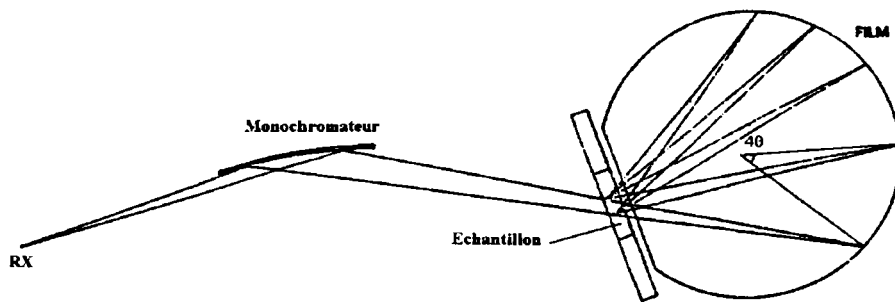


Figure III.1 : Chambre de Guinier [18]

III.2.3 : La chambre de précession

Les clichés de précession ont été réalisés à l'aide d'une chambre modèle FR 504 d'ENRAF NONIUS. Cette chambre est constituée d'un ensemble mobile comprenant le porte film , l'écran annulaire permettant la sélection de l'ordre du cliché (0,1,2....) ainsi que le porte échantillon fixé sur une tête goniométrique à double berceau. Le tout est solidaire et effectue le même mouvement de précession.

Cette chambre de précession dispose également d'une lunette permettant un réglage précis de l'orientation de l'échantillon par rapport à la direction du rayonnement X.

La nature du mouvement de l'ensemble mobile imprime par conséquent au cristal un mouvement de précession d'angle μ (réglable par l'utilisateur) autour de la direction des rayons X incidents.

La figure III.2 schématise les différents éléments constitutifs de la chambre ainsi que l'angle de précession μ .

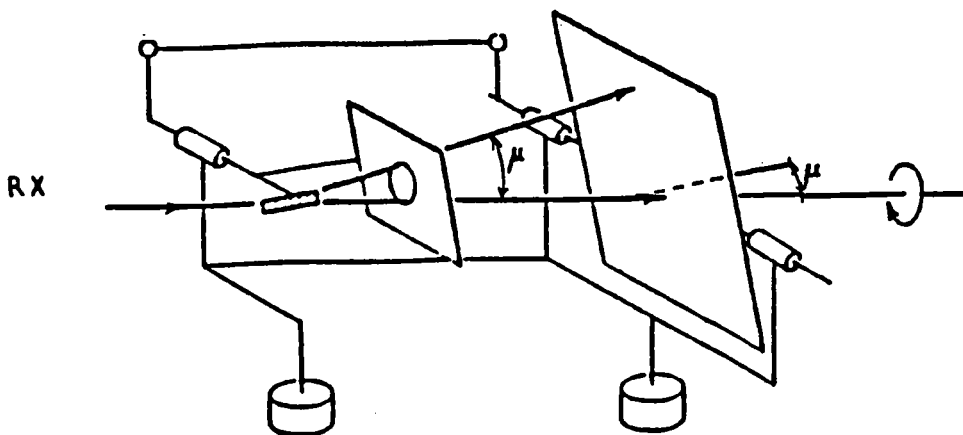


Figure III.2 : Représentation schématique de la chambre de précession [19]

Les paramètres essentiels dans la méthode de précession sont :

- _ L'angle de précession μ
- _ La distance cristal-film M
- _ La distance cristal-écran

Pour un cliché d'ordre zéro, par exemple $(0kl)^*$, $(h0l)^*$ ou $(hk0)^*$, le tableau III.a indique, pour des angles μ et des diamètres annulaires r de l'écran donnés, les distances cristal-écran à respecter. Ces valeurs sont considérées pour une distance cristal-film de 60 mm.

| | Angle de précession μ | | | | | |
|--------|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| | 5° | 10° | 15° | 20° | 25° | 30° |
| r (mm) | Distance cristal-écran (mm) | | | | | |
| 5 | 57,2 | 28,4 | 18,7 | 13,7 | 10,7 | 8,7 |
| 10 | | 56,7 | 37,3 | 27,5 | 21,4 | 17,3 |
| 15 | | | 56,0 | 41,2 | 32,2 | 26,0 |
| 20 | | | | 55,0 | 42,9 | 34,6 |
| 25 | | | | | 53,6 | 43,3 |
| 30 | | | | | | 52,0 |

Tableau III.a : Distances cristal-film dans la technique de précession [19]

III.3 : METHODES D'INVESTIGATION

Nous allons décrire les méthodes d'investigation concernant la technique de précession et la technique de poudres. Nous appliquerons ensuite ces méthodes aux clichés obtenus pour le DML et le MA.

III.3.1 : Clichés de précession

Un cliché de précession représentant une image non déformée du réseau réciproque, il est possible, par mesure directe sur le cliché, d'obtenir les distances d^*_{hkl} entre plans réticulaires ainsi que la distance t^*_{hkl} entre deux noeuds d'une rangée du réseau réciproque [19], [20]. Ces grandeurs sont mesurées à l'échelle du cliché en mm et le facteur permettant de revenir aux dimensions réelles du réseau réciproque est égal à $\lambda.M$, avec :

λ : Angle de précession

M : Distance cristal-film

De manière générale, une translation t_{hkl} (en particulier $t_{100} = a$, $t_{010} = b$ et $t_{001} = c$) du réseau direct se déduit de la mesure de la distance interréticulaire d^*_{hkl} par la relation :

$$t_{hkl} = \frac{\lambda.M}{d^*_{hkl}} \quad (1)$$

Les angles α^* , β^* et γ^* entre les axes du réseau réciproque sont également mesurés directement sur le cliché obtenu.

La détermination complète des paramètres de maille, a , b , c , α , β et γ , nécessite trois clichés correspondant à trois orientations différentes de l'échantillon. Chaque orientation permet de déterminer trois de ces paramètres.

Une orientation correspond à la mise en incidence normale des rayons X sur une face du cristal ((100), (010) ou (001)). Lors du réglage, l'angle de précession μ est provisoirement ramené à zéro. Lorsqu'un réglage correct est obtenu, l'angle μ est ramené à la valeur choisie.

Le tableau III.b permet de résumer ces trois configurations de mesure pour un cliché d'ordre zéro.

| Orientations | Plans réflecteurs | Paramètres mesurés |
|--------------|-------------------|--------------------|
| (100) | $(0kl)^*$ | b, c, α |
| (010) | $(h0l)^*$ | a, c, β |
| (001) | $(hk0)^*$ | a, b, γ |

Tableau III.b : Configurations de mesure pour le cliché de précession

Les valeurs des paramètres a, b et c sont finalement obtenus en utilisant la relation (1) :

$$a = t_{100} = \frac{\lambda \cdot M}{d_{100}^*} \quad b = t_{010} = \frac{\lambda \cdot M}{d_{010}^*} \quad c = t_{001} = \frac{\lambda \cdot M}{d_{001}^*}$$

Les angles α , β et γ se déduisent des valeurs mesurées pour le réseau réciproque par les relations :

$$\alpha = 180 - \alpha^* \quad \beta = 180 - \beta^* \quad \gamma = 180 - \gamma^*$$

Pour les trois orientations de l'échantillon, l'observation ou non d'extinctions systématiques permet après l'étude de celles-ci la détermination du groupe spatial dans la plupart des cas.

III. : Clichés de poudres

Comme nous l'avons vu précédemment, les clichés de poudres permettent la mesure des distances d_{hkl} entre plans réticulaires [19], [21]. Pour cela, on mesure sur le cliché la distance séparant la raie, due à la diffraction par un plan (hkl), de la raie due au rayonnement X incident. Grâce à la correspondance $1\text{mm} \equiv 1^\circ$, il est possible de déterminer l'angle de Bragg θ_{hkl} du plan considéré.

La relation de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

permet de déduire facilement les d_{hkl} correspondant aux raies de diffraction observées. Dans un second temps, il est possible, connaissant les paramètres de maille du réseau, d'obtenir des valeurs calculées des d_{hkl} en utilisant les relations cristallographiques reliant ces grandeurs et qui seront données plus loin. Ces valeurs calculées peuvent ensuite être comparées à celles obtenues expérimentalement, permettant ainsi de confirmer la structure du matériau étudié. Ce calcul permet également d'effectuer l'indexation des raies observées. L'absence de certaines raies apporte une confirmation des extinctions systématiques déterminées par précession.

III.4 : RESULTATS POUR LE DIMALATE DE LITHIUM

III.4.1 : Clichés de précession

Nous avons réalisé une série de clichés de précession sur nos échantillons de DML correspondant aux trois orientations décrites précédemment. Les conditions expérimentales que nous avons adoptées sont les suivantes :

- Longueur d'onde des rayons X : $\lambda=1,54051\text{\AA}$ ($\text{CuK}\alpha$, filtre Ni)
- Angle de précession : $\mu=25^\circ$
- Distance cristal-film : $M=60\text{mm}$
- Distance cristal-écran : $s=32,2\text{mm}$
- Ecran annulaire : $\Delta=3\text{mm}$, $r=15\text{mm}$
- Puissance : $0,9\text{kW}$
- Temps d'exposition : 3h

Sur les figures III.3, III.4 et III.5, nous donnons les reproductions des clichés correspondants respectivement aux orientations (100), (010) et (001).

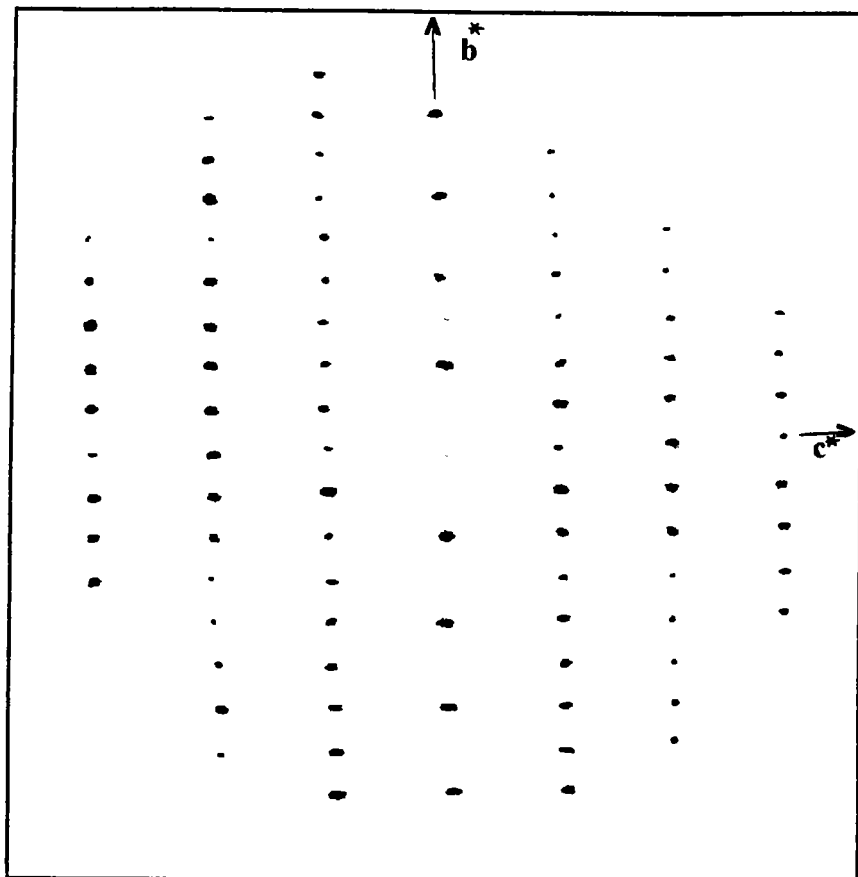


Figure III.3 : Cliché de précession sur le DML (orientation (100))

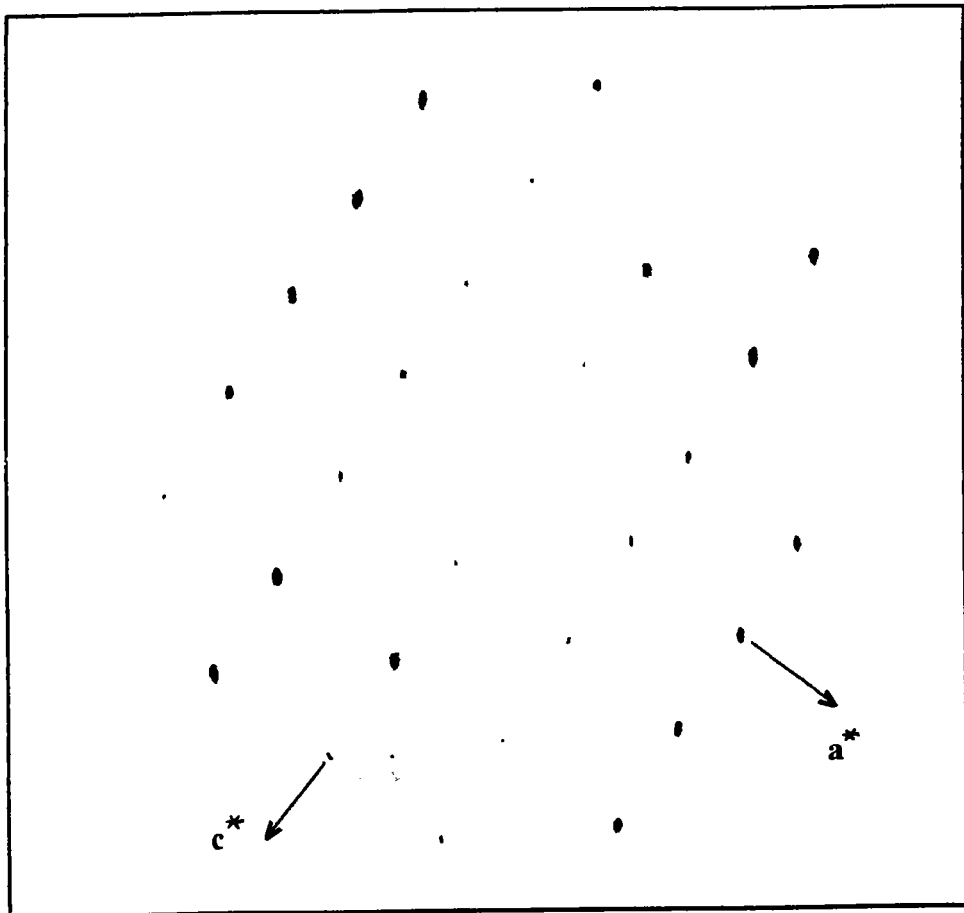


Figure III.4 : Cliché de précession sur le DML (orientation (010))

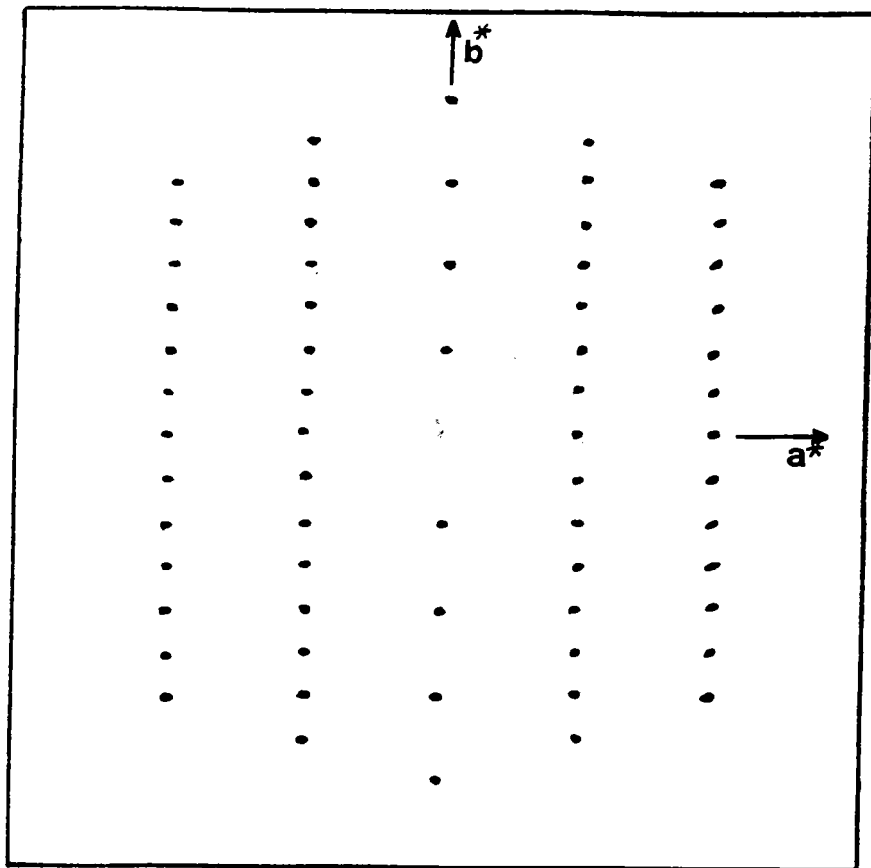


Figure III.5 : Cliché de précession sur le DML (orientation (001))

n utilisant la relation (1), appliquée aux résultats des mesures de d^*_{100} , d^*_{010} et d^*_{001} , nous avons obtenus les valeurs suivantes pour les paramètres a, b et c du DML.

$$a=5,272\text{\AA} \qquad b=16,920\text{\AA} \qquad c=6,469\text{\AA}$$

Les valeurs des angles obtenues sont les suivantes :

$$\alpha=\gamma=90^\circ \qquad \beta=94,05^\circ$$

Comparées à celles données en [2], les valeurs des paramètres de maille que nous avons obtenues, compte tenue de l'erreur commise lors des mesures de distances sur les clichés, présentent des écarts ne dépassant pas 2%. L'accord est donc satisfaisant par rapport aux valeurs attendues.

En ce qui concerne les extinctions systématiques, seules sont observées celles de type $0k0$ avec k impair. Ce résultat est conforme avec l'appartenance du DML au groupe spatial $P2_1$; les extinctions observées étant caractéristiques d'un axe hélicoïdal 2_1 parallèle à l'axe b.

III.4.2 : Clichés de poudres

Sur le DML, nous avons effectué un cliché de poudres en chambre de Guinier avec un temps d'exposition de 30mn. Sur la figure III.6, nous présentons le résultat obtenu correspondant au photodensitométrage du cliché.

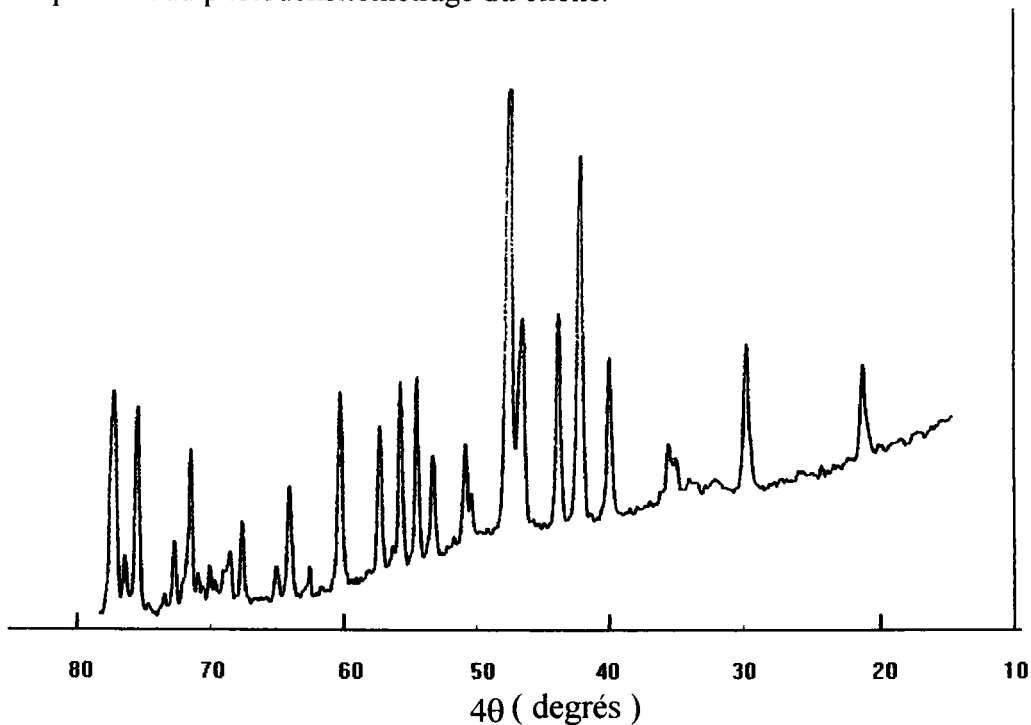


Figure III.6 : Photodensitométrage du cliché de poudres du DML

Selon la méthode décrite plus haut, nous avons déterminé les valeurs des distances d_{hkl} entre plans réticulaires. Nous avons ensuite calculé les d_{hkl} théoriques en utilisant la relation suivante pour un réseau monoclinique [15], [21] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

Le tableau III.c permet de comparer ces deux séries de valeurs des d_{hkl} .

| d_{hkl} calculées (Å) | d_{hkl} mesurées (Å) | hkl |
|-------------------------|------------------------|--------------|
| 8,457 | 8,494 | 020 |
| 6,387 | 6,438 | 001 |
| 5,975 | 5,980 | 011 |
| 5,256 | 5,234 | 100 |
| 5,097 | 5,093 | 021 |
| 5,019 | 5,013 | 110 |
| 4,464 | 4,450 | 120 |
| 4,227 | 4,231 | 031 |
| 4,082 | 4,069 | 11 $\bar{1}$ |
| 3,844 | 3,840 | 130 |
| 3,766 | 3,767 | 12 $\bar{1}$ |
| 3,560 | 3,561 | 121 |
| 3,372 | 3,371 | 13 $\bar{1}$ |
| 3,221 | 3,223 | 131 |
| 3,193 | 3,195 | 002 |
| 3,138 | 3,135 | 012 |
| 2,987 | 2,984 | 022 |

Tableau III.c : distances interréticulaires dans le DML

Le tableau III.c fait apparaître une bonne correspondance entre valeurs calculées et mesurées. L'indexation des raies observées, grâce au calcul des d_{hkl} , permet de mettre en évidence l'absence des réflexions de type $0k0$ avec k impair. Cette constatation est conforme, comme pour les clichés de précession, avec l'appartenance du DML au groupe spatial $P 2_1$.

III.5 : RESULTATS POUR LE MALATE D'AMMONIUM

III.5.1 : Clichés de précession

Les clichés de précession du MA ont été mesurés, dans les mêmes conditions expérimentales que pour le DML, pour les trois orientations nécessaires à la détermination des paramètres de maille.

Ces trois clichés sont représentés sur les figures III.7, III.8 et III.9 et correspondent respectivement aux orientations (100), (010) et (001). Les deux premières figures sont des reproductions des clichés obtenus. Quant à l'orientation (001), le bon contraste du cliché a permis une photocopie directe du cliché.

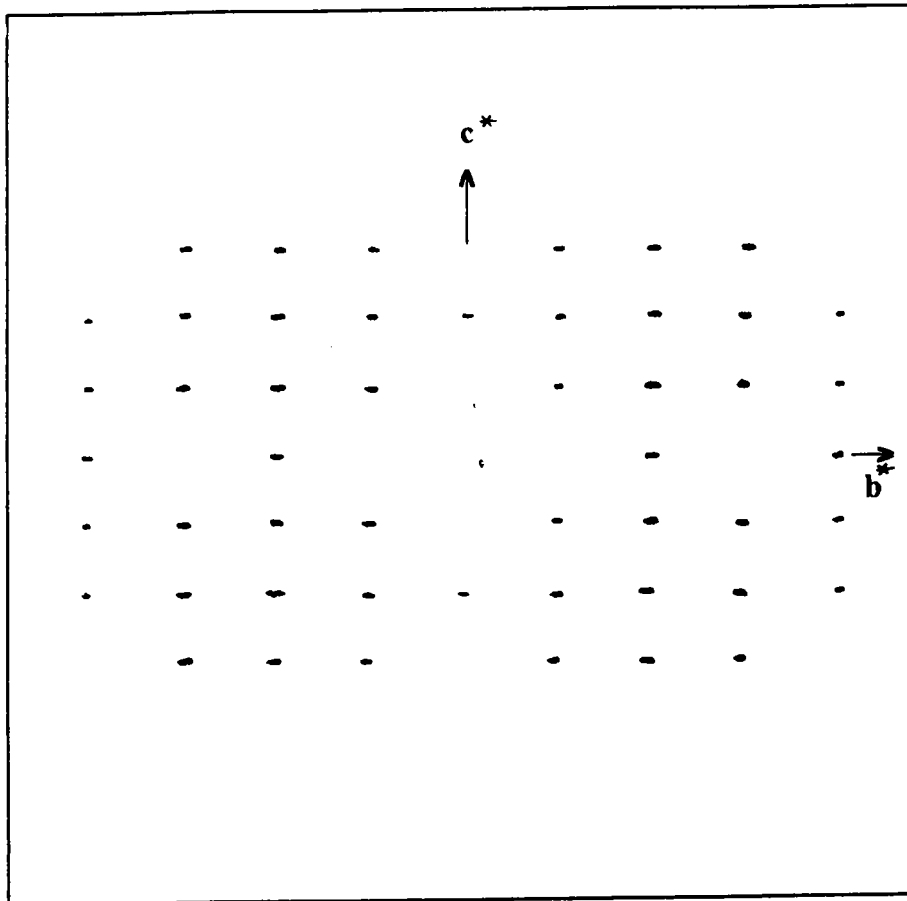


Figure III.7 : Cliché de précession du MA (orientation (100))

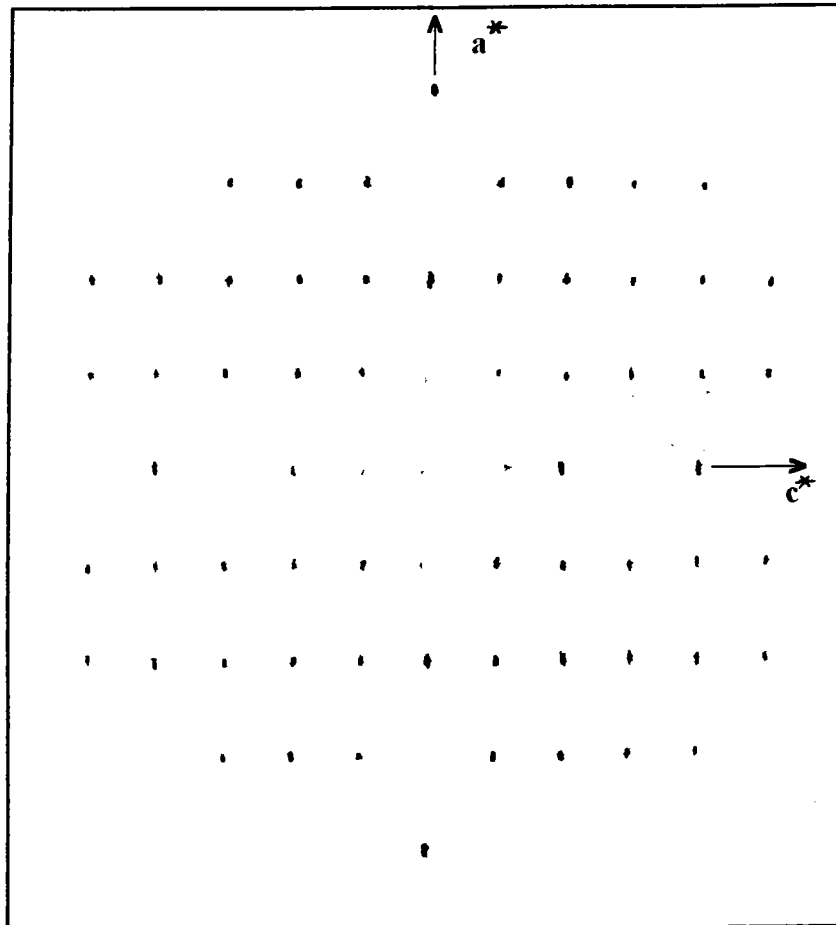


Figure III.8 : Cliché de précession du MA (orientation (010))

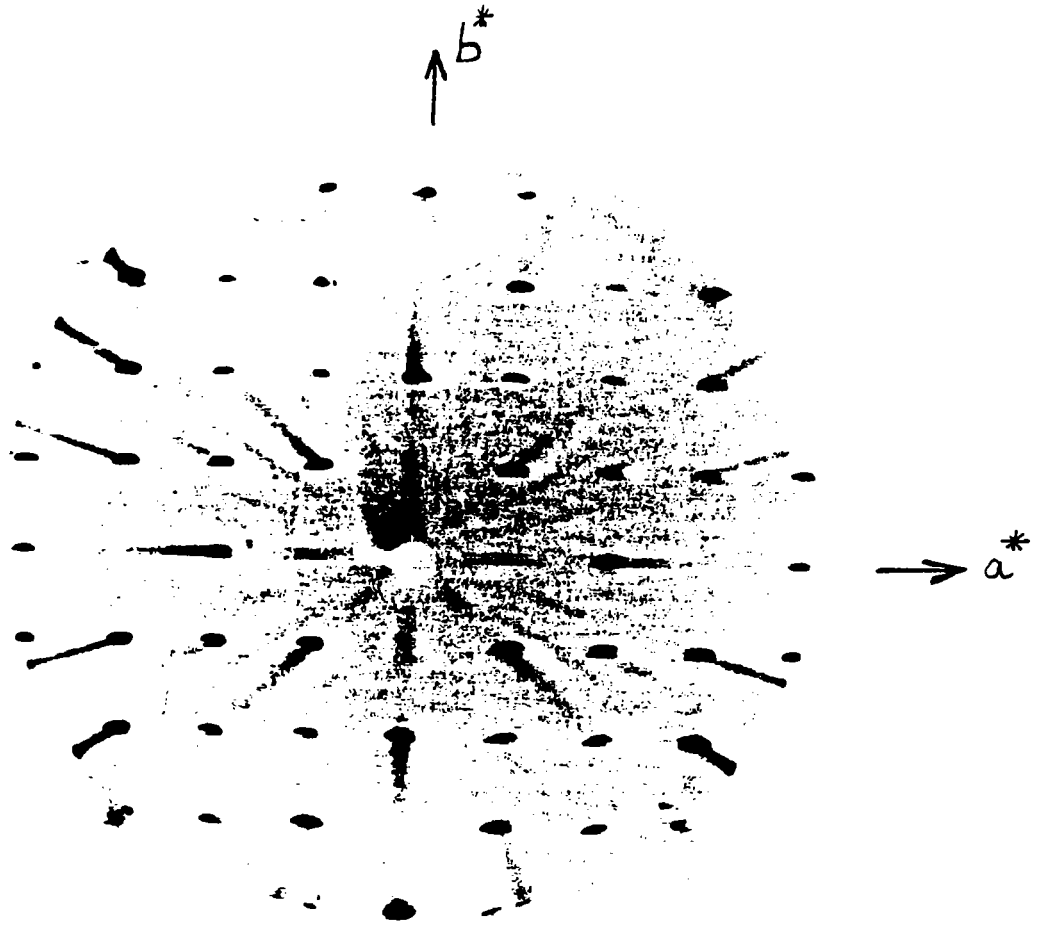


Figure III.9 : Cliché de précession au MA (orientation (001))

Le dépouillement des clichés de précession du MA, selon la même méthode que pour le DML, aboutit aux paramètres suivants :

$$a=7,638\text{\AA}$$

$$b=8,107\text{\AA}$$

$$c=10,624\text{\AA}$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

De nouveau, l'accord entre les paramètres de mailles que nous avons obtenus et ceux attendus [6] est satisfaisant. Les extinctions systématiques détectées sur les clichés sont de types suivants :

$h00$: avec h impair

$0k0$: avec k impair

$00l$: avec l impair

Ces extinctions indiquent la présence de trois axes hélicoïdaux 2_1 orientés chacun suivant l'un des axes cristallographiques. Le premier type d'extinctions ($h00$) correspond à un axe hélicoïdal 2_1 parallèle à l'axe a . Les extinctions ($0k0$) sont caractéristiques d'un axe 2_1 parallèle à l'axe b . Celles de type ($00l$) indiquent un axe 2_1 parallèle à l'axe c .

Ces trois types d'extinction caractérisent sans ambiguïté le groupe spatial $P2_12_12_1$ d'un réseau orthorhombique. Ces résultats confirment donc l'appartenance du MA au groupe spatial $P2_12_12_1$.

III.5.2 : Clichés de poudres

Sur le MA, nous avons effectué un cliché de poudres en chambre de Guinier avec un temps d'exposition de 30mn.

Le photodensitométrage de ce cliché est donné sur la figure III.10

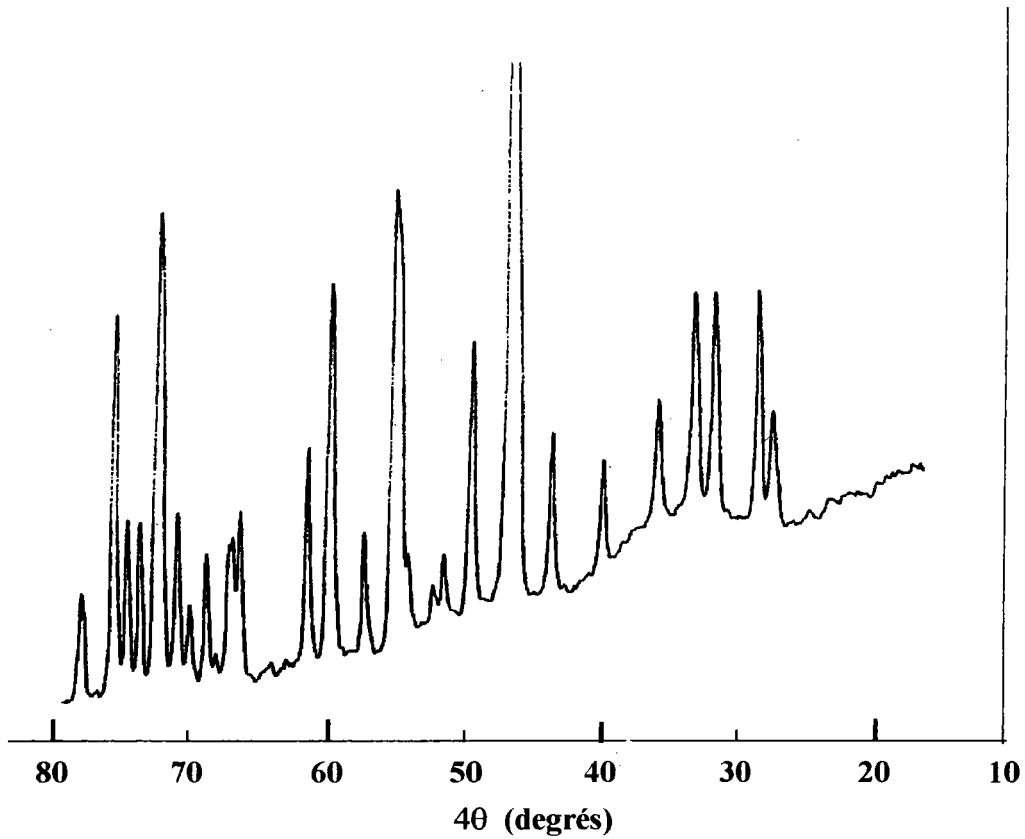


Figure III.10 : Photodensitométrie du cliché de poudre du MA

A partir de la courbe donnée en figure III.10, nous avons déterminé les distances d_{hkl} entre plans réticulaires du MA. Les valeurs théoriques de ces d_{hkl} ont été calculées à partir de la relation qui relie les d_{hkl} aux paramètres de maille d'un cristal de symétrie orthorhombique [15], [21]. Cette relation a la forme suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Les valeurs expérimentales et calculées des d_{hkl} ainsi que les indexations des raies observées sont données dans le tableau III.d.

| d_{hkl} calculées (Å) | d_{hkl} mesurées (Å) | hkl |
|-------------------------|------------------------|-------|
| 6,440 | 6,505 | 011 |
| 6,191 | 6,206 | 101 |
| 5,554 | 5,583 | 110 |
| 5,304 | 5,336 | 002 |
| 4,920 | 4,962 | 111 |
| 4,438 | 4,469 | 012 |
| 4,053 | 4,073 | 020 |
| 3,813 | 3,821 | 200 |
| 3,579 | 3,616 | 120 |
| 3,450 | 3,463 | 210 |
| 3,391 | 3,411 | 121 |
| 3,281 | 3,299 | 211 |
| 3,220 | 3,241 | 022 |
| 3,096 | 3,101 | 202 |
| 2,967 | 2,976 | 122 |
| 2,892 | 2,904 | 212 |
| 2,777 | 2,790 | 220 |
| 2,686 | 2,692 | 221 |
| 2,664 | 2,657 | 023 |

Tableau III.d : Distances interréticulaires dans le MA

La comparaison entre les deux séries de valeurs de d_{hkl} du tableau III.d montre un bon accord entre le calcul et l'expérience. Les indexations des raies indiquent l'absence des raies de types identiques à ceux trouvés en précession. Ceci confirme à nouveau l'appartenance du MA au groupe spatial $P2_12_12_1$.

III.6 : CONCLUSION

Les résultats obtenus en diffraction des rayons X (clichés de précession et clichés de poudres) nous ont permis de confirmer que nos échantillons cristallisent bien dans les structures attendues : monoclinique $P12_11$ pour le DML et orthorhombique $P2_12_12_1$ pour le MA.

La détermination des paramètres de maille, à l'aide des clichés de précession, nous apporte un résultat important pour la suite de notre de notre travail qui concernera l'étude des propriétés de dynamique cristalline du DML et du MA. En effet, les études en diffusion Raman et en réflectivité infrarouge nécessitent des monocristaux orientés pour l'exploitation des expériences en polarisation. Ces orientations se déduisent sans difficulté des clichés de précession puisque ceux-ci représentent une image non déformée du réseau réciproque.

CHAPITRE IV : ETUDES THERMODYNAMIQUES ET DOMAINES DE STABILITE

IV.1 : INTRODUCTION :

Les sels d'acides organiques, comme le dimalate de lithium et le malate d'ammonium, présentent en général des températures de décomposition assez basses, souvent inférieures à 200° C. Comme nous l'avons vu dans le second chapitre, les édifices cristallins de ces composés sont maintenus par un grand nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires. La faiblesse de ces liaisons hydrogène est responsable de ces températures de décomposition relativement basses.

Nous avons étudié et tenté d'observer ce processus de décomposition dans le cas du DM^L et du MA en utilisant les techniques d'analyse thermique suivantes :

-L'analyse calorimétrique différentielle (plus connue sous la dénomination anglo-saxonne de "differential scanning calorimetry" (DSC))

-La thermogravimétrie (TG)

Les analyses en DSC permettent d'étudier les échanges d'énergie qui se produisent lors du chauffage de l'échantillon. Ces analyses peuvent également mettre en évidence des anomalies thermiques signalant d'éventuelles transitions de phase avant le processus de décomposition.

Les analyses TG permettent de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température de chauffe. On mesure ainsi la perte de masse de l'échantillon lors de sa décomposition à haute température

La comparaison des thermogrammes DSC et TG peut permettre de distinguer les différentes étapes de la décomposition du cristal. Les ruptures de certaines liaisons, lors du chauffage du cristal, seront détectées en DSC par l'apparition de pics endothermiques indiquant une absorption accrue d'énergie thermique. Ces pics DSC sont situés à des températures légèrement inférieures à la température de début de perte de masse de l'échantillon.

IV.2 : PRINCIPES DE MESURES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

IV.2.1 : L'analyse calorimétrique différentielle :

Cette méthode consiste à déterminer les changements enthalpiques d'un produit lors de son chauffage ou de son refroidissement en mesurant le flux thermique entre l'échantillon étudié et une référence inerte à l'aide d'un fluxmètre.

La cellule d'étude contenant l'échantillon et la cellule de référence sont reliées par une plaque de céramique constituant un élément de couplage entre ces deux cellules. L'élément de couplage permet de drainer les calories d'une cellule à l'autre. Des thermocouples placés sous chacune des deux cellules permettent de mesurer la différence de flux thermique entre les deux cellules. Ces différents éléments sont représentés sur la figure IV.1 :

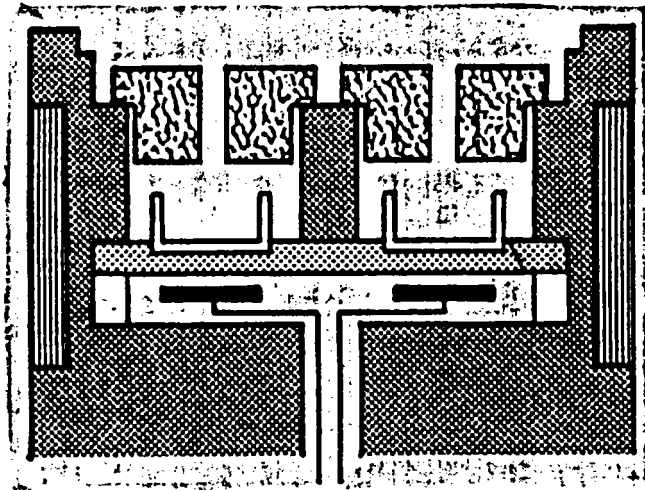


Figure IV.1 : Cellule d'étude DSC (Documentation SETARAM)

La détermination du coefficient de transfert de chaleur entre les deux cellules, lors du chauffage ou du refroidissement de l'échantillon, permet le calcul de la quantité de chaleur absorbée ou dégagée dans la cellule d'étude.

La température est gérée par deux boucles de régulation. Une première boucle contrôle la température de chauffage qui varie linéairement alors que la seconde l'ajuste en fonction des transformations endothermiques ou exothermiques de l'échantillon.

La chaleur totale mise en jeu lors d'une transformation peut être mesurée par la détermination de l'aire du pic observé sur le thermogramme.

Cette technique peut être utilisée pour les applications suivantes :

- Les études de transitions de phases, de fusions et de cristallisations

- Les mesures de pureté.

- Les mesures de stabilité thermique (produits instables).

L'appareil utilisé est de type SETARAM DSC 92 qui peut fonctionner dans une gamme de température allant de -140°C à 550°C . Sa limite de détection est d'environ $20\ \mu\text{W}$.

L'appareil est constitué des éléments suivants :

- Un calorimètre basé sur le principe décrit précédemment

- Un contrôleur qui gère tous les transferts thermiques et qui est piloté par un ordinateur

- Un ordinateur qui pilote l'ensemble de l'appareillage et qui gère l'acquisition et le traitement des données.

IV.2.2 : La thermogravimétrie :

La thermogravimétrie est une technique simple dans son principe. En effet, celui-ci consiste à mesurer continuellement les variations de la masse du produit étudié en fonction de la température. On obtient ainsi des renseignements sur la stabilité thermique des produits étudiés. Pour des cas simples, connaissant la composition initiale de l'échantillon, il est possible de déterminer la nature des produits intermédiaires et du produit final de la transformation.

La thermogravimétrie est souvent utilisée pour les applications suivantes :

- L'étude de la déshydratation ou de la décomposition de matières minérales ou de produits inorganiques.

- L'étude de l'oxydation ou de la combustion de produits organiques et de produits combustibles.

- La caractérisation des matériaux polymères par dégradation.

- L'étude des céramiques

L'appareil utilisé lors de nos mesures de thermogravimétrie est un SETARAM TGA 92 dont la sensibilité permet de détecter des variations de masse allant jusqu'à 1 µg.

Cet appareil est constitué des éléments suivants :

-Une thermobalance comprenant une balance de précision (échantillon de masse maximale 50 mg), protégée par une cloche, et un four pouvant fonctionner sous atmosphère contrôlée.

-Un contrôleur et un calculateur identiques à ceux servant à la DSC. Le contrôleur peut être commuté pour le fonctionnement en ATG ou en DSC. La gestion des deux techniques, ainsi que l'acquisition et le traitement des données, se fait par deux logiciels différents pour l'ATG ou la DSC.

Dans les paragraphes suivants, nous allons développer les résultats obtenus en TG et en DSC pour le dimalate de lithium et le malate de d'ammonium.

IV.3 : ETUDE DU DIMALATE DE LITHIUM :

IV.3.1 : Analyse en TG :

Le thermogramme TG a été mesuré entre 330 et 473 K, avec une vitesse de montée en température de 2K par minute, sur un échantillon de DML d'une masse de 27 mg. Ce thermogramme permet de suivre la perte de masse de l'échantillon lors de son chauffage; le résultat le plus important est la détermination de la température T_{pm} à partir de laquelle ce processus débute. Le thermogramme TG du DML est donné sur la figure IV.2 :

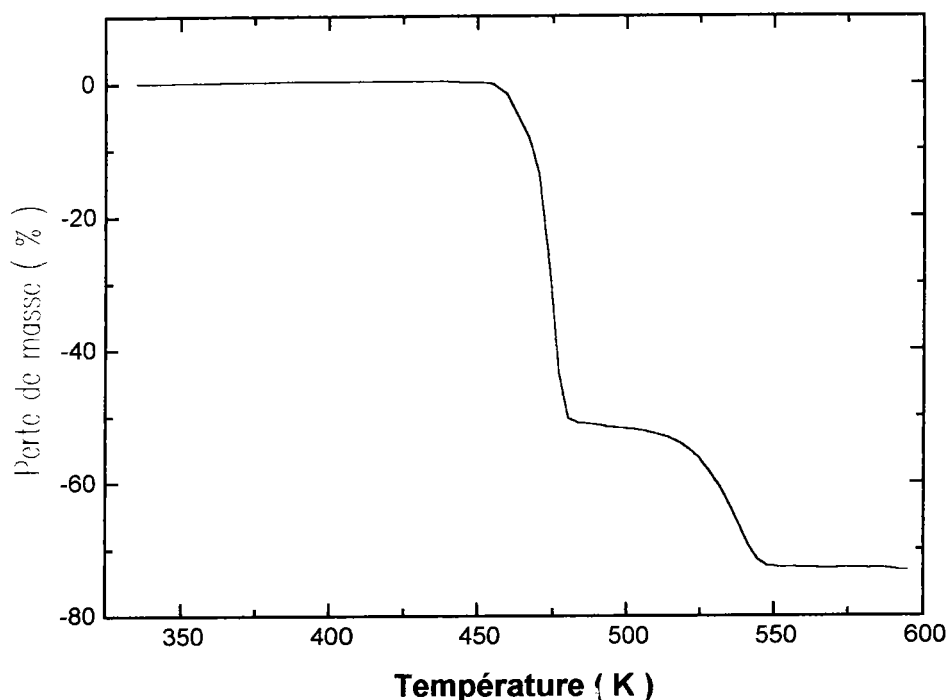


Figure IV.2 : thermogramme TG du DML

Comme l'indique la figure IV.2, l'échantillon de DML commence à perdre de la matière à la température $T_{pm} = 454$ K. Ce processus se déroule en plusieurs étapes ; on distingue en effet deux pertes de masse successives dans la gamme de température étudiée. Chacune de ces deux diminutions de masse est suivie d'un palier. La première perte de masse correspond à une chute de 50 % par rapport à la masse initiale de l'échantillon entre 454 et 478 K. Cette diminution importante de la masse est difficilement interprétable sans procéder à l'examen de la composition du résidu. Cependant il est intéressant de remarquer que cette perte de 50 % en masse pourrait correspondre au départ d'une molécule entière d'acide malique dont la masse est approximativement la moitié de celle d'un édifice moléculaire de DML.

Cette première perte de masse est suivie d'un palier entre 478 et 510 K. Au delà de ce palier une seconde perte de matière de 23 % est observée entre 510 et 550 K. Il est à nouveau difficile d'expliciter cette perte sans connaissance de la composition du résidu et des produits volatils qui s'échappent de la nacelle. Au delà de 550 K on observe un second palier se prolongeant jusqu'à la température finale de notre étude à 595 K. La perte de masse totale entre 454 et 595 K s'élève donc à 73 %.

Le résultat important de cette étude TG est la détermination de la température T_{pm} qui va nous permettre de définir le cadre de l'étude DSC traitée dans le paragraphe suivant. En effet, notre but n'est pas d'étudier la destruction totale de l'échantillon mais de détecter

d'éventuelles ruptures de liaisons qui se produiraient avant d'atteindre la température de décomposition T_{pm} .

IV.3.2 : Analyse en DSC :

Selon le procédé décrit précédemment, nous avons obtenu le thermogramme DSC d'un échantillon de DML d'une masse de 25,4 mg. La vitesse de montée en température a été fixée à deux degrés par minute. Cette vitesse est choisie suffisamment petite pour obtenir une bonne résolution et une plus grande précision sur la position en température des pics DSC. Pour des vitesses plus élevées (10 K/min), on peut en effet observer un écart sur la position des pics allant jusqu'à 10 K lorsque la cinétique de la transformation est lente comparée à la vitesse de montée en température.

Le thermogramme DSC obtenu entre 300 et 500 K est présenté sur la figure IV.3 :

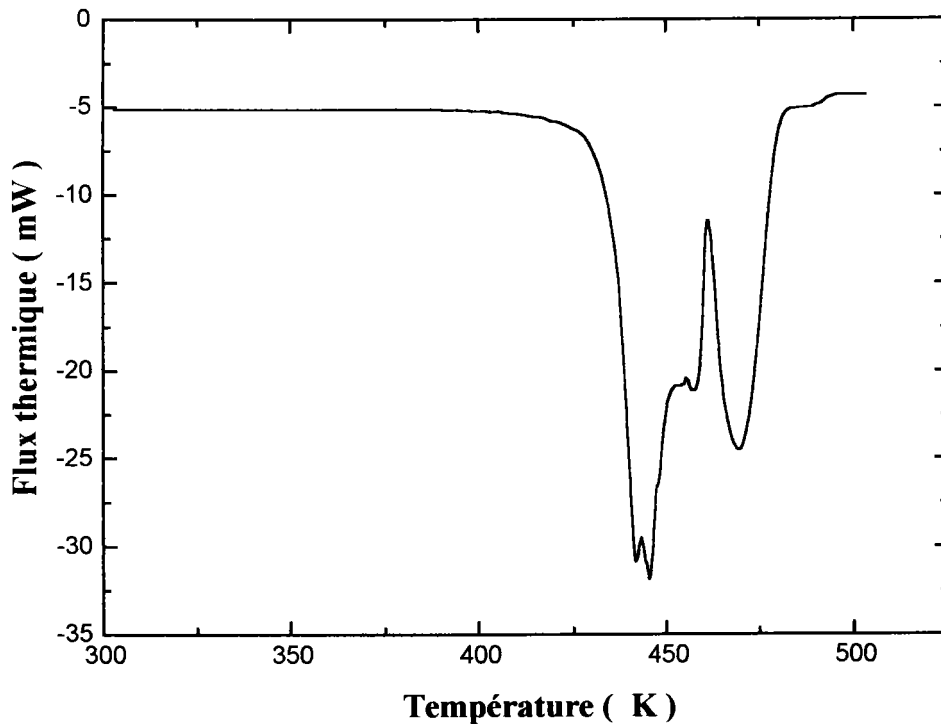


figure IV.3 : Thermogramme DSC du DML

La première observation concernant le thermogramme DSC du DML est l'absence d'anomalie thermique entre la température ambiante et 423 K. En effet, la courbe DSC ne dévie pas de la ligne de base dans cette gamme de température; il n'y a donc pas de

variation enthalpique. Ceci montre que la capacité calorifique a pression constante C_p du DML ne subit pas de variation de même que l'absence de transition de phase à haute température.

Nous allons donc centrer notre étude dans la gamme de température où le cristal de DML entame sa fusion. L'étude de cette transformation concernera donc les températures inférieures à T_{pm} déterminée précédemment en thermogravimétrie.

Entre 423 K et $T_{pm}=453K$, on observe une série de deux pics dont les maxima sont situés à 441,5 K (pic 1)et 445,5 K (pic 2). Le pic 2 est accompagné d'un épaulement à 448,7K (pic 3). Un quatrième pic (pic 4) est observé à 454,5 K pratiquement simultanément avec le début de perte de masse à $T_{pm}=454$ K.

Nous avons effectué l'ajustement de cette série de pics à l'aide de Lorentziennes, notre objectif étant d'évaluer les aires individuelles de ces pics afin de séparer les différentes enthalpies mises en jeu au début de la fusion.

Le résultat de cet ajustement est donné en figure IV.4 :

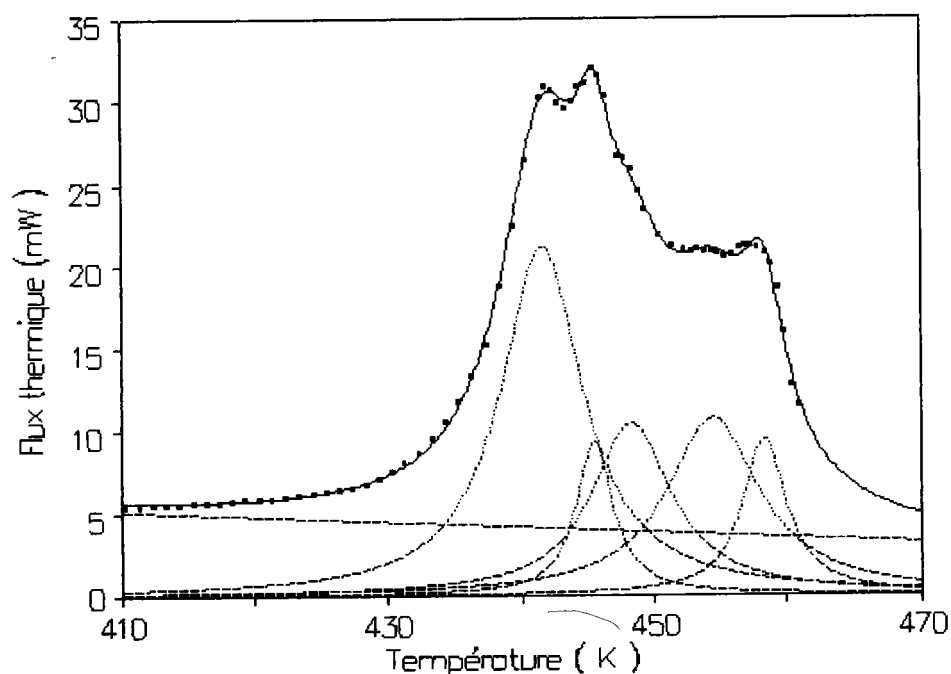


Figure IV.4 : Ajustement du thermogramme DSC du DML

Les quatre premières lorentziennes correspondent respectivement aux pics 1, 2, 3 et 4 décrits ci-dessus. La dernière nous sert uniquement à reproduire l'allure de la courbe DSC au delà de $T_{pm}=453$ K. Cette courbe a été inversée pour des facilités de calcul.

Dans le tableau IV.a, nous présentons le résultat du calcul d'aire pour les quatre pics apparaissant à des températures inférieures à T_{pm} . Ces aires représentent les différentes enthalpies mises en jeu au début du processus de fusion avant le début de perte de masse.

| | Position (K) | Enthalpie (kcal/mole) |
|-------|----------------|--------------------------------|
| Pic 1 | 441,5 | 17,27 |
| Pic 2 | 445,5 | 3,58 |
| Pic 3 | 448,5 | 8,12 |
| Pic 4 | 454,5 | 8,58 |
| | | Enthalpie totale (kcal/mole) |
| | | 37,58 |

Tableau IV.a : résultats de l'ajustement des pics DSC du DML

La valeur de l'enthalpie totale (37,58 kcal/mole) avant perte de masse est liée à des ruptures de liaisons au sein de l'édifice cristallin du DML. Le bilan des liaisons, autres que les liaisons hydrogène, existant dans le DML ainsi que leurs énergies est présenté dans le tableau IV.b. A titre de comparaison, ces énergies, données dans la référence [22], correspondent à celles mesurées pour des molécules présentant des structures proches de celles de l'acide malique. L'énergie de la liaison Li—O correspond à une molécule diatomique.

| Liaison | énergie (kcal/mole) |
|---------|----------------------|
| O—H | 102,3 |
| C—H | 92 |
| C—C | 71 |
| C—O | 67 |
| Li—O | 81,4 |

Tableau IV.b : Energies des liaisons dans le DML [22]

On remarque que la plus faible des énergies données dans le Tableau IV.b est très supérieure à la valeur de l'enthalpie totale calculée précédemment. Cette dernière ne peut donc être attribuée à la rupture d'une des liaisons intramoléculaires figurant dans le Tableau IV.b.

Par conséquent, seul reste à étudier le cas des liaisons hydrogène intermoléculaires. Ces liaisons, au nombre de quatre, sont de longueurs différentes et possèdent des énergies différentes. Dans un premier temps, il faut évaluer ces énergies. Dans la série d'articles [14], [16] et [17], les auteurs ont étudié les énergies de liaisons hydrogène en fonction de leurs longueurs. Grâce à leurs études et connaissant la longueur de la liaison hydrogène

considérée, on peut déduire l'énergie de celle-ci. Dans le Tableau IV.c, nous avons regroupé les longueurs des liaisons hydrogène existant dans le DML ainsi que les énergies déduites à partir des courbes données dans les références précédentes.

| Longueurs des liaisons hydrogènes (Å) | Energies des liaisons (kcal/mole) |
|---|-------------------------------------|
| 2,464 | 16,5 |
| 2,558 | 10,0 |
| 2,652 | 6,9 |
| 2,801 | 3,58 |
| Somme des énergies 36,98 kcal/mole | |

Tableau IV.c : Energies des liaisons hydrogène dans le DML.

La somme des énergies des quatre types de liaison hydrogène existant dans le DML donne 36,98 kcal/mole. La comparaison de cette valeur avec celle obtenue précédemment par l'ajustement de la courbe DSC (37,58 kcal/mole), laisse donc penser que l'énergie mise en jeu au début du processus de fusion correspond à la rupture des liaisons hydrogène. Ce bilan énergétique confirme la faiblesse des liaisons intermoléculaires par rapport aux liaisons intramoléculaires ainsi que l'origine de la température de décomposition relativement basse observée dans le DML.

A partir du thermogramme DSC, il est également possible, en calculant l'aire de la courbe entre la température initiale T_i fixe et une température finale T_f variable, d'obtenir l'évolution de l'enthalpie cumulée en fonction de la température lors du chauffage de l'échantillon.

Le signal DSC, représentant la quantité $\frac{dH}{dt}$ exprimée en Watt, est directement proportionnel à la capacité calorifique à pression constante C_p , exprimée en $J K^{-1} mole^{-1}$. La relation entre ces deux grandeurs peut s'exprimer de la façon suivante :

$$C_p = \frac{\frac{dH}{dt} M_m}{\frac{dT}{dt} m_e}$$

avec

$\frac{dT}{dt}$: vitesse de montée en température (Ks^{-1}) (constante)

M_m : masse molaire du DML : 271g

m_e : masse de l'échantillon : 25,4 mg

Le rapport $\frac{M_m}{m_e}$ qui s'exprime en mole^{-1} et permet de ramener les grandeurs considérées à une mole de DML.

L'enthalpie ΔH à la température T_f est alors donnée par :

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

Le calcul de ΔH en fonction de la température a été effectué entre 390 et 500 K. Le résultat de ce calcul est représenté sous forme de courbe sur la figure IV.5 :

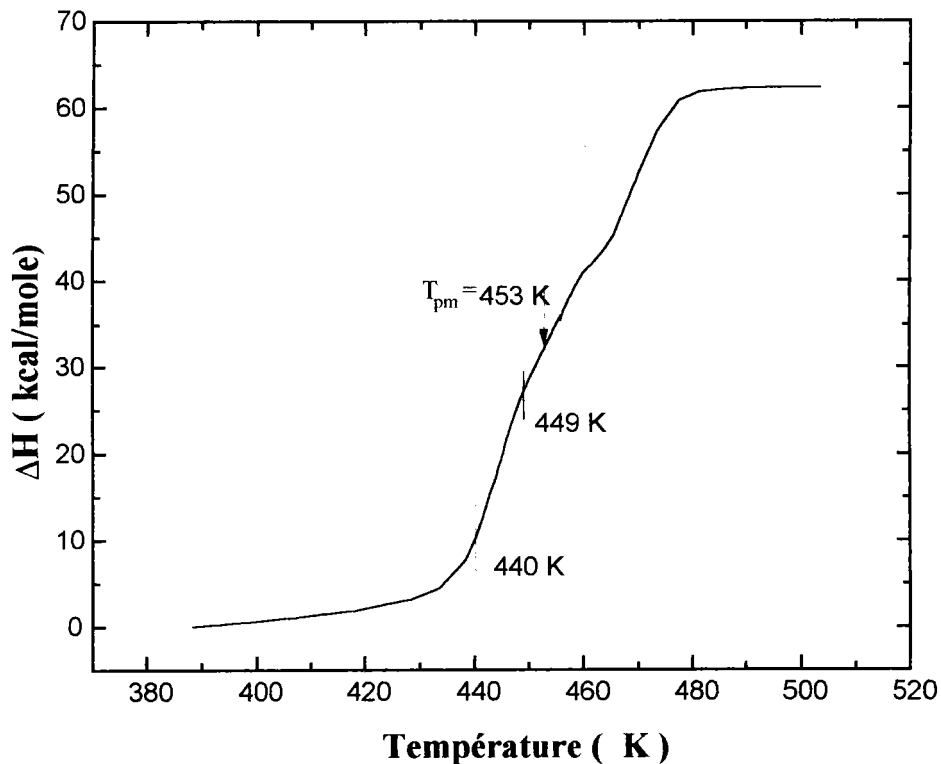


Figure IV.5 : Evolution de l'enthalpie en fonction de la température pour le DML

Sur la figure VI.5, nous avons situé la température $T_{pm} = 453$ K à partir de laquelle débute la perte de masse de l'échantillon marquant ainsi sa décomposition.

Nous avons effectué l'ajustement de cette courbe entre 440 et 449 K, comme indiqué sur la figure I.V.5, où ΔH présente une variation presque linéaire. Cette gamme de température est identique à celle étudiée précédemment et correspond aux températures de ruptures des liaisons hydrogène

Pour cet ajustement, nous avons utilisé la relation utilisée en thermodynamique [22], [23] et qui a la forme suivante :

$$\Delta H = a(T-298) + \frac{1}{2}(10^{-3}b)(T^2-298^2) + \frac{1}{3}(10^{-6}c)(T^3-298^3) - (10^5d)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)$$

L'ajustement de la courbe $\Delta H = f(T)$ permet d'obtenir des valeurs pour les paramètres a, b, c et d. Le résultat de cet ajustement est donné sur la figure IV.6 :

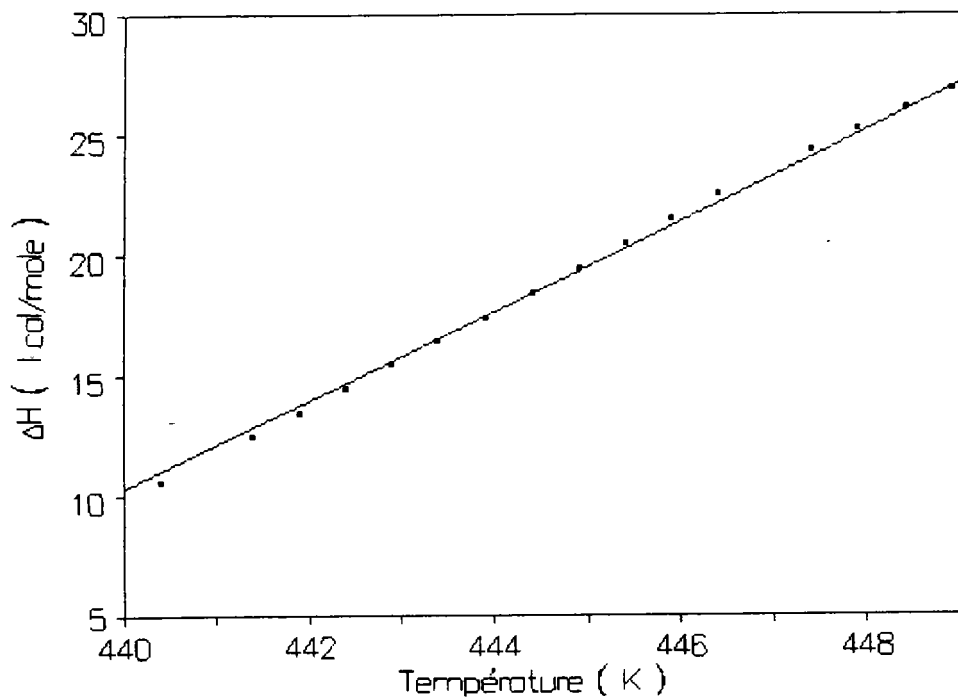


Figure IV.6 : ajustement de l'enthalpie pour le DML

Les paramètres a, b, c et d issus de cet ajustement sont les suivants :

$$a = 6,139 \text{ K}^{-1}\text{cal/mole} \quad b = 3,100 \text{ K}^{-2}\text{cal/mole} \quad c = -8,091 \text{ K}^{-3}\text{cal/mole} \quad d = -7,993 \text{ Kcal/mole}$$

L'interprétation physique des ces paramètres nécessite des investigations expérimentales plus poussées comme la cinétique du processus thermodynamique étudié. Cependant les paramètres a, b, c et d peuvent être considérés comme caractéristiques de l'échange d'énergie accompagnant la rupture des liaisons hydrogène discuté précédemment. De plus, l'étude parallèle du dimalate de lithium et du malate d'ammonium nous permettra une comparaison entre les paramètres obtenus dans les deux cas.

IV.4 : ETUDE DU MALATE D'AMMONIUM :

IV.4.1 : Analyse en TG :

Nous avons mesuré le thermogramme TG du MA entre 350 et 600 K, avec une vitesse de montée en température de deux Kelvin par minute, sur un échantillon de masse $m=20,2\text{mg}$.

Ce thermogramme est présenté sur la figure IV.7 :

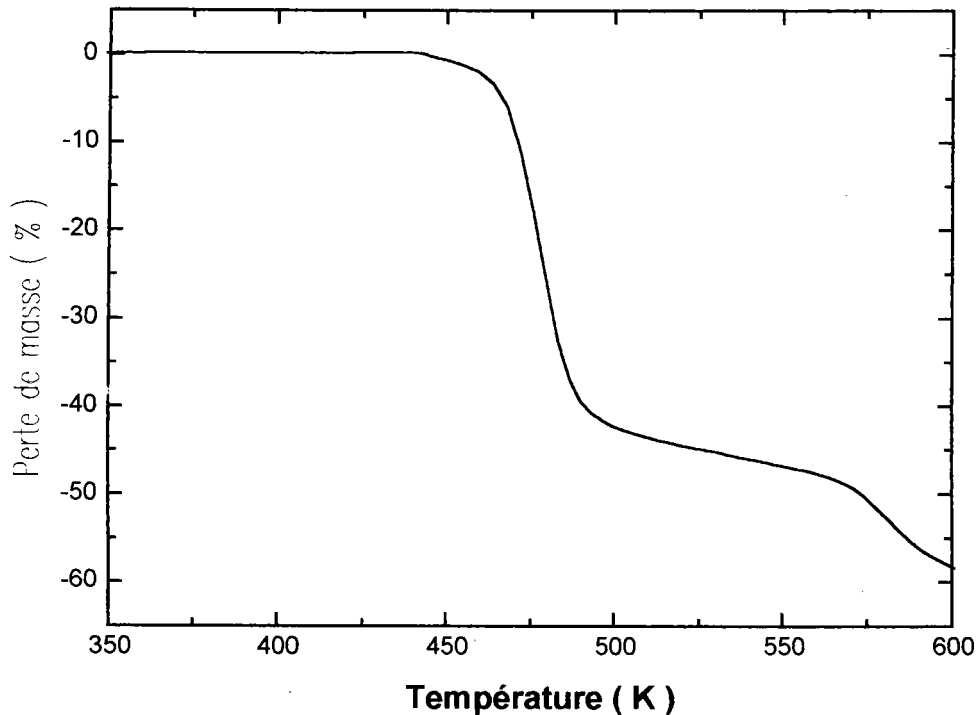


Figure IV.7 : Thermogramme TG du MA

Le thermogramme TG du MA montre plusieurs étapes dans le processus de perte de masse. Une première perte rapide de 42 % est observée entre $T_{\text{pm}} = 446 \text{ K}$ et 480 K et n'est pas suivie d'un palier comme dans le cas du DML mais d'une seconde perte de masse plus lente d'environ 8% entre 480 et 575 K. Au delà, on remarque le démarrage d'une troisième perte que nous n'avons pu mesurer entièrement. La perte totale entre 446 et 600 K est de 58 %. Comme dans le cas du DML et pour les mêmes raisons, cette étude nous permet de fixer la limite supérieure en température pour l'analyse du thermogramme DSC qui va faire l'objet du paragraphe suivant.

IV.4.2 : Analyse en DSC :

Le thermogramme DSC du MA a été mesuré entre 300 et 500 K, avec une vitesse de montée en température de deux Kelvin par minute, sur un échantillon de masse $m=19,2\text{mg}$.

Le thermogramme obtenu est présenté sur la figure IV.8 :

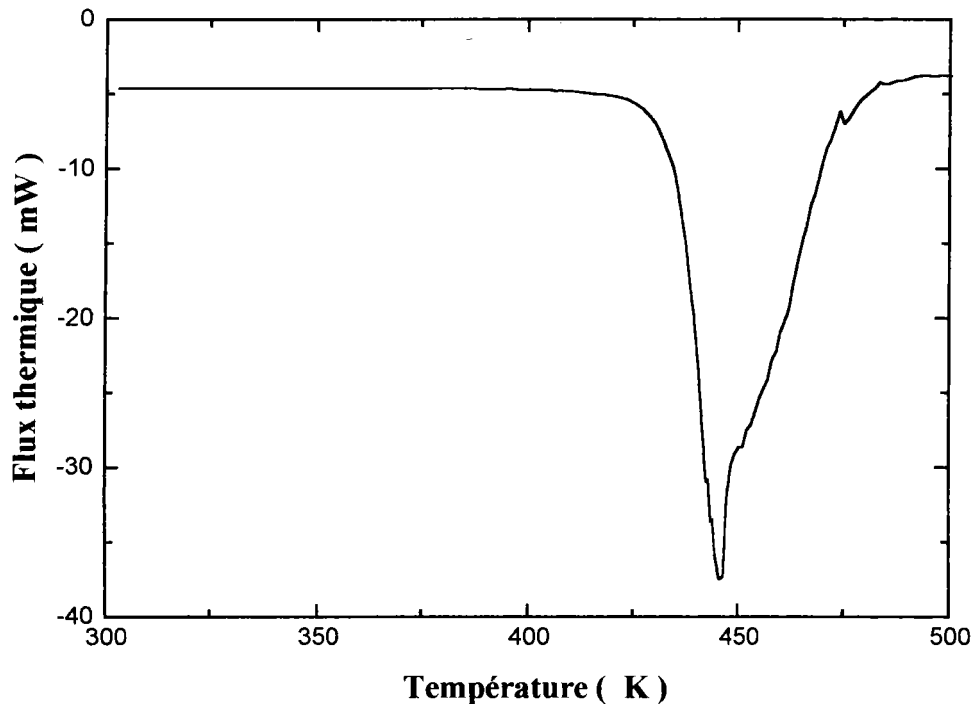


Figure IV.8 : thermogramme DSC du MA

Le thermogramme DSC du malate d'ammonium n'indique pas d'anomalie thermique entre la température ambiante et le début de décomposition détecté vers 425 K. On peut donc, comme pour le DML, conclure à l'absence de transition de phase à haute température

Ainsi, notre étude porte sur la gamme de température se situant entre le début de la fusion et le début de perte de masse à $T_{pm} = 446\text{ K}$. Dans cette gamme de température le thermogramme présente un pic principal à $444,7\text{ K}$; au delà, le signal DSC remonte vers la ligne de base sans présenter de pic distinct.

Nous avons effectué l'ajustement du pic à $444,7\text{ K}$, ainsi que du reste du thermogramme, à l'aide de Lorentziennes entre 410 et 470 K. Notre objectif étant, comme dans le cas du DML, d'évaluer l'aire du pic étudié, nous en déduisons ensuite l'enthalpie mise en jeu dans le processus que caractérise l'apparition de ce pic à $447,7\text{ K}$.

Le résultat de cet ajustement est donné par la figure IV.9 :

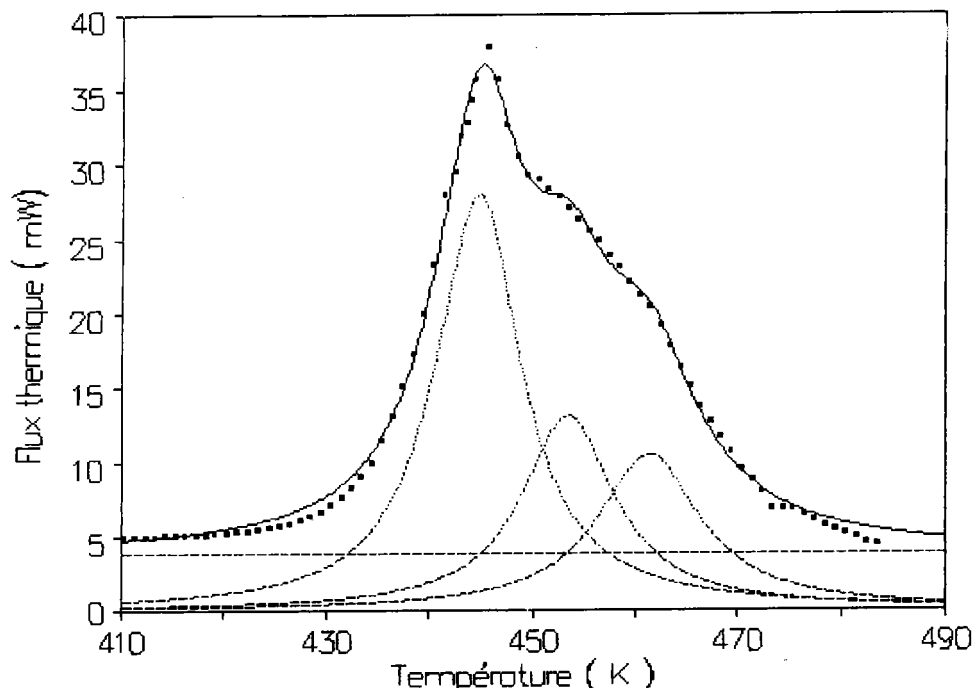


Figure IV.9 : Ajustement du thermogramme DSC du MA

L'ajustement du pic à 444,7 K a donné une enthalpie de 22,9 kcal/mole. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée dans le cas du DML. Il est donc intéressant de faire l'étude énergétique des liaisons hydrogène dans le MA. De plus, rappelons que dans le cas du MA toutes les liaisons intermoléculaires sont de type hydrogène O—H...O et N—H...O. En suivant la même démarche que pour le DML, nous avons fait le bilan énergétique des liaisons hydrogène existant dans le MA. Le Tableau IV.d donne les longueurs ainsi que les énergies de ces liaisons. Les énergies des liaisons hydrogène O—H...O ont été déduites des courbes données dans les références [14], [16] et [17] que nous avons utilisées précédemment dans le cas du DML. Les énergies des liaisons N—H...O sont généralement inférieures à celles des liaisons O—H...O. Leurs énergies ont été estimées à partir de celles de liaisons O—H...O de mêmes longueurs. En effet, l'énergie de la liaison libre N—H (75 kcal/mole) est approximativement du même ordre de grandeur que celle de la liaison libre O—H (100 kcal/mole). Nous avons donc estimé la force d'une liaison hydrogène N—H...O comme étant égale à 75% de celle d'une liaison hydrogène O—H...O de même longueur. Cette hypothèse est confortée par l'apparition des pics DSC à des températures sensiblement identiques pour le MA et le DML.

| Longueurs des liaisons hydrogène (Å) | Energies des liaisons (kcal/mole) |
|---|--|
| Liaisons O—H...O | |
| 2,58 | 9,2 |
| 2,79 | 3,8 |
| Liaison N—H...O | |
| 2,84 | 2,30 |
| 2,81 | 2,63 |
| 2,88 | 2,10 |
| 2,85 | 2,25 |
| Somme des énergies 22,28 kcal/mole | |

Tableau IV.d : Energies des liaisons hydrogène dans le MA

La comparaison entre la somme des énergies données dans le Tableau IV.d (22,28 kcal/mole) et l'enthalpie déduite de l'ajustement du pic DSC à 444,7 K (22,9 kcal/mole) donne à nouveau un bon accord. Le début de la fusion du MA est donc également lié à la rupture des liaisons hydrogène.

Pour approfondir cette étude nous avons calculé, à partir du thermogramme DSC du MA, l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température selon la procédure décrite dans le cas du DML avec $M_m=151,119\text{g}$ et $m_e=19,2\text{mg}$. Le résultat de ce calcul est donné en figure IV.10 :

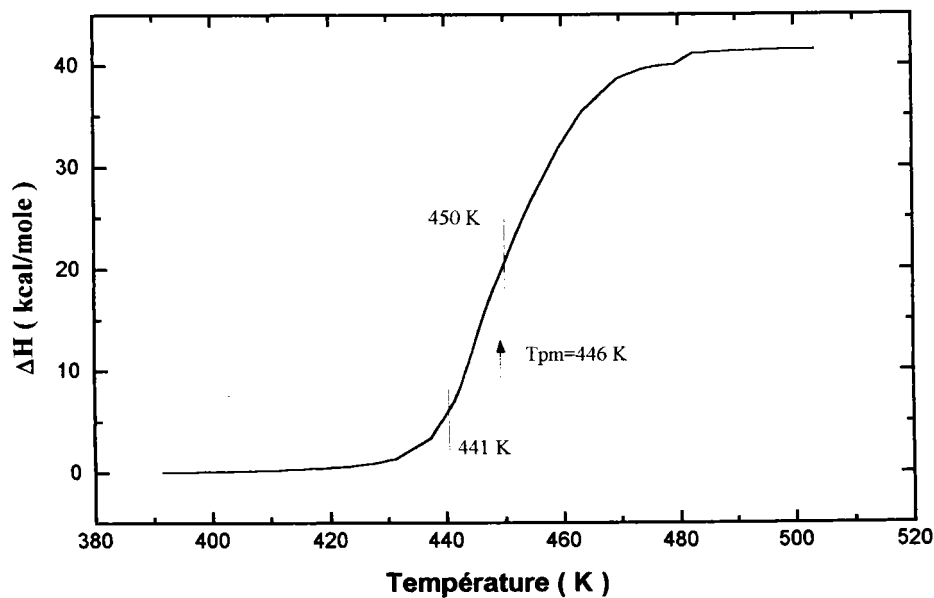


Figure IV.10 : Evolution de l'enthalpie en fonction de la température pour le MA

En utilisant le même développement de ΔH en fonction de la température nous avons effectué l'ajustement de l'enthalpie entre 441 et 450 K. Cette gamme de température correspond à celle de l'apparition du pic à 444,7 K et se situe à la limite du début de perte de masse. Dans cette gamme de température l'enthalpie présente également une variation presque linéaire. Le résultat de cet ajustement est porté sur la figure IV.11 :

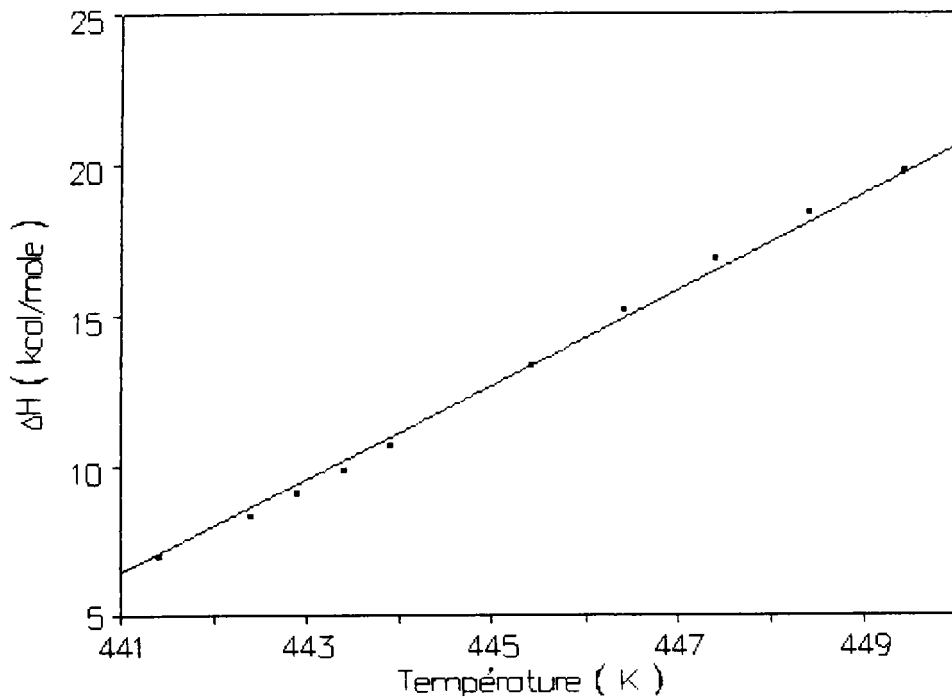


Figure IV.11 : ajustement de l'enthalpie entre 441 et 450 K

Les paramètres a, b, c et d issus de l'ajustement de l'enthalpie sont les suivants :

$$a = 6,19 \text{ K}^{-1} \text{ cal/mole} \quad b = 2,77 \text{ K}^{-2} \text{ cal/mole} \quad c = -10,26 \text{ K}^{-3} \text{ cal/mole} \quad d = -7,56 \text{ Kcal/mole}$$

Ces paramètres caractérisent le début de la fusion et décrivent le processus thermodynamique lié à la rupture des liaisons hydrogène dans le cristal. Le résultat intéressant est la bonne correspondance de ces paramètres avec ceux du DML. Cette concordance de paramètres constitue un élément supplémentaire pour la confirmation de l'origine de la fusion des échantillons comme étant liée à la rupture des liaisons hydrogène.

IV.5 : CONCLUSION COMPARATIVE

Les analyses en TG et en DSC du DML et du MA permettent les conclusions suivantes :

Le début du processus de fusion est lié, dans les deux cas, aux ruptures des liaisons hydrogène. Ces liaisons sont globalement plus faibles dans le malate d'ammonium et présentent une moins grande disparité au niveau de leurs énergies (tableaux IV.c et IV.d). Ceci peut expliquer la différence constatée dans l'allure générale des thermogrammes DSC du MA et du DML. On constate en effet que le processus de rupture des liaisons hydrogène se fait de manière plus continue pour le MA. Ceci se traduit par la possibilité, dans la gamme de température concernée, d'ajuster la courbe DSC du MA en n'utilisant qu'un seul pic. Dans le cas du DML, quatre pics sont nécessaires pour effectuer ce même ajustement et reproduire l'allure plus accidentée de la courbe DSC.

L'exploitation des thermogrammes DSC a permis d'évaluer les énergies des liaisons hydrogène pour les deux cristaux. Lors de l'étude des spectres de diffusion Raman, certains des modes observés seront attribués à des vibrations de ces liaisons hydrogène.

Pour les deux cristaux, l'absence d'anomalies thermiques au niveau des thermogrammes DSC, avant le processus de fusion, indique que le DML et le MA ne présentent pas de transitions de phase à haute température. Nous tenterons également de confirmer cette caractéristique lors de l'étude des spectres Raman basses fréquences à haute température.

CHAPITRE V : ETUDE DES SPECTRES RAMAN ET DE REFLECTIVITE INFRAROUGE DU DIMALATE DE LITHIUM ET DU MALATE D'AMMONIUM

V.1 : INTRODUCTION

Les études des spectres de vibrations sur les cristaux de malate d'ammonium sont très peu nombreuses et inexistantes pour le dimalate de lithium. De manière générale, les sels d'acide malique n'ont pas fait l'objet de nombreuses études. A notre connaissance, le spectre Raman du MA publié par Krishnan [5] est la seule référence disponible concernant le spectre de phonons d'un sel d'acide malique.

Cependant l'étude de Krishnan est loin d'être complète car, comme nous l'avons signalé au chapitre I, cette étude concerne le spectre Raman à température ambiante d'un cristal de MA non orienté pour une seule configuration de diffusion. De plus, la structure de ce cristal n'était pas connue à l'époque ce qui a rendu impossible toute étude détaillée de ce spectre. Au chapitre I, nous avons donné les fréquences observées par Krishnan ainsi que l'assignation des modes telle que proposée par cet auteur. Au cours de l'étude du MA, nous verrons que le nombre de modes donné dans cet article est à la fois loin du nombre théorique et du nombre de modes effectivement observés.

Notre travail s'inscrit donc dans un cadre pratiquement vierge de toute étude et sur la base de la détermination récente des structures complètes du DML et du MA [2] et [6].

Les objectifs de nos études en diffusion Raman et spectroscopie infrarouge (réflectivité et transmission) sont les suivants :

- Les spectres Raman à température ambiante seront étudiés et nous établirons le lien de ces spectres avec les structures des cristaux. Les modes liés à des vibrations des liaisons hydrogène feront l'objet d'une étude théorique dans laquelle les fréquences des vibrations O.....O seront calculées. Ces fréquences seront comparées à celles obtenues expérimentalement.

- Les spectres basses fréquences à haute température nous permettront de confirmer l'absence de transition de phase à haute température. Le comportement des modes de vibrations de réseau sera étudié à l'approche de la température de fusion déterminée en DSC.

- Les spectres Raman et de réflectivité infrarouge basses températures (250 à 10 K) nous permettront la recherche d'éventuelles transitions de phase. Les assignations des modes internes seront proposées sur la base des fréquences caractéristiques des différents groupements.

V.2 : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

V.2.1 : Dispositif expérimental de la diffusion Raman

Les expériences de diffusion Raman ont été effectuées sur un spectromètre de type SPEX équipé d'un double monochromateur permettant l'étude spectrale de la lumière diffusée par l'échantillon. Ce spectromètre est équipé en sortie d'un photomultiplicateur, de type RCA C31034, refroidi par effet Peltier. L'ensemble du spectromètre ainsi que l'acquisition des données sont gérés par un système de contrôle SPEX DATAMATE.

Le cryostat utilisé pour les études à basse température est un modèle AIR-PRODUCT DISPLEX à circulation d'hélium permettant des études jusqu'à 10K. Ce cryostat est associé à un régulateur permettant de sélectionner la température de travail. Un four également réglé permet d'étudier les spectres Raman à haute température.

La lumière excitatrice est fournie par un laser SPECTRA PHYSICS à argon ionisé. Nous avons utilisé pour l'enregistrement de tous les spectres la raie verte à 5145Å dont la puissance a été fixée à 200mW. Pour nos mesures, nous avons adopté la géométrie de diffusion à angle droit correspondant à un angle de diffusion de 90°.

La figure V.1 représente l'ensemble du dispositif expérimental. Les parcours de la lumière excitatrice issue du laser ainsi que de la lumière diffusée sont représentés en traits fins. Les connexions électriques et informatiques sont représentées en traits épais.

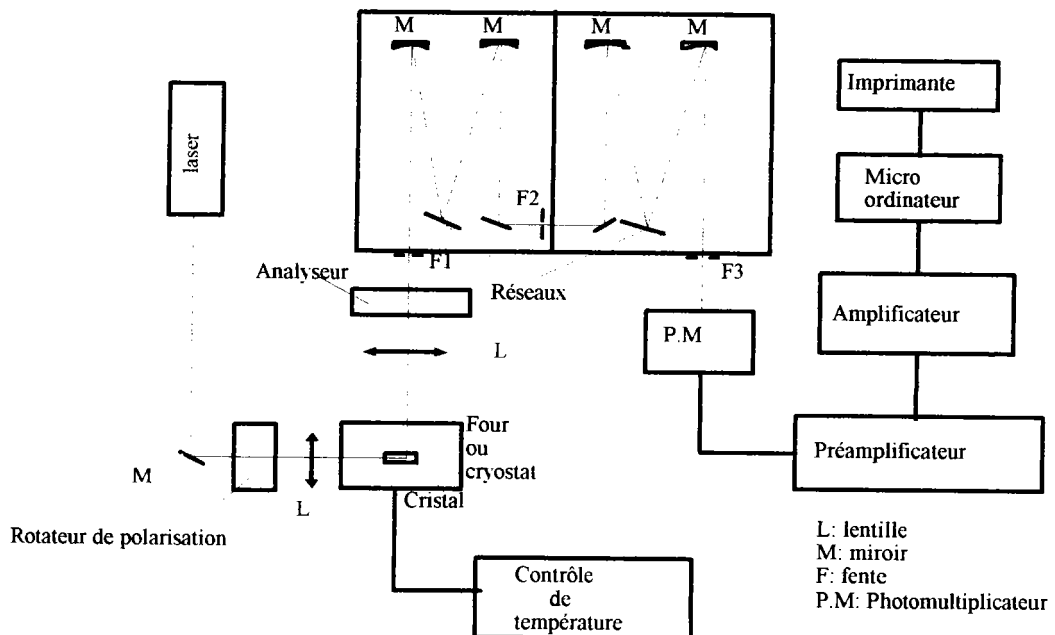


Figure V.1 : Dispositif expérimental de la diffusion Raman

V.2.2 : Dispositif de mesure des spectres infrarouge de réflexion :

Les spectres infrarouge de réflexion en lumière polarisée ont été mesurés au Laboratoire d'infrarouge lointain de l'université de Nancy I par Mr B.Wyncke.

Les principaux éléments du dispositif expérimental sont :

- Le spectromètre CAMECA SI 36 [24] à la sortie duquel est connecté un guide de lumière de haute réflectance qui permet de coupler le dispositif au spectromètre.
- La source lumineuse est une lampe à vapeur de mercure de type HPK 125W

A l'intérieur du spectromètre, le filtrage réalisé par des miroirs M2, M3, M5 ou par des réseaux échelettes, permet d'isoler les radiations d'ordre 1 émises par la source entre 0 et 600 cm^{-1} . Les mesures aux basses températures sont réalisées à l'aide d'un dispositif mis au point par le laboratoire [25]. L'ensemble du cryostat comprend une enceinte à azote liquide, un cryostat à hélium pompé, le porte-échantillon et la cellule de détection. Le cryostat est équipé d'une unité de contrôle en température SMC type BT 300.

Le détecteur infrarouge utilisé avec le cryostat est un bolomètre au germanium dopé au gallium, refroidi à 1,6 K.

Un module électronique de traitement du signal par détection synchrone permet de faire l'acquisition des données numériques.

Une description détaillée de ce dispositif expérimental est faite dans la référence [25].

La figure V.2 (a et b) représente les principaux éléments du dispositif expérimental.

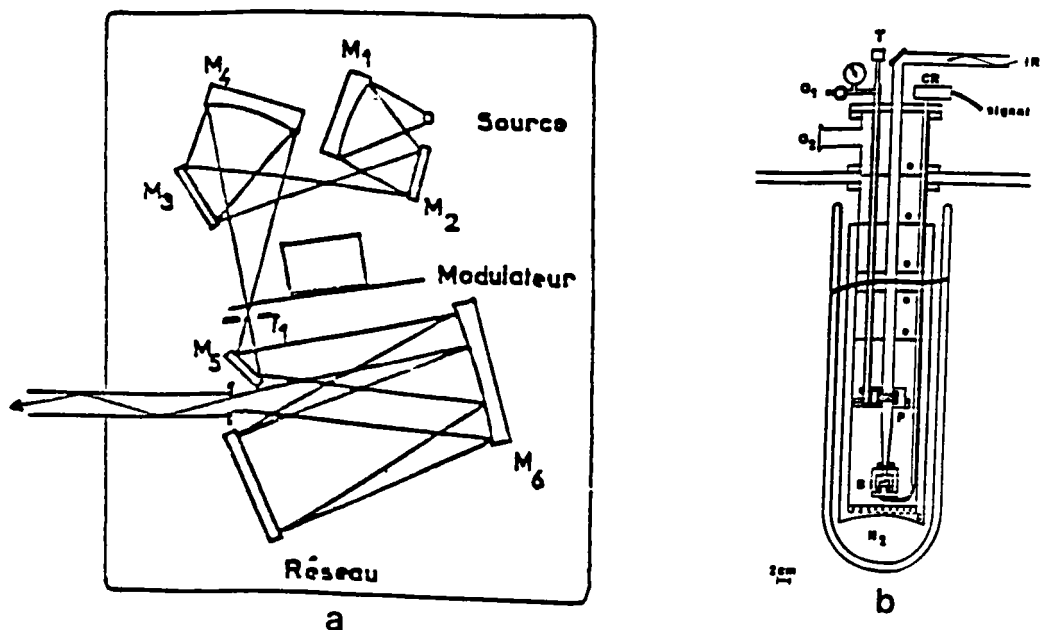


Figure V.2 (a et b) : Dispositif expérimental de la réflectivité IR
(a : partie optique[24], b : ensemble du cryostat [25])

V.3 : ETUDE DES SPECTRES RAMAN DU DIMALATE DE LITHIUM

Nous n'exposerons pas dans ce chapitre les principes de base de la diffusion Raman ainsi que de la réflectivité infrarouge. Ceux-ci sont clairement et abondamment décrits dans les références suivantes [26], [27] et [28].

V.3.1 : Dénombrement et description des modes de vibration

Comme nous l'avons vu au chapitre II, le DML cristallise dans un réseau monoclinique de groupe spatial $P12_11$. Le groupe ponctuel du cristal est C_2 et la maille élémentaire contient deux édifices moléculaires $C_4H_6O_5 C_4H_5O_5^- Li^+$.

Le nombre total d'atomes dans la maille élémentaire s'élève donc à 60. On dénombre par conséquent 180 modes de vibrations dont 177 modes optiques et trois modes acoustiques.

La représentation des vibrations Γ_{vib} peut être décomposée en représentations irréductibles du groupe ponctuel C_2 . Les édifices moléculaires de DML sont localisés sur des positions générales et cette décomposition se fait de manière simple car aucun atome n'est invariant par application de l'axe de rotation d'ordre 2 parallèle à b.

Le résultat de cette décomposition est le suivant :

$$\Gamma_{vib} = 90 A(xx, yy, zz, xz, y) + 90 B(yz, yx, x, z)$$

Les modes de vibration se répartissent donc de manière équivalente entre les symétries A et B. La faiblesse des liaisons intermoléculaires par rapport aux liaisons intramoléculaires permet d'effectuer la distinction entre modes de vibration externes et internes. En utilisant la méthode du groupe facteur, décrite dans la référence [29], il est possible de dénombrer les modes de vibration externes (rotations et translations de réseau), les modes de vibration internes aux molécules d'acide malique et aux ions malate et les modes acoustiques.

Le tableau V.a donne cette répartition des modes de vibration :

| Modes | Symétrie A | Symétrie B |
|-------------------|------------|------------|
| Translations | 8 | 7 |
| Rotations | 6 | 6 |
| Modes internes | 75 | 75 |
| Modes acoustiques | 1 | 2 |
| Total | 90 | 90 |

Tableau V.a : répartition des modes de vibration du DML

Parmi les trois modes acoustiques, un mode possède la symétrie A et correspond à une translation en bloc de la maille élémentaire suivant y. Les deux autres modes acoustiques, de symétrie B, correspondent à des translations en bloc suivant x et z.

Les modes externes de rotation ne concernent que les vibrations des ions malate et des molécules d'acide maliques, l'ion lithium, en tant que groupement monoatomique, ne pouvant posséder de degré de liberté de rotation.

Ces modes de rotation se répartissent de la manière suivante :

rotations des ions malate : $3A + 3B$

rotations des molécules d'acide malique: $3A + 3B$

Les modes externes de translation, quant à eux, mettent en jeu à la fois les ions malate, les molécules d'acide malique et l'ion lithium. Ces vibrations concernent des mouvements d'ensemble qui comprennent les vibrations des feuilletts qui apparaissent donc aux très basses fréquences.

En ce qui concerne les vibrations internes aux ions malates $C_4H_5O_5^-$ (constitués de 14 atomes) et aux molécules d'acide malique $C_4H_6O_5$ (constituées de 15 atomes), ceux-ci sont au nombre de 150, soit $2 \cdot (3 \times 14 - 6) + 2 \cdot (3 \times 15 - 6)$.

Ces modes auront des fréquences caractéristiques aux différents groupements organiques constituant l'ion malate et la molécule d'acide malique, à savoir :

-L'anion carboxylate : COO^-

-Le groupement carboxylique : $COOH$

Le groupement alcool secondaire : $CHOH$

Le groupement méthylène : CH_2

Ces différents groupements possèdent des fréquences de vibration caractéristiques qui permettent en spectrochimie d'identifier ces différents groupements et par ce biais d'étudier des structures moléculaires complexes. La technique utilisée en chimie est souvent l'absorption infrarouge qui permet l'observation de ces modes apparaissant entre 400 et 3700 cm^{-1} . Les fréquences les plus élevées correspondent aux vibrations de valence des

groupements hydroxyles O—H, aux combinaisons de certains modes de vibrations (processus du second ordre) ou à des harmoniques de fréquences inférieures.

Il nous faudra donc, pour observer l'ensemble des modes de vibration du DML, étendre le domaine spectral de notre étude en diffusion Raman jusqu'à 3700 cm^{-1} .

Tous les modes optiques décrits ci-dessus sont à la fois Raman actifs et infrarouge actifs. Cette double activité est permise par la symétrie du groupe ponctuel C_2 .

Les spectres Raman permettent donc, d'après cette prédiction de la théorie des groupes, d'observer tous les modes de vibrations du DML.

Les tenseurs de diffusion Raman associés aux vibrations de types A et B ont les formes suivantes :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix} \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$$

V. 3.2 : Etude des spectres Raman à température ambiante

Nous avons mesuré les spectres Raman à température ambiante du DML pour quatre géométries de diffusion.

L'échantillon étudié pour ces mesures a été, dans un premier temps, taillé perpendiculairement aux axes cristallographiques a, b et c. Les dimensions finales de l'échantillon sont $5 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$. Cette taille de l'échantillon permet d'obtenir les trois orientations classiques $x(\alpha\beta)y$, $x(\alpha\beta)z$ et $y(\alpha\beta)z$ où la notation habituelle $e_1(e_3e_4)e_2$ permet de distinguer, dans le repère du cristal, les directions respectives, e_1 et e_2 , de la lumière incidente et de la lumière diffusée ainsi que les directions de polarisation respectives, e_3 et e_4 , de ces deux rayons lumineux.

Dans un second temps, l'échantillon a été clivé permettant ainsi l'étude de la lumière diffusée perpendiculairement au plan de clivage ($10\bar{1}$) décrit au chapitre II.

a) Aspects structuraux

La structure en feuillet décrite au chapitre II, présente une anisotropie au niveau des types de liaisons. Les liaisons intramoléculaires sont dans les plans des feuillets d'ions malates, parallèles au plan de clivage ($10\bar{1}$) et dans les plans des molécules d'acide malique qui

font un angle de $71,5^\circ$ avec le plan $(10\bar{1})$. Ces plans correspondent aux plans des vibrations internes observées à haute fréquence. Les liaisons inter-édifices correspondent aux vibrations de réseau (vibrations des feuillets) basses fréquences. Il est intéressant d'étudier l'influence de cette structure en feuillets sur l'allure générale du spectre Raman d'un point de vue purement descriptif.

La figure V.3 donne les spectres Raman non polarisés entre 0 et 1000 cm^{-1} correspondant aux orientations $y(\bar{n}\rho)z$ (spectre 1), $y(\bar{n}\rho)x$ (spectre 2) et $z(\bar{n}\rho)x$ (spectre 3).

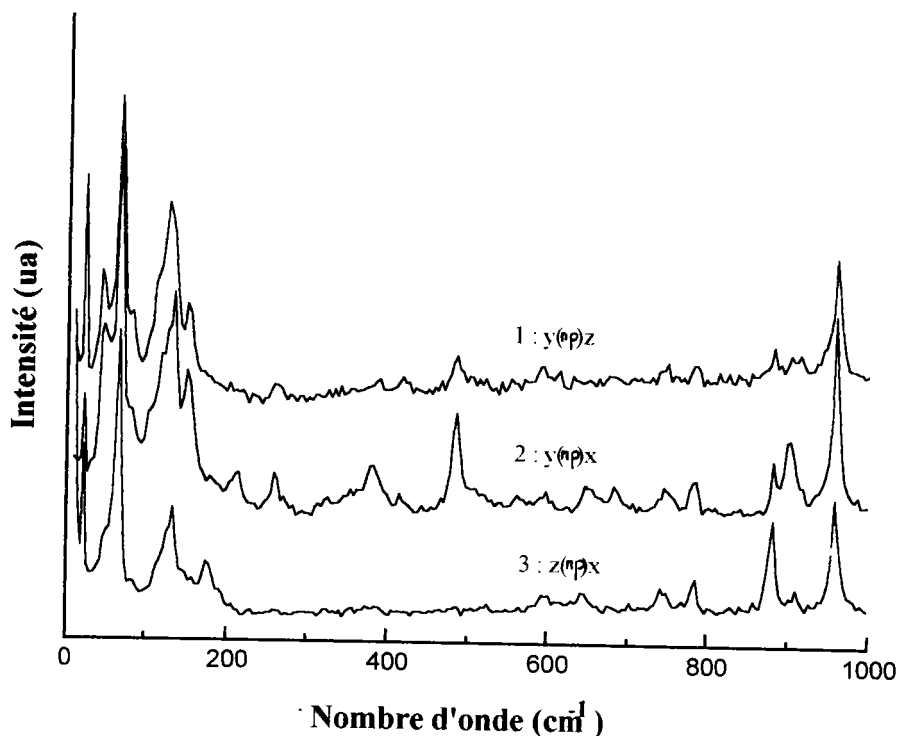


Figure V.3 : Spectres Raman du DML (types 1, 2 et 3)

On remarque sur ces trois spectres, la prédominance des intensités des modes de réseau entre 0 et 200 cm^{-1} par rapport au reste du spectre qui comprend au delà de 300 cm^{-1} une partie des modes de vibration internes. Les modes de vibration de réseau correspondent aux modes de translation et de rotation des édifices moléculaires et correspondent donc à des mouvements d'ensemble. Les pics les plus intenses se situent à 23 , 68 et 130 cm^{-1} .

Les spectres de types 1 ($y(\bar{n}\rho)z$) et 2 ($y(\bar{n}\rho)x$) présentent de grandes similitudes au niveau des vibrations de réseau et diffèrent sensiblement, dans la même gamme de fréquences, du spectre de type 3 ($z(\bar{n}\rho)x$). Cette différence peut être interprétée à partir de l'étude du spectre obtenu pour l'échantillon clivé.

La figure V.4 représente le spectre Raman non polarisé obtenu pour le cristal clivé suivant le plan $(10\bar{1})$ (spectre 4). La lumière incidente est parallèle à y (b) et la lumière diffusée est analysée perpendiculairement à la face de clivage (direction $[10\bar{1}]$).

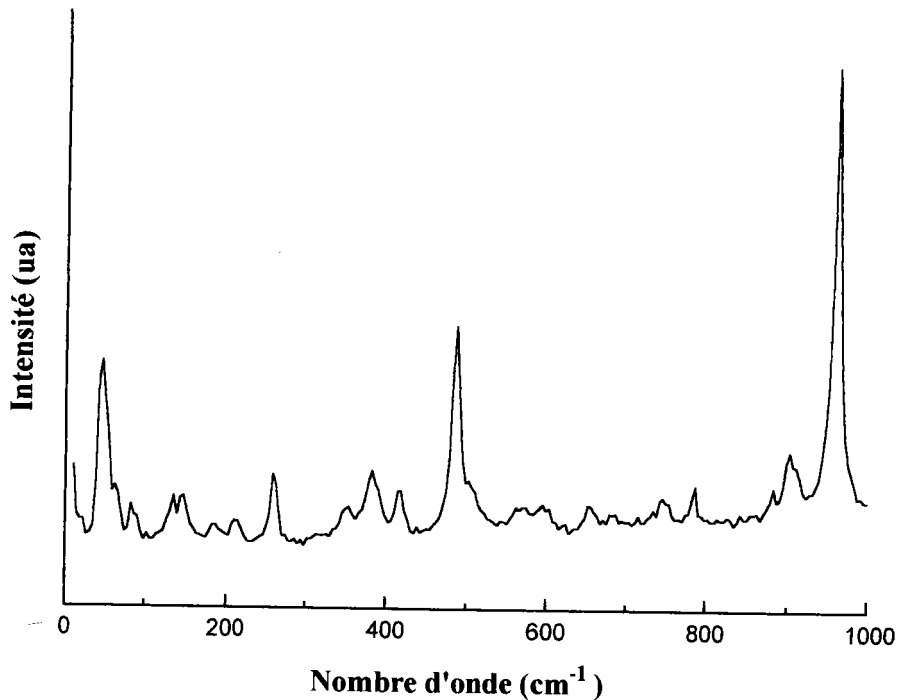


Figure V.4 : Spectre Raman du DML (échantillon clivé)

On remarque sur le dernier spectre, l'observation plus nette des modes de vibration internes de fréquences inférieures à 1000 cm^{-1} . Ces fréquences correspondent entre autres aux vibrations de valence C—C des squelettes des chaînes moléculaires ($906, 912$ et 961 cm^{-1}) ainsi qu'aux vibrations de déformation des groupements CH_2 (751 cm^{-1}) et COO^- (789 cm^{-1}). L'ensemble des modes internes sera étudié dans une autre partie, où nous proposerons l'assignation de ces modes.

Cette meilleure observation des modes internes est cohérente avec l'orientation des feuillets d'ions malate parallèlement au plan de clivage $(10\bar{1})$ ainsi qu'avec l'orientation des chaînes infinies parallèles à $[101]$.

On remarque également, pour cette configuration de mesure, la chute d'intensité des modes de vibration basses fréquences (en dessous de 200 cm^{-1}) qui correspondent aux vibrations des feuillets.

La figure V.5 illustre ces différences d'intensité observées, pour les quatre orientations, au niveau des spectres basses fréquences (0-200 cm^{-1}) et du domaine spectral des vibrations des squelettes des chaînes moléculaires (vibrations C—C : 961 cm^{-1}).

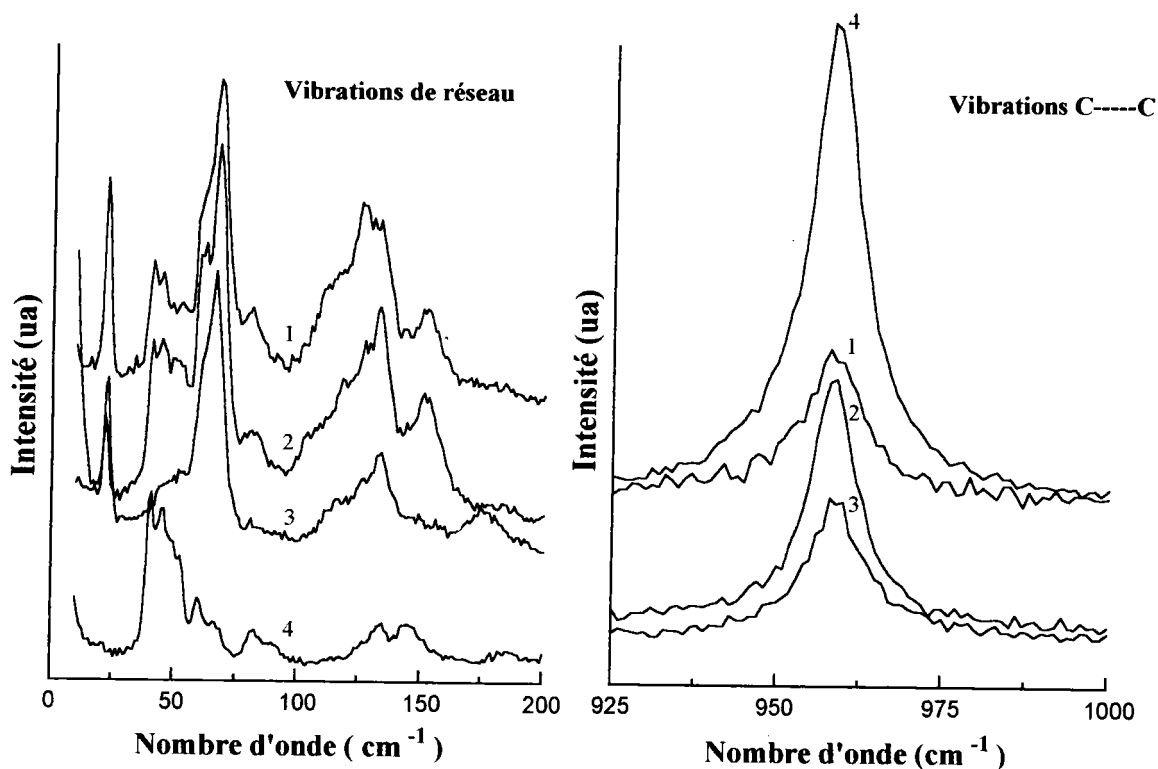


Figure V.5 : Comparaison entre les intensités des modes de réseau et des vibrations C—C pour les spectres 1, 2, 3 et 4

Pour illustrer les allures générales des spectres de types 1, 2, 3 et 4, nous avons calculé, pour les quatre spectres, les contributions respectives des domaines spectraux 0-200 cm^{-1} et 200-1000 cm^{-1} à l'intensité intégrée totale entre 0 et 1000 cm^{-1} . Le tableau V.b donne le résultat de ce calcul.

| spectres | 0-200 cm^{-1} | 200-1000 cm^{-1} |
|-------------------------|------------------------|---------------------------|
| 1 : y()z | 56 % | 44 % |
| 2 : y()x | 62 % | 38 % |
| 3 : z()x | 65% | 35 % |
| 4 : (échantillon clivé) | 17% | 83 % |

Tableau V.b : Contributions des domaines spectraux 0-200 cm^{-1} et 200-1000 cm^{-1} à l'intensité intégrée totale entre 0 et 1000 cm^{-1} .

Le tableau V.b indique clairement que le spectre obtenu avec l'échantillon clivé (spectre 4) présente la plus faible des contributions des modes de réseau à l'intensité intégrée entre 0 et 1000 cm^{-1} . Par contre ce même spectre, présente la plus forte contribution pour les modes situés au delà de 200 cm^{-1} parmi lesquels on compte les modes internes aux ions malate situés dans le plan ($10\bar{1}$)

Au niveau des spectres basses fréquences, nous avons déjà signalé les particularités des spectres 3 et 4. Nous avons également vu que les spectres 1 et 2 présentaient de grandes similitudes au niveau des vibrations de réseau et qu'ils permettaient l'observation d'un grand nombre de modes de ce type comparés aux spectres 3 et 4.

La comparaison de ces deux derniers spectres permet l'observation suivante qui est bien illustrée sur la figure V.5. On remarque en effet qu'un pic, basse fréquence, donné des spectres 1 et 2 apparaît avec une forte intensité soit dans le spectre 3 ou soit dans le spectre 4 mais jamais dans les deux. Les spectres 3 et 4 sont donc complémentaires du point de vue des modes de réseau observés. Pour mettre en évidence cette complémentarité, nous avons effectué la somme des spectres 3 et 4 et comparé le résultat de cette somme avec le spectre 1. La figure V.6 donne le résultat de cette comparaison.

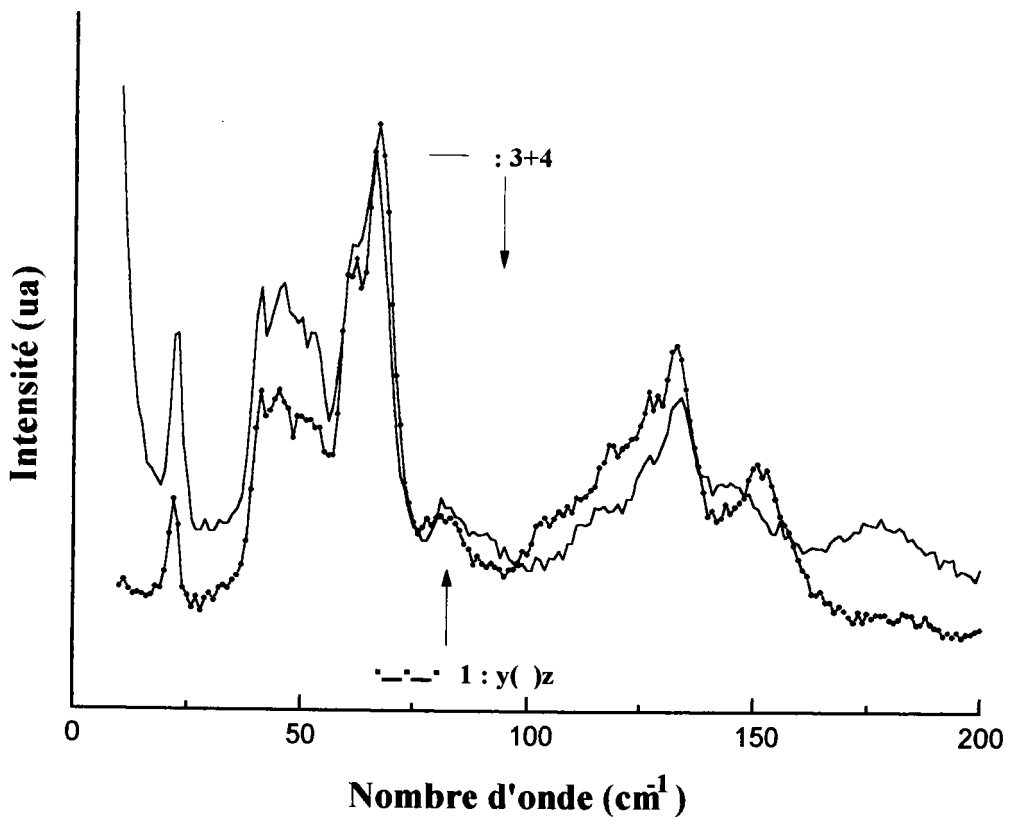


Figure V.6 : Comparaison de la somme des spectres 3 et 4 avec le spectre $y(\bar{h}\bar{p})z$
(trait plein : 3+4) , (trait plein et points : spectre 1)

On remarque le bon accord entre la somme des spectres 3 et 4 et le spectre 1(ou 2). Cette complémentarité des spectres 3 et 4 trouve son origine dans l'orientation des feuillets d'ions malate (parallèles au plan $(10\bar{1})$) et celle des feuillets de molécule d'acide malique. La figure V.7 représente de manière schématique les orientations de ces feuillets

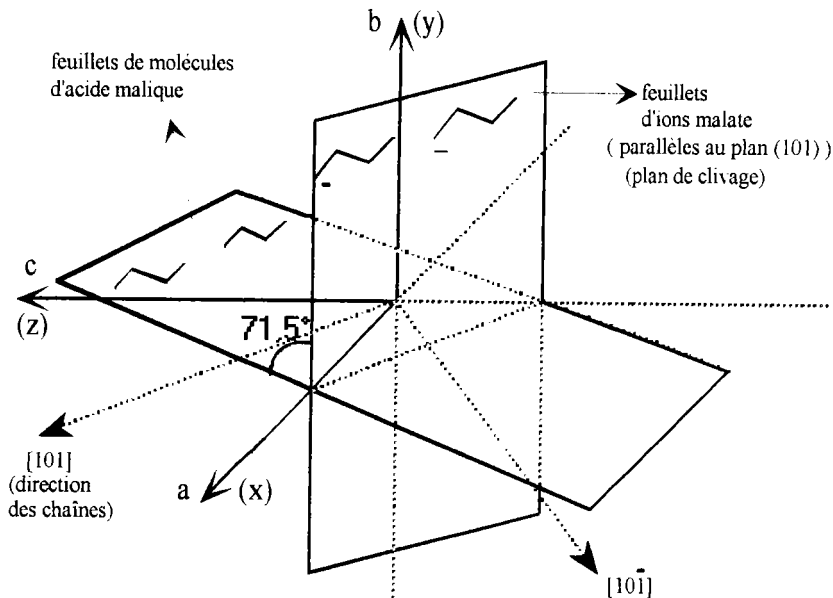


Figure V.7 : Orientation des feuillets dans le DML

La figure V.7 montre l'orientation des feuillets d'ions malate parallèlement au plan $(10\bar{1})$ et celle des feuillets de molécules d'acide malique qui font un angle de $71,5^\circ$ avec le plan $(10\bar{1})$. La direction des chaînes infinies, parallèle à $[101]$ est également indiquée.

L'influence de cette structure en feuillets sur l'allure générale des spectres de diffusion Raman peut être décrite de la manière suivante :

- Les spectres de type 4 correspondent à une lumière incidente parallèle à y et à une analyse de la lumière diffusée perpendiculairement aux plans des feuillets d'ions malate (approximativement suivant la direction $[10\bar{1}]$). Cette configuration de mesure permet d'observer préférentiellement les modes de réseau caractéristiques des vibrations des feuillets d'ions malate.

- Les spectres de type 3 ($x(\bar{h}p)z$) correspondent quant à eux à une étude dans le plan (010) , (xz) , qui correspond approximativement au plan des molécules d'acide malique ($18,5^\circ$ d'écart). Cette configuration de mesure privilégie l'observation des modes de réseau correspondant aux vibrations des feuillets de molécules d'acide malique.

Ces deux remarques peuvent donc expliquer les différences observées au niveau des modes basses fréquences des spectres 3 et 4.

En ce qui concerne les spectres 1 et 2 ($y^{(h\rho)}z$ et $y^{(h\rho)}x$), ils ne correspondent pas à des configurations de mesure particulières par rapport aux orientations des feuillets d'ions malate ou de molécules d'acide malique et à la direction des chaînes infinies d'édifices moléculaires de DML ($[101]$). Ces deux configurations de mesure ne permettent donc pas de privilégier les vibrations de l'un ou l'autre des deux types de feuillets. Ceci explique qu'on y observe l'ensemble des vibrations des deux types de feuillets.

Dans ces conditions, il apparaît vraisemblable que le résultat de la somme des spectres basses fréquences 3 et 4 donne un spectre dont l'allure générale se rapproche fortement des spectres 1 et 2. Cette description est en accord avec les conclusions de la référence [4] dont nous avons donné les principaux résultats dans le chapitre I qui montrent notamment que les liaisons les plus faibles sont perpendiculaires au plan de clivage ($10\bar{1}$). Ce résultat est en accord avec l'observation des fréquences les plus basses pour le spectre de type 4.

b) : Vibrations des liaisons hydrogène

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre II, la structure du DML comporte un grand nombre de liaisons hydrogène de longueurs différentes et d'énergies différentes. Ces liaisons hydrogène sont caractérisées par des vibrations de valence (stretching) O.....O et O—H dont les fréquences dépendent fortement des longueurs caractéristiques de ces liaisons hydrogène.

Dans la référence [14], les auteurs proposent un modèle qui permet, connaissant les longueurs O.....O et O—H d'une liaison hydrogène donnée, de calculer la fréquence de vibration de valence O.....O.

Dans les références [16] et [17], les auteurs ont regroupé un ensemble de résultats expérimentaux concernant la vibration de valence O—H pour un grand nombre de cristaux présentant des liaisons hydrogène de longueurs différentes. Ces résultats permettent de suivre l'évolution de la fréquence de cette vibration en fonction de la longueur de la liaison hydrogène.

Dans un premier temps, nous allons utiliser les résultats exposés dans [14] pour calculer les constantes de force des liaisons O.....O dans le DML.

Dans un second temps, nous estimerons, à partir des longueurs O.....O de ces liaisons, les fréquences de vibration O—H.

En ce qui concerne la vibration O.....O, nous allons décrire brièvement le modèle d'énergie potentielle proposé et détaillé dans la référence [14].

L'énergie potentielle de la liaison O—H (liaison I) ainsi que celle de la liaison H.....O (liaison II) est exprimée de la manière suivante :

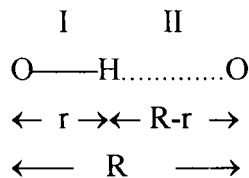
$$V = D(1 - \exp(\frac{-n\Delta r^2}{2r}))$$

où

- D représente l'énergie de dissociation de la liaison considérée

- $\Delta r = r - r_0$ représente l'élongation de la liaison O—H par rapport à la longueur r_0 de la liaison non impliquée dans une liaison hydrogène ; la longueur de cette liaison au sein d'une liaison hydrogène étant représentée par r.

La liaison hydrogène est décrite par les longueurs caractéristiques suivantes :



Les élongations respectives des liaisons I et II s'expriment de la manière suivante :

$$\Delta r_{\text{I}} = r - r_0$$

$$\Delta r_{\text{II}} = R - r - r_0^*$$

L'astérisque est utilisé pour signaler les grandeurs reliées à la liaison II, si celle-ci n'était pas impliquée dans la liaison hydrogène.

Ce modèle suppose que l'atome d'hydrogène est situé sensiblement dans l'alignement des atomes d'oxygène. Les interactions prises en compte dans ce modèle sont de deux types :

- Répulsion entre les deux atomes d'oxygène exprimée sous forme exponentielle (Ae^{-bR})

- Interaction électrostatique entre les atomes d'oxygène de la forme $\frac{-B}{R^m}$

En tenant compte des différentes contributions, l'expression totale de l'énergie potentielle est la suivante :

$$V = D\left(1 - \exp\left(\frac{-n(r - r_0)^2}{2r}\right)\right) - D^*\left(\exp\left(\frac{-n^*(R - r - r_0^*)^2}{2(R - r)}\right)\right) + Ae^{-bR} + \frac{-B}{R^m}$$

- Les constantes n et n^* sont reliées aux potentiels d'ionisation des atomes formant la liaison hydrogène.

Les constantes A , B et b intervenant dans les deux derniers termes se ramènent à deux constantes A et b en exprimant la valeur de la somme des termes électrostatique et répulsif à la position d'équilibre R_0 . Cette somme devient :

$$Ae^{-bR} + \frac{-B}{R^m} = A\left[e^{-bR} - \frac{1}{2}\left(\frac{R_0}{R}\right)^m e^{-bR_0}\right]$$

La constante A est déterminée à partir de la relation $\left(\frac{\partial V}{\partial R}\right) = 0$; la constante b est déterminée à partir de la valeur de l'énergie d'une liaison hydrogène donnée.

La constante de force $k_{O\dots O}$ de la liaison $O\dots O$ est alors obtenue par la dérivée seconde suivante :

$$k_{O\dots O} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\right)_{eq}$$

Enfin la fréquence de vibration O.....O est obtenue par la relation

$$\omega_{o..o} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{2N_a k_{o..o}}{M_o}}$$

où

c est la vitesse de la lumière

N_a est le nombre d'Avogadro

M_o est la masse atomique de l'oxygène

Les valeurs des différents paramètres proposées dans la référence [17] sont les suivantes :

$$r_o = r_o^* = 0,97 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$n = 9,18 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

$$n^* = 13,32 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

$$b = 4,8 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

$$m = 1$$

$$D = 103,2 \text{ kcal/mole}$$

$$D^* = 71,17 \text{ kcal/mole}$$

Dans le tableau V.c, nous avons regroupé les résultats du calcul des fréquences $\omega_{o..o}$ des liaisons hydrogène ainsi que les fréquences observées dans le spectre Raman du DML.

| Liaisons | R (Å) | r (Å) | $k_{o..o}$ 10^5 dynes/cm | $\omega_{o..o}$ calculées (cm^{-1}) | $\omega_{o..o}$ observées (cm^{-1}) |
|--|----------|----------|---------------------------------------|--|--|
| 1: O _{2'}O ₂ | 2,464 | 0,85 | 0,538 | 337 | 350 |
| 2 : O ₃O ₁ | 2,558 | 1,00 | 0,780 | 405 | 400 |
| 3 : O _{3'}O _{1'} | 2,652 | 0,93 | 0,241 | 225 | 212 |
| 4 : O ₅O _{4'} | 2,801 | 0,74 | 0,0027 | 24 | 23 |

Tableau V.c : Fréquences des vibrations O...O calculées et observées dans le DML

Les fréquences observées données dans le tableau V.c correspondent au spectre Raman du DML obtenu pour l'orientation $y(\sigma\rho)x$ (spectre 2). Sur la figure V.8, nous présentons à nouveau ce spectre afin de situer les pics que nous assignons aux vibrations de valence O...O au sein des liaisons hydrogène dans le DML.

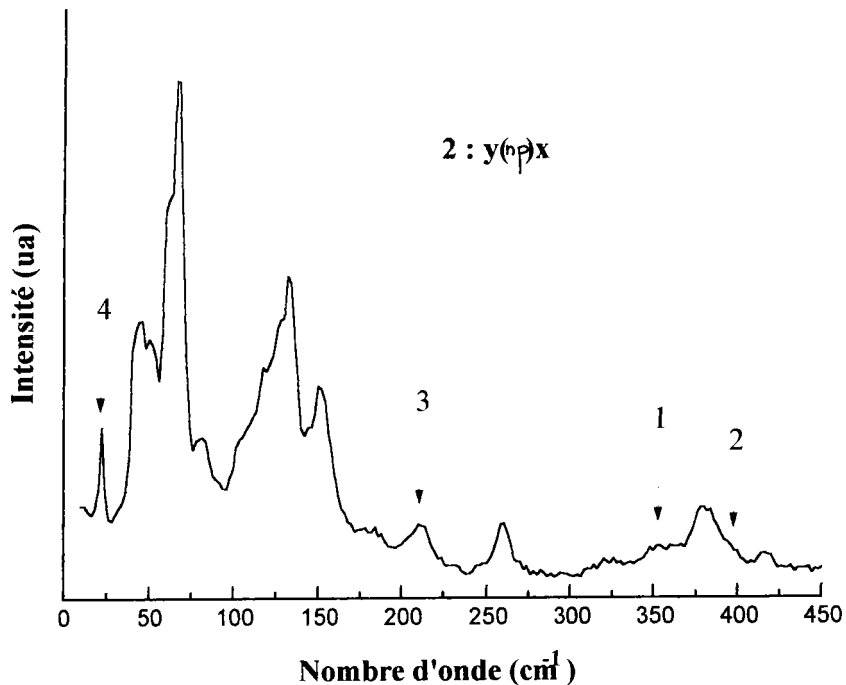


Figure V.8 : Modes de vibration O.....O des liaisons hydrogène dans le DML

Sur la figure V.8, les pics 1, 2, 3 et 4 correspondent aux liaisons décrites dans le tableau V.c. Comme l'indique le tableau V.d, les fréquences calculées pour les liaisons 2 et 3 sont en accord avec celles obtenues pour d'autres cristaux comme le formate de lithium monohydrate [30], l'acide formique [14], l'acide oxalique [14] qui présentent des liaisons hydrogène de longueurs O.....O comparables à celles rencontrées dans le DML.

| crystal | longueur O.....O (Å) | fréquence $\omega_{O...O}$ (cm^{-1}) |
|-----------------------------------|-------------------------|--|
| formate de lithium monohydrate | 2,71 | 214 |
| | 2,81 | 114 |
| acide formique | 2,78 | 161 |
| | 2,73 | 214 |
| | 2,68 | 259 |
| acide oxalique | 2,50 | 434 |

Tableau V.d : Vibrations de liaisons hydrogène dans d'autres cristaux [14, [30]

La fréquence calculée pour la liaison hydrogène la plus courte (liaison 1 : 2,464 Å), dont nous avons déjà signalé le caractère particulier vis à vis de la longueur de la liaison O—H (0,85 Å), est inférieure à la fréquence de la liaison 2 mais supérieure à celles des liaisons 3 et 4. La liaison 1 assure le lien entre les feuillet d'ions malate et de molécules d'acide malique qui font entre eux un angle de 71,5°. Les vibrations de cette liaison peuvent donc être perturbées par les mouvements d'ensemble des feuillet. La faible valeur obtenue pour la fréquence de la liaison 4 (24 cm⁻¹) semble également indiquer le caractère particulier de cette liaison. La liaison 4 présente en effet une longueur de la liaison O—H inhabituellement courte (0,74 Å).

Les vibrations O...O des liaisons hydrogène semblent donc être très sensibles aux longueurs O...O et O—H. Pour les liaisons hydrogène 1 et 4 au sein du DML, un écart de 0,337 Å pour les liaisons O...O et de 0,26 Å pour les liaisons O—H donnent un écart de 313 cm⁻¹ sur la fréquence de vibration de valence O...O.

Pour illustrer cette forte dépendance de la fréquence de vibration de valence O...O par rapport à la longueur O—H d'une liaison hydrogène, nous avons calculé cette fréquence, pour les liaisons 1 (R = 2,464 Å, r = 0,85 Å) et 4 (R = 2,801 Å, r = 0,74 Å), en gardant la valeur de R constante et en faisant varier r entre 0,7 et 1,0 Å. Sur la figure V.9, nous donnons le résultat de ce calcul.

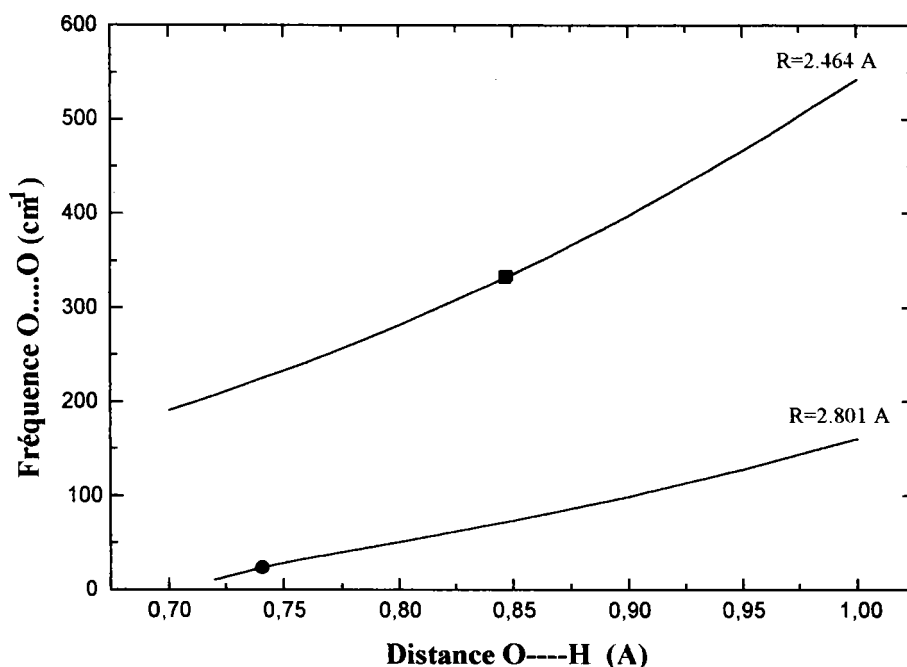


Figure V.9 : Variation de la fréquence O...O en fonction de r

Le carré au centre de la figure permet de situer la fréquence calculée pour les longueurs réelles, R et r, de la liaison 1 ; de la même manière, le cercle plein permet de situer la fréquence calculée pour la liaison 4.

On remarque, pour la liaison 1, qu'un écart de $+0,15 \text{ \AA}$ ($r=1,0 \text{ \AA}$) par rapport à la valeur de $0,85 \text{ \AA}$ donne un écart en fréquence d'environ $+220 \text{ cm}^{-1}$. Par contre un écart de $-0,15 \text{ \AA}$ ($r=0,7 \text{ \AA}$) correspond à une chute de la fréquence de 140 cm^{-1} . Cette constatation est également valable pour la liaison 4 pour laquelle un écart de $+0,25 \text{ \AA}$ sur r provoque un écart en fréquence de 140 cm^{-1} . Ceci explique les grands écarts observés au niveau des fréquences obtenues pour les quatre types de liaisons hydrogène présentes dans le DML. De plus les écarts observés par rapport aux liaisons hydrogène données dans le tableau V.4, peuvent également être justifiés par les mêmes considérations. En effet, les longueurs O—H des liaisons 1 et 4 sont inhabituellement courtes comparées à celles souvent rencontrées dans d'autres cristaux à liaisons hydrogène. Sur la figure V.10, nous donnons les courbes données dans les références [13] et [16] qui correspondent aux longueurs r observées pour des longueurs R différentes et variant entre $2,4$ et $3,0 \text{ \AA}$. La courbe donnée dans la référence [13], correspond à la compilation des caractéristiques de 227 liaisons hydrogène dans 79 cristaux. Cette courbe passe donc par un nuage de points dont nous avons reproduit l'allure par l'intermédiaire de barres d'erreur de $\pm 5\%$. Sur cette figure, nous avons également reporté les longueurs caractéristiques des liaisons hydrogène dans DML.

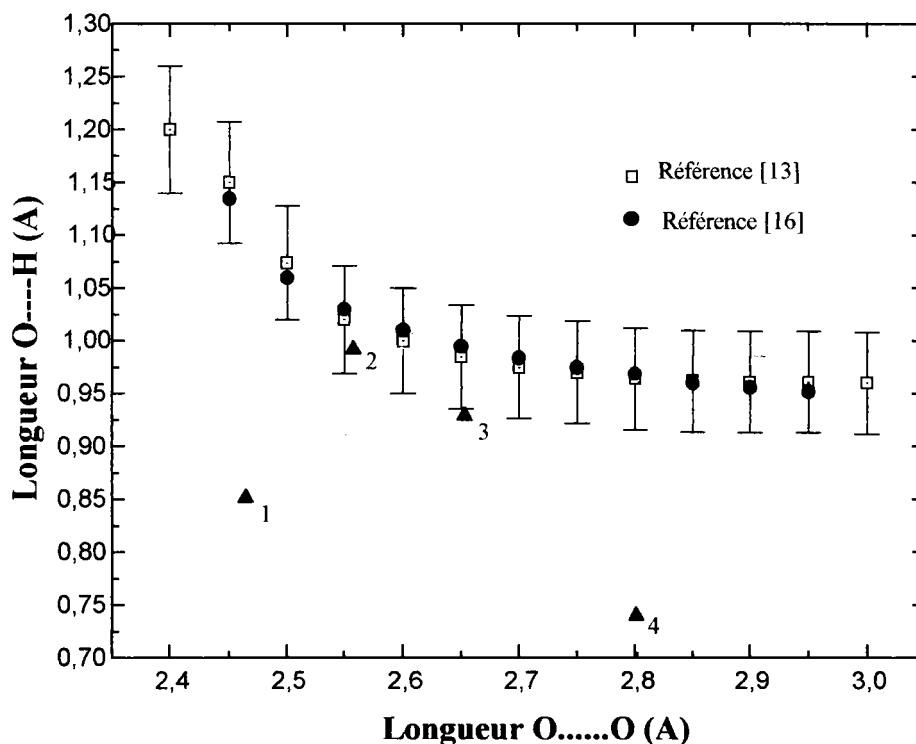


Figure V.10 : Variation de la longueur O—H avec la longueur O.....O

On remarque que les longueurs O—H des liaisons 1 et 4 s'écartent nettement des longueurs habituellement rencontrées indiquant la particularité de ces liaisons. Quant aux liaisons 2

et 3, leurs longueurs caractéristiques se rapprochent de la tendance donnée sur la courbe de la figure V.10. Comme nous l'avons déjà cité les liaisons 1 et 4 permettent de relier un ion malate et une molécule d'acide malique. Ces deux liaisons s'effectuent entre les deux types de feuillets présents dans le DML et semblent grandement perturbées par leurs environnements respectifs. Au contraire, les liaisons 2 et 3 relient des entités de même type et se situent donc respectivement dans les plans des feuillets d'ions malate (parallèles au plan $(10\bar{1})$) et dans les feuillets de molécules d'acide malique. Ces deux liaisons permettent la formation des chaînes infinies et semblent moins perturbées par leurs environnements.

En ce qui concerne les vibrations de valence O—H, celles-ci ont des fréquences très élevées qui se situent généralement entre 3500 et 3700 cm^{-1} . Ces fréquences élevées sont observées lorsque le groupement O—H ne participe pas à une liaison hydrogène. Au sein d'une liaison hydrogène, la vibration du groupement O—H voit sa fréquence diminuer jusqu'aux environs de 2000 cm^{-1} pour des liaisons hydrogène fortes [15], [16]. Les vibrations des groupements hydroxyles libres sont caractérisées par des raies fines et bien définies. Ceci n'est plus le cas lorsque ce groupement participe à une liaison hydrogène et la raie O—H devient moins nette et surtout présente une largeur pouvant atteindre plusieurs centaines de cm^{-1} [31]. Ces vibrations O—H sont également très sensibles aux longueurs caractéristiques R (O...O) et r (O—H) de ces liaisons hydrogène. Sur la figure V.11, nous donnons la courbe présentée dans la référence [16] qui représente la dépendance de la fréquence de la vibration O—H en fonction de la longueur R de la liaison hydrogène. Cette courbe a été obtenue à partir de l'observation expérimentale des positions des bandes infrarouge caractéristiques des vibrations OH dans un grand nombre de cristaux à liaisons hydrogène.

Cette courbe permet de connaître l'écart en fréquence pour la vibration O—H par rapport à la fréquence du même groupement non impliqué dans une liaison hydrogène (3700 cm^{-1}). Pour une liaison hydrogène de longueur O...O (R) donnée, la fréquence de la vibration de valence O—H est obtenue en retranchant la valeur déduite de la figure V.11 de la fréquence du groupement O—H libre (3700 cm^{-1}).

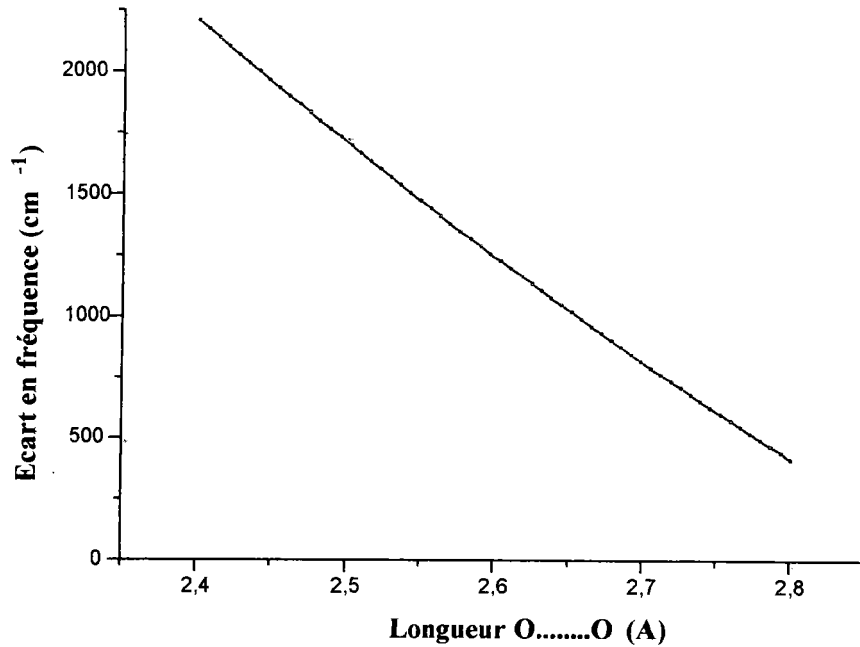


Figure V.11 : Variation de la fréquence de la vibration O—H en fonction de R [16]

Les fréquences O—H dans les cristaux à liaisons hydrogène peuvent donc, d'après la figure V.11, apparaître entre 1700 et 3300 cm^{-1} selon la force de la liaison hydrogène.

Sur la figure V.12, nous donnons le spectre Raman à température ambiante du DML, entre 1700 et 3600 cm^{-1} , obtenu avec l'échantillon clivé (spectre 4).

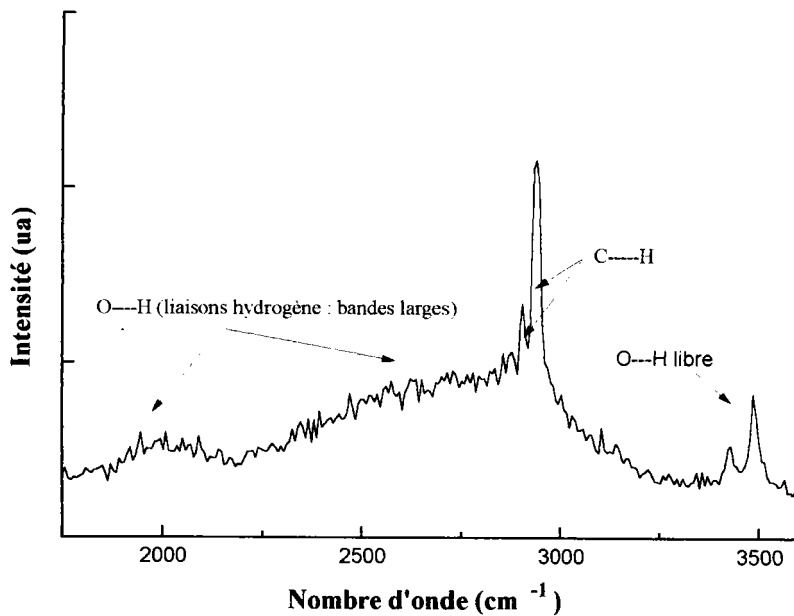


Figure V.12 : Région des vibrations de valence O—H

Le domaine spectral étudié ($1750\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) comporte plusieurs contributions dues à différents groupements. Le doublet observé aux environs de 3500 cm^{-1} correspond aux vibrations des groupements hydroxyle (OH) non impliqués dans des liaisons hydrogène. L'apparition de ces pics et en accord avec l'existence d'un groupement OH de la fonction alcool, de la molécule d'acide malique, restant libre comme on a pu le voir sur la figure II.7 du chapitre II.

La deuxième série de raies fines observées aux environs de 2950 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des groupements CH et CH_2 dont les fréquences sont généralement comprises entre 2800 et 3000 cm^{-1} [32].

Comme nous l'avons cité plus haut on remarque l'existence de bandes très larges entre 1750 et 3200 cm^{-1} . Cette série de bande large peut être attribuée aux vibrations de valence des groupements OH impliqués dans les liaisons hydrogène. On remarque l'apparition d'une bande large isolée aux environs de 2000 cm^{-1} précédant un massif s'étalant de 2200 à 3200 cm^{-1} . Afin d'affecter à chaque liaison hydrogène (1, 2, 3 et 4) la vibration de valence OH qui lui correspond, nous avons effectué l'ajustement du spectre Raman de la figure V.12 à l'aide de lorentziennes. Ce calcul, représenté en figure V.13, permet d'obtenir les positions ainsi que les largeurs à mi-hauteur des raies caractéristiques des liaisons hydrogène.

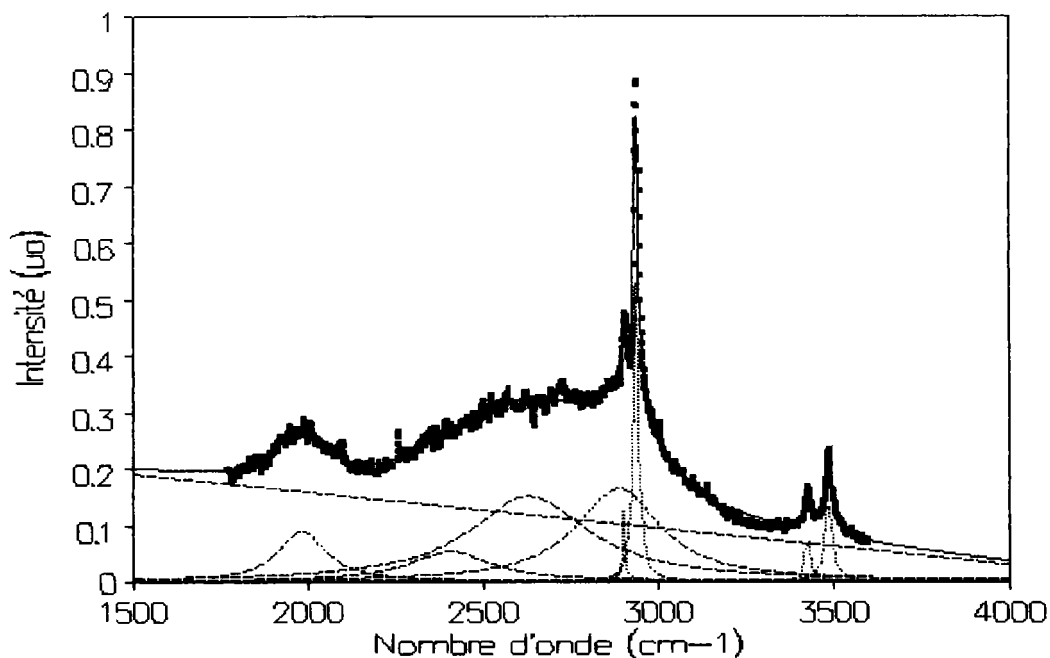


Figure V.13 : ajustement du spectre Raman du DML entre 1750 et 3600 cm^{-1}

Les quatre lorentziennes fines permettent de reproduire les raies caractéristiques des groupements OH libres et CH discutées ci-dessus. Le reste du spectre a été ajusté avec quatre autres lorentziennes dont les positions et les largeurs à mi-hauteur sont données dans le tableau V.e.

| Caractéristiques des bandes O—H | | |
|--|---|---|
| Liaisons hydrogène | Position (cm^{-1}) | Largeur à mi-hauteur (cm^{-1}) |
| 1 | 2604 | 384 |
| 2 | 1979 | 194 |
| 3 | 2386 | 267 |
| 4 | 2864 | 371 |

Tableau V.e : Caractéristiques des bandes OH des liaisons hydrogène dans le DML

Les différentes bandes obtenues par l'ajustement du spectre Raman de la figure V.12 ont été assignées aux différentes liaisons hydrogène en fonction des longueurs O—H (r). Les fréquences les plus élevées correspondant aux longueurs r courtes et les plus faibles aux longueurs r longues (tableau V.c).

Les largeurs des différentes bandes caractéristiques des vibrations OH sont très élevées avec une valeur maximale de 384 cm^{-1} pour la liaison 1 ($r = 0,85$). Les valeurs de ces largeurs sont en accord avec celles observées dans d'autres cristaux à liaisons hydrogène : 150 cm^{-1} [30] pour le formate de lithium monohydraté et 350 cm^{-1} pour le tartrate d'ammonium [33]. Les vibrations OH au sein de liaison hydrogène présentent donc un caractère très anharmonique. Cette forte anharmonicité est difficilement interprétable, mais elle peut cependant traduire de grands déplacements de l'atome d'hydrogène par rapport à la position d'équilibre.

V.3.3 : Etude des spectres basse fréquence Raman du dimalate de lithium à haute température

Nous avons mesuré les spectres Raman basse fréquence du DML entre la température ambiante et 170 °C. Notre objectif est de confirmer l'absence de transition de phase entre la température ambiante et le début de la fusion détecté à 150°C (423 K) en DSC. Nous allons également étudier l'évolution du spectre Raman à l'approche et au delà de la température de début de fusion afin d'observer le comportement des modes de réseau. Les spectres Raman ont été mesurés sous la configuration $y(h\rho)x$ sans polarisation. Comme nous l'avons cité plus haut, cette configuration permet une bonne observation des modes basses fréquences.

Sur la figure V.14, nous donnons les spectres Raman du DML entre 0 et 300 cm^{-1} mesurés entre 25 et 170 °C.

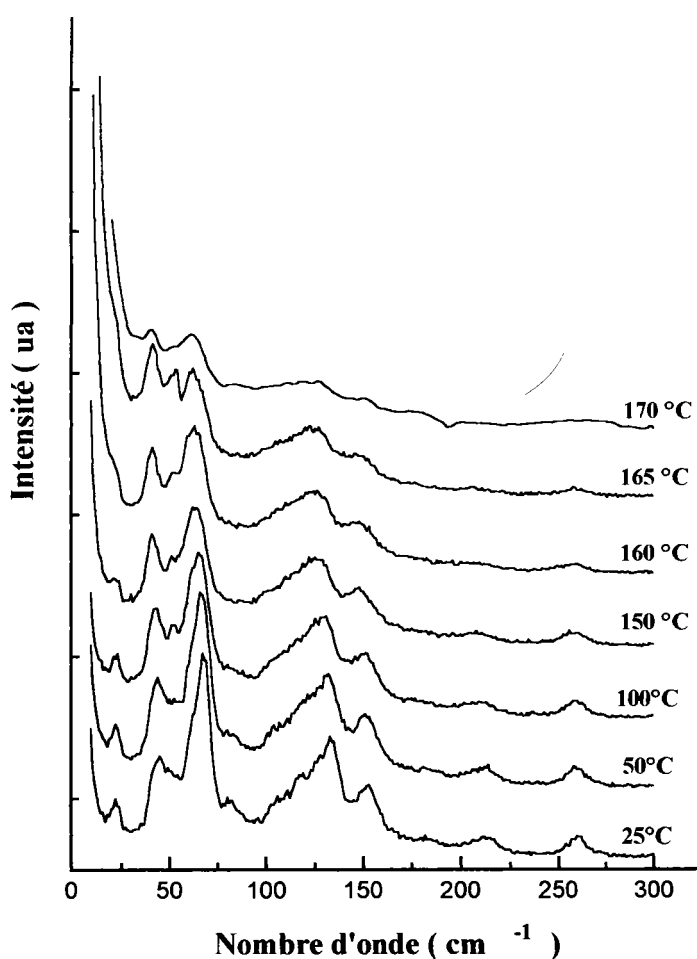


Figure V.14 : Spectres basses fréquences Raman haute température du DML

Afin d'étudier l'évolution du spectre Raman en fonction de la température, nous avons effectué l'ajustement des différents spectres donnés sur la figure V.14. Nous avons limité notre étude aux pics de plus basses fréquences. A température ambiante, ces pics ont pour fréquences 23 cm^{-1} (pic a), 43 cm^{-1} (pic b), 50 cm^{-1} (pic c), 54 cm^{-1} (pic d), 61 cm^{-1} (pic e) et 68 cm^{-1} (pic f).

Les spectres ont été préalablement divisés par $(n(\omega) + 1)$; $n(\omega) = (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1}$ étant le facteur de population de Bose-Einstein

Les différents pics ont été assimilés à des lorentziennes, notre objectif étant de mettre en évidence l'évolution en température des fréquences, des largeurs à mi-hauteur ainsi que des aires intégrées des pics étudiés. Les évolutions de ces différents paramètres sont respectivement données sur les figures V.15, V.16 et V.17.

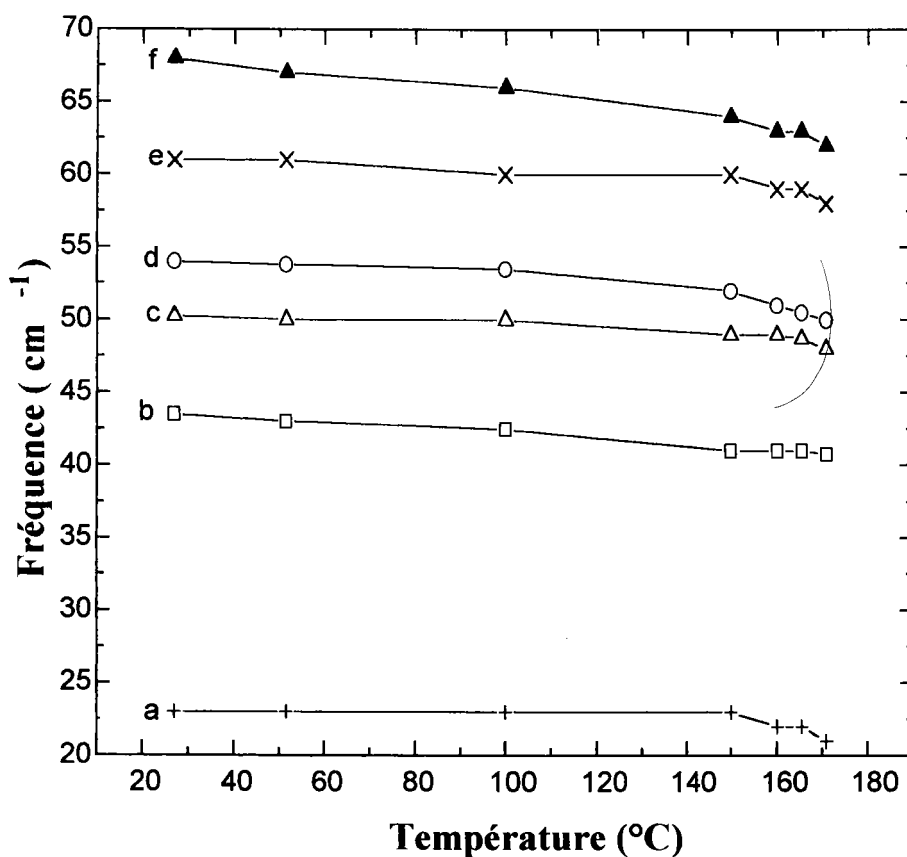


Figure V.15 : Evolution des fréquences avec la température

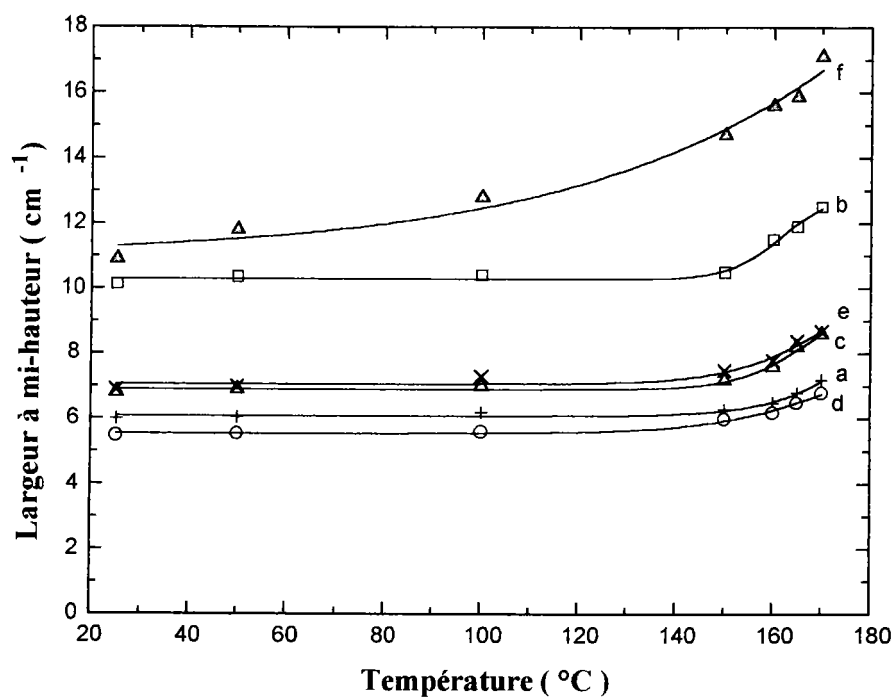


Figure V.16 : Evolution des largeurs à mi-hauteur avec la température

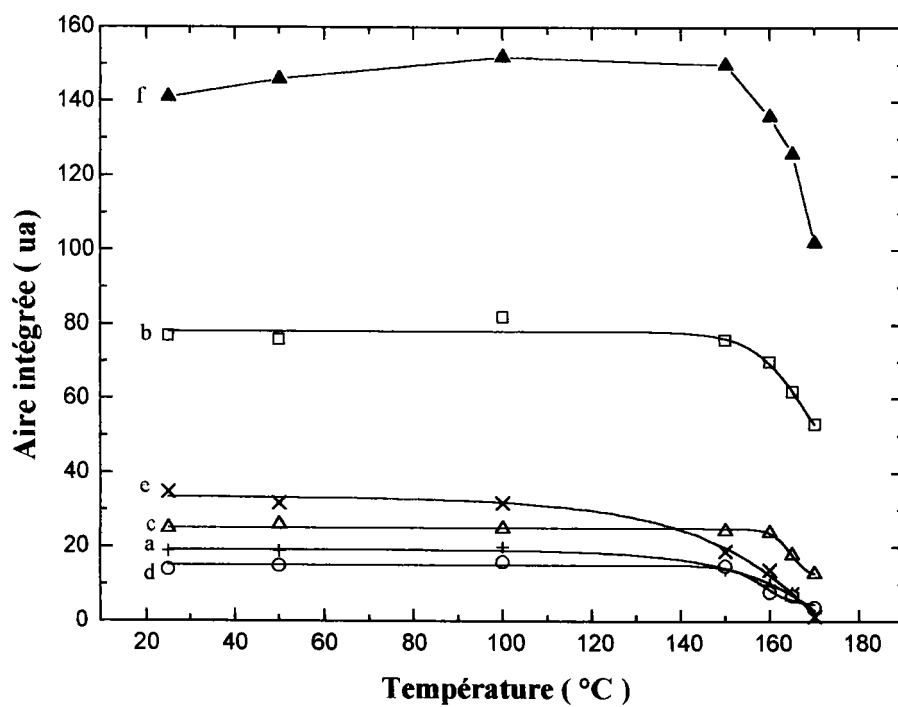


Figure V.17 : Evolution des aires intégrées avec la température

En ce qui concerne les fréquences des différents modes étudiés, celles ci subissent une baisse légère et continue lors de l'élévation de la température jusqu'à 100 ° C. A partir de 150 ° C, la diminution des fréquences de ces modes est sensiblement plus prononcée. Le pic f (68 cm^{-1}) subit une diminution totale de 6 cm^{-1} plus forte que celle des autres pics dont les fréquences diminuent en moyenne de 3 cm^{-1} .

Les largeurs à mi hauteurs des pics a, c, d et e restent pratiquement constantes entre la température ambiante et 100 ° C. A partir de la température de fusion, les largeurs de ces pics subissent une nette augmentation. Le pic f présente un comportement différent vis à vis de la température. Sa largeur ne cesse d'augmenter depuis la température ambiante jusqu'au début de la fusion (150° C) et de façon plus prononcée.

Le comportement des aires intégrées est identique pour l'ensemble des pics. Les valeurs de celles-ci restent pratiquement constantes et chutent nettement au delà du début de la fusion.

La partie très basses fréquences du spectre Raman du DML a également été ajustée simultanément, à l'aide de fonction de Voigt, afin de tenir compte de la diffusion quasi-élastique qui présente une nette augmentation au delà de la température de fusion comme on peut le voir sur la figure V.14. La fonction de Voigt, après essai de plusieurs autres fonctions, est celle qui permet le mieux de reproduire l'allure de diffusion quasi-élastique à haute température.

Sur la figure V.18, nous donnons le résultat de cet ajustement de la partie quasi-élastique du spectre.

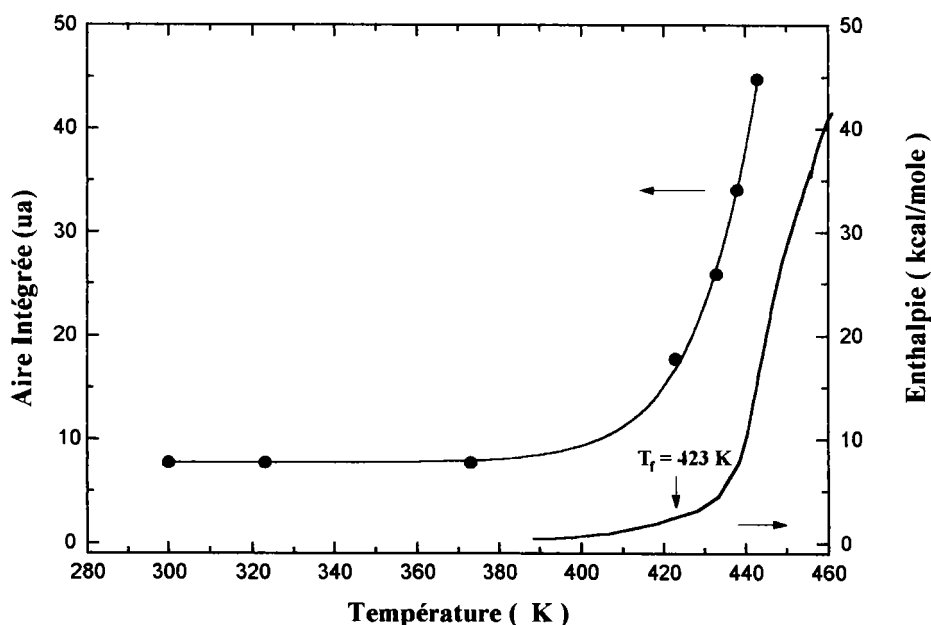


Figure V.18 : Evolution de la diffusion quasi-élastique en fonction de la température

Sur la figure V.18, est également représentée l'allure de l'évolution de l'enthalpie cumulée en fonction de la température. On remarque qu'au delà de la température de fusion ($T_f = 423 \text{ K}$) les courbes représentatives de l'aire intégrée associée à la diffusion quasi-élastique et de l'enthalpie sont pratiquement parallèles. Entre la température ambiante et T_f la courbe représentative de la diffusion quasi-élastique ne présente pas d'anomalie particulière.

L'évolution de l'ensemble des paramètres discutés précédemment concernant les pics basses fréquences et la diffusion quasi-élastique ne met pas en évidence d'anomalie entre la température ambiante et le début de la fusion à 423 K. Les spectres Raman basses fréquences à haute température confirment donc l'absence de transition de phase en accord avec les résultats obtenus en DSC.

V.3.4 : Etude des spectres Raman basse température du dimalate de lithium

Les spectres Raman basse température du DML ont été mesurés entre 10 et 250 K. Sur la figure V.19, sont représentés les évolutions de spectres basses fréquences obtenus pour les deux géométries de diffusion $z(xx)y$ et $z(yz)y$ correspondant respectivement aux symétries A et B du groupe ponctuel C_2 .

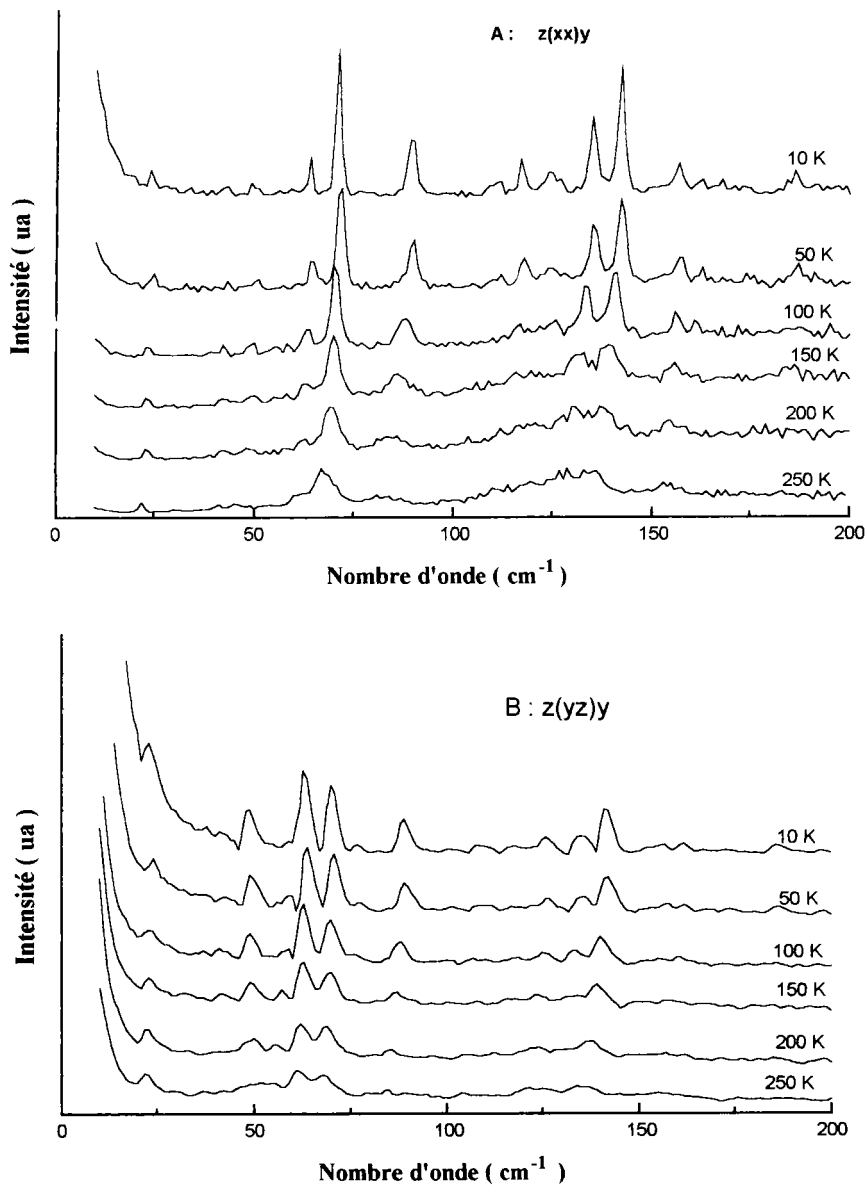


Figure V.19 : Evolution des spectres Raman du DML basses fréquences aux basses températures ($z(xx)y$ et $z(yz)z$)

Comme on a pu le constater lors de l'étude des spectres à température ambiante et à haute température, les spectres Raman basses fréquences du DML, présentent des raies peu intenses et larges à l'approche et au delà de la température ambiante. Comme l'indique la figure V.19, ces raies s'affinent et gagnent en intensité, de manière progressive, lors de l'abaissement de la température comme il est généralement observé dans ce cas. Mis à part cet effet classique dû au refroidissement, les allures générales des deux spectres $z(xx)y$ et $z(yz)y$ ne subissent pas de modification. L'augmentation de la partie très basses fréquences est liée à la division par le facteur $(n(\omega) + 1)$. L'étude de cette partie du spectre sans effectuer la division par le facteur $(n(\omega) + 1)$ ne met pas en évidence d'anomalie.

Pour illustrer les évolutions des spectres Raman aux basses températures, nous avons effectué l'ajustement des spectres $z(xx)y$ entre 10 et 100 cm^{-1} . Les pics ajustés ont pour fréquences 23 cm^{-1} (pic a), 61 cm^{-1} (pic b), 68 cm^{-1} (pic c) et 83 cm^{-1} (pic d). Cet ajustement à l'aide de lorentziennes permet d'obtenir les évolutions des fréquences, des largeurs à mi-hauteur ainsi que des aires intégrées des différents pics étudiés entre 10 et 250 K. Sur les figures V.20, V.21 et V.22, nous donnons les résultats de l'ajustement des spectres $z(xx)y$ entre 10 et 250 K.

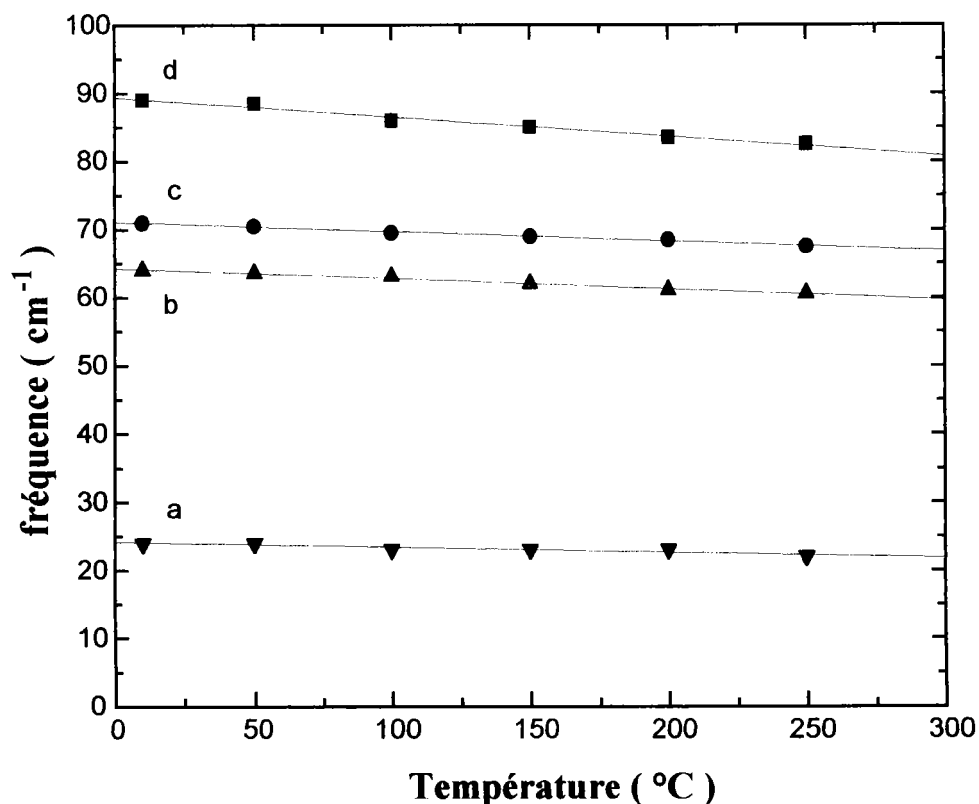


Figure V.20 : Evolution des fréquences des modes a, b, c et d entre 10 et 250 K

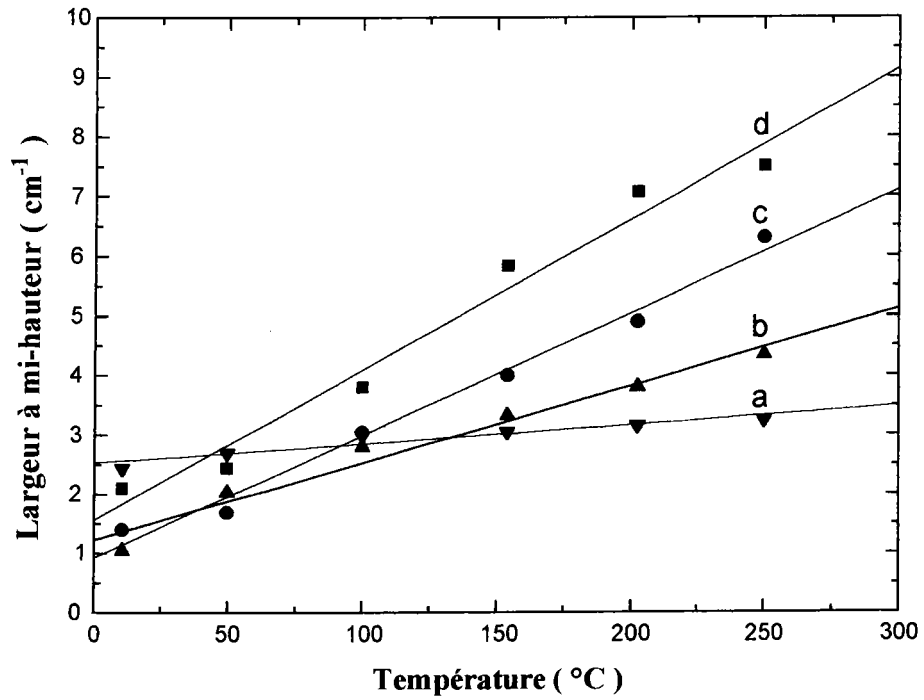


Figure V.21 : Evolution des largeurs à mi-hauteur des pics a, b, c et d entre 10 et 250 K

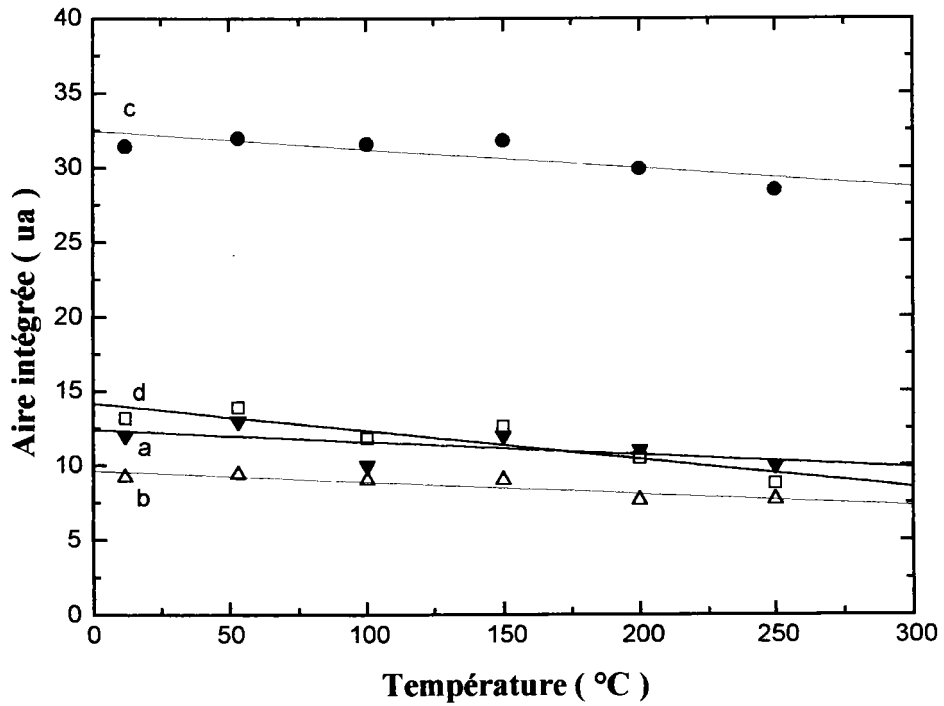


Figure V.22 : Evolution des aires intégrées des pics a, b, c et d entre 10 et 250 K.

Les valeurs des différents paramètres issues de l'ajustement des spectres aux basses températures sont représentées sur les figures V.20 à V.22 par les différents symboles utilisés pour chaque pic.

Les fréquences, les largeurs à mi-hauteur ainsi que les aires intégrées présentent des variations pratiquement linéaires symbolisées par les droites tracées sur les différentes figures. Ces droites correspondent à des ajustements effectués, pour chaque pic, sur les évolutions des différents paramètres en fonction de la température.

Les vibrations de réseau étudiées présentent des écarts sensibles en fréquence entre 250 et 10 K. Une variation de 6 cm^{-1} est observée pour les pics à 68 et 83 cm^{-1} . Les pics à 61 et 23 cm^{-1} présentent respectivement des écarts de 3 et 2 cm^{-1} .

Les largeurs à mi-hauteur subissent des variations importantes dans la gamme de température étudiée. A 10 K , les valeurs de ces largeurs pour les pics a, b, c et d sont respectivement de $1,8$; $1,1$; $1,4$ et $2,1 \text{ cm}^{-1}$. A 250 K , ces valeurs sont respectivement de $3,3$; $4,4$; $6,3$ et $7,5 \text{ cm}^{-1}$.

Les intensités intégrées calculées des différents pics étudiés ne diminuent que légèrement entre 10 K et 250 K .

En ce qui concerne la partie quasi-élastique des spectres, les intensités intégrées calculées présentent peu de variations entre 10 K et 250 K .

Les comportements en température de l'ensemble des paramètres discutés ci-dessus ne mettent pas en évidence d'anomalies à des températures particulières. Nos spectres Raman à basse température n'indiquent donc pas d'existence d'une transition de phase à basse température. Ce résultat est en accord avec les résultats en analyse thermique différentielle sur le DML entre 77 et 300 K [3] et entre 110 et 300 K [4]. Les auteurs signalent l'absence d'anomalie thermique dans les gammes de température étudiée et concluent également à l'absence de transition de phase entre 77 et 300 K .

L'effet de la température sur le reste du spectre entre 200 et 3600 cm^{-1} , se traduit également à basse température par des déplacements en fréquence et des affinements de l'ensemble des raies. Sur les figures V.23, V.24 et V.25, nous donnons les spectres Raman du DML à température ambiante et 10 K obtenus avec l'échantillon clivé et pour la même géométrie que le spectre présenté en figure V.4. Nous avons divisé le domaine spectral en trois grande partie ; 200 - 1000 cm^{-1} (figure V.23), 1000 - 1800 cm^{-1} (figure V.24) et 1800 - 3600 cm^{-1} (figure V.25). Cette division permet une meilleure observation des nombreuses raies présentes dans le spectre Raman du DML.

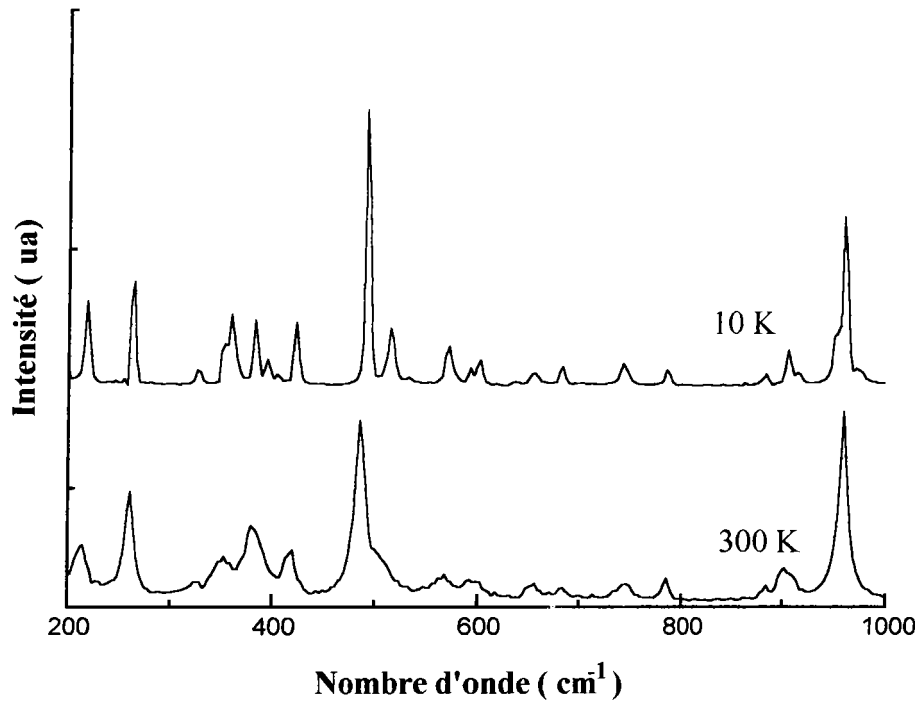


Figure V.23 : Spectres Raman du DML à 10K et à 300 K (200-1000 cm⁻¹)

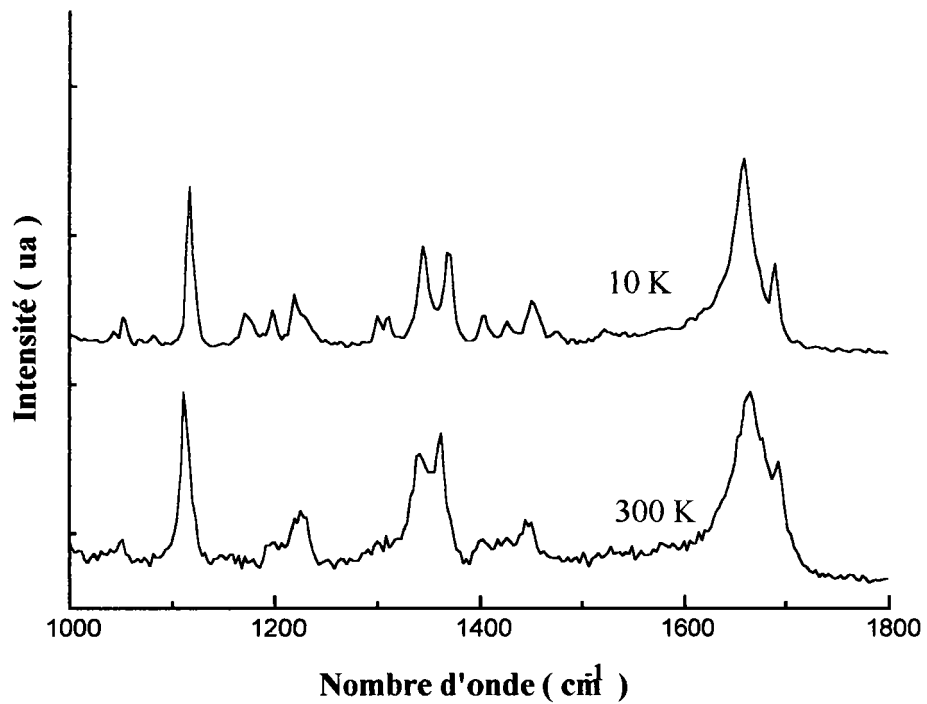


Figure V.24 : Spectres Raman du DML à 10 K et à 300 K (1000-1800 cm⁻¹)

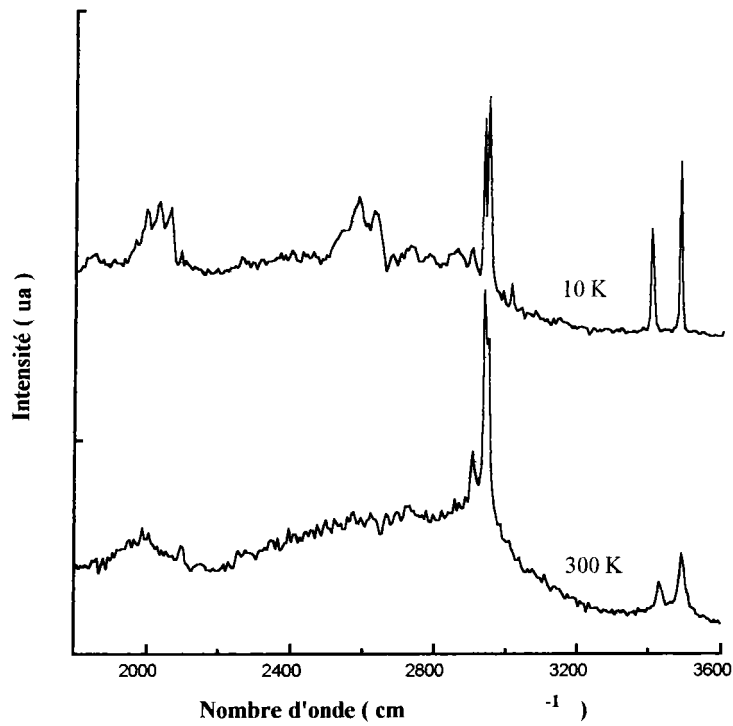


Figure V.25 : Spectres Raman du DML à 10 K et 300 K (1800-3600 cm⁻¹)

Les spectres Raman polarisés correspondant aux modes de types A et B ont été également mesurés entre 0 et 1000 cm⁻¹ à 10 K. Ces spectres sont donnés sur la figure V.26.

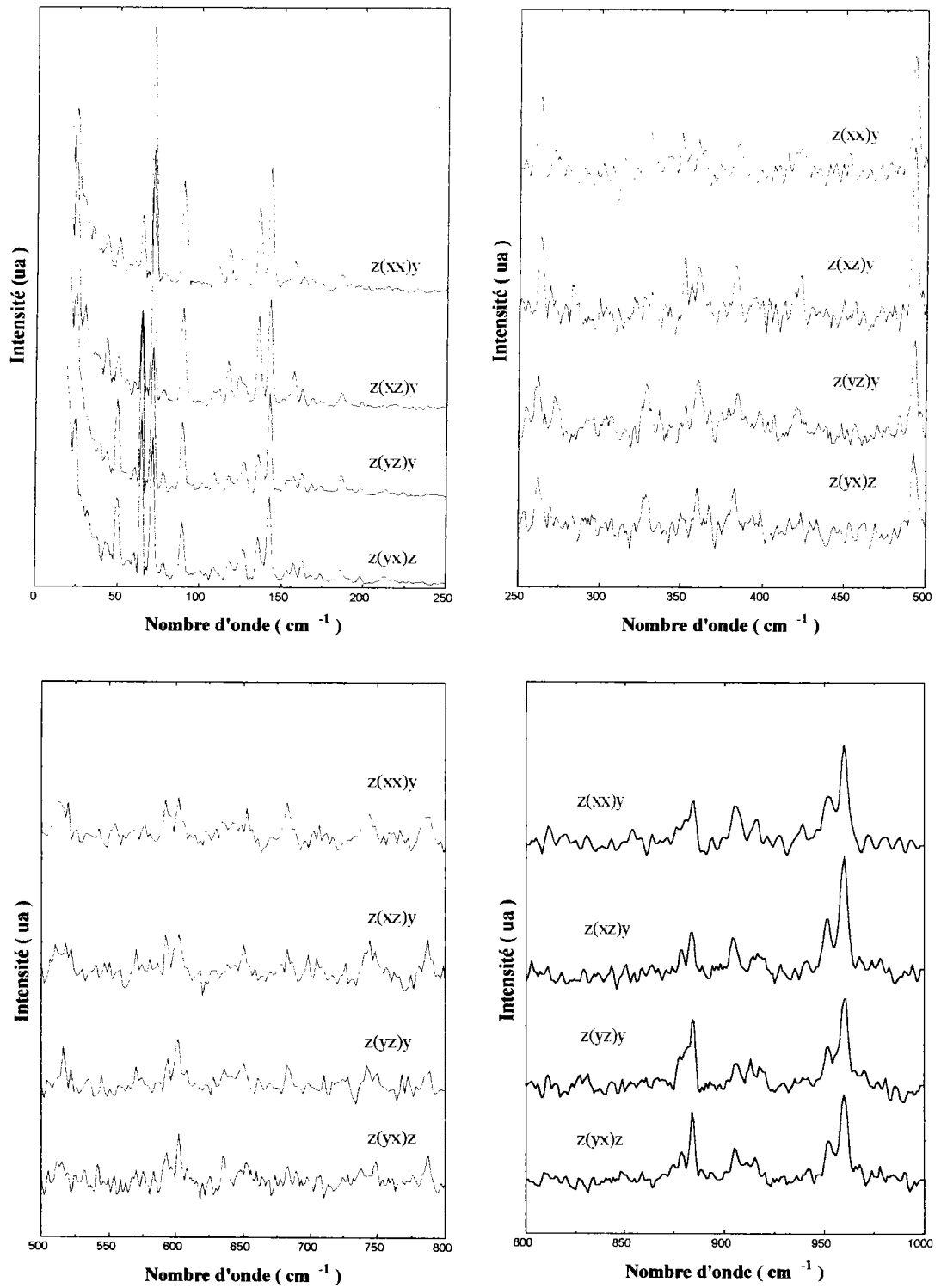


Figure V.26 : spectres Raman polarisés du DML entre 0 et 1000 cm⁻¹ à 10 K

On constate la grande similitude entre les spectres $z(xx)y$ et $z(xz)y$ (modes A) et celle entre les spectres $z(yx)z$ et $z(yz)y$ (modes B). Les fréquences des modes observés dans le domaine spectral étudié seront données dans le paragraphe suivant où nous comparerons les résultats Raman aux résultats de réflectivité infrarouge.

V.3.5 : Etude des spectres de réflectivité infrarouge du DML à 10K

Les spectres de réflectivité infrarouge ont été mesurés par B. Wyncke, chargé de recherche au laboratoire d'infrarouge lointain (CNRS) de l'université de Nancy.

Ces spectres ont été obtenus sur un échantillon de DML de dimension $12 \times 10 \times 8 \text{ mm}^3$. Les spectres correspondant aux polarisations $E//b$ (modes A) et $E//c$ (modes B) ont été mesurés à 10 K.

Sur la figure V.27, nous donnons les spectres obtenus pour ces deux polarisations

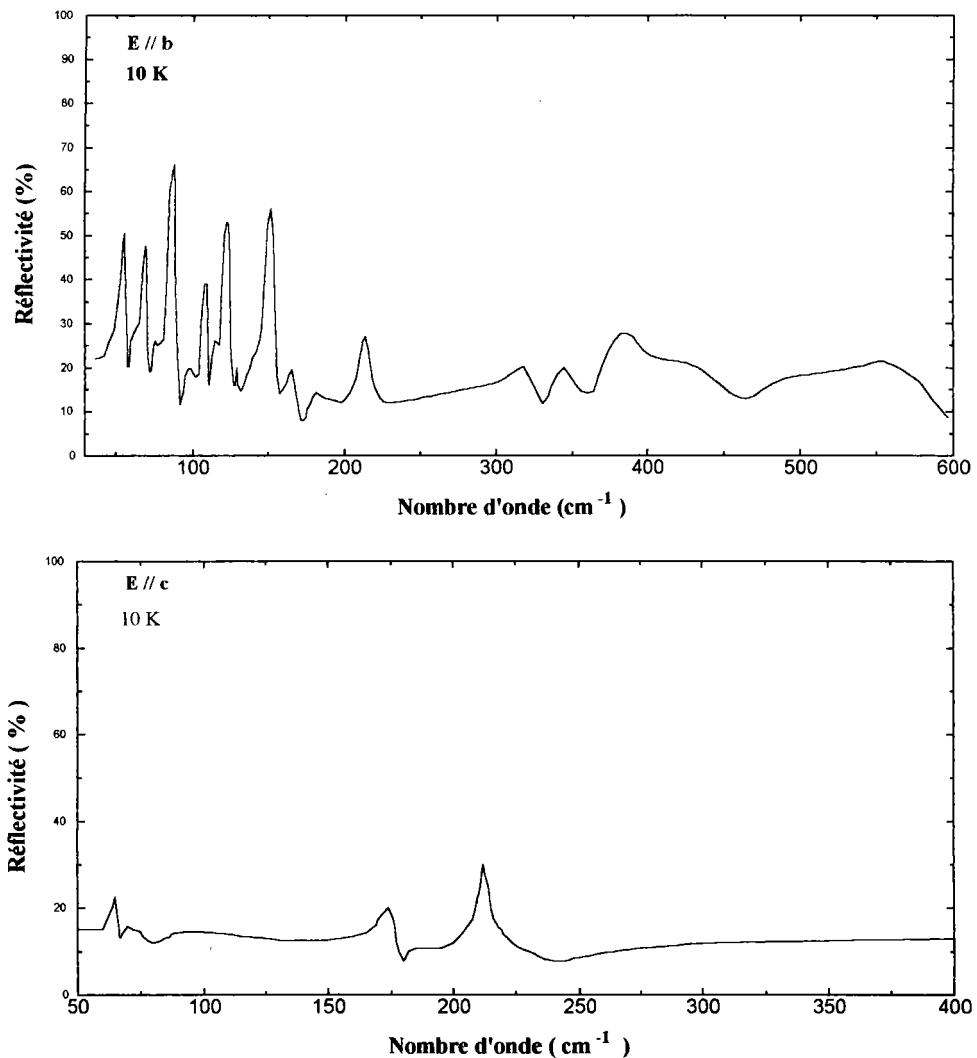


Figure V.27 : Spectres de réflectivité infrarouge à 10 K ($E//b$ et $E//c$)

On constate que la polarisation $E//b$ permet l'observation d'un grand nombre de raies bien définies par rapport à la polarisation $E//c$. De plus le niveau de réflectivité maximal est de 65% pour la polarisation $E//b$ contre 30% pour $E//c$. Cette différence entre ces deux polarisations est en accord avec l'orientation de l'axe polaire parallèlement à b . Afin d'approfondir l'étude des ces spectres de réflectivité infrarouge, nous avons effectué une analyse de Kramers-Krönig pour obtenir, dans un premier temps, les dispersions en fréquence des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique ϵ ainsi que de la partie imaginaire de l'inverse de ϵ .

Dans un second temps, les valeurs des fréquences transverses optique (TO) et longitudinales optiques (LO) sont déduites respectivement des maxima de la partie imaginaire de ϵ et de la partie imaginaire de l'inverse de ϵ . Notre étude des spectres infrarouge se limitera à la détermination de ces fréquences TO et LO qui seront comparées aux fréquences des modes A et B obtenues en diffusion Raman.

Sur les figures V.28 et V.29, nous donnons les résultats de l'analyse de Kramers-Krönig.

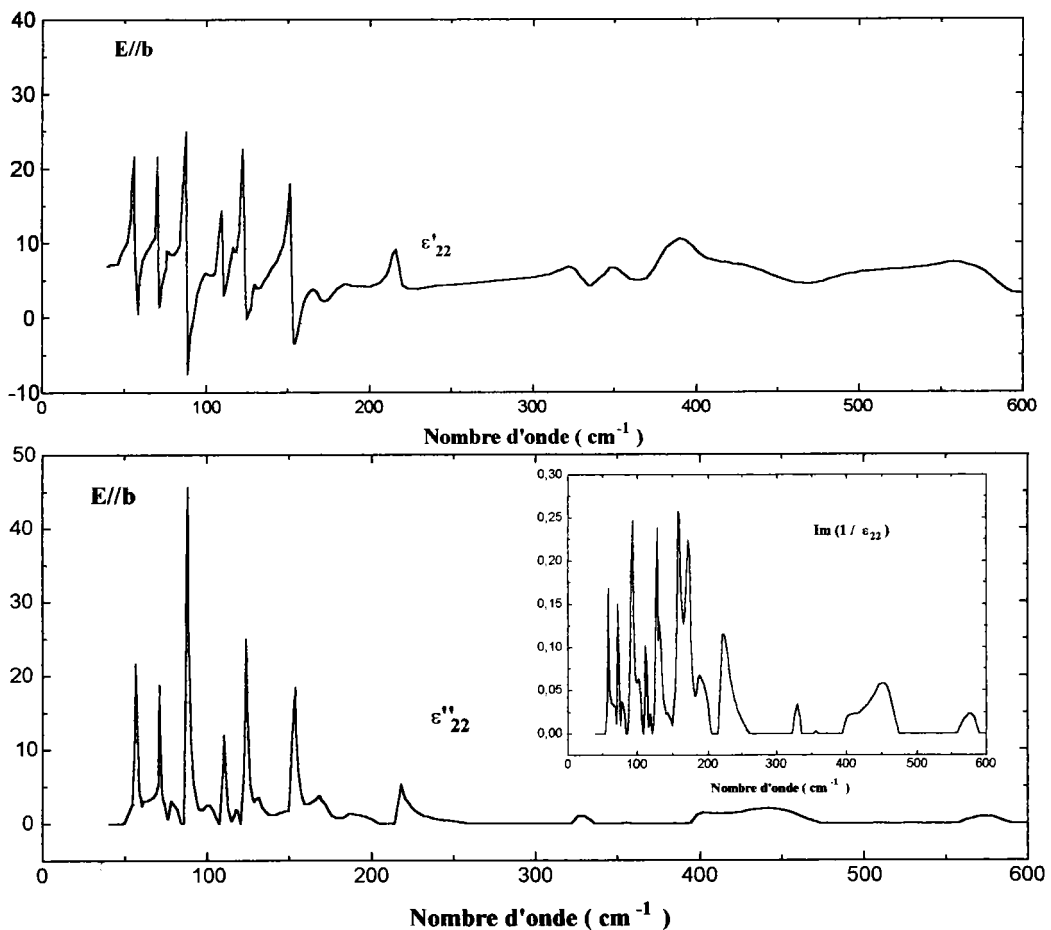


Figure V.28 : Partie réelle ϵ'_{22} et imaginaire ϵ''_{22} de la constante diélectrique ϵ_{22}
En encadré est donnée l'allure de la partie imaginaire de l'inverse de la constante diélectrique ϵ_{22} (résultats pour la polarisation $E//b$)

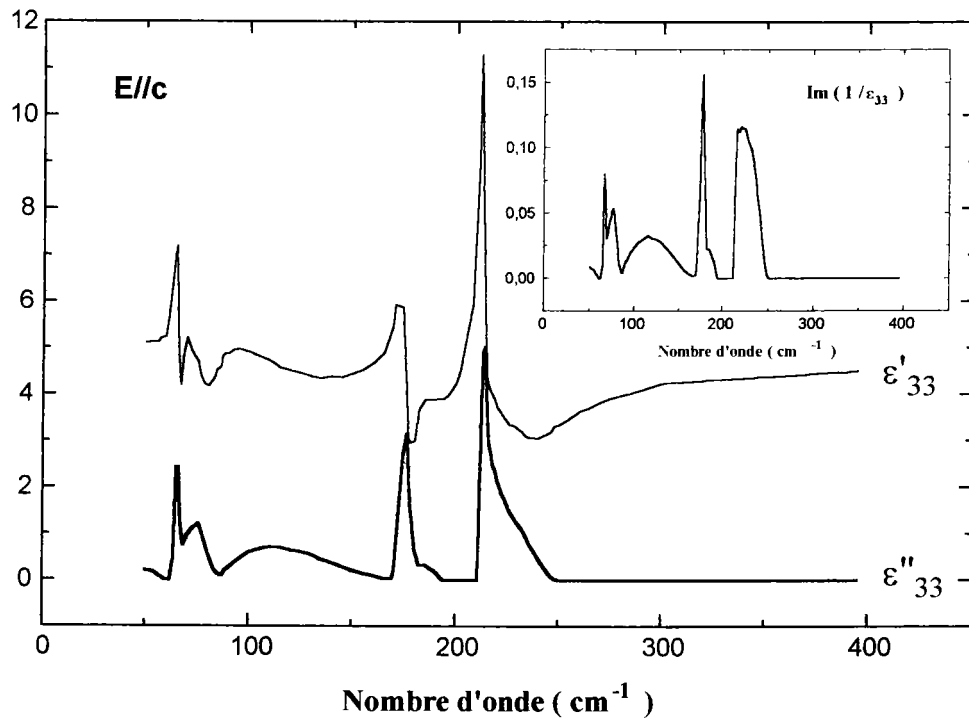


Figure V.29 : Partie réelle ϵ'_{33} et imaginaire ϵ''_{33} de la constante diélectrique ϵ_{33} et partie imaginaire de l'inverse de ϵ_{33} (résultats pour la polarisation E//c)

Dans le tableau V.f sont regroupées les fréquences des modes transverses optiques et longitudinaux optiques déduites des courbes ci-dessus pour les modes A(E//b) et B (E//c). Le faible niveau de réflectivité pour la polarisation E//c rend difficile la détection de certains modes faibles. Cependant, nous donnons les fréquences des modes TO et LO déterminées sans ambiguïté. Afin de vérifier les règles de sélection pour les modes A et B, nous donnons également sur ce tableau les fréquences déduites des spectres Raman polarisés entre 0 et 600 cm^{-1} présentés plus haut.

| Modes A | | | Modes B | | |
|------------|---------|-----|------------|---------|-----|
| Raman 10 K | IR 10 K | | Raman 10 K | IR 10 K | |
| | TO | LO | | TO | LO |
| 23 | | | 23 | | |
| 42 | | | | | |
| 55 | 56 | 58 | 49 | | |
| 70 | 71 | 72 | 63 | 65 | 66 |
| 89 | 88 | 94 | 77 | 75 | 76 |
| 111 | 110 | 112 | 109 | | |
| 117 | 118 | 118 | 118 | 110 | 115 |
| 124 | 124 | 128 | 126 | 130 | 130 |
| 135 | 131 | 133 | 152 | | |
| 141 | | | 162 | | |
| 156 | 153 | 159 | 167 | | |
| 169 | 169 | 173 | 173 | 176 | 177 |
| 186 | 186 | 188 | 186 | 182 | 185 |
| 197 | 195 | 197 | 192 | 190 | 190 |
| 219 | 218 | 223 | 213 | 214 | 216 |
| 262 | 243 | 244 | 223 | 223 | 224 |
| 272 | | | 238 | 230 | 231 |
| 330 | 328 | 330 | 329 | | |
| 349 | | | 352 | | |
| 354 | 356 | 356 | 360 | | |
| 384 | | | 367 | | |
| 401 | 402 | 410 | 378 | | |
| 422 | 442 | 454 | 384 | | |
| 571 | 574 | 576 | 398 | | |

Tableau V.f : Fréquences Raman et infrarouge du DML (cm^{-1})

Pour les modes A l'accord est satisfaisant entre les fréquences Raman et infrarouge mis à part quelques modes non observés en réflectivité. Ces modes non détectés sont des modes faibles noyés dans le bruit de fond et difficilement repérables. Cette situation est plus prononcée pour les modes B détectés en infrarouge. Le nombre de modes repérables sur les spectres de réflectivité infrarouge est en effet faible comparé au nombre de modes observés en diffusion Raman. Entre 0 et 400 cm^{-1} , on dénombre 23 modes B en diffusion

contre 10 en réflectivité. Cependant, l'accord est satisfaisant pour ces 10 modes B au niveau des fréquences observées sur les spectres Raman et infrarouge.

Le nombre de modes basse fréquence observés, notamment en diffusion Raman, est en accord avec le dénombrement des modes optiques de réseau donné au début du chapitre. Ce dénombrement prévoyait en effet l'observation de 14 modes A et de 13 modes B. En supposant que les modes de réseau présentent des fréquences inférieures à 200 cm^{-1} , les spectres Raman mettent en évidence 14 modes A et 14 modes B. Les modes de fréquences 23 et 186 cm^{-1} étant observés quelque soit la polarisation avec des intensité présentant peu de différence, nous avons tenu compte de ces deux modes à la fois dans le dénombrement des modes A et des modes B.

Les 28 modes observés (14 A + 14 B) ne peuvent cependant pas tous être attribués à des modes de réseau. En effet les trois translations des ions lithium (2A + B) présentent des fréquences supérieures à 200 cm^{-1} comme le montrent les travaux présentés dans les références [34] et [35] où les auteurs présentent respectivement les spectres Raman de l'oxalate de lithium $\text{HC}_2\text{O}_4^-, \text{Li}^+$ et du formate de lithium monohydraté $\text{HCOO}^-, \text{Li}^+$. Les résultats présentés proposent des fréquences de 486, 437 et 384 cm^{-1} [34] et 550 cm^{-1} [35] pour les translations des ions lithium.

Si l'on ne tient pas compte des translations des ions lithium, seules sont à considérer les translations et les rotations des ions malate et des molécules d'acide malique dans le décompte des modes de réseau. Le dénombrement des modes optiques de réseau donne, dans ce cas, 11 A + 10 B. Les 28 modes observés en dessous de 200 cm^{-1} correspondent donc aux 21 modes de translation et de rotation des ions malate et des molécules d'acide malique auxquels s'ajoutent donc 7 modes (3A + 4 B) internes de déformation des squelettes des chaînes infinies qui seront étudiés en fin de chapitre.

On peut donc considérer que les spectres Raman du DML sont en accord en ce qui concerne le nombre de modes de réseau de type A et B observés entre 0 et 200 cm^{-1} .

Nous avons appliqué sur les modes LO et TO de types A et B la relation de Lyddane-Sachs-Teller (LST) :

$$\prod_j \frac{\omega_{LOj}}{\omega_{TOj}} = \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Les valeurs des constantes diélectriques statique ϵ_0 et infinie ϵ_∞ ont été déduites des analyses de Kramers-Krönig des spectres de réflectivité infrarouge E//b et E//c.

Sur le tableau V.g, nous avons regroupé les résultats de ce calcul.

| | ϵ_0 | ϵ_∞ | $(\epsilon_0 / \epsilon_\infty)^{1/2}$ | $\Pi(\omega_{LO} / \omega_{TO})$ |
|------------------------------------|--------------|-------------------|--|----------------------------------|
| Modes A E//b 10 K | 7,00 | 3,20 | 1,48 | 1,39 |
| Modes B E//c 10 K | 5,12 | 4,50 | 1,07 | 1,17 |

Tableau V.g : Application de la relation de LST sur les modes IR du DML

On constate pour les deux polarisations, le bon accord entre les racines carrées des rapports des constantes diélectriques statique et infinie et des produits des rapports des fréquences LO et TO des modes observés en réflectivité infrarouge. Cette observation permet de confirmer les positions ainsi que les écarts TO-LO des différents modes.

Les valeurs des constantes diélectriques plus grandes suivant la direction b sont en accord avec la direction de l'axe polaire suivant cette même direction.

La valeur de 7,00 obtenue à 10 K pour la constante diélectrique statique ϵ_{22} (E//b), peut être comparée à celle donnée dans la référence [3] : à 1,6 kHz. (200 K), la valeur de ϵ_{22} obtenue par ces auteurs est de 7,32.

Les valeurs faibles des produits des rapports des fréquences LO et TO illustrent les faibles écarts LO-TO des différents modes. Ces faibles écarts dénotent le caractère faiblement ionique du DML qui présente une nature essentiellement covalente.

V.4 : ETUDE DES SPECTRES RAMAN ET INFRAROUGE DU MALATE D'AMMONIUM

V.4.1 : Dénombrement des modes de vibration

Comme nous l'avons décrit au chapitre II, le MA cristallise dans un réseau orthorhombique de groupe spatial $P2_12_12_1$. Le groupe ponctuel du cristal est naturellement D_2 et la maille élémentaire contient quatre édifices moléculaires $C_4H_5O_5^-NH_4^+$.

On dénombre donc 76 atomes dans la maille élémentaire et le nombre de modes de vibration s'élève à 228. La décomposition de la représentation des vibrations Γ_{vib} en représentations irréductibles du groupe ponctuel D_2 donne le résultat suivant :

$$\Gamma_{vib} = 57 A(xx, yy, zz) + 57 B_1(yx, z) + 57 B_2(xz, y) + 57 B_3(yz, x)$$

Le tableau V.h donne la répartition des modes de vibration du MA en modes de réseau (translation, rotations), en modes internes et en modes acoustiques.

| Modes | A | B ₁ | B ₂ | B ₃ |
|-------------------|-----------|----------------|----------------|----------------|
| Translations | 6 | 5 | 5 | 5 |
| Rotations | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Modes internes | 45 | 45 | 45 | 45 |
| Modes acoustiques | | 1 | 1 | 1 |
| Total | 57 | 57 | 57 | 57 |

Tableau V.h : Répartition des modes de vibration dans le MA

Les trois modes acoustiques, respectivement de types B_1 , B_2 et B_3 , correspondent à des translations en bloc suivant z , y et x .

Les modes optiques peuvent être décrits de la manière suivantes :

Parmi les modes externes de rotation on peut distinguer les rotations des ions malate et des ions ammonium :

$$\text{rotations des ions malate : } 3A + 3B_1 + 3B_2 + 3B_3$$

$$\text{rotations des ions ammonium : } 3A + 3B_1 + 3B_2 + 3B_3$$

Les 21 modes externes de translation correspondent aux mouvements d'ensemble des feuillets de malate d'ammonium parallèles au plan (010).

Les modes internes, au nombre de 180, correspondent aux $4 \times (3 \times 14 - 6) = 144$ modes internes des ions malates et aux $4 \times (3 \times 5 - 6) = 36$ modes internes des ions ammonium. La répartition de ces différents modes est la suivante :

$$\text{modes internes aux ions malate : } 36A + 36B_1 + 36B_2 + 36B_3$$

$$\text{modes internes aux ions ammonium : } 9A + 9B_1 + 9B_2 + 9B_3$$

Ces différents modes auront les fréquences des différents groupements organiques décrits pour le DML auxquels s'ajoutent les fréquences internes aux ions ammonium décrits dans la référence [36].

Dans le cas du malate d'ammonium tous les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles (OH) participent aux liaisons hydrogène O—H...O. Il n'existe donc pas, contrairement au cas du DML où l'atome d'hydrogène de la fonction alcool de la molécule d'acide malique est libre, de groupement OH non lié par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène. On peut donc s'attendre à observer des fréquences maximales inférieures à celles observées dans le DML (fréquence OH non lié : 3492 cm^{-1}).

Ces différents modes optiques sont tous Raman actifs ; par contre, seuls les modes de types B_1 , B_2 et B_3 sont infrarouge actifs. Les tenseurs de diffusion Raman associés aux vibrations de type A, B_1 , B_2 et B_3 ont les formes suivantes :

$$A = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad B_1 = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$B_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad B_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$$

Comme dans le cas du DML, les spectres Raman permettent donc théoriquement d'observer tous les modes vibrations du MA.

V.4.2 : Etude des spectres Raman à température ambiante du malate d'ammonium

Les spectres Raman à température ambiante ont été mesurés sur un échantillon taillé perpendiculairement aux axes cristallographiques a, b et c. Les dimensions finales de l'échantillon sont $7 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$.

a) aspects structuraux

Comme nous l'avons vu au chapitre II, le MA présente également une structure en feuillets. Cette structure est plus simple que celle du DML. En effet, le MA ne présente qu'un seul type de feuillets parallèles au plan (010) avec des édifices moléculaires approximativement parallèles à x. Comme dans le cas du DML, nous allons tenter d'observer l'influence de cette structure en feuillets et de cette orientation des édifices moléculaires sur l'allure des spectres Raman du malate d'ammonium. Cette étude ne nécessite pas, dans ce cas, de clivage de l'échantillon, car les feuillets et les édifices moléculaires sont respectivement perpendiculaires et parallèles aux axes cristallographiques b et a.

La figure V.30 donne les spectres Raman entre 0 et 1000 cm^{-1} , obtenus pour les orientations z(xx)y (spectre 1), x(zz)y (spectre 2) et x(yy)z (spectre 3).

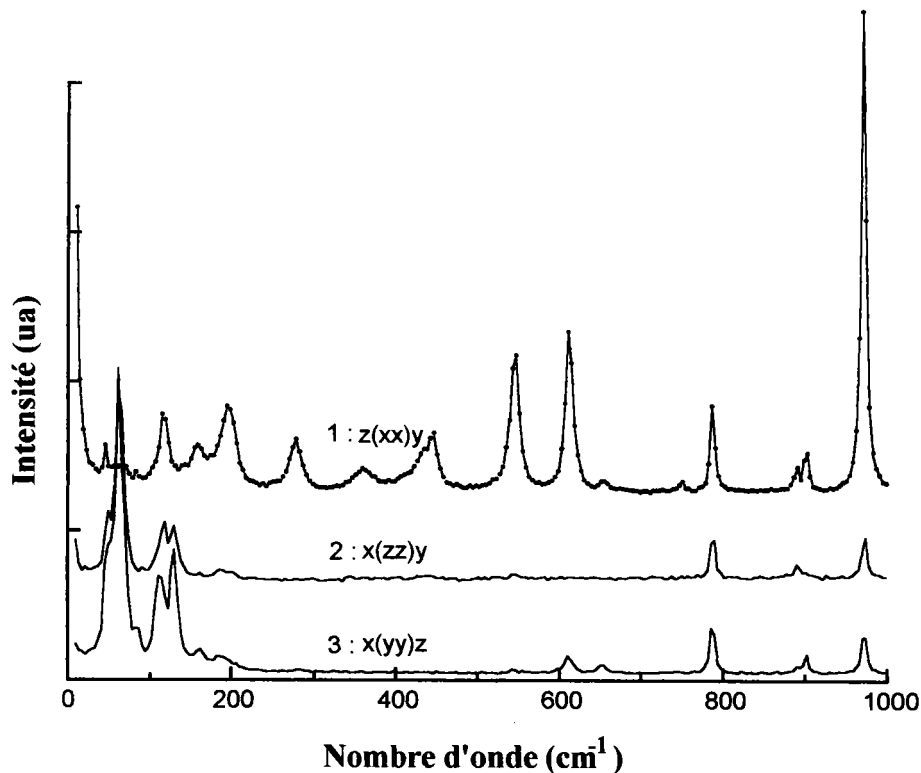


Figure V.30 : Spectres Raman à température ambiante du MA

La figure V.30 met clairement en évidence l'anisotropie du système de liaisons dans le MA. Le spectre 1 (z(xx)y) se distingue nettement des deux autres spectres. L'orientation z(xx)y permet d'observer les modes internes, au delà de 300 cm^{-1} , avec une forte intensité comparée à celle des modes de réseau, en particulier les modes de fréquence inférieure à 100 cm^{-1} . Cette observation est en accord avec l'orientation des feuillets parallèlement au plan (010) et celle des édifices moléculaires de MA parallèlement à x.

Les spectres 2 (x(zz)y) et 3 (x(yy)z) présentent de grandes similitudes et mettent, quant à eux, en valeur les fréquences de réseau.

La figure V.31 donne le détail des spectres basses fréquences pour illustrer cette différence d'intensité entre le spectre 1 d'une part et les spectres 2 et 3 d'autre part. Cette figure montre également la grande similitude de ces deux derniers spectres.

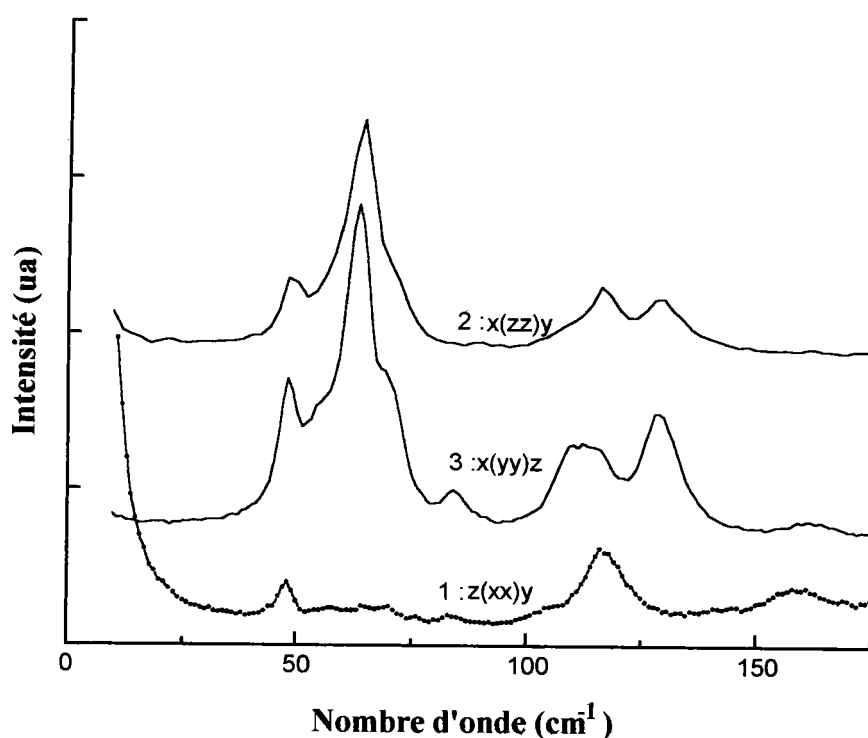


Figure V.31 : Spectres Raman basses fréquences du MA

L'étude qualitative des spectres Raman du M.A permet donc comme dans le cas du DML de mettre en évidence les structures en feuillets de ces cristaux. La structure plus simple du MA est traduite au niveau des spectres présentés ci-dessus. L'orientation des feuillets parallèlement au plan (010) étant directement observable grâce aux orientations classiques par rapport aux axes cristallographiques (spectres 1, 2 et 3).

b) Vibrations des liaisons hydrogène

Comme nous l'avons vu lors de la description de la structure du MA, la cohésion du cristal est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires. Notre étude va porter sur les liaisons de type O—H.....O au nombre de deux. Le modèle décrit lors de l'étude du DML n'étant applicable qu'à ce type de liaisons hydrogène.

A l'aide du même modèle [17], nous avons calculé les constantes de force et les fréquences des vibrations de valence O.....O des deux types de liaisons hydrogène rencontrées dans le MA.

Dans le tableau V.i , nous donnons les résultats de ce calcul ainsi que les caractéristiques de ces liaisons (R : longueur O.....O et r : longueur O—H). Les notations utilisées pour identifier les liaisons hydrogène sont celles du chapitre II.

| Liaisons | R (Å) | r (Å) | $k_{O...O}$ 10^5 dynes/cm | $\omega_{O...O}$ calculées (cm^{-1}) | $\omega_{O...O}$ observées (cm^{-1}) |
|--|----------|----------|--|---|---|
| 1 : (O5) ₁(O2) ₁ | 2,58 | 1,00 | 0,674 | 377 | 360 |
| 2 : (O1) ₁(O4) ₂ | 2,79 | 0,87 | 0,038 | 89 | 89 |

Tableau V.i : Fréquences de vibration de valence O...O calculées et observées

Les fréquences calculées sont en bon accord avec les fréquences observées sur le spectre Raman du MA. La liaison hydrogène la plus forte (liaison 1) présente des longueurs caractéristiques ($R= 2,58\text{Å}$, $r= 1,00 \text{ Å}$) en accord avec la tendance présentée en figure V.10. La longueur r de la deuxième liaison s'écarte quant à elle de cette même tendance qui lui attribuerait, d'après la figure V.10, une valeur moyenne d'environ $0,95 \text{ Å}$ soit un écart de $0,08 \text{ Å}$. Le calcul de la fréquence de vibration O...O avec $R= 2,79 \text{ Å}$ et $r= 0,95 \text{ Å}$ donne une valeur de 135 cm^{-1} .

Le rôle des deux liaisons décrites ci-dessus est différent comme nous l'avons vu lors de la description de la structure du MA. La première liaison (liaison 1) assure le lien entre les édifices moléculaires le long de la direction des chaînes infinies (direction [100]) dans le plan (010). De nouveau donc, les liaisons hydrogène entre les édifices sont peu perturbées par leur environnement. Quant à la liaison 2, son rôle est d'assurer le lien entre deux feuillets d'édifices moléculaires et sa courte liaison r peut s'expliquer par une forte perturbation due à la structure en feuillets comme pour les liaisons 1 et 4 du DML.

Sur la figure V.32, nous donnons les spectres $z(yz)y$ (B3) et $z(xx)y$ (A) pour lesquels les pics que nous avons assignés aux vibrations de valence O...O des liaisons hydrogène sont observés avec la plus forte intensité.

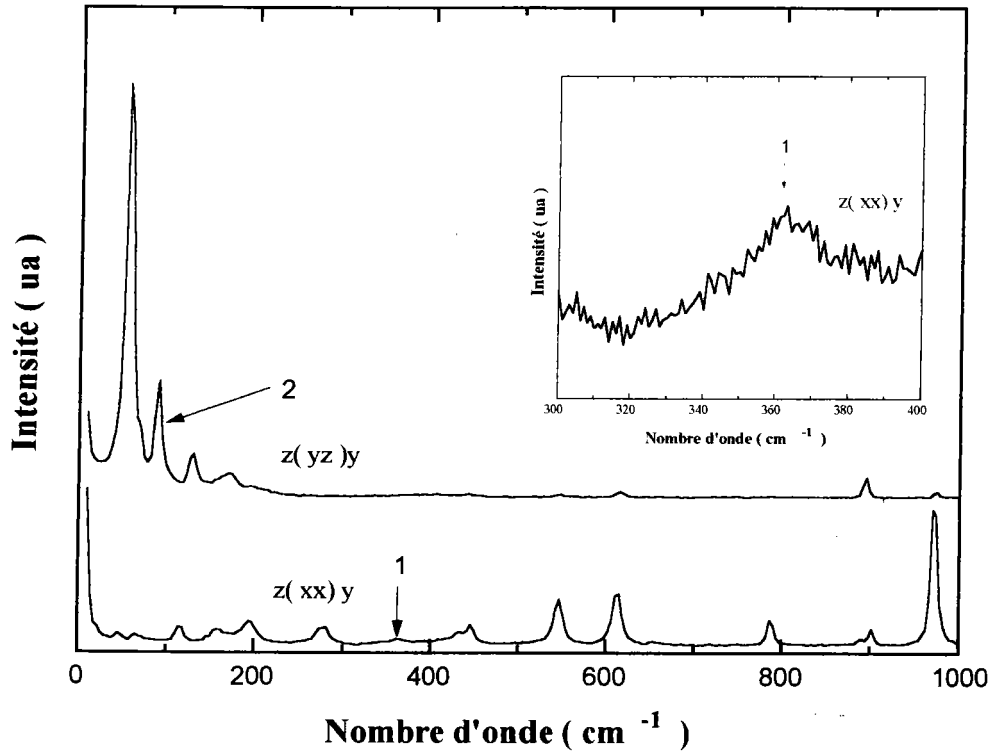


Figure V.32 : Vibrations de valence O...O des liaisons hydrogène 1 et 2 du MA

Le pic assigné aux vibrations O...O de la liaison 1 (360 cm^{-1}) correspond à une bande large, peu intense et mal définie incluant en fait plusieurs pics présentant un recouvrement important dont nous reprendrons l'étude, en fin de chapitre, lors de l'assignation des modes observés sur les spectres Raman basse température du MA.

Le pic à 89 cm^{-1} assigné à la vibration de la liaison 2 présente une structure plus fine et une plus forte intensité.

On peut remarquer que l'observation du pic associé aux vibrations de la liaison 1 pour la configuration $z(xx)y$ (A) et celle du pic associé aux vibrations de la liaison 2 pour la configuration $z(yz)y$ (B3) est en accord avec les orientations et les rôles des liaisons 1 et 2 décrits plus haut. La configuration $z(xx)y$ (spectre 1) permet l'observation des modes de vibration des liaisons orientées dans le plan (010) des feuillets d'édifices moléculaires. Or la liaison 1 permet le lien des édifices moléculaires parallèlement à [100].

Quant à la liaison 2, son observation sous la configuration $z(yz)y$ est en accord avec le lien entre deux feuillets approximativement perpendiculairement au plan (010), (xz) ; les plans yz et xz étant perpendiculaires.

Comme pour le DML, nous allons étudier les vibrations de valence des liaisons M—H des ($M = O$ ou N^+) des liaisons hydrogène de type $O—H \cdots O$ et $N^+—H \cdots O$. Cette étude est plus complexe car les vibrations concernant les deux types de liaisons possèdent des fréquences de valeurs proches comme il est montré dans la référence [16]. De plus les fréquences des modes ν_1 et ν_3 de l'ion ammonium sont attendues également dans le même domaine spectral aux environs respectivement de 3030 et 3100 cm^{-1} [36]. Nous allons cependant essayer d'étudier ces différentes vibrations et assigner les différentes bandes observées.

Sur la figure V.33, nous montrons le spectre Raman du MA enregistré entre 1800 et 3600 cm^{-1} pour la configuration $z(xx)y$.

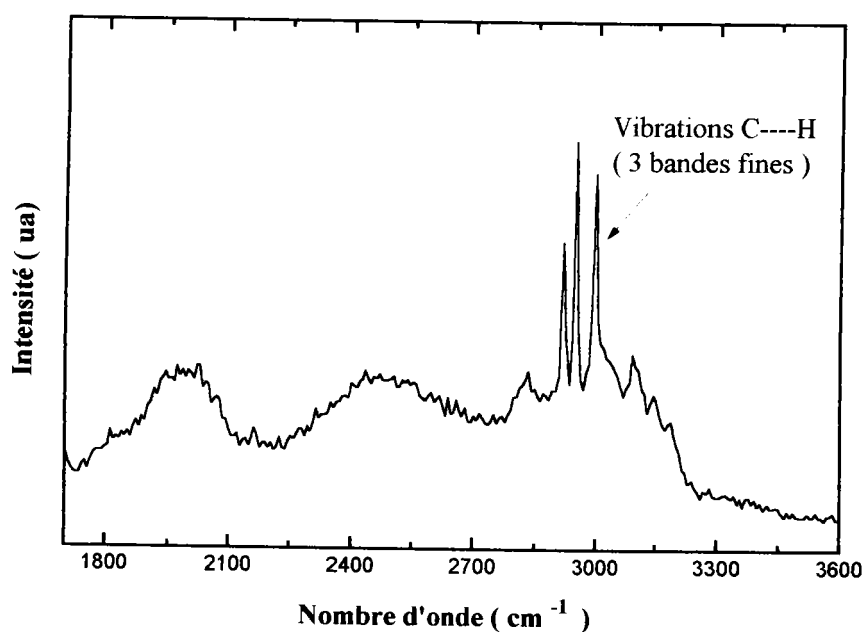


figure V.33 : Vibrations de valence $O—H$ et $N^+—H$ dans le MA

Le domaine de fréquence étudié présente comme prévu une structure plus complexe. On dénombre en effet nettement trois massifs distincts contre deux pour le DML. Les pics caractéristiques des vibrations de valence $C—H$ des groupements CH et CH_2 sont à nouveau observés et présentent des structures fines et bien définies qui contrastent avec les très grandes largeurs des bandes caractéristiques des vibrations des liaisons hydrogène. Ces bandes occupent un domaine spectral qui s'étend de 1750 à 3300 cm^{-1} .

On remarque également l'absence des pics caractéristiques des vibrations des groupements OH libres aux environs de 3500 cm^{-1} . Ceci est en accord avec l'absence de ce type de groupement dans la structure du MA où tous les groupements OH , des fonctions alcool et acide, sont impliqués dans la formation de liaisons hydrogène.

Les trois bandes des vibrations de valence OH des liaisons hydrogène sont centrées respectivement sur 1987, 2501 et 3000 cm^{-1} . On remarque sur la dernière bande un grand nombre de pics supplémentaires. En dehors des raies fines des vibrations de valence C—H, il apparaît au moins quatre pics ou épaulements supplémentaires à 3005, 3096, 3140 et 3180 cm^{-1} .

La bande à 1987 cm^{-1} , qui présente une largeur à mi hauteur d'environ 200 cm^{-1} , peut être attribuée aux vibrations de la liaison 1. En effet ses longueurs caractéristiques R et r sont très proches de celles de la liaison hydrogène 2 du DML pour lequel une bande large est également observée à 1979 cm^{-1} avec une largeur à mi-hauteur de 194 cm^{-1} .

L'étude des deux autres bandes est plus délicate, cependant la deuxième bande qui s'étend entre 2200 et 2800 cm^{-1} ne peut être assignée aux vibrations d'une seule liaison. Ce pic peut donc être relié aux vibrations des liaisons hydrogènes entre l'ion ammonium et l'ion malate. De plus, on trouve dans la référence [16], des études de liaisons hydrogène de cristaux contenant l'ion ammonium et dans lesquels cet ion forme également des liaisons hydrogène. Les résultats décrits dans cet article, montrent que les vibrations $\text{N}^+\text{—H}$ de ces liaisons hydrogène possèdent des fréquences apparaissant entre 2425 et 3080 cm^{-1} pour des liaisons de longueurs allant de 2,81 à 2,88 Å. Les liaisons impliquant l'ion malate au sein du MA ont des longueurs de 2,81, 2,84, 2,85 et 2,88 Å comme on peut le voir sur le tableau II.f du chapitre II. La deuxième bande peut donc être attribuée aux différentes vibrations $\text{N}^+\text{—H}$ des liaisons hydrogène entre l'ion ammonium et l'ion malate.

La troisième bande présente une structure encore plus complexe. Elle est en effet due à plusieurs contributions dont les vibrations OH de la liaison 2 (O—H....O), les vibrations CH ainsi que celles des modes internes ν_1 et ν_3 de l'ion ammonium. La bande principale large et centrée sur 3000 cm^{-1} est surmontée des pics CH (2828, 2919, 2949 et 2996 cm^{-1}) ainsi que de quatre pics ou épaulements discutés plus haut que l'on peut attribuer aux vibrations internes de l'ion ammonium. La bande principale est due aux vibrations de la liaison 2 dont la longueur (2,79 Å) est voisine de celle de la liaison 4 (2,81 Å) du DML pour lequel la bande correspondante est observée à 2864 cm^{-1} . Les quatre pics et épaulements observés à 3005, 3096, 3140 et 3180 cm^{-1} peuvent être assignés aux modes ν_1 et ν_3 de l'ion ammonium dont les fréquences de l'ion libre sont de 3033 cm^{-1} pour le mode non dégénéré ν_1 et 3134 cm^{-1} pour le mode triplement dégénéré ν_3 . La présence de quatre pics au lieu de deux est certainement due à la déformation de l'ion ammonium par rapport à la symétrie T_d de l'ion libre comme nous l'avons vu lors de la description de la structure du MA. Nous pouvons donc assigner le pic à 3005 cm^{-1} au mode ν_1 et les trois autres au mode ν_3 de l'ion ammonium.

V.4.3 : Etude des spectres Raman basses fréquences du malate d'ammonium à haute température

Les spectres Raman haute température ont été mesurés entre 10 et 100 cm^{-1} sur un échantillon de MA de dimension $4 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$. Comme pour le DML, l'objectif est de confirmer l'absence de transition de phase haute température et d'étudier le comportement des modes de vibration de réseau à l'approche de la fusion du cristal vers 152 °C.

Sur la figure V.34, nous donnons les spectres Raman non polarisés obtenus entre 25 et 160°C pour la géométrie $x(\parallel p)y$

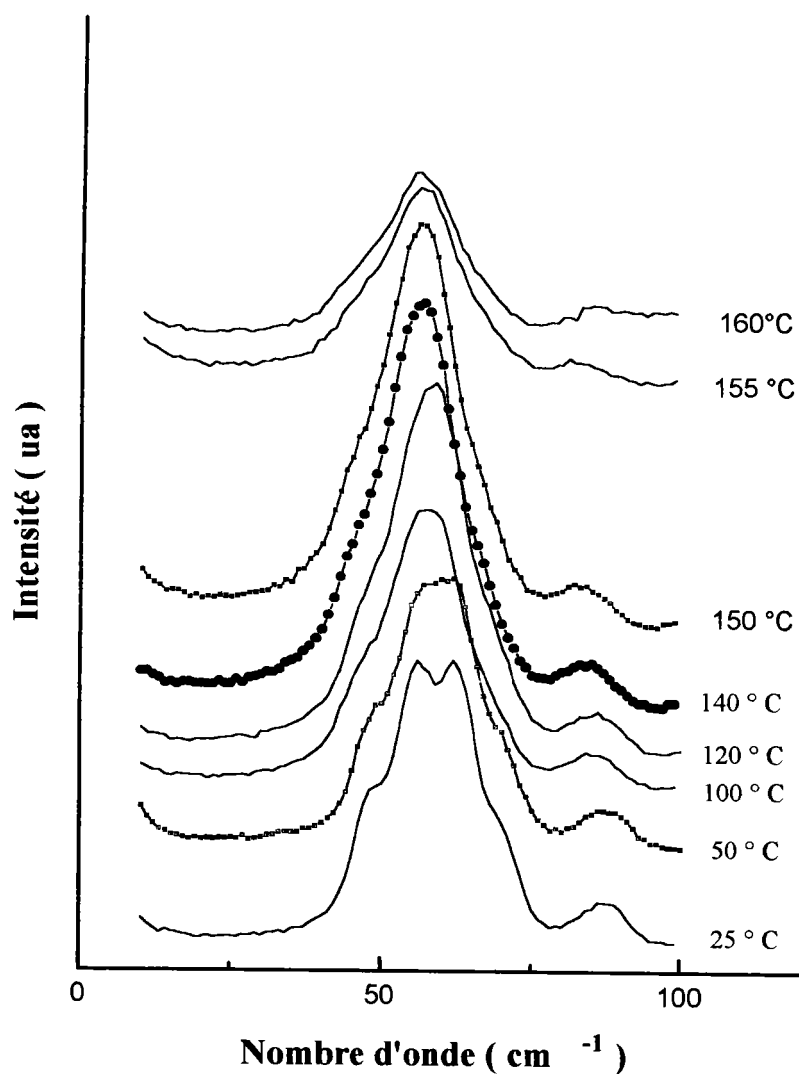


Figure V34 : Spectre Raman basses fréquences à haute température du MA

Entre 10 et 100 cm^{-1} , pour la géométrie étudiée, nous avons centré notre étude sur les quatre modes de réseau de fréquences 48, 56, 63 et 87 cm^{-1} (pics a, b, c et d). En adoptant la même démarche que pour le DML, nous avons ajusté les spectres entre 25 et 160 $^{\circ}\text{C}$. Les pics ont été ajustés à l'aide de lorentziennes afin d'obtenir les évolutions des fréquences, des largeurs à mi-hauteur et des intensités intégrées en fonction de la température. Les figures V.35, V.36 et V.37 représentent les résultats de ces ajustements.

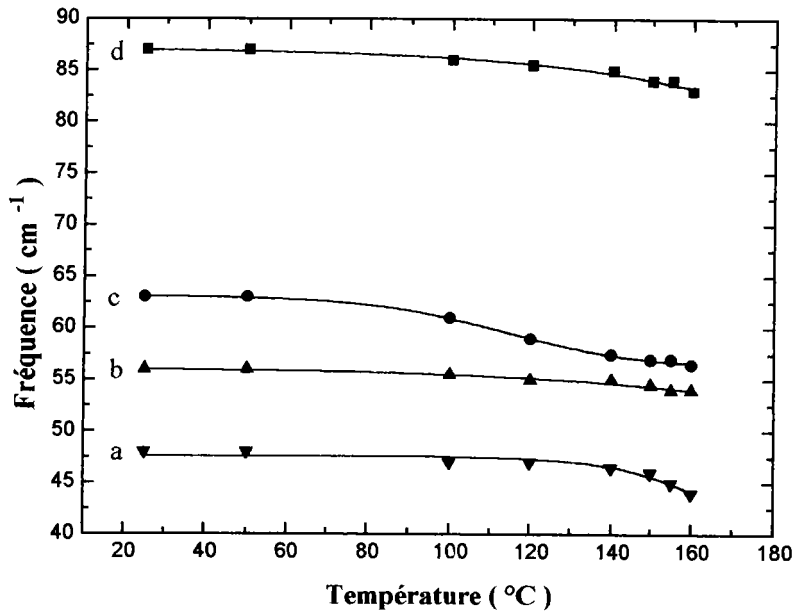


Figure V.35 : Evolution des fréquences des modes a, b, c et d avec la température

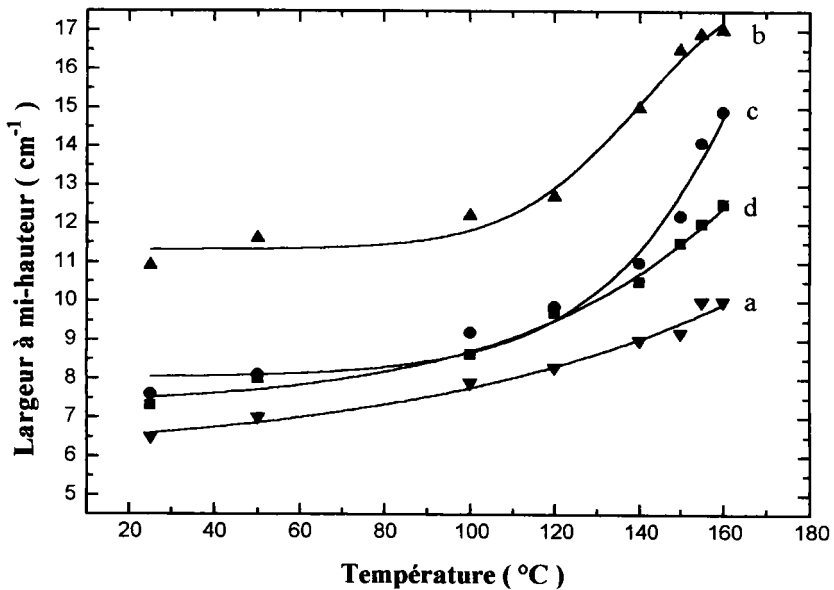


Figure V.36 : Evolution des largeurs à mi-hauteur des modes a,b,c et d avec la température

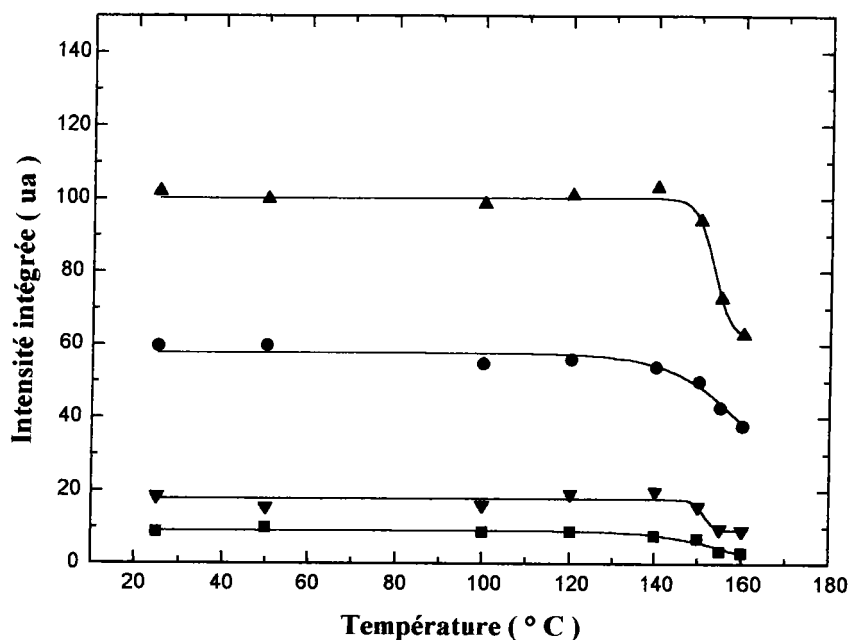


Figure V.37 : Evolution des intensités intégrées des pics a, b, c et d avec la température

Les fréquences des modes a, b, c et d subissent une diminution continue lors de la montée en température qui s'accroît sensiblement au delà de 140 °C et à l'approche de la température de début de fusion. La constatation intéressante est l'écart en fréquence entre les pics b et c. En effet, on remarque que cet écart de 7 cm^{-1} à 25 °C n'est plus que de 4 cm^{-1} à 120 °C et continue à diminuer sensiblement au delà de cette température. Le pic c présente une diminution plus importante de sa fréquence comparée à celle du pic b comme on peut le voir sur la figure V.35. Ceci explique l'allure du spectre au delà de 120 °C où l'on constate une augmentation de l'intensité sans que les intensités intégrées des pics b et c ne varient de façon importante avant le processus de fusion comme l'indique la figure V.37. Le pic c se rapproche donc du pic b et par effet de superposition, il y a augmentation de l'intensité globale.

Les largeurs à mi-hauteur présentent quand à elles des variations plus importantes. Celles-ci augmentent sensiblement entre 25 et 120 °C et l'augmentation devient plus importante à l'approche de la fusion du cristal.

Les intensités intégrées des différents pics sont pratiquement constantes jusqu'à 140 °C. Au delà de cette température, ces intensités intégrées diminuent de nouveau nettement à l'approche de la température de fusion.

La partie très basses fréquences des différents spectres ne présente pas d'évolution nette en fonction de la température et reste pratiquement constante dans toute la gamme de température étudiée.

Comme pour le DML les évolutions des différents paramètres des pics a, b, c et d et de l'allure générale du spectre basses fréquences confirment l'absence de transition de phase haute température. L'approche de la température de fusion se traduit par une forte augmentation de l'amortissement des différents modes ainsi qu'une nette diminution des intensités intégrées des pics basses fréquences du spectre. Les seules anomalies observées sont donc dues au début de la fusion du cristal caractérisée par des pics larges et peu intenses.

V.4.4 : Etudes des spectres Raman basse température du MA

Les spectres Raman basse température ont été mesurés entre 10 et 300 K pour la géométrie $y(\bar{h}\rho)z$ entre 10 et 250 cm^{-1} . Sur la figure V.38, sont représentés les spectres obtenus pour les différentes températures. Le spectre à température ambiante est multiplié par deux pour mettre en évidence certains modes de faible intensité.

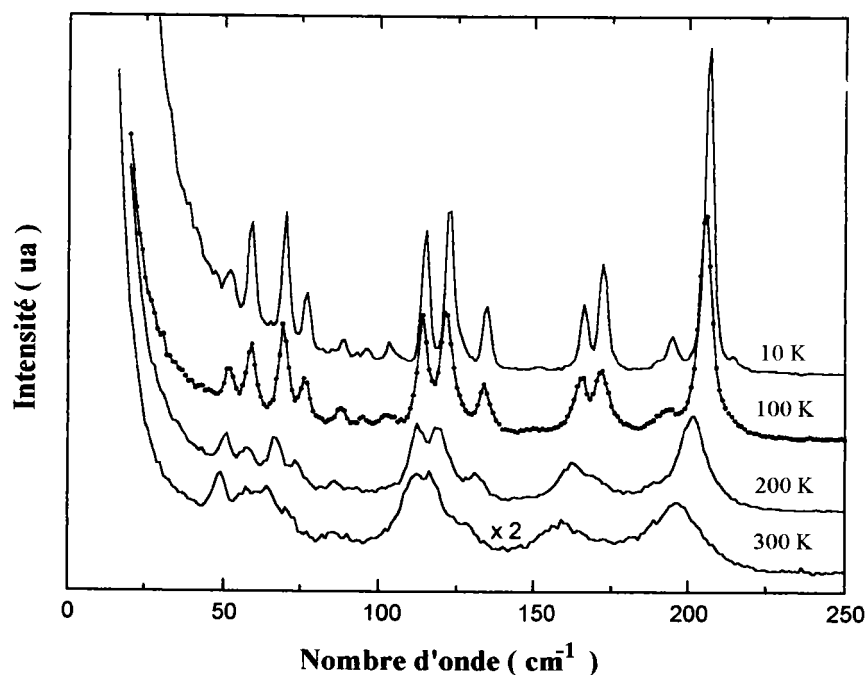


Figure V.38 : Spectres Raman basse température du MA ($z(\bar{h}\rho)y$)

L'évolution des spectres Raman basse température du MA se traduit par un affinement net des différents pics qui s'accompagne d'une augmentation de leur intensité. Cependant on ne constate pas d'apparition de nouveau pic ou de redistribution de l'intensité au niveau des différents spectres. Ces éléments indiquent l'absence de transition de phase structurale à basse température.

Cette constatation est confirmée par la comparaison des spectres basses fréquences polarisés à 300K et à 10K. Sur la figure V.39, nous donnons les spectres $z(xx)y$, $z(yx)y$, $z(xz)y$ et $z(yz)y$ qui correspondent respectivement aux modes de types A, B_1 , B_2 et B_3 .

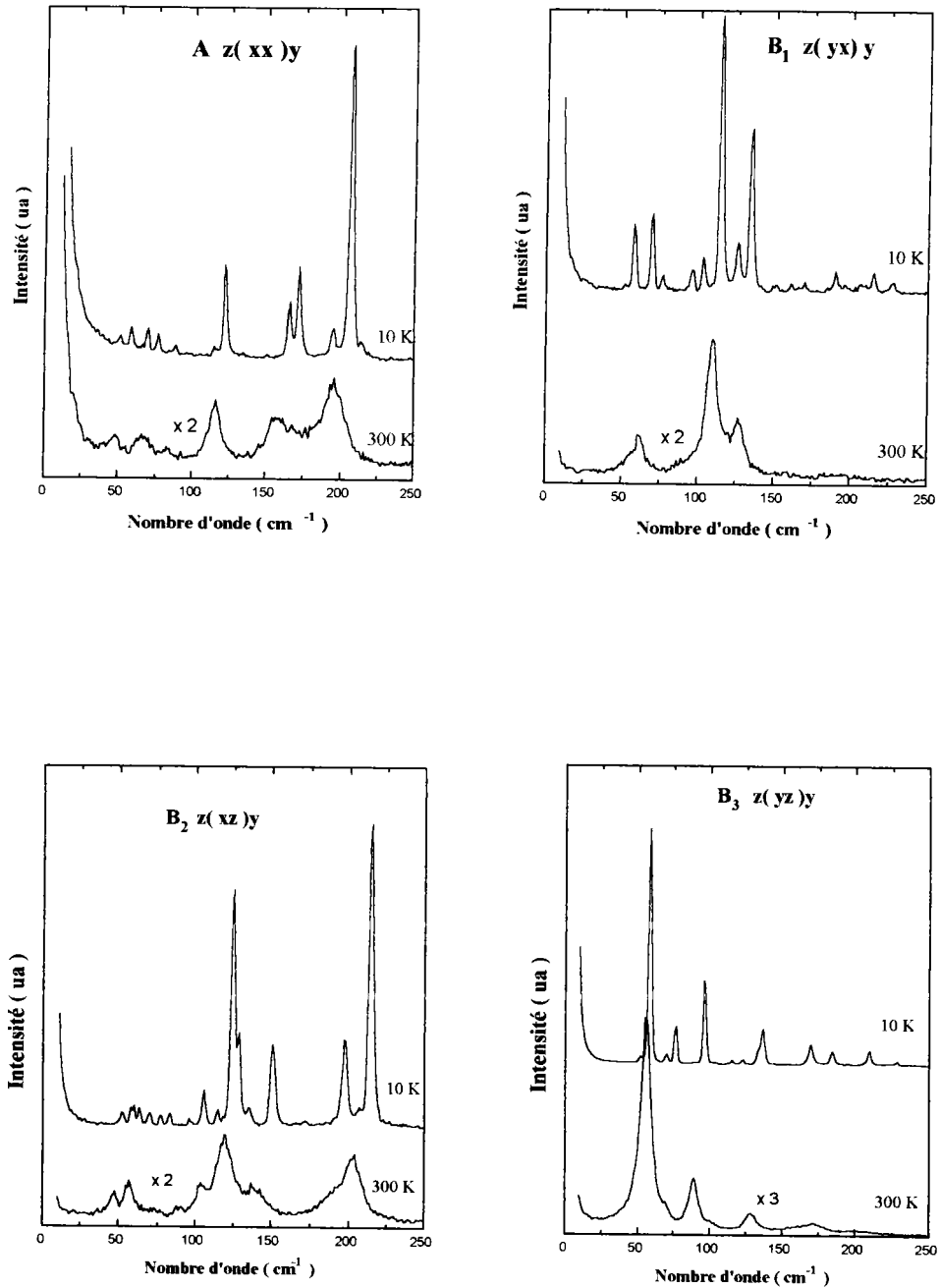


Figure V.39 : Spectres Raman polarisés à 10 K et 300 K

On constate sur les différentes figures la meilleure résolution des spectres à 10 K. Les spectres à température ambiante présentent en effet de nombreux recouvrements des différents pics dus aux fréquences proches les unes des autres et à des largeurs à mi

hauteur plus importantes à 300 K. On ne constate cependant pas de redistribution de l'intensité pour les quatre symétries. Le MA ne présente donc pas de transition de phase structurale basse température.

Pour approfondir cette étude, nous avons effectué l'ajustement des spectres basses fréquences entre 10 et 300 K. Les pics étudiés sont les pics de plus basses fréquences des spectres non polarisés présentés en figure V.38 (géométrie $z(\)y$). Ces pics ont pour fréquences à 300 K : 48 cm^{-1} (pic a), 57 cm^{-1} (pic b), 65 cm^{-1} (pic c) et 73 cm^{-1} (pic d) et ont été ajustés à l'aide de lorentziennes.

Sur les figures V.40, V.41 et V.42 sont présentés les résultats de cet ajustement.

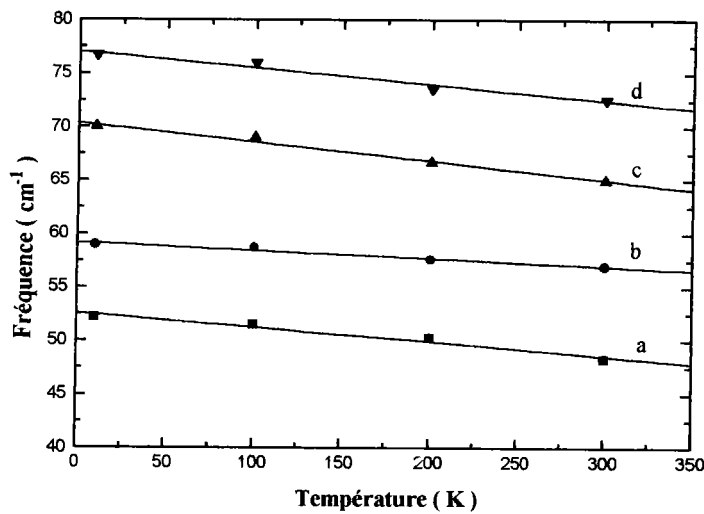


Figure V.40 : Evolution des fréquences des modes a, b, c et d à basse température

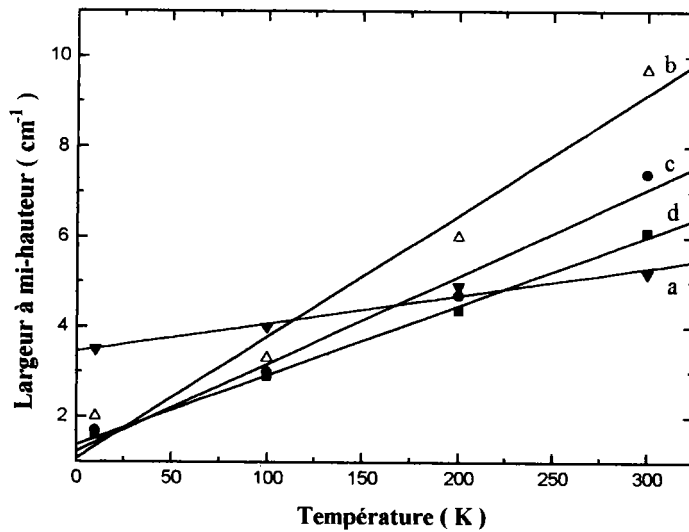


Figure V.41 : Evolution des largeurs à mi-hauteur des modes a, b, c et d à basse température

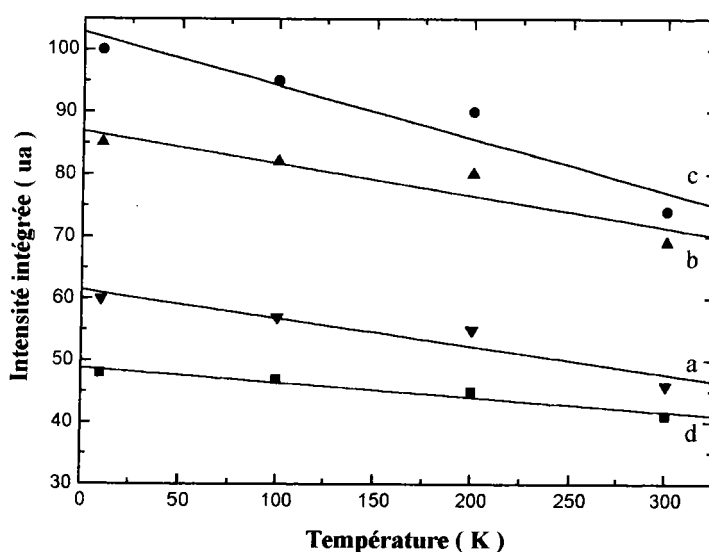


Figure V.42 : Evolution des intensités intégrées des pics a, b, c et d à basse température

Les pics étudiés présentent les variations habituelles à basse température identiques à celles observées pour le DML. Aucune anomalie n'est constatée sur les évolutions des différents paramètres. On note cependant une diminution sensible de l'intensité intégrée entre 300 et 10 K évoluant de manière pratiquement linéaire. L'étude des pics basses fréquences confirme donc l'absence de transition de phase structurale à basse température et montre la grande stabilité de la structure orthorhombique du MA.

L'étude de la partie quasi-élastique des spectres Raman en fonction de la température n'a pas montré d'anomalie au niveau de l'intensité intégrée. Ce résultat montre l'absence de transition de phase basse température comme dans le cas DML.

L'absence de transition de phase structurale est également confirmée par l'allure du spectre Raman à hautes fréquences ($200-3600 \text{ cm}^{-1}$) à 10 K qui ne présente pas de différence par rapport au spectre à 300 K. Comme pour le spectres basses fréquences, on y observe les effets classiques dus aux basses températures décrits plus haut.

Sur les figures V.43, V.44 et V.45, nous donnons les spectres Raman à 10 et 300 K correspondant respectivement aux domaines spectraux $250-1000 \text{ cm}^{-1}$, $1000-1750 \text{ cm}^{-1}$ et $1750-3600 \text{ cm}^{-1}$.

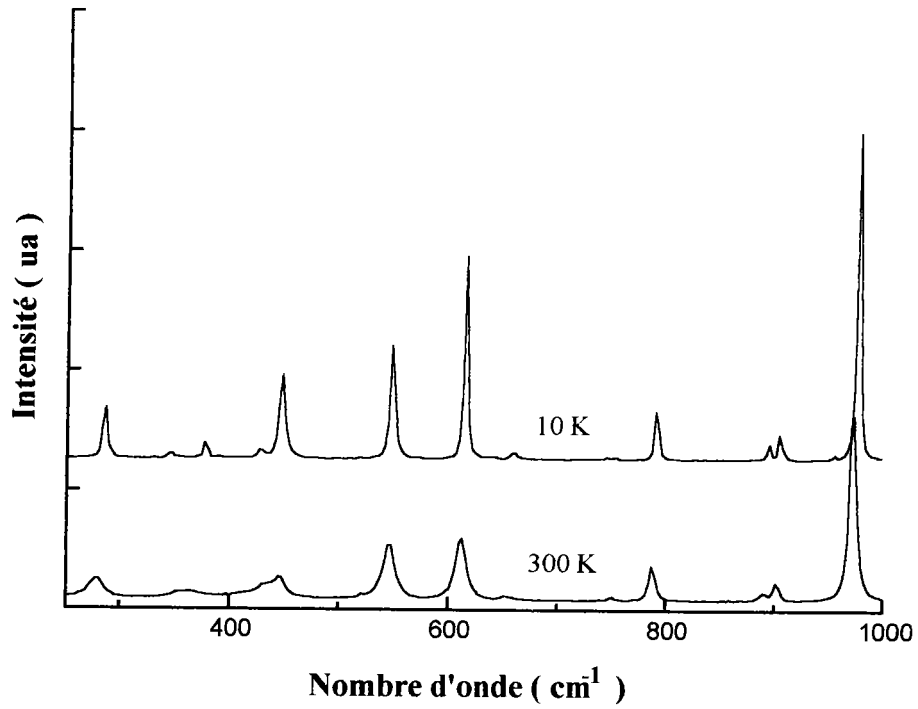


Figure V.43 : Spectres Raman du MA à 10 K et 300 K (z(p)y) (200-1000 cm⁻¹)

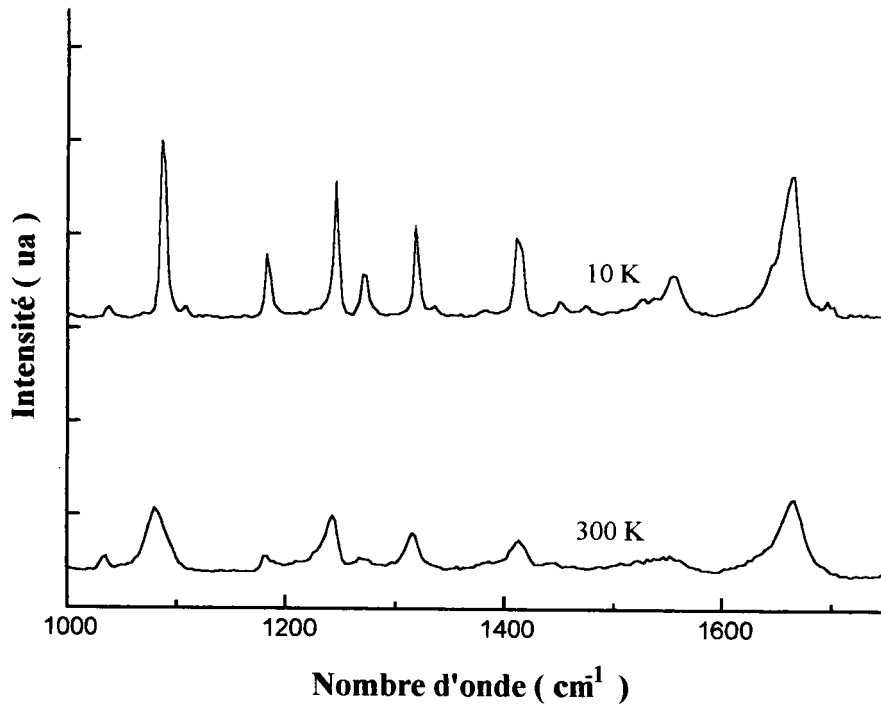


Figure V.44 : Spectres Raman du MA à 10 K et 300 K (z(p)y) (1000-1800 cm⁻¹)

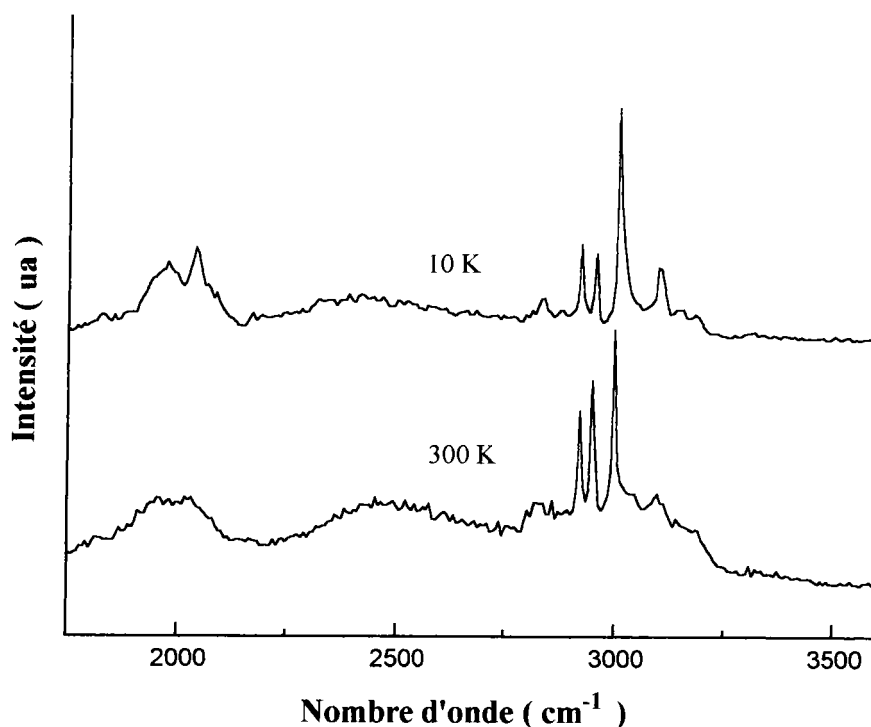


Figure V.45 : Spectres Raman du MA à 10 K et 300 K (z(hp)y) (1800-3600 cm^{-1})

Le spectre Raman entre 200 et 1000 cm^{-1} contient les contributions de plusieurs types de vibrations parmi lesquels on compte certains modes de réseaux, des modes internes de déformation des ions malate ainsi qu'aux environs de 1000 cm^{-1} les modes de vibration de valence C—C des chaînes carbonées.

Le spectre entre 1000 et 1800 cm^{-1} est essentiellement constitué de modes internes aux ions malate (valence et déformation) et aux ions ammonium (ν_2 et ν_4).

Le domaine spectral entre 1800 et 3600 cm^{-1} comprend les modes caractéristiques des liaisons hydrogène discutés précédemment ainsi que les modes internes ν_1 et ν_3 des ions ammonium auxquels s'ajoutent les vibrations de valence des groupements méthylène CH_2 et CH.

L'assignation des modes de vibration du MA sera donnée en fin de chapitre où ceux-ci seront comparés à ceux du DML.

En figure V.46, nous donnons les spectres polarisés entre 0 et 1000 cm^{-1} mesurés à 10 K. Ces spectres seront étudiés parallèlement aux spectres de réflectivité infrarouge qui font l'objet du paragraphe suivant.

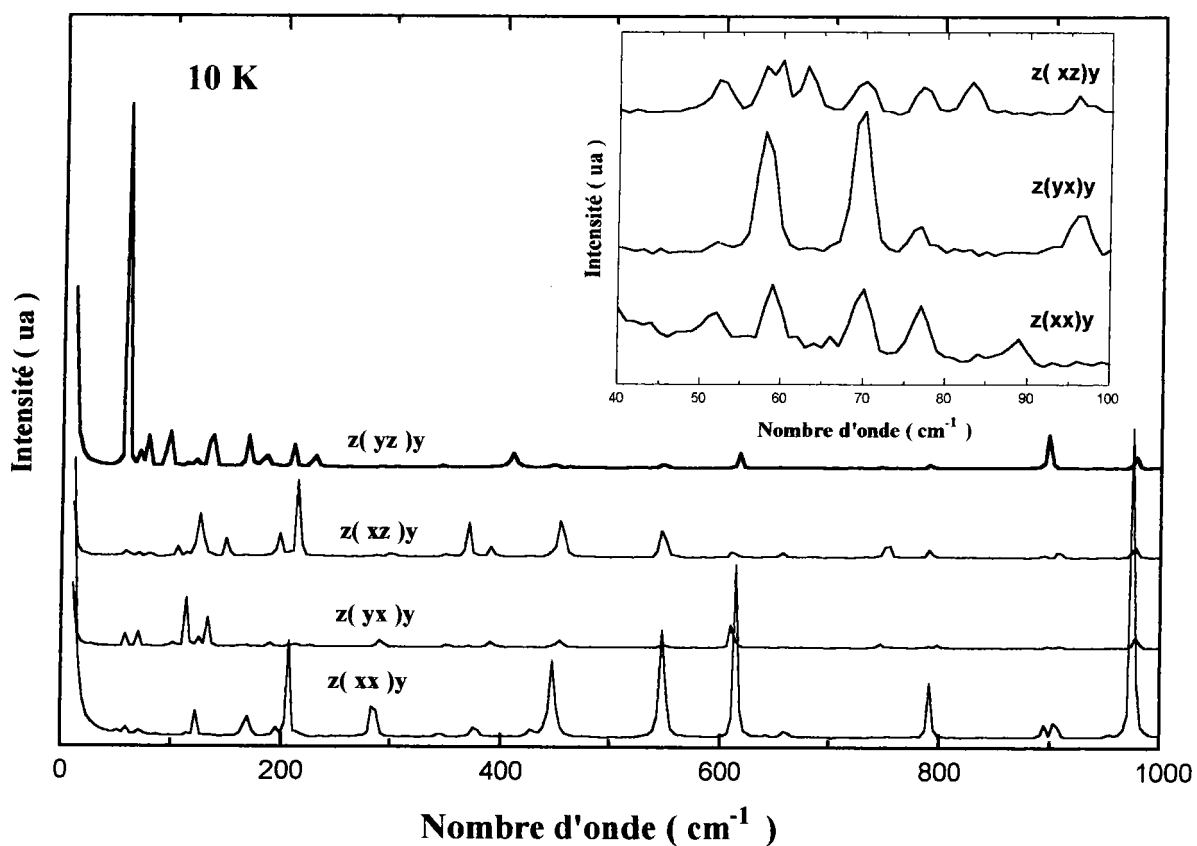


Figure V.46 : Spectres Raman polarisés du MA à 10 K

(En encadré est donné le détail des modes basses fréquences de faible intensité)

V.4.5 : Etude des spectres de réflectivité infrarouge basse température du malate d'ammonium

Les spectres de réflectivité infrarouge du MA ont été mesurés à 10 K sur un échantillon de dimension $12 \times 10 \times 6 \text{ mm}^3$ taillé perpendiculairement aux axes cristallographiques a , b et c . Cette taille de l'échantillon permet d'obtenir les trois polarisations $E//a$, $E//b$ et $E//c$ afin de distinguer respectivement les modes infrarouge actifs de symétries B_3 , B_2 et B_1 .

Sur la figure V.47, nous donnons les spectres obtenus pour les trois configurations de mesure.

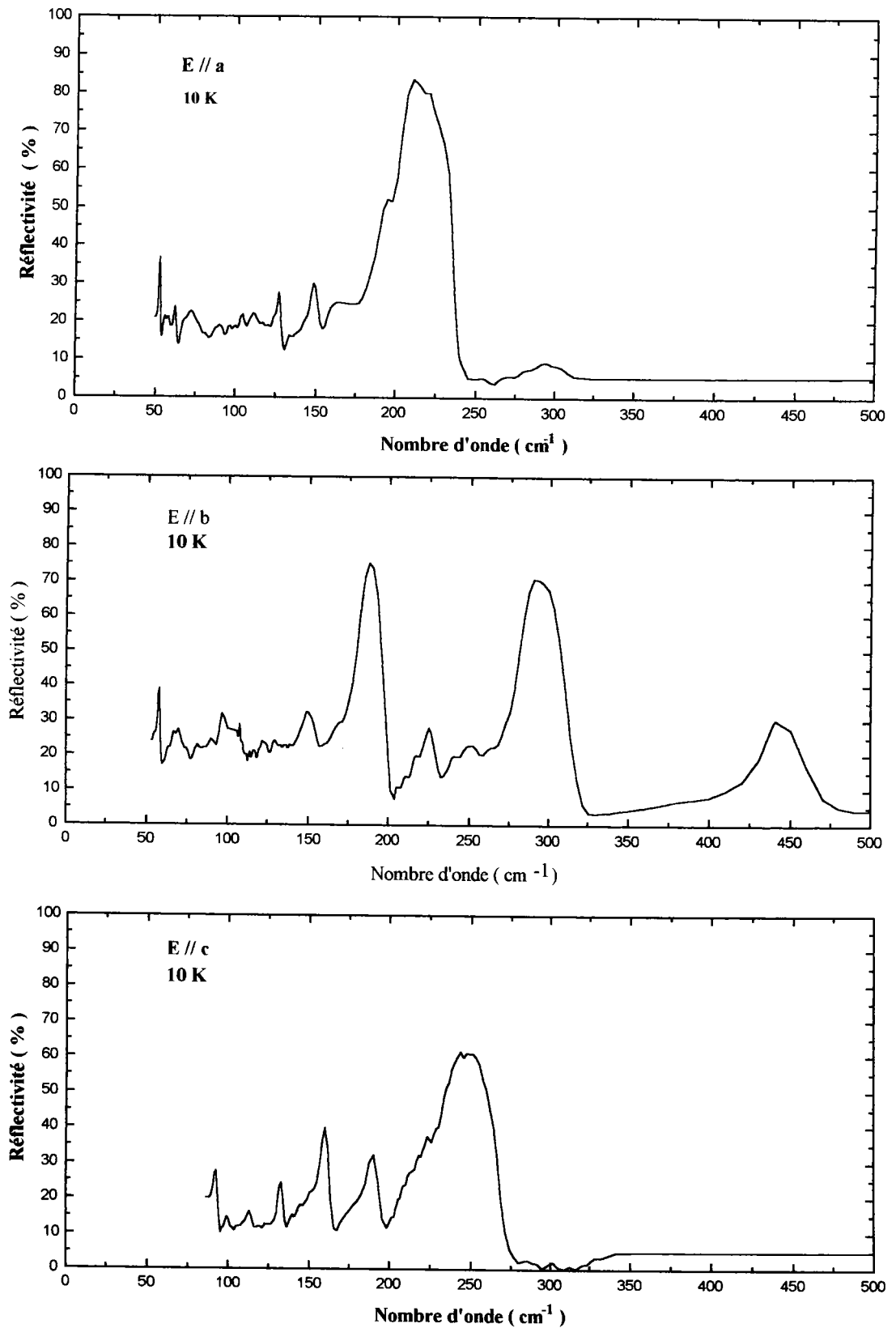


Figure V.47 : Spectres de réflectivité infrarouge du MA à 10 K
E//a, E//b et E//c

Nous avons effectué sur les spectres de réflectivité infrarouge du MA la même analyse de Kramers-Krönig que pour le DML. Sur les figures V.48, V.49 et V.50 nous donnons, pour chaque polarisation, les courbes représentant les dépendances en fréquences des parties réelles ϵ_{ij}' et imaginaires ϵ_{ij}'' des constantes diélectriques ϵ_{ij} ainsi que des parties imaginaires des inverses des constantes diélectriques ϵ_{ij} ($i=j=1, 2, 3$).

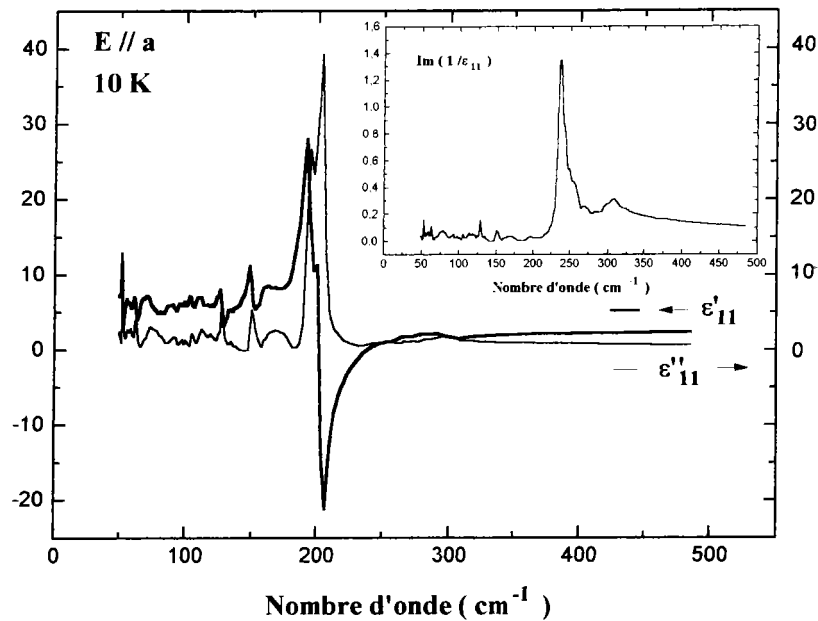


Figure V.48 : Parties réelle et imaginaire de ϵ_{11} et partie imaginaire de $(1/\epsilon_{11})$

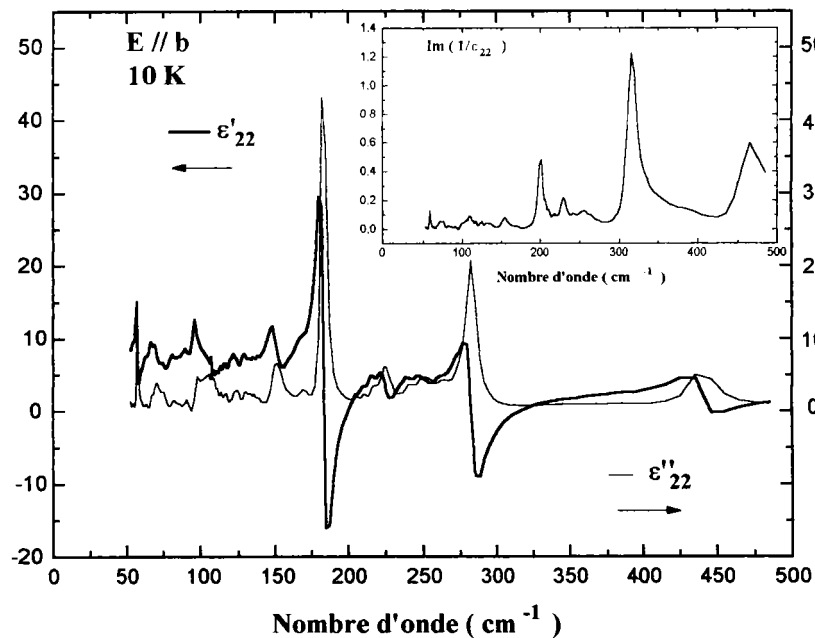


Figure V.49 : Parties réelle et imaginaire de ϵ_{22} et partie imaginaire de $(1/\epsilon_{22})$

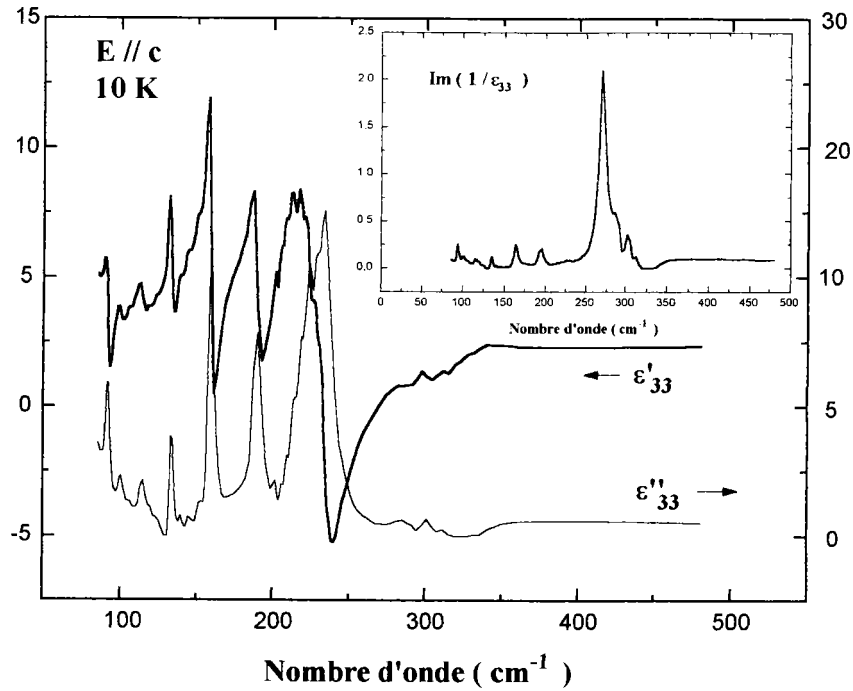


Figure V.50 : Parties réelle et imaginaire de ϵ_{33} et partie imaginaire de $(1/\epsilon_{33})$

L'analyse de Kramers-Krönig permet d'obtenir les fréquences LO et TO des différents modes observés sur les spectres de réflectivité infrarouge. Ces fréquences peuvent être comparées aux fréquences déduites des spectres Raman polarisés pour les configurations de mesure permettant d'observer les modes infrarouge actifs B_1 (yz), B_2 (xz) et B_3 (yz). Sur le tableau V.j, nous avons regroupé les fréquences Raman et infrarouge des modes observés entre 0 et 600 cm^{-1} .

| A | B1 | | | B2 | | | B3 | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| R | R | IR | | R | IR | | R | IR | |
| | | TO | LO | | TO | LO | | TO | LO |
| 52 | | | | | | | 52 | 52 | 53 |
| 59 | | | | 60 | 57 | 59 | 58 | 58 | 58 |
| 64 | | | | 63 | 63 | 63 | 70 | 68 | 69 |
| 89 | 93 | 92 | 94 | 83 | 82 | 82 | 77 | 73 | 78 |
| | 103 | 99 | 101 | 98 | 99 | 99 | 96 | 92 | 93 |
| 122 | 115 | 115 | 116 | 106 | 108 | 110 | 112 | 112 | 113 |
| | 126 | 123 | 124 | 125 | 124 | 125 | 123 | 128 | 129 |
| | 135 | 133 | 135 | 129 | 130 | 131 | 137 | 134 | 1135 |
| 166 | 161 | 160 | 164 | 136 | 134 | 136 | 149 | 149 | 151 |
| 172 | 190 | 189 | 194 | 151 | 152 | 155 | 170 | 168 | 169 |
| 195 | 196 | 201 | 203 | 197 | 184 | 200 | 184 | 185 | 185 |
| 207 | | | | | | | 210 | 194 | 197 |
| 214 | 203 | 209 | 214 | 215 | 217 | 219 | 229 | 203 | 237 |
| | 227 | 223 | 230 | | | | 237 | | |
| | 231 | 232 | 269 | | | | | | |
| 285 | 285 | 285 | 287 | 286 | 273 | 273 | 289 | 304 | 306 |
| 330 | 291 | 301 | 303 | 300 | 282 | 316 | | | |
| 345 | 351 | 312 | 312 | 349 | 331 | 340 | 346 | 320 | 321 |
| 377 | 372 | 332 | 332 | 370 | 350 | 365 | | | |
| 428 | 389 | | | 390 | 390 | 390 | 410 | | |
| 447 | 454 | | | 456 | 440 | 465 | 449 | | |
| | | | | | | | 463 | | |
| 548 | 549 | | | 547 | | | | | |

Tableau V.j : Fréquences Raman et Infrarouge du MA à 10 K

L'accord entre les fréquences Raman et infrarouge est correct. Comme pour le DML, la faiblesse de certains modes Raman ou infrarouge ne permet pas une comparaison complète de mode à mode. Le nombre de modes observés dans la gamme de fréquences étudiée est en accord avec les prédictions de la théorie des groupes. Entre 0 et 600 cm^{-1} , on dénombre 17 modes A, 18 modes B₁, 18 modes B₂ et 19 modes B₃ soit 72 modes. Parmi les modes observés se trouvent les 45 modes de réseau (12 A + 11 B₁ + 11 B₂ + 11 B₃) et donc 28

modes internes de déformation des ions malate. Ces différents modes seront étudiés en fin de chapitre où nous proposerons l'assignation des modes de vibration du MA et du DML. Nous avons appliqué la relation de Lyddane Sachs Teller sur les fréquences infrarouge ainsi que sur les constantes diélectriques statique et infinie (à 600 cm^{-1}) déduites de l'analyse de Kramers-Krönig effectuée sur les spectres expérimentaux. Le résultat de ce calcul est donné sur le tableau V.k.

| | ϵ_0 | ϵ_∞ | $(\epsilon_0 / \epsilon_\infty)^{1/2}$ | $\Pi(\omega_{LO} / \omega_{TO})$ |
|-------------------------------------|--------------|-------------------|--|----------------------------------|
| Modes B1 E//c 10 K | 5,16 | 2,52 | 1,43 | 1,42 |
| Modes B2 E//b 10 K | 6,23 | 2,48 | 1,58 | 1,53 |
| Modes B3 E//a 10 K | 6,14 | 2,50 | 1,57 | 1,45 |

Tableau V.k : Application de la relation de LST sur les modes infrarouge du MA

On remarque au vu du tableau V.j, que les fréquences LO et TO des différents modes observés ne présentent pas de grands écarts pour la majorité de ceux-ci. Ces faibles écarts se traduisent au niveau des faibles valeurs obtenues pour les produits $\prod_j \frac{\omega_{LO_j}}{\omega_{TO_j}}$ comme

l'indique le tableau V.k. Les valeurs des constantes diélectriques déduites de l'analyse de Kramers-Krönig sont en accord avec la relation de LST. Les constantes diélectriques sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour le DML.

Les faibles écarts TO-LO observés au niveau des fréquences infrarouge dénotent le caractère essentiellement covalent du MA. Les effets ioniques pouvant être considérés comme faibles au vu des faibles écarts LO-TO présentés par les modes infrarouge actifs du MA.

V.5 : ASSIGNATION DES MODES DE VIBRATION DU DIMALATE DE LITHIUM ET DU MALATE D'AMMONIUM

Dans ce paragraphe, nous allons proposer l'assignation des modes de vibration du DML et du MA. L'assignation des modes internes est basé sur les fréquences caractéristiques des différents groupements (COO^- , COOH , CHOH , CH_2) des ions malate et des molécules d'acide malique. Ces différentes fréquences ont fait l'objet de nombreuses études et sont recensées dans de nombreux livres et articles parmi lesquels on peut citer [31], [37] et [38].

Notre étude va essentiellement concerner ces modes de vibration internes et nous rappellerons les résultats obtenus notamment pour les vibrations des liaisons hydrogène. Les fréquences rapportées sont celles observées sur les spectres à 10 K type 4 du DML (échantillon clivé) et type 3 du MA ($z(\)y$). Ces configurations de mesure permettent, comme nous l'avons vu, une bonne observation des pics associés aux modes internes.

Dans la référence [39], on trouve le spectre Raman de l'acide malique solide sous forme de poudre. L'auteur présente les fréquences des modes observés sans proposer d'assignation pour ceux-ci. Nous allons donc exposer dans la suite les fréquences des modes observés dans le DML, le MA et dans l'acide malique à titre de comparaison..

Les modes externes ne feront pas l'objet d'une assignation individuelle, difficilement réalisable sans une étude complète de la dynamique cristalline de ces cristaux ; notamment la détermination des vecteurs propres des modes normaux de vibration. Ces modes seront donc regroupés sous l'appellation "modes de réseau" et concernent essentiellement en dessous de 200 cm^{-1} les modes de translation et de rotation des ions malate et des molécules d'acide malique et les vibrations des feuillettes aux très basses fréquences. Nous rappellerons cependant les résultats obtenus pour les vibrations de valence O...O des liaisons hydrogène. Nous tenterons également de repérer les modes de translations des ions lithium et ammonium ainsi que les modes de rotation des ions ammonium. Les modes externes de fréquences inférieures à 200 cm^{-1} sont regroupés dans le tableau V.1. Dans le tableau V.m, nous donnons les modes de fréquences comprises entre 200 et 1000 cm^{-1} . Ce domaine spectral contient un mélange de modes de vibration externes (liaisons hydrogène (O...O), translations Li^+ et NH_4^+ et rotation NH_4^+) et de modes internes (vibrations de valence C—C et vibrations de déformation des ions malate et molécules d'acide malique). Dans tous les tableaux présentés dans la suite les significations des abréviations sont les suivantes:

| | | | |
|----------------------|--------------------|-----------------------|------------------|
| val. : valence | def. : déformation | lh: liaison hydrogène | sy. : symétrique |
| as. : asymétrique | dp. : dans le plan | hp. : hors du plan | rot. : rotation |
| trans. : translation | al. : alcool | ac. : acide | |

| DML 10 K | MA 10 K | acide malique 300 K | Assignations |
|-------------|------------|------------------------|------------------------|
| 23 | | | O....O val lh |
| 42 | | | |
| 49 | 52 | | |
| 55 | 58 | | |
| | 60 | | |
| 63 | 63 | | |
| | 68 | | |
| 70 | 70 | 70 | |
| 77 | 77 | | |
| | 83 | | |
| 89 | 89 | | |
| | 92 | | |
| | 98 | | O....O val. lh |
| | 101 | | |
| 109 | 106 | | |
| 111 | 110 | 110 | |
| | 112 | | |
| 117 | 115 | | |
| 118 | 122 | | |
| 124 | 126 | | |
| 126 | 129 | 130 | |
| 135 | 136 | | |
| 141 | 149 | | |
| 156 | 151 | | |
| 162 | 161 | | |
| 167 | 166 | 165 | déformations squelette |
| 169 | 170 | | |
| 186 | 184 | | |
| 192 | 190 | | |
| 197 | 196 | | |

Tableau V.1 : **Fréquences de réseau** du DML, du MA et de l'acide malique. (en cm^{-1})

Parmi les modes observés entre 0 et 200 cm^{-1} , on dénombre des modes de déformation des squelettes des chaînes carbonées. Ces modes internes possèdent en général les fréquences les plus basses dans les structures en chaînes infinies et la dénomination mode interne doit être ici comprise comme associée aux vibrations des différents groupements (considérés comme rigides) constitutifs des ions malate et des molécules d'acide malique. Ces modes peuvent être donc considérés comme internes aux ions malate et aux molécules d'acide malique. Dans le tableau ci-dessus, nous avons également reporté les fréquences des modes de vibration de valence O....O des liaisons hydrogène 4 du DML (24 cm^{-1}) et 2 du MA (98 cm^{-1})

Le tableau V.m regroupe les fréquences des modes observés entre 200 et 1000 cm^{-1} .

| DML 10 K | MA 10 K | acide malique 300 K | Assignations |
|----------|---------|---------------------|--|
| 207 | 207 | | |
| 213 | 214 | 210 | def. squelette |
| 219 | | | O...O val. lh |
| 223 | 227 | | |
| 238 | 237 | | |
| 262 | | 265 | def squelette |
| 272 | 285 | | |
| | 292 | | |
| | 300 | | trans. NH₄⁺ |
| 330 | 330 | | |
| | 345 | | trans. NH₄⁺ |
| 349 | 349 | 345 | C=O def hp |
| 354 | 352 | | |
| 356 | | | O....O val. lh |
| 360 | | | |
| 367 | | | |
| | 370 | | O....O val. lh |
| 378 | 377 | | |
| 384 | | | |
| | 390 | | trans. NH₄⁺ |
| 398 | | | |
| 405 | | | O...O val. lh |
| 414* | 410 | 405 | C—C def |
| 421 | 428 | | |
| 485 | | | trans. Li⁺ |
| 492 | 447 | 445 | C = O def dp |
| | 456 | | rot. NH₄⁺? |
| 516 | 463 | | |
| 533 | 548 | 530 | ? |
| 571 | | | trans. Li⁺ |
| 593 | | | trans. Li⁺ |
| 601 | 615 | 600 | O—H def. |
| 636 | 633 | | |
| 655 | 642 | 655 | O—C=O def. |
| 682 | 660 | | |
| 743 | 745 | 730 | C—H def. hp |
| 754 | 753 | 745 | CH ₂ def (rock.) |
| 786 | 791 | | COO ⁻ def. |
| 878 | | | |
| 884 | 895 | 885 | O—H def. |
| 905 | 905 | | |
| 915 | | 910 | |
| 952 | 955 | 955 | C—C val. |
| 960 | | | |
| 973 | 976 | | |

Tableau V.m : fréquences des modes de vibration du DML, du MA et de l'acide malique (cm⁻¹)

Le domaine spectral entre 200 et 1000 cm^{-1} est riche en fréquences de natures diverses. On y retrouve les fréquences calculées pour les vibrations de valence O...O des liaisons hydrogène du DML et du MA étudiées dans les paragraphes précédent. On retrouve en particulier la fréquence de la liaison 1 du MA dont la fréquence calculée était de 377 cm^{-1} . Le spectre Raman du MA à température ambiante laissait apparaître vers 360 cm^{-1} une bande large et peu intense constituée de nombreux pics de fréquences proches et présentant un recouvrement important. Le spectre Raman à 10 K est bien résolu et nous avons assigné le mode de fréquence 370 cm^{-1} à cette vibration de la liaison 1 du MA.

Les autres fréquences remarquables sont les modes de translation de l'ion lithium dans le DML et de l'ion ammonium dans le MA. L'assignation des modes de translation Li^+ est basée sur les résultats exposés dans la références [34] où l'auteur a étudié le spectre Raman de l'oxalate de lithium (C_2O_4 , Li^+). L'acide oxalique est un diacide carboxylique comme l'acide malique. Les modes de translation de Li^+ observés dans l'oxalate de lithium ont pour fréquences 384, 437 et 486 cm^{-1} . Les fréquences de ces modes dans le DML peuvent être estimées en considérant que les rapports des carrés des fréquences de ces modes dans le DML sur celles observées dans l'oxalate de lithium varient comme le rapport inverse des masses molaires de l'ion malate (133 g) et de l'ion oxalate (88g). Ce calcul donne des fréquences de 472, 537 et 597 cm^{-1} pour les translations du lithium dans le DML. L'observation du spectre Raman du DML de lithium et la comparaison de celui ci avec les spectres du MA et de l'acide malique montre que trois pics de fréquences 485, 571 et 593 cm^{-1} n'apparaissent que dans le spectre du DML. On peut donc assigner ces modes de vibration aux translations du lithium.

Un calcul analogue peut être fait pour évaluer les fréquences des modes de translation de l'ion ammonium dans le MA. Dans ce cas, le rapport entre les masses de l'ion lithium sur la masse de l'ion ammonium permet de calculer approximativement ces fréquences à partir de celles de l'ion lithium. Ce calcul donne des fréquences de 302, 356 et 369 cm^{-1} . En comparant les spectres Raman du MA, du DML et de l'acide malique, nous avons assigné les modes de fréquences 300, 345 et 390 cm^{-1} aux translations des ions ammonium.

En ce qui concerne les modes de rotation de l'ion ammonium, la référence [40] concernant l'étude par diffusion neutronique de NH_4AlF_4 situent ces modes à des fréquences de 376 et 457 cm^{-1} . L'examen du spectre Raman du MA laisse apparaître un mode de fréquence 456 cm^{-1} n'apparaissant pas dans le spectre du DML. Le mode aux environs de 370 cm^{-1} , est difficilement repérable car le DML présente également des modes de fréquences très proches. Nous n'attribuerons donc que le seul mode à 456 cm^{-1} aux rotations de l'ion ammonium.

Le reste des modes correspondent aux vibrations caractéristiques des ions malate et des molécules d'acide malique. L'accord est bon avec les modes observés à température ambiante pour l'acide malique solide. Tous les modes observés dans l'acide malique sont

présents dans les spectres du DML et du MA. On remarque que le spectre du DML présente plus de modes que celui du MA. Ceci est dû à la présence dans le DML de la molécule d'acide malique dont les fréquences des modes de vibration internes peuvent être sensiblement différentes de celles des modes équivalents de l'ion malate.

Le domaine spectral suivant ($1000-1800\text{ cm}^{-1}$) contient essentiellement les modes de vibration internes aux différents groupements constitutifs des ions malate et des molécules d'acide malique. On y trouve également deux des modes de vibration internes des ions ammonium. Les fréquences des différents modes sont regroupées dans le tableau V.n.

| DML 10 K | MA 10 K | acide malique 300 K | Assignations |
|-------------|------------|------------------------|-------------------------------------|
| 1026 | 1037 | 1035 | C—O val. al. |
| 1043 | | | |
| 1052 | | | |
| 1067 | 1071 | | |
| 1082 | 1087 | | C—O val. ac |
| 1095 | 1108 | 1099 | |
| 1116 | | | |
| 1171 | 1183 | 1181 | CH def. dp |
| 1219 | | | CH..def. dp |
| 1229 | 1246 | 1230 | |
| 1242 | 1272 | 1270 | CH ₂ def. (torsion) |
| 1301 | | | |
| 1311 | 1318 | 1295 | CH ₂ def.(balancement) |
| 1346 | 1336 | 1345 | OH def. |
| 1370 | 1385 | 1375 | OH def. |
| | 1412 | | $\nu_4\text{ NH}_4^+$ |
| 1404 | 1417 | | COO ⁻ val. sy. |
| 1426 | | 1410 | |
| 1451 | 1451 | 1440 | CH ₂ def. (cisaillement) |
| 1474 | 1475 | | |
| 1521 | 1526 | | COO ⁻ val. as. |
| | 1554 | | |
| | 1647 | | $\nu_2\text{ NH}_4^+$ |
| 1659 | 1664 | 1656 | |
| 1673 | 1696 | | C=O val. |
| 1689 | 1704 | | |

Tableau V.n : Fréquences des modes de vibration du DML, du MA et de l'acide malique (cm^{-1})

De nouveau l'accord est correct entre les modes internes observés dans le DML et le MA et ceux observés dans le spectre Raman à température ambiante de l'acide malique.

Les fréquences remarquables entre 1000 et 1800 cm^{-1} sont celles des modes internes ν_2 et ν_4 de l'ion ammonium dans le MA. Le repérage de ces modes est souvent difficile dans les sels des diacides carboxyliques comme le MA. En effet les fréquences des modes ν_2 et ν_4 (1685 et 1397 cm^{-1} pour l'ion libre [36]) sont respectivement proches des fréquences caractéristiques des vibrations de valence C=O des groupements carboxyles (COOH) et des vibrations de valence symétriques des ions carboxylates (COO^-).

La comparaison des spectres Raman du MA avec ceux du DML et de l'acide malique conduit à assigner les modes observés à 1647 et 1412 cm^{-1} aux modes ν_2 et ν_4 de l'ion ammonium. Les modes de fréquences supérieures à 1650 cm^{-1} sont assignés aux vibrations de valence C=O. L'épaule observé à 1417 cm^{-1} est assigné aux vibrations de valence symétriques des ions carboxylates.

Le dernier domaine spectral (1800-3600 cm^{-1}) a déjà été étudié lors de l'étude des vibrations de valence O—H des liaisons hydrogène. En dehors de ces modes, on y observe les modes de vibration de valence des groupements CH et CH_2 ainsi que les fréquences internes ν_1 et ν_3 de l'ion ammonium ; ces derniers modes ne devant pas apparaître dans les spectres du DML et de l'acide malique. Les fréquences et les assignations des différents modes sont regroupées dans le tableau V.o.

| DML 10 K | MA 10 K | acide malique 300 K | Assignations |
|----------|---------|---------------------|------------------------|
| 2026 | 2002 | | OH val. lh |
| 2390 | 2441 | 2580 | OH val lh |
| 2610 | | 2670 | OH val lh |
| 2890 | | | OH val. lh |
| 2854 | 2830 | 2830 | CH_2 val. sy. |
| 2900 | 2919 | | CH_2 val as. |
| 2932 | 2951 | 2947 | CH val. |
| 2942 | 3003 | 2990 | CH val. |
| | 3015 | | $\nu_1 \text{NH}_4^+$ |
| | 3100 | | |
| | 3148 | | $\nu_3 \text{NH}_4^+$ |
| | 3186 | | |
| 3403 | | 3450 | OH libre val. |
| 3481 | | 3500 | OH libre val. |

Tableau V.o : Fréquences des modes de vibration du DML, du MA et de l'acide malique (cm^{-1})

V.6 : CONCLUSION

L'étude des spectres Raman et de réflectivité infrarouge du DML et du MA nous conduit aux conclusions suivantes :

- Les structures en feuillets ont été mises en évidence avec un bon accord sur les spectres Raman du DML et du MA.

- L'étude des vibrations des liaisons hydrogène a confirmé la grande disparité au niveau des forces de ces liaisons dans les deux cristaux. Les fréquences obtenues pour ces modes de vibrations présentent en effet de gros écarts ; les fréquences calculées étant en accord avec les modes détectés sur les spectres Raman du DML et du MA. Nos calculs ont confirmé la grande influence des longueurs caractéristiques R (O...O) et r (O—H) sur les fréquences des modes de vibration de valence O...O des liaisons hydrogène qui peuvent présenter de gros écarts pour de faibles variations de R et r .

Les modes de vibration de valence O—H des liaisons hydrogène donnent dans les deux cristaux des bandes très larges en accord avec les structures habituellement observées dans les cristaux à liaisons hydrogène O—H.....O.

- Les spectres Raman haute température du DML et du MA ont confirmé l'absence de transition de phase à haute température. Le début de fusion des cristaux se caractérise par un élargissement important des raies et une chute des intensités des modes de vibration basses fréquences.

- Les spectres Raman basse température du DML et du MA ont confirmé l'absence de transition de phase jusqu'à 77 K [3] et ont permis de montrer que le domaine de stabilité s'étend jusqu'à 10 K.

- Les spectres de réflectivité infrarouge à 10 K ont montré le caractère faiblement ionique du DML et du MA qui s'est traduit par de faibles écarts entre les fréquences LO et TO des différents modes.

- L'assignation des modes de vibration du DML et du MA a montré une bonne correspondance au niveau des modes de vibration internes. Tous les modes de vibration internes de l'acide malique solide sont présents dans les spectres du DML et du MA.

Les modes de translations des ions lithium et ammonium ont été détectés. Nous n'avons proposé qu'une seule fréquence pour les rotations de l'ion ammonium à cause de la grande similitude des spectres du DML et du MA et certainement à la faiblesse de ces modes qui les rend difficilement détectables.

CHAPITRE VI : PROSPECTIVES SUR LA BASE D'UN PREMIER CALCUL DE DYNAMIQUE CRISTALLINE DU DIMALATE DE LITHIUM ET DU MALATE D'AMMONIUM

VI.1 : INTRODUCTION

Dans ce dernier chapitre, nous allons exposer les calculs de dynamique cristalline que nous avons effectués sur le DML et le MA à titre de prospective.

L'étude des spectres Raman a montré la complexité des structures de ces deux cristaux par l'observation d'un grand nombre de modes de vibration de natures diverses entre 10 et 3600 cm^{-1} . Une étude complète de la dynamique cristalline de ces matériaux serait fastidieuse si l'on tenait compte des structures réelles. Pour simplifier le problème, nous avons modélisé les structures en assimilant les groupements organiques à des boules rigides électriquement neutres. Cette simplification permet de s'affranchir du calcul des fréquences des différents modes internes discutés dans le précédent chapitre.

Le modèle utilisé est un simple modèle de De Launay [41] [42], basé sur un potentiel central entre premiers voisins seuls. Ce modèle revient à considérer un champ de forces de valence entre premiers voisins seuls.

L'objectif de cette étude est d'obtenir, pour les deux structures, un jeu de constantes de forces purement phénoménologiques qui permet d'approcher au mieux les fréquences Raman ($q=0$ centre de zone de Brillouin) des modes de vibration du DML et du MA entre 10 et 1000 cm^{-1} . Ces fréquences sont calculées en diagonalisant les matrices dynamiques construites à partir du modèle de forces de valence centrales.

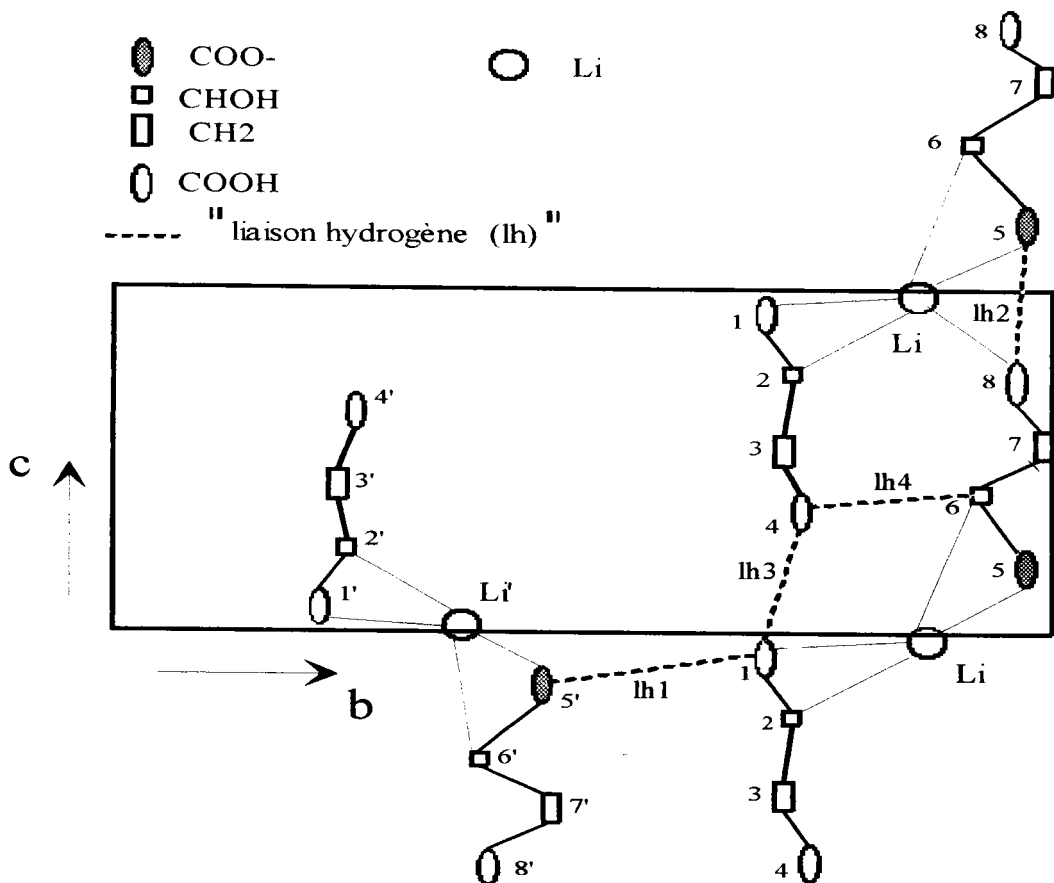
VI.2 : DESCRIPTION DU MODELE

Nous allons décrire dans ce paragraphe les modélisations des structures du DML et du MA ainsi que le modèle de potentiel central permettant de calculer les éléments des matrices dynamiques.

VI.2.1 : Modélisations des structures

Les structures complexes du DML et du MA ont été simplifiées en assimilant les groupements organiques COO^- , COOH , CHOH , CH_2 et NH_4^+ à des boules rigides. Les positions de ces groupements ont été confondues avec celles des atomes de carbone pour les ions malate et les molécules d'acide malique et avec l'atome d'azote pour l'ion ammonium.

Sur les figures VI.1 et VI.2, sont représentées les modélisations des deux structures à la base de nos calculs de dynamique cristalline.



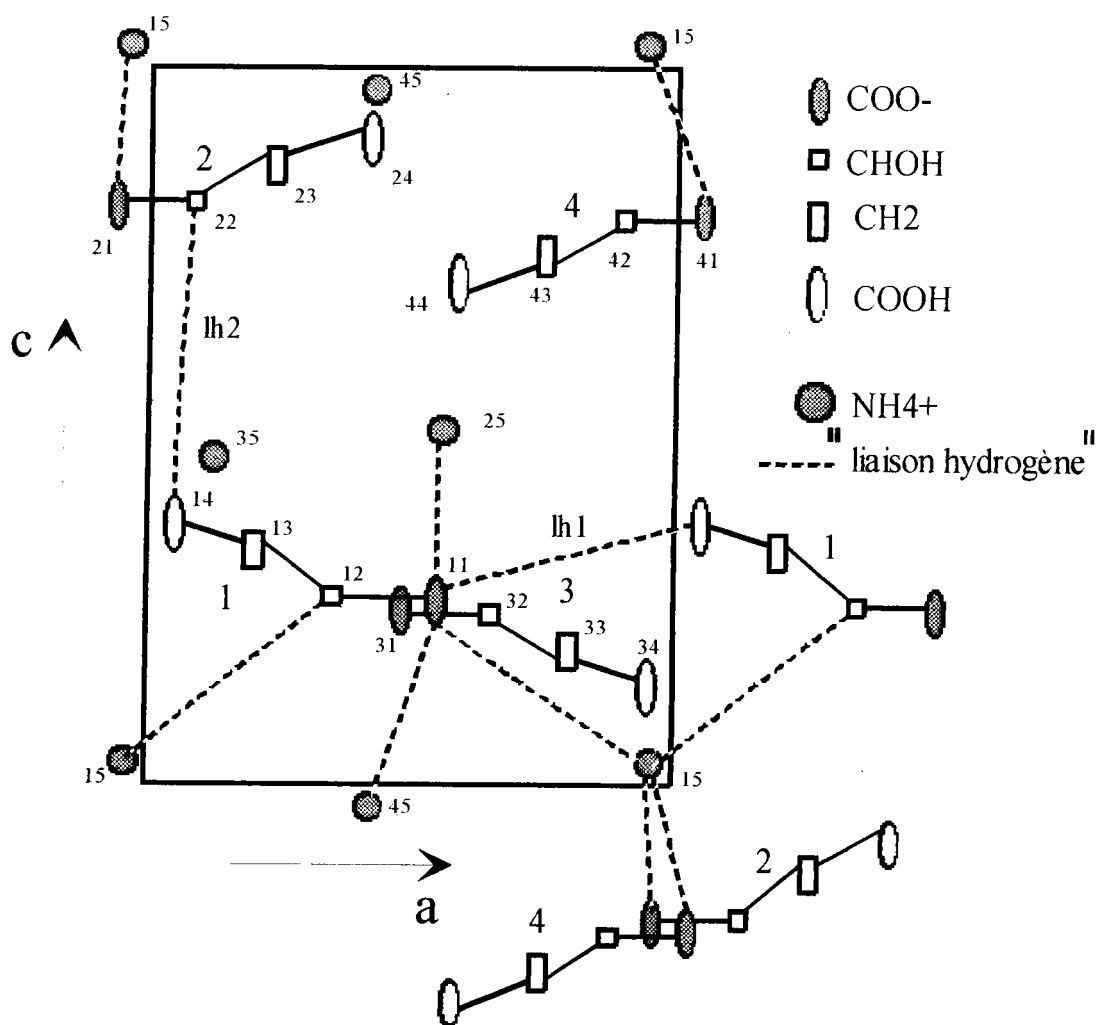


Figure VI.2 : Structure modélisée du MA

Sur les figures VI.1 et VI.2, nous donnons le repérage par numérotation des différents groupements qui sera utilisé dans toute la suite. Les liaisons hydrogène O—H....O sont indiquées en pointillés en gardant les mêmes notations que dans les chapitres précédents (liaison lh1, lh2, etc.).

Dans le cas du DML les deux édifices moléculaires présents dans la maille monoclinique sont représentés et différenciés par une numérotation "primée" pour le deuxième édifice moléculaire. Les indices 1 à 4 concernent la molécule d'acide malique et les indices 5 à 8 permettent de repérer les groupements de l'ion malate. Pour le DML les liaisons hydrogène ne sont représentées qu'une seule fois et l'application de l'axe hélicoïdal 2_1 parallèle à b permet de retrouver les liaisons équivalentes par symétrie.

Dans le cas du MA, les quatre édifices moléculaires de la maille orthorhombique sont représentés et repérés par les mêmes indices que ceux adoptés dans le chapitre II (édifices 1 à 4). Les différents groupements organiques des ions malate sont identifiés en ajoutant à l'indice de l'édifice moléculaire considéré un second indice permettant de différencier les

groupements COO^- (1), CHOH (2), CH_2 (2) et COOH (4). Les ions ammonium sont repérés par l'indice 5. Par exemple, le groupement COO^- de l'édifice moléculaire 3 sera repéré par le code 31 et de la même manière l'ion ammonium de l'édifice 1 sera repéré par le code 15. Les liaisons hydrogène $\text{N—H}\dots\text{O}$ également schématisées par des pointillés sont représentées en totalité pour le groupement 15 (liaisons 15-11, 15-12, 15-21 et 15-41). Deux liaisons du même type (25-11 et 45-11), équivalentes par symétrie à des liaisons données ci-dessus, sont également représentées. De cette façon l'ensemble des liaisons existantes sont représentées pour l'édifice 1. L'application des trois axes hélicoïdaux permet de retrouver toutes les autres liaisons pour l'ensemble des édifices moléculaires.

VI.2.2 : Energie potentielle et matrices dynamiques

Le modèle utilisé pour les calculs de dynamique cristalline sur le DML et le MA est un modèle basé sur un champ de forces de valence centrales entre premiers voisins seuls [41], [42], [43], [44].

Ce modèle, n'incluant pas les interactions coulombiennes, est bien adapté aux cristaux présentant un caractère essentiellement covalent et ne tient compte que des interactions à courte portée. Les résultats de réflectivité infrarouge ont montré la nature faiblement ionique du DML et du MA qui sont de caractère covalent dominant. Toutes les liaisons sont donc assimilées à des liaisons de nature covalente. Cette approximation est a priori justifiée pour les liaisons intramoléculaires (par exemple COOH—CHOH). Les liaisons Li—G ($\text{G}=\text{COO}^-$, COOH , CHOH) présentent quand à elles un caractère partiellement ionique occulté dans ce modèle.

Le modèle adopté implique également des hypothèses simplificatrices pour les vibrations des liaisons hydrogène. En effet l'atome d'hydrogène est considéré comme rigidement fixé à l'atome d'oxygène (liaisons $\text{O—H}\dots\text{O}$) ou d'azote (liaisons $\text{N—H}\dots\text{O}$) et la polarisation de ce type de liaison n'est pas prise en compte.

Les forces centrales mises en jeu dans le modèle ne dépendent par définition que de la distance séparant les deux groupements considérés entre lesquels existe une liaison. Dans ce cas, l'énergie potentielle V du cristal prend la forme suivante :

$$2V = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\{ f_{ij}^{\parallel} (\delta r_{ij}^{\parallel})^2 + f_{ij}^{\perp} \left[(\delta r_{ij}^{\perp 1})^2 + (\delta r_{ij}^{\perp 2})^2 \right] \right\} \quad (6.1)$$

Cette forme de l'énergie potentielle est utilisée pour les deux cristaux. Les sommations se font sur l'ensemble des 18 groupements du DML et les 20 groupements du MA. Les

notations //, $\perp 1$ et $\perp 2$ permettent de distinguer les déplacements des groupements dans l'axe de la liaison (//) et les déplacements perpendiculaires à l'axe de la liaison ($\perp 1$ et $\perp 2$). Les grandeurs $f^{//}$ et f^{\perp} sont les constantes de forces centrales permettant de distinguer les mouvements dans les directions //, $\perp 1$ et $\perp 2$ et sont les paramètres ajustables du modèle. Nous avons affecté aux déplacements dans les directions $\perp 1$ et $\perp 2$ la même constante de force f^{\perp} afin de diminuer le nombre de paramètres ajustables. C'est la raison pour laquelle ce modèle est appelé aussi modèle de forces centrales axialement symétriques. Les grandeurs $\delta r^{//}$, $\delta r^{\perp 1}$ et $\delta r^{\perp 2}$ représentent les variations des distances séparant les deux groupements considérés lors des déplacements dans les directions //, $\perp 1$ et $\perp 2$.

La contribution V_{ij} d'une liaison ij à l'énergie potentielle V est de la forme :

$$V_{ij} = \frac{1}{2} \left\{ f_{ij}^{//} (\delta r_{ij}^{//})^2 + f_{ij}^{\perp} \left[(\delta r_{ij}^{\perp 1})^2 + (\delta r_{ij}^{\perp 2})^2 \right] \right\} \quad (6.2)$$

Si (u_i, v_i, w_i) et (u_j, v_j, w_j) représentent les projections des écarts par rapports à leurs positions d'équilibre des groupements i et j, il est possible d'exprimer les composantes cartésiennes du vecteur déplacement par rapport à la position d'équilibre $\delta \mathbf{r}_{ij}$ connaissant les composantes $(\alpha_{ij}, \beta_{ij}, \gamma_{ij})$ des vecteurs unitaires le long des directions //, $\perp 1$ et $\perp 2$. Ces composantes se calculent facilement connaissant les positions des groupements i et j pour la direction //. Les composantes pour les directions $\perp 1$ et $\perp 2$ se déduisent de celles de la direction // en appliquant le procédé d'orthogonalisation de Gram-Schmidt.

La contribution à l'énergie potentielle d'une liaison ij prendra alors la forme suivante :

$$\begin{aligned} V_{ij} = \frac{1}{2} \left\{ f_{ij}^{//} \left[\alpha_{ij}^{//} (u_i - u_j) + \beta_{ij}^{//} (v_i - v_j) + \gamma_{ij}^{//} (w_i - w_j) \right]^2 \right. \\ + f_{ij}^{\perp} \left[\alpha_{ij}^{\perp 1} (u_i - u_j) + \beta_{ij}^{\perp 1} (v_i - v_j) + \gamma_{ij}^{\perp 1} (w_i - w_j) \right]^2 \\ \left. + f_{ij}^{\perp} \left[\alpha_{ij}^{\perp 2} (u_i - u_j) + \beta_{ij}^{\perp 2} (v_i - v_j) + \gamma_{ij}^{\perp 2} (w_i - w_j) \right]^2 \right\} \quad (6.3) \end{aligned}$$

Dans le repère (x, y, z) du cristal, la force subie par le groupement i parallèlement à x est égale à :

$$\frac{\partial V}{\partial u_i} \quad (6.4)$$

La contribution à cette force due à la liaison ij sera :

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{ij}}{\partial u_i} = & \left\{ f_{ij}^{//} \left[\alpha_{ij}^{//} (u_i - u_j) + \beta_{ij}^{//} (v_i - v_j) + \gamma_{ij}^{//} (w_i - w_j) \right] \alpha_{ij}^{//} \right. \\ & + f_{ij}^{\perp} \left[\alpha_{ij}^{\perp 1} (u_i - u_j) + \beta_{ij}^{\perp 1} (v_i - v_j) + \gamma_{ij}^{\perp 1} (w_i - w_j) \right] \alpha_{ij}^{\perp 1} \\ & \left. + f_{ij}^{\perp} \left[\alpha_{ij}^{\perp 2} (u_i - u_j) + \beta_{ij}^{\perp 2} (v_i - v_j) + \gamma_{ij}^{\perp 2} (w_i - w_j) \right] \alpha_{ij}^{\perp 2} \right\} \quad (6.5) \end{aligned}$$

De la même manière les forces, dues à la liaison ij, parallèles à y et z subies par le groupement i sont obtenues en dérivant V_{ij} respectivement par rapport à v_i et w_i .

en développant le second terme de (6.5) on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{ij}}{\partial u_i} = & f_{ij}^{//} \left[(\alpha_{ij}^{//})^2 (u_i - u_j) + \alpha_{ij}^{//} \beta_{ij}^{//} (v_i - v_j) + \alpha_{ij}^{//} \gamma_{ij}^{//} (w_i - w_j) \right] \\ & + f_{ij}^{\perp} \left[(\alpha_{ij}^{\perp 1})^2 (u_i - u_j) + \alpha_{ij}^{\perp 1} \beta_{ij}^{\perp 1} (v_i - v_j) + \alpha_{ij}^{\perp 1} \gamma_{ij}^{\perp 1} (w_i - w_j) \right] \\ & + f_{ij}^{\perp} \left[(\alpha_{ij}^{\perp 2})^2 (u_i - u_j) + \alpha_{ij}^{\perp 2} \beta_{ij}^{\perp 2} (v_i - v_j) + \alpha_{ij}^{\perp 2} \gamma_{ij}^{\perp 2} (w_i - w_j) \right] \quad (6.6) \end{aligned}$$

De la relation (6.6), il est possible de déduire les coefficients permettant la construction des matrices dynamiques en considérant les mouvements du groupement j suivant x, y et z. Ces coefficients s'obtiennent en dérivant (6.6) respectivement par rapport à u_j , v_j et w_j . On obtient alors les trois coefficients suivants :

$$R_{xx}^{ij} = \frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial u_i \partial u_j}$$

$$R_{xy}^{ij} = \frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial u_i \partial v_j}$$

$$R_{xz}^{ij} = \frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial u_i \partial w_j}$$

Le coefficient R_{xx}^{ij} traduisant la force parallèle à x subie par le groupement i et due au groupement j se déplaçant suivant x s'écrit alors :

$$R_{xx}^{ij} = (\alpha_{ij}^{//})^2 f_{ij}^{//} + \left[(\alpha_{ij}^{\perp 1})^2 + (\alpha_{ij}^{\perp 2})^2 \right] f_{ij}^{\perp} \quad (6.7)$$

De la même manière, on peut écrire les coefficients traduisant les forces dues au groupement j se déplaçant suivant y et z. Ces coefficients s'écrivent respectivement :

$$R_{xy}^{ij} = \alpha_{ij}^{//} \beta_{ij}^{//} f_{ij}^{//} + \left[\alpha_{ij}^{\perp 1} \beta_{ij}^{\perp 1} + \alpha_{ij}^{\perp 2} \beta_{ij}^{\perp 2} \right] f_{ij}^{\perp} \quad (6.8)$$

$$R_{xz}^{ij} = \alpha_{ij}^{//} \gamma_{ij}^{//} f_{ij}^{//} + \left[\alpha_{ij}^{\perp 1} \gamma_{ij}^{\perp 1} + \alpha_{ij}^{\perp 2} \gamma_{ij}^{\perp 2} \right] f_{ij}^{\perp} \quad (6.9)$$

Ces coefficients s'expriment donc comme des combinaisons linéaires des constantes de force centrales $f_{ij}^{//}$ et f_{ij}^{\perp} . L'interaction entre les groupements i et j sera caractérisée par une sous matrice (3x3) symétrique dont les éléments se calculent de la même manière que (6.7), (6.8) et (6.9). Chaque interaction ij nécessite donc le calcul de six coefficients et sera caractérisée par la sous matrice symétrique R^{ij} suivante :

$$R^{ij} = \begin{pmatrix} R_{xx}^{ij} & R_{xy}^{ij} & R_{xz}^{ij} \\ & R_{yy}^{ij} & R_{yz}^{ij} \\ & & R_{zz}^{ij} \end{pmatrix} \quad (6.10)$$

En considérant l'ensemble des liaisons ij données dans les structures modélisées du DML et du MA et en utilisant l'expression classique de la matrice dynamique dans l'approximation harmonique [44], il est possible de construire complètement les matrices dynamiques du DML et du MA.

Un élément de ces matrices dynamiques s'écrira alors :

$$D_{dd'}^{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} R_{dd'}^{ij} e^{[i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)]} \quad (6.11)$$

L'indice d se réfère à la direction de la force subie par le groupement i et l'indice d' à la direction du déplacement du groupement j. Les grandeurs m_i et m_j sont les masses respectives des groupements i et j. Les vecteurs \vec{r}_i et \vec{r}_j sont les vecteurs position des groupements i et j à leurs positions d'équilibre. Le vecteur d'onde du phonon est représenté par \vec{q} .

Notre objectif étant le calcul des fréquences des modes au centre de la zone de Brillouin ($q=0$), les matrices dynamiques s'expriment de façon plus simple par l'absence du terme exponentiel complexe. La forme réelle finale des matrices dynamiques que nous avons utilisées pour nos calculs est donc la suivante :

$$D_{dd'}^{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} R_{dd'}^{ij} \quad (6.12)$$

Il est d'usage d'exprimer $f_{ij}^{//}$ et f_{ij}^{\perp} de façon à obtenir de nouvelles constantes de force sans dimension A_{ij} et B_{ij} :

$$f_{ij}^{//} = \left(\frac{-e^2}{2V_a} \right) A_{ij} \quad \text{et} \quad f_{ij}^{\perp} = \left(\frac{-e^2}{2V_a} \right) B_{ij}$$

où

-La grandeur e représente la charge de l'électron exprimée dans le système CGS ($e = -4,803 \cdot 10^{-10}$ esu).

- V_a représente le volume de la maille élémentaire du cristal en cm^3 .
Les constantes $f_{ij}^{//}$ et f_{ij}^{\perp} s'expriment en dynes.cm^{-1} .

Dans ces conditions, en remplaçant dans (6.12) le coefficient $R_{dd'}^{ij}$, par son expression sous forme de combinaison linéaire des constantes de force, on obtient :

$$D_{dd'}^{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \left[\left(\frac{-e^2}{2V_a} \right) \left[C_{dd'1}^{ij} A_{ij} + C_{dd'2}^{ij} B_{ij} \right] \right] \quad (6.13)$$

Les coefficients $C_{dd'1}^{ij}$ et $C_{dd'2}^{ij}$ représentent les facteurs intervenant dans les combinaisons linéaires de $f_{ij}^{//}$ et f_{ij}^{\perp} et sont calculés d'une manière analogue à (6.7), (6.8) et (6.9).

En considérant toutes les liaisons des structures modélisées du DML et MA des figures VI.1 et VI.2, on peut donc construire les matrices dynamiques du DML et du MA.

Les formes symétrisées de ces matrices sont données sur les tableaux VI.a et VI.b.

| | Li | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | Li' | 1' | 2' | 3' | 4' | 5' | 6' | 7' | 8' | |
|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|
| Li | SI | A | B | | | C | D | | E | | | | | | | | | | |
| 1 | | S1 | F | | L | | | | | | | | | | O | | | | |
| 2 | | | S2 | G | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | S3 | H | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | S4 | | M | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | S5 | I | | N | | O | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | S6 | J | | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | S7 | K | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | S8 | | | | | | | | | | |
| Li' | | | | | | | | | | SI | A | B | | | C | D | | E | |
| 1' | | | | | | | | | | | S1 | F | | L | | | | | |
| 2' | | | | | | | | | | | | S2 | G | | | | | | |
| 3' | | | | | | | | | | | | | S3 | H | | | | | |
| 4' | | | | | | | | | | | | | | S4 | | M | | | |
| 5' | | | | | | | | | | | | | | | S5 | I | | N | |
| 6' | | | | | | | | | | | | | | | | S6 | J | | |
| 7' | | | | | | | | | | | | | | | | | S7 | K | |
| 8' | | | | | | | | | | | | | | | | | | S8 | |

Tableau VI.a : Matrice dynamique (symétrique) du DML

(A, B, C, D, E : liaisons Li—O) (F, G, H, I, J, K : Liaisons C—C)

(L, M, N, O : Liaisons hydrogène) (S1 à S8 : self interaction) (cases vides : éléments nuls)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|
| | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | |
| 11 | S1 | E | | H | A | | | | | C | | | | | | | | | | | D |
| 12 | | S2 | F | | B | | | | I | | | | | | | | | | | | |
| 13 | | | S3 | G | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 14 | | | | S4 | | | | I | | | | | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | S5 | C | | | | | | | | | | | D | | | | |
| 21 | | | | | | S6 | E | | H | A | | | | | D | | | | | | |
| 22 | | | | | | | S7 | F | | B | | | | | | | | | | | |
| 23 | | | | | | | | S8 | G | | | | | | | | | | | | |
| 24 | | | | | | | | | S9 | | | | | | | | | | | | |
| 25 | | | | | | | | | | S10 | D | | | | | | | | | | |
| 31 | | | | | | | | | | | S11 | E | | H | A | | | | | | C |
| 32 | | | | | | | | | | | | S12 | F | | B | | | | | I | |
| 33 | | | | | | | | | | | | | S13 | G | | | | | | | |
| 34 | | | | | | | | | | | | | | S14 | | | I | | | | |
| 35 | | | | | | | | | | | | | | | S15 | C | | | | | |
| 41 | | | | | | | | | | | | | | | | S16 | E | | H | A | |
| 42 | | | | | | | | | | | | | | | | | S17 | F | | B | |
| 43 | | | | | | | | | | | | | | | | | | S18 | G | | |
| 44 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | S19 | |
| 45 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | S20 |

Tableau VI.b : Matrice dynamique (symétrique) du MA
 (A, B, C, D : liaisons N—H.....O) (E, F, G : Liaisons C—C)
 (H, I : Liaisons O—H.....O) (S1 à S20 : self interaction)
 (cases vides : éléments nuls)

Chaque lettre symbolisant une interaction donnée entre deux groupements i et j correspond à une sous matrice (3x3) du type (6.10).

Pour les deux structures, les sous matrices S_j , situées sur la diagonale, représentent les termes de self interactions qui se déduisent des autres sous matrices par la somme suivante :

$$S_{dd'}^{ii} = - \sum_{j \neq i} R_{ij}^{dd'} \quad (6.14)$$

Les dimensions des matrices à traiter sont donc de (54x54) pour le DML et de (60x60) pour le MA. Ces dimensions correspondent à la présence de 18 groupements dans la structure modélisée du DML et de 20 groupements dans le cas du MA.

La diagonalisation des matrices dynamiques du DML et du MA permettra donc d'obtenir les fréquences de vibration des groupements dans les structures ainsi modélisées.

Avant de procéder à cette diagonalisation, il est intéressant de mettre ces matrices dynamiques sous forme diagonales par blocs. Ces blocs permettront de séparer les modes de vibration suivant les symétries auxquelles ils appartiennent.

VI.3 : BLOC-DIAGONALISATION DES MATRICES DYNAMIQUES

Les bloc-diagonalisations des matrices dynamiques ont été effectuées par la technique des opérateurs de projection [45], [46].

Ces opérateurs de projection se construisent à partir des matrices de transformation $T(R)$ qui expriment les effets des éléments de symétrie R sur les différents groupements. Ces matrices traduisent la provenance d'un groupement i par application d'un élément de symétrie R .

Un élément de matrice $T(R)_{ij}$ sera différent de zéro si le groupement i est l'image du groupement j par application de l'élément de symétrie R . L'élément de matrice $T(R)_{ij}$ correspond, lorsqu'il est non nul, à la sous matrice géométrique (3x3) de l'élément de symétrie R .

Pour la structure monoclinique du DML seuls sont à considérer l'identité ($R=E$) et l'axe d'ordre deux parallèle à b ($R=C_2$). Ces éléments de symétrie sont caractérisés par les matrices géométriques suivantes :

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_{2_b} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Les projecteurs associés aux représentations irréductibles A et B du groupe ponctuel C_2 sont alors donnés, en centre de zone de Brillouin, respectivement par :

$$P(A) = \frac{1}{h} \sum_R \chi_A(R) \cdot T(R) \quad (6.15)$$

$$P(B) = \frac{1}{h} \sum_R \chi_B(R) \cdot T(R) \quad (6.16)$$

où h représente l'ordre du groupe ponctuel C_2 et les $\chi(R)$ les caractères des représentations irréductibles A et B pour l'élément de symétrie R.

Les relations (6.15) et (6.16) s'écrivent finalement :

$$P(A) = \frac{1}{2} [T(E) + T(C_{2_b})] \quad (6.17)$$

$$P(B) = \frac{1}{2} [T(E) - T(C_{2_b})] \quad (6.18)$$

Le tableau VI.c donne la provenance d'un groupement i en fonction de l'élément de symétrie appliqué. Ce tableau permet la construction des matrices $T(R)$ de la manière décrite ci-dessus.

| Groupement | E | C_{2b} |
|------------|-----|----------|
| Li | Li | Li' |
| 1 | 1 | 1' |
| 2 | 2 | 2' |
| 3 | 3 | 3' |
| 4 | 4 | 4' |
| 5 | 5 | 5' |
| 6 | 6 | 6' |
| 7 | 7 | 7' |
| 8 | 8 | 8' |
| Li' | Li' | Li |
| 1' | 1' | 1 |
| 2' | 2' | 2 |
| 3' | 3' | 3 |
| 4' | 4' | 4 |
| 5' | 5' | 5 |
| 6' | 6' | 6 |
| 7' | 7' | 7 |
| 8' | 8' | 8 |

Tableau VI.c : Transformation des atomes dans le DML

En appliquant les relations (6.17) et (6.18) ainsi que les données du tableau VI.c, il est possible dans un premier temps de construire les matrices de transformation $T(R)$ et d'obtenir l'expression des opérateurs de projection $P(A)$ et $P(B)$ des deux représentations irréductibles A et B du groupe ponctuel C_2 . Ces opérateurs sont donnés dans le tableau VI.d

$$P(A) = \begin{array}{c|c} \begin{array}{l} Li \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{array} & \begin{array}{l} E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \end{array} \\ \hline \begin{array}{l} Li \\ 1' \\ 2' \\ 3' \\ 4' \\ 5' \\ 6' \\ 7' \\ 8' \end{array} & \begin{array}{l} C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{c|c} \begin{array}{l} C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \end{array} & \begin{array}{l} E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \end{array} \\ \hline \begin{array}{l} E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \end{array} & \begin{array}{l} C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \\ C_{2b} \end{array} \end{array}$$

$$P(B) = \begin{array}{c|c} \begin{array}{l} Li \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{array} & \begin{array}{l} E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \end{array} \\ \hline \begin{array}{l} Li \\ 1' \\ 2' \\ 3' \\ 4' \\ 5' \\ 6' \\ 7' \\ 8' \end{array} & \begin{array}{l} -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{c|c} \begin{array}{l} -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \end{array} & \begin{array}{l} E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \end{array} \\ \hline \begin{array}{l} E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \\ E \end{array} & \begin{array}{l} -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \\ -C_{2b} \end{array} \end{array}$$

Tableau VI.d : Opérateurs de projection dans le cas du DML

Dans le cas du MA, Les éléments de symétrie du groupe ponctuel orthorhombique D_2 (l'identité et trois axes d'ordre deux) sont caractérisés par les matrices géométriques suivantes :

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_{2a} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$C_{2b} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad C_{2c} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Comme dans le cas du DML (tableau VI.c), on peut construire le tableau permettant d'obtenir les matrices de transformation $T(E)$, $T(C_{2a})$, $T(C_{2b})$ et $T(C_{2c})$ à la base de la construction des opérateurs de projection. Ce tableau prend la forme suivante :

| Groupement | E | C_{2a} | C_{2b} | C_{2c} |
|------------|----|----------|----------|----------|
| 11 | 11 | 41 | 31 | 21 |
| 12 | 12 | 42 | 32 | 22 |
| 13 | 13 | 43 | 33 | 23 |
| 14 | 14 | 44 | 34 | 24 |
| 15 | 15 | 45 | 35 | 25 |
| 21 | 21 | 31 | 41 | 11 |
| 22 | 22 | 32 | 42 | 12 |
| 23 | 23 | 33 | 43 | 13 |
| 24 | 24 | 34 | 44 | 14 |
| 25 | 25 | 35 | 45 | 15 |
| 31 | 31 | 21 | 11 | 41 |
| 32 | 32 | 22 | 12 | 42 |
| 33 | 33 | 23 | 13 | 43 |
| 34 | 34 | 24 | 14 | 44 |
| 35 | 35 | 25 | 15 | 45 |
| 41 | 41 | 11 | 21 | 31 |
| 42 | 42 | 12 | 22 | 32 |
| 43 | 43 | 13 | 23 | 33 |
| 44 | 44 | 14 | 24 | 34 |
| 45 | 45 | 15 | 25 | 35 |

Tableau VI.e : Transformation des atomes dans le MA

Les fréquences ainsi calculées seront comparées à celles déduites des spectres Raman polarisés présentés au chapitre précédent selon une procédure décrite dans le paragraphe suivant.

VI.4 : METHODE DE CALCUL

La diagonalisation des matrices dynamiques permet d'obtenir les fréquences des modes de vibration des structures modélisées pour un jeu de constantes de force donné. La procédure de calcul consiste à ajuster ces fréquences calculées sur les fréquences expérimentales en faisant varier les paramètres du modèle (constantes de force) jusqu'à obtenir le meilleur accord possible entre calcul et expérience. Cette procédure est une technique de moindres carrés non linéaires de Marquardt [47].

Le nombre de paramètres (constantes de force) est de 16 pour le DML et 12 pour le MA. Dans les tableaux VI.g et VI.h, nous donnons ces paramètres ainsi que les interactions qu'ils décrivent :

| Paramètres | Interactions | groupements mis en jeu |
|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| A ₁ B ₁ | Li—G | Li; (G=1; 2; 5; 6 et 8) |
| A ₂ B ₂ | COOH ou COO ⁻ —CHOH | 1; 2 ou 5, 6 |
| A ₃ B ₃ | "liaison hydrogène 3" | 1; 4 |
| A ₄ B ₄ | "liaison hydrogène 1" | 1; 5' |
| A ₅ B ₅ | CHOH—CH ₂ | 2; 3 ou 6, 7 |
| A ₆ B ₆ | CH ₂ —COOH | 3; 4 ou 7,8 |
| A ₇ B ₇ | "liaison hydrogène 4" | 4; 6 |
| A ₈ B ₈ | "liaison hydrogène 2" | 5; 8 |

Tableau VI.g : Constantes de force pour le DML
(G=COO⁻, COOH, CHOH)

| Paramètres | Interactions | groupements mis en jeu |
|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| A' ₁ B' ₁ | COO ⁻ —CHOH | 11; 12 |
| A' ₂ B' ₂ | "liaison hydrogène 1" | 11; 14 |
| A' ₃ B' ₃ | NH ₄ ⁺ ...G | 15; (G=11; 12; 21 et 41) |
| A' ₄ B' ₄ | CHOH—CH ₂ | 12; 13 |
| A' ₅ B' ₅ | "liaison hydrogène 2" | 14; 22 |
| A' ₆ B' ₆ | CH ₂ —COOH | 13; 14 |

Tableau VI.h : Constantes de force pour le MA
(G=COO⁻, CHOH)

Les paramètres A et B donnés ci-dessus sont les A_{ij} et B_{ij} de l'équation (6.13) permettant le calcul des éléments des matrices dynamiques. Les interactions ainsi que les groupements mis en jeu sont schématisés sur les figures VI.1 et VI.2. Les paramètres des tableaux VI.g et VI.h caractérisent également des interactions entre groupements équivalents par symétrie tel que le montrent les transformations des groupements données dans les tableaux VI.c et VI.e. Par exemple, les paramètres A'_5 et B'_5 caractérisant la liaison hydrogène 2 du MA (groupements 14 et 22) symboliseront également l'interaction entre les groupements 12 et 24, équivalents par application de l'axe d'ordre 2 parallèle à c.

VI.5 : RESULTATS ET DISCUSSION

La diagonalisation des matrices dynamiques associée à la procédure de moindres carrés non linéaire permet d'aboutir à des fréquences s'approchant au mieux des fréquences expérimentales. Les tableaux VI.i et VI.j donnent les fréquences calculées et mesurées respectivement pour le MA et pour le DML.

| Modes A | | Modes B ₁ | | Modes B ₂ | | Modes B ₃ | |
|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Fréq. calculées (cm ⁻¹) | Fréq. mesurées (cm ⁻¹) | Fréq. calculées (cm ⁻¹) | Fréq. mesurées (cm ⁻¹) | Fréq. calculées (cm ⁻¹) | Fréq. mesurées (cm ⁻¹) | Fréq. calculées (cm ⁻¹) | Fréq. mesurées (cm ⁻¹) |
| 37,5 | 52 | | | | | | |
| 39 | 59 | 71 | 93 | 73 | 60 | 42 | 58 |
| 87 | 64 | 75 | 103 | 100 | 63 | 97 | 70 |
| 112 | 89 | 102 | 115 | 116 | 83 | 101 | 77 |
| 127 | 122 | 125 | 126 | 129 | 98 | 128 | 96 |
| 169 | 166 | 172 | 161 | 171 | 106 | 171 | 112 |
| 196 | 172 | 188 | 190 | 192 | 129 | 173 | 123 |
| 258 | 195 | 236 | 196 | 273 | 151 | 225 | 149 |
| 340 | 207 | 303 | 203 | 319 | 214 | 318 | 170 |
| 370 | 345 | 373 | 351 | 376 | 300 | 352 | 210 |
| 399 | 377 | 377 | 372 | 384 | 370 | 494 | 289 |
| 442 | 428 | 508 | 390 | 417 | 390 | 497 | 346 |
| 791 | 905 | 524 | 908 | 759 | 908 | 527 | 906 |
| 900 | 954 | 900 | 967 | 923 | 960 | 886 | 958 |
| 996 | 976 | 1167 | 979 | 992 | 975 | 1086 | 978 |

Tableau VI.i : Fréquences calculées et mesurées pour le MA

| Modes A | | Modes B | |
|---|--|---|--|
| Fréquences calculées (cm ⁻¹) | Fréquences mesurées (cm ⁻¹) | Fréquences calculées (cm ⁻¹) | Fréquences mesurées (cm ⁻¹) |
| 4 | 23 | | |
| 6 | 42 | 6 | 23 |
| 38 | 55 | 66 | 49 |
| 72 | 70 | 81 | 63 |
| 81 | 89 | 102 | 77 |
| 95 | 111 | 111 | 109 |
| 115 | 117 | 122 | 118 |
| 124 | 124 | 132 | 126 |
| 136 | 135 | 135 | 152 |
| 148 | 141 | 150 | 162 |
| 152 | 156 | 157 | 167 |
| 166 | 169 | 159 | 173 |
| 195 | 186 | 170 | 186 |
| 202 | 197 | 186 | 192 |
| 233 | 219 | 223 | 213 |
| 267 | 262 | 254 | 223 |
| 287 | 272 | 295 | 238 |
| 340 | 354 | 334 | 329 |
| 377 | 384 | 359 | 352 |
| 405 | 401 | 396 | 360 |
| 416 | 414 | 415 | 421 |
| 574 | 571 | 558 | 486 |
| 631 | 593 | 632 | 636 |
| 888 | 915 | 888 | 905 |
| 961 | 952 | 961 | 952 |
| 971 | 960 | 972 | 974 |

Tableau VI.j : Fréquences calculées et mesurées pour le DML

Les fréquences calculées données dans les tableaux VI.i et VI.j ont été obtenues avec des jeux de constantes de force permettant d'approcher les fréquences expérimentales. Ces constantes de force représentent une solution à prendre en considération avec toutes les précautions nécessairement associées à une procédure de moindres carrés non linéaire. Les tableaux VI.k et VI.l donnent les constantes de force obtenues pour les deux structures (MA et DML). Ces constantes de force sont identifiées par les interactions qu'elles caractérisent tel que l'indiquent les tableaux VI.g et VI.h et sont classées dans le même ordre.

| Interactions | Paramètres | | Paramètres | |
|------------------------------------|------------|--------------------------------|------------|-----------------------------------|
| | A' | $f_{//}$ (10^5 dynes/cm) | B' | f_{\perp} (10^5 dynes/cm) |
| COO ⁻ —CHOH | -1604,78 | 2,82 | -165,73 | 0,29 |
| "liaison hydrogène" 1 | -170,83 | 0,30 | 118,48 | -0,20 |
| NH ₄ ⁺G | 3278,27 | -5,77 | -0,48 | 0,0008 |
| CHOH—CH ₂ | -140,00 | 0,25 | 12,47 | -0,022 |
| "liaison hydrogène" 2 | -72,00 | 0,13 | -71,02 | 0,125 |
| CH ₂ —COOH | 158,67 | -0,28 | -54,92 | 0,10 |

Tableau VI.k : Constantes de force pour le MA ($e^2/2V_a=176$ dynes.cm⁻¹)

| Interactions | Paramètres | | Paramètres | |
|-----------------------------------|------------|--------------------------------|------------|-----------------------------------|
| | A | $f_{//}$ (10^5 dynes/cm) | B | f_{\perp} (10^5 dynes/cm) |
| Li—G | 486 | -0,97 | -3,5 | 0,007 |
| COOH ou COO ⁻ —CHOH | 635 | -1,27 | 98 | -0,20 |
| "liaison hydrogène" 3 | 323 | -0,65 | 127 | -0,25 |
| "liaison hydrogène" 1 | -0,47 | 0,001 | -274 | 0,55 |
| CHOH—CH ₂ | 2450 | -4,9 | -1,8 | 0,0036 |
| CH ₂ —COOH | 567 | -1,13 | 82 | -0,16 |
| "liaison hydrogène" 4 | 11,1 | -0,022 | 1,0 | -0,002 |
| "liaison hydrogène" 2 | 1751 | -3,5 | 134,3 | -0,27 |

Tableau VI.1 : Constantes de force pour le DML ($e^2/2V_a=200$ dynes.cm⁻¹)

Comme le montrent les tableaux VI.i et VI.j l'accord entre fréquences calculées et fréquences expérimentales est satisfaisant pour le DML et moins bon pour le MA.

On remarque cependant, dans le cas du DML, le très mauvais accord pour les deux fréquences les plus basses (23 et 42 cm⁻¹) pour lesquelles les valeurs calculées sont évidemment trop faibles (3 et 6 cm⁻¹).

Le moins bon accord observé pour le MA (surtout les modes B₂ et B₃) peut provenir, entre autres, de la modélisation adoptée ainsi que du traitement numérique. En effet, le fait d'assimiler le cation NH₄⁺ à une boule rigide électriquement neutre occulte totalement la nature des interactions cation-anion et ne tient pas compte de la nature particulière de celles-ci (liaisons type hydrogène N—H...O). De plus, l'anisotropie des interactions N—H...O n'est pas prise en compte car les mêmes constantes de forces (A'₃ et B'₃) ont été affectées aux quatre liaisons N—H...O. Cette simplification a permis de réduire le nombre de paramètres ajustables au détriment de l'accord global.

Les constantes de forces phénoménologiques des tableaux VI.k et VI.l correspondent aux différentes interactions rencontrées dans les structures modélisées respectives du MA et du DML.

Les résultats concernant les interactions ion ammonium-ion malate et ion lithium-(ion malate, acide malique) sont différents dans les deux cas. Pour le MA, la constante de force axiale ($5,77 \cdot 10^5$ dynes/cm), caractérisant les liaisons $\text{NH}_4^+ \dots \text{G}$, est la plus grande de celles obtenues. Cette grande valeur n'est pas en accord avec la faiblesse des liaisons intermoléculaires type hydrogène comparées aux liaisons intramoléculaires comme les liaisons "C—C". Ce désaccord montre l'importance des interactions $\text{NH}_4^+ \dots \text{G}$ dans la modélisation de la structure du MA. Comme nous l'avons cité plus haut, le modèle ne tient pas compte de la nature particulière des liaisons type hydrogène qui ne peuvent pas être totalement assimilées à des liaisons covalentes. De plus les calculs du chapitre V concernant les constantes de force des liaisons hydrogène ont montré la grande influence des distances $R(\text{donneur—H})$ et $r(\text{H} \dots \text{accepteur})$ sur la valeur des constantes de force de la liaison. Le modèle de forces de valence centrales occulte totalement cette particularité des liaisons type hydrogène et considère, à fortiori, la distance totale entre l'atome d'azote et l'atome de carbone formant la liaison avec l'atome d'oxygène concerné; ceci conduit évidemment à une surévaluation de la longueur de la liaison à modéliser. Ces différentes constatations peuvent expliquer la forte valeur de la constante de force axiale A'_3 . Les calculs avec une constante A'_3 plus faible ont donné des fréquences en moins bon accord que celles présentées dans ce mémoire.

Pour le DML, les interactions Li—G sont décrites par une constante de force axiale de $0,97 \cdot 10^5$ dynes/cm. Comme dans le cas du MA, les liaisons modélisées ont des longueurs surévaluées car la distance considérée est celle entre l'atome de lithium et l'atome de carbone du groupement alcool ou acide concerné.

Pour les deux cristaux, les résultats concernant les liaisons hydrogène "O—H...O" souffrent également de la simplification introduite par la modélisation des structures de manière plus prononcée. En effet le modèle considère, pour décrire ces interactions, la distance entre les atomes de carbone des groupements alcool ou acide entre lesquels existe une liaison hydrogène. Ceci conduit approximativement à un doublement de la distance intervenant dans les calculs.

On remarque également le grand nombre de constantes de force négatives non permises par la nature répulsive des interactions prises en compte. Nous proposons donc à titre de conclusion des modifications à apporter à la modélisation des structures susceptibles de remédier à ce problème de signe.

VI.: CONCLUSION

Le problème des désaccords évoqués plus haut concernant les constantes de forces obtenues peut trouver sa solution par certaines modifications de la modélisation des structures du DML et du MA.

-Dans le cas du MA les interactions $\text{NH}_4^+ \cdots \text{G}$ ($\text{G}=\text{COO}^-$, CHOH) doivent être traitées en considérant la nature réelle des liaisons hydrogène type $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ en différenciant si possible les quatre liaisons de ce type par quatre constantes de forces différentes. Cette remarque sous entend la prise en compte des longueurs réelles $\text{N}-\text{H}$ et $\text{H} \cdots \text{O}$ de ces liaisons.

-Les mêmes remarques sont valables pour les liaisons hydrogène $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ du DML et du MA. Ces liaisons pourraient être traitées de la même manière qu'au chapitre V où le calcul des fréquences de ces liaisons a donné des résultats satisfaisants. L'inconvénient de cette modification serait un accroissement du nombre de paramètres ajustables du modèle et donc une convergence plus difficile vers une solution acceptable.

-Dans le cas du DML, les interactions $\text{Li}-\text{G}$ ($\text{G}=\text{COO}^-$, CHOH , COOH) pourraient également être prises en compte en considérant les vraies longueurs $\text{Li}-\text{O}$.

Le modèle pourrait également inclure les déformations angulaires entre les liaisons, ce qui dans le cas des liaisons fortement polarisables conduit à considérer des interactions quadripolaires qui jouent un rôle dans la dynamique de ces matériaux.

Ces différentes remarques devraient contribuer à une meilleure prise en compte des interactions intermoléculaires et à des valeurs plus cohérentes des constantes de forces.

CONCLUSION GENERALE

Nos travaux sur le DML et le MA ont permis d'apporter une série de contributions à la connaissance de ces sels d'acide malique. Les principaux résultats peuvent être résumés de la manière suivante :

- La cristallogénèse du DML et du MA a été menée avec succès. Les monocristaux, obtenus par évaporation lente de solutions aqueuses, sont de qualité satisfaisante et leurs tailles ont permis l'étude de ceux-ci par différentes techniques (notamment en réflectivité infrarouge qui nécessite des monocristaux de grande taille). Les cristaux obtenus présentent également une qualité optique satisfaisante.

- Les études structurales (diffraction des rayons X) ont montré que nos monocristaux cristallisent dans les structures attendues [2], [6].

- Les études thermodynamiques ont permis, pour ces deux sels d'acide malique, de déterminer l'énergie globale des liaisons hydrogène grâce à l'étude des thermogrammes DSC à haute température. Les résultats obtenus montrent que le processus de fusion est lié à la rupture de ces liaisons hydrogène.

L'absence de transitions de phase haute température a également été mise en évidence pour les deux cristaux.

- Les spectres Raman du DML ont été mesurés et étudiés pour la première fois et la mesure ainsi que l'étude des spectres du MA ont été approfondies par rapport à celles de Krishnan [5].

- Les spectres Raman à température ambiante, obtenus pour les différentes orientations des échantillons, sont en accord avec les structures en feuillets de ces deux cristaux. Suivant la géométrie adoptée, les spectres Raman mettent en évidence soit les modes de réseau (vibrations intermoléculaires basses fréquences) soit les modes internes (vibrations intramoléculaires hautes fréquences) dans les plans des feuillets.

- Sur la base du modèle linéaire de Lippincott et al [14], les résultats de nos calculs des fréquences des vibrations de valence O.....O des liaisons hydrogène O—H.....O sont en accord avec les fréquences des modes observés sur les spectres Raman. Ces calculs ont également montré la nature particulière des liaisons hydrogène 1 et 4 du DML.

- Les spectres Raman à haute température ont confirmé l'absence de transitions de phase en accord avec les thermogrammes DSC du DML et MA. Le début de la fusion de ces cristaux s'est traduit par l'élargissement des raies de basses fréquences ainsi qu'une diminution de leurs intensités.

- Les spectres Raman à basse température montrent également l'absence de transition de phase jusqu'à 10K. Pour le DML, ce résultat est en accord avec les mesures DSC aux basses températures (jusqu'à 77K) de Fleck et al [3] qui ne montrent pas d'anomalie dans les thermogrammes. Nos mesures ont permis de montrer que le domaine de stabilité de ces matériaux s'étend jusqu'à 10K.

L'assignation des modes internes a été effectuée sur la base des fréquences caractéristiques connues des groupements organiques. Pour ces modes, l'accord entre les spectres Raman du DML et du MA et celui de l'acide malique solide est satisfaisant. L'ensemble des modes internes aux ions malate et aux molécules d'acide malique ont été identifiés.

Pour le DML, les modes de translation des ions lithium ont été repérés sur les spectres Raman.

Dans le cas du MA, les modes de translation, ainsi qu'un mode de rotation des ions ammonium, ont été identifiés par comparaison des spectres du MA avec ceux du DML et de l'acide malique solide.

- Les spectres de réflectivité infrarouge à 10K, mesurés pour la première fois pour ces deux cristaux, ont montré la nature faiblement ionique du DML et du MA. Les fréquences des modes LO et TO déduites de l'analyse de Kramers Krönig des spectres de réflectivité infrarouge sont en accord avec les fréquences déduites des spectres Raman polarisés. Des valeurs des constantes diélectriques statique et optique ont été obtenues par la même analyse.

- Les calculs de dynamique cristalline, effectués à titre de prospective, ont donné des résultats encourageants.

La grande simplicité de notre modèle occulte les caractéristiques des liaisons intermoléculaires comme les liaisons hydrogène ou type hydrogène. Les déformations de certaines liaisons, probablement importantes, ne sont pas prises en compte, pas plus que la polarisation de ces liaisons.

Dans l'avenir, il serait intéressant de reprendre ces calculs avec une modélisation plus élaborée, malgré l'inconvénient d'augmenter le nombre de paramètres ajustables ou les dimensions des matrices dynamiques à traiter.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. Traube. Z. Krist, **31**, 160 (1899).
- [2] A. Kirfel, G. Will, K. Recker, F. Wallrafen et G. Zhangshou, Z. Krist. **165**, 117 (1983).
- [3] S. Fleck et A. Weiss, Z. Naturforsch. **41 a**, 1289-1296 (1986).
- [4] S. Hausshül, Shao Zong Shu et H. Siegert, K. Recker, F. Wallrafen et Gao Zhang Shou Z. Krist. **180**, 203-210 (1987).
- [5] T.S. Krishnan, Pr. Indian Acad. [A] **37**, 415 (1953).
- [6] W. Versichel, W. Van De Mieroop et A.T.H Lenstra, Acta. Cryst. B **34**, 2643-2645 (1978).
- [7] A.A. Chernov, Contemporary Physics **30-4**, 251-276 (1989).
- [8] G.T. Kohman in "The Art and Science of Growing Crystals", J.J Gilman Editor, J. Wiley and Sons (1963).
- [9] A.M. Vergnoux, J. Giordano et L. Ribet, Journal of crystal growth **1**, 110-111 (1967).
- [10] "International Tables for Crystallography", **volume A**, Space Group Symmetry, Kluwer Academic Publishers (1989).
- [11] A.T.H. Lenstra et W. Van Havere, Acta. Cryst. **B 36**, 156-158 (1980)
- [12] W. Van Havere et A.T.H. Lenstra, Bull. Soc. Chim. Belg. **87**, 419-425 (1978)
- [13] M. Ichikawa, Acta Cryst. **B 30**, 2074-2080 (1978)
- [14] E.R. Lippincott et R. Schroeder, J. Chem. Phys. **23**, 1099 (1955)
- [15] R. Ouahes , " Eléments de Radiocristallographie", Publisud (1990)
- [16] K. Nakamoto, M. Margoshes et R.E. Rundle, J. Am. Chem. Soc. **77**, 6480 (1955)
- [17] G.C. Pimentel et C.H. Sederholm, J. Chem. Phys. **24**, 639 (1956)

- [18] Documentation technique Enraf Nonius
- [19] E.W. Nuffield, "X-Ray Diffraction Methods" John Wiley and sons (1966)
- [20] M.J. Buerger, "The Precession Method in X-Ray Crystallography" John Wiley and sons (1964)
- [21] L.V. Azaroff et M.J. Buerger, "The Powder Method in X-Ray Crystallography" Mac Graw Hill Book Company (1958)
- [22] "Handbook of Chemistry and Physics", 61st edition, 1980-1981, C.R.C Press.
- [23] I. Barin , "Thermochemical Data of Pure Substances" VCH Publishers (1990)
- [24] B. Wyncke, P. Strimer, M. El Shérif, F. Bréhat et C. Jacquot, Rev. Phys. Appl. **18**, 355 (1983)
- [25] M. El Shérif, Thèse, Nancy (1984)
- [26] S.P.S. Porto, "Light Scattering Spectra of Solids", Proceedings of the International Conference on Light Scattering Spectra of Solids. Springer Verlag (1969)
- [27] B. Prévot, Thèse Strasbourg (1974)
- [28] H. Poulet et J.P. Mathieu "Spectres de Vibration et Symétrie des Cristaux", Gordon and Breach (1970)
- [29] S. Bhagavantam et T. Venkatarayudu, "Theory of Groups and its application to physical problems", Andhra University Series n° 37 (1962)
- [30] J.C. Galzerani, R. Srivastava, R.S. Katiyar et S.P.S Porto, Journal of Raman Spectroscopy **6**, 4, (1977)
- [31] N.B. Colthup, L.H. Daly et S.E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy ", Academic Press (1964)
- [32] B.Wojtkowiak, M. Chabanel, "Spectrochimie Moléculaire", Technique et Documentation (1977)

- [33] P. Kolandaivel, S. Selvasekarapandian, *Cryst. Res. Technol.* **28**, 5, 665-670, (1993)
- [34] T.A. Shippey, *Journal of molecular Structure*, **67**, 223-233, (1980)
- [35] R.S. Krishnan et P.S. Ramanujam, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, **vol. 9**, November 1971, pp. 910-915.
- [36] K. Nakamoto, "IR and Raman Spectra of Organic and Coordination Compounds", 3rd ed., Wiley Interscience, (1978)
- [37] G. Socrates, "Infrared Characteristic Group Frequencies", J. Wiley and sons (1994)
- [38] W.C. Harris, I.W. Levin, *Proceedings of the Third International Conference on Raman Spectroscopy*, volume 1, éditeur J.P. Mathieu, Heyden and son ltd (1972)
- [39] B. Schader, "Infrared and Raman Atlas of Organic Compounds", second edition, NCH Publishers (1989) **C**
- [40] J. Rubin, E. Palacios, J. Bartolome, J. Tomkinson and J.L. Fourquet, *Physica B* 180 & 181, 723-725, North Holland, (1992)
- [41] J. De Launay, *Solid State Phys.*, **3**, 203, (1957)
- [42] L. Lang, S. Doyen-Lang, A. Charlier and M.F. Charlier, *Carbon*, **32**, No 1, (1994)
- [43] M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Oxford, (1954)
- [44] G. P. Srivastava, "The Physics of Phonons", Adam Hilger, (1990)
- [45] A.A. Maradudin and S.H. Vosko, *Rev. Mod. Phys.*, **40**, 1, (1968)
- [46] J.L. Warren, *Rev. Mod. Phys.*, **40**, 38, (1968)
- [47] D. W. Marquardt, *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, **11**, No2, 431, (1963)