



**HAL**  
open science

**Cristallogenèse et étude structurale, thermique et spectroscopique du p-Nitrophénolate de Sodium Dihydraté (NPNa) :  $[\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ONO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Rôle du groupement organique et des liaisons hydrogène dans les propriétés vibrationnelles et d'ordre-désordre**

Mohamed Ben Salah

► **To cite this version:**

Mohamed Ben Salah. Cristallogenèse et étude structurale, thermique et spectroscopique du p-Nitrophénolate de Sodium Dihydraté (NPNa) :  $[\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ONO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Rôle du groupement organique et des liaisons hydrogène dans les propriétés vibrationnelles et d'ordre-désordre. Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 2001. Français. NNT : 2001METZ014S . tel-01748968

**HAL Id: tel-01748968**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748968>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

# THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE METZ  
UNITE DE FORMATION ET DE RECHERCHE  
SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ  
(Option : Physique ; Physique et Optique des Matériaux)

par

**MOHAMED Ben Salah**

**CRISTALLOGENESE ET ETUDE STRUCTURALE, THERMIQUE ET  
SPECTROSCOPIQUE DU P-NITROPHENOLATE DE SODIUM DIHYDRATE (NPNa) :**  
 **$[\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ONO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**   
**ROLE DU GROUPEMENT ORGANIQUE ET DES LIAISONS HYDROGENE DANS LES  
PROPRIETES VIBRATIONNELLES ET D'ORDRE-DESORDRE. EVALUATION DES PROPRIETES  
OPTIQUES NON-LINEAIRES.**

*soutenue le 26 Octobre 2001 à l'Amphithéâtre de Supélec, devant la commission d'examen*

**J. MANGIN**  
**D. SMITH**  
**P. COLOMBAN**  
**J.-C. LOULERGUE**  
**P. BECKER**  
**C. CARABATOS-NENELECO**

*Directeur de Recherche au CNRS de Dijon, rapporteur*  
*Professeur du MNHN de Paris, rapporteur*  
*Directeur de Recherche au CNRS. Thiais, examinateur*  
*Professeur à l'Université de Metz, examinateur*  
*Maître de Conférences HDR à l'Université de Metz, co-directeur de thèse*  
*Professeur à l'Université de Metz, co-directeur de thèse*

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420690 3

070 METZ-France

Tél : 03 87 37 85 65

Fax : 03 87 37 85 59

# THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE METZ  
UNITE DE FORMATION ET DE RECHERCHE  
SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ  
(Option : Physique ; Physique et Optique des Matériaux)

par

**MOHAMED Ben Salah**

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2001 0425
Cote	Slm3 01/14
Loc	Magasin

**CRISTALLOGENESE ET ETUDE STRUCTURALE, THERMIQUE ET  
SPECTROSCOPIQUE DU P-NITROPHENOLATE DE SODIUM DIHYDRATE (NPNa) :**  
 **$[Na(C_6H_4ONO_2)] \cdot 2H_2O$**   
**ROLE DU GROUPEMENT ORGANIQUE ET DES LIAISONS HYDROGENE DANS LES  
PROPRIETES VIBRATIONNELLES ET D'ORDRE-DESORDRE. EVALUATION DES PROPRIETES  
OPTIQUES NON-LINEAIRES.**

*soutenu le 26 Octobre 2001 à l'Amphithéâtre de Supélec, devant la commission d'examen*

<b>J. MANGIN</b>	<i>Directeur de Recherche au CNRS de Dijon, rapporteur</i>
<b>D. SMITH</b>	<i>Professeur du MNHN de Paris, rapporteur</i>
<b>P. COLOMBAN</b>	<i>Directeur de Recherche au CNRS, Thiais, examinateur</i>
<b>J.-C. LOULERGUE</b>	<i>Professeur à l'Université de Metz, examinateur</i>
<b>P. BECKER</b>	<i>Maître de Conférences HDR à l'Université de Metz, co-directeur de thèse</i>
<b>C. CARABATOS-NEDELEC</b>	<i>Professeur à l'Université de Metz, co-directeur de thèse</i>

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (MOPS) du Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides (CLOES) de l'Université de Metz et Supélec.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance à Monsieur **Constantin CARABATOS-NEDELEC**, Professeur à l'Université de Metz et Monsieur **Paul BECKER**, Maître de Conférences HDR à l'Université de Metz, pour avoir encadré ce travail, pour leurs soutiens et l'aide qu'ils n'ont cessé de m'accorder durant les trois années qu'a nécessité ce travail.

Je remercie également Monsieur **Jaques MANGIN**, Directeur de Recherche au CNRS de Dijon et Monsieur **David SMITH**, Professeur du MNHN de Paris, pour avoir bien voulu être rapporteurs de cette thèse et particulièrement pour l'attention qu'ils ont apportée à la lecture et à la correction du présent manuscrit.

Mes remerciements vont également aux examinateurs Monsieur **Philippe COLOMBAN**, Directeur de Recherche au CNRS de Thiais et **Jean-Claude LOULERGUE**, Professeur à l'Université de Metz, pour avoir bien voulu faire partie du jury et examiner ce travail.

Je souhaite remercier vivement le Docteur **Régis KREMER**, Maître de Conférences à l'Université de Metz, pour son aide précieuse pour les mesures de Génération de Seconde Harmonique (GSH).

Je profite aussi de cette occasion pour exprimer ma reconnaissance envers tous le personnel et les doctorants du CLOES pour l'ambiance de travail agréable et la bonne entente qui ont régné dans le laboratoire.

# SOMMAIRE

<b>INTRDUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## CHAPITRE I

### **GENERALITES ET TRAVAUX ANTERIEURS SUR LE p-NITROPHENOLATE DE SODIUM DIHYDRATE (NPNa)**

Introduction .....	5
I.1- Les matériaux pour l'optique non-linéaire .....	6
I.2- Données structurales et thermiques .....	7
I.3- Propriétés optiques .....	10
I.3.1- Propriétés optiques linéaires.....	10
I.3.2- Propriétés optiques non-linéaires .....	11
Conclusion .....	13

## CHAPITRE II

### **CROISSANCE, CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE ET ETUDE THERMIQUE DES CRISTAUX DE NPNa**

Introduction .....	16
II.1- Synthèse et Préparation des cristaux de NPNa .....	17
II.1.1- Considérations préliminaires .....	17
II.1.2- Technique de préparation et appareillage .....	17
II.1.2.1- Principe de croissance .....	17
II.1.2.2- Evaporation isotherme du solvant .....	17
II.1.2.3- Variation de la température .....	18

II.1.2.4- Appareillage -----	18
II.1.3- Préparation des cristaux de NPNa -----	19
II.1.3.1- Synthèse -----	19
II.1.3.2- Morphologie cristalline-----	21
II.2 Structure cristallographique -----	22
II.2-1 Symétrie cristalline-----	22
II.2.2- Description et discussion de la structure -----	24
II.3- Analyse thermique par thermogravimétrie et analyse calorimétrique différentielle ---	30
II.3.1- Introduction -----	30
II.3.2- Principes de mesures et dispositifs expérimentaux -----	30
II.3.2.1- L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) -----	30
II.3.2.2- La thermogravimétrie (TG) -----	30
II-4.2 - Résultats de l'analyse thermique du NPNa -----	33
II.4- Caractérisation cristallographique et confirmation de la structure -----	37
II.4.1- Introduction -----	37
II.4.2- Dispositifs expérimentaux -----	37
II.4.2.1- La source des rayons X -----	37
II.4.2.2- La chambre de précession -----	38
II.4.2.3- Résultats -----	39
Conclusion -----	42

### CHAPITRE III

#### **ETUDE PAR SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE DE p-NITROPHENOLATE DE SODIUM DIHYDRATE (NPNa) : ATTRIBUTION DES MODES DE VIBRATION**

Introduction -----	45
III.1- Diffusion Raman -----	46
III.2- Dispositif et conditions expérimentales -----	47
III.3- Analyse des vibrations par la théorie des groupes -----	49
III.3.1- Tenseurs Raman, activité Raman et infrarouge-----	49
III.3.2- Dénombrement des modes de vibrations par la théorie des groupes -----	50
III.4- Résultats expérimentaux et tentative d'attribution -----	51
Conclusion -----	64
Annexe-----	67

## CHAPITRE IV

### ETUDE DES TRANSITION DE PHASE AUX BASSES TEMPERATURES

Introduction .....	69
IV.1- Analyse des spectres Raman en fonction de la température .....	70
IV.1.1- Analyse et description des raies .....	70
IV.1.2 - Conclusion.....	77
IV.2- Analyse et interprétation de la dépendance en température des paramètres spectraux. ....	78
IV.2.1- Analyse de la variation de la fréquence avec la température.....	78
IV.2.2- Analyse de la variation de la largeur à mi-hauteur avec la température.....	81
IV.3.3- Analyse de la variation de l'intensité avec la température .....	85
IV.3- Origine de la transition de phase .....	90
Conclusion .....	91

## CHAPITRE V

### ETUDE DES LIAISONS « HYDROGENE »

Introduction .....	94
V.1- Les liaisons «hydrogène» .....	95
V.1.1- Description du modèle unidimensionnel de Lippincott .....	99
V.2- Identification des vibrations O...O et O-H correspondant aux deux liaisons hydrogène .....	101
V.2.1- Identification des vibrations O-H .....	102
V.2.3- Identification des vibrations O...O .....	102
V.3- Etude et analyse de la dépendance en température des vibrations O...O des deux liaisons «hydrogène».....	105
V.3.1- Evolution de la fréquence en fonction de la température .....	106
V.3.2- Analyse de l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température.....	108



V.3.3- Analyse de l'évolution de l'intensité réduite en fonction de la température -----	110
Discussion et conclusion -----	113

## CHAPITRE VI

### CARACTERISATION OPTIQUE NON-LINEAIRE PAR METHODE «SHEW»

Introduction .....	117
VI.1- Rappels fondamentaux sur l'optique non-linéaire quadratique .....	118
VI.2- La technique «SHEW» .....	118
IV.2.1- Puissance réfléchie en polarisation TE .....	119
VI.2.2- Le dispositif expérimental .....	122
VI.3- Résultats expérimentaux .....	123
Conclusion .....	127

<b>CONCLUSION GENERALE</b> -----	<b>128</b>
----------------------------------	------------

## INTRODUCTION GENERALE

Les besoins technologiques encouragent le développement de certains matériaux destinés à l'optique non-linéaire. Dans ce cadre et pendant plusieurs années, un intérêt particulier a été donné aux matériaux inorganiques notamment aux oxydes minéraux tel le niobate de lithium. Le choix de ces matériaux est justifié par plusieurs facteurs:

- Une bonne maîtrise de leur synthèse. Ces matériaux ont fait l'objet de recherches approfondies depuis de longues années. En effet, on arrive à produire des cristaux de bonne qualité optique.
- Un domaine de transparence large: de l'ultraviolet, au proche infrarouge.
- Une bonne stabilité thermique.
- Une grande dureté due aux fortes liaisons chimiques entre les différents atomes. La découpe et le polissage de ces matériaux sont donc très simples à réaliser.
- Le seuil élevé de dommage optique.

Le handicap majeur de ces matériaux relève de leurs faibles coefficients non-linéaires. C'est pourquoi d'autres cristaux moléculaires (organiques) sont envisagés en raison de leurs coefficients non-linéaires plus importants. Malheureusement, plusieurs problèmes importants subsistent, limitant l'utilisation de ces matériaux dans des applications industrielles. Le principal problème se manifeste au niveau de leur fragilité, engendrant des problèmes de découpe et de polissage. En conséquence, durant cette dernière décennie, l'industrie cristalline s'est orienté vers d'autres voies. Des efforts sont ainsi poursuivis afin de développer des matériaux ayant des structures plus dures que celles des matériaux organiques et offrant en même temps les avantages des systèmes moléculaires organiques, à savoir une forte polarisabilité, une bonne transparence optique dans le milieu visible et une grande efficacité non-linéaire. Pour y parvenir, on greffe des ions sur des molécules organiques fortement polarisées, ce qui permet de disposer de matériaux ioniques-organiques très prometteurs pour

l'optique non-linéaire. Ces cristaux ayant de fortes liaisons ioniques, correspondent à des structures cohésives et par conséquent, à des cristaux de taille et de dureté plus importantes.

Partant de cette idée, nous avons donc synthétisé le p-nitrophénolate de sodium dihydraté (NPNa) en utilisant le p-nitrophénol comme molécule organique et l'ion  $\text{Na}^+$ . Ce nouveau matériau, de formule chimique  $[\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ONO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , cristallise dans le système orthorhombique.

Depuis les années quatre-vingt-dix jusqu'à présent ce composé n'a pas fait l'objet d'investigations particulièrement importantes, exception faite pour ses aspects structuraux et quelques études relatives à l'optique non-linéaire (les indices de réfraction et la génération de seconde harmonique (GSH)). Ces résultats partiels montrent cependant que ce composé reste très intéressant et attractif pour l'optique non-linéaire.

Concernant les études spectroscopiques des propriétés vibrationnelles de ce composé, il est à noter qu'aucune étude de ce type n'a été publiée jusqu'à présent. Notre objectif est d'apporter de nouveaux éléments pouvant aider à la bonne compréhension des propriétés de ce matériau. Pour cela nous développons quelques études fondamentales telles que:

- La préparation des cristaux et les problèmes qui y sont liés.
- La stabilité thermique du composé
- Les différents modes de vibration.
- Le comportement vibrationnel et thermique du matériau à différentes températures.
- Le rôle des liaisons «hydrogène» et leur comportement en fonction de la température.
- La possibilité d'utilisation de ce matériau comme doubleur de fréquence (GSH).

Ce mémoire débute par un premier chapitre consacré à une synthèse bibliographique des différents travaux antérieurs réalisés sur le NPNa afin de fixer l'état des connaissances sur ce matériau.

Le deuxième chapitre traite de la préparation des cristaux et de leur caractérisation; il s'articule autour de trois parties.

La première partie est consacrée à la méthode de préparation des cristaux ainsi qu'au bilan des problèmes rencontrés. Elle décrit également la structure cristallographique et la morphologie des cristaux obtenus.

La deuxième partie aborde les propriétés thermiques du cristal. Pour cela, nous utilisons deux techniques d'analyses thermiques : l'analyse calorimétrique différentielle (Differential Scanning Calorimetry) (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (TG). Les thermogrammes enregistrés nous permettent de définir le domaine de stabilité et les limites d'utilisation de ces cristaux, ainsi qu'une information sur l'existence de transition de phase à haute température.

Ce cristal présente une structure en feuillets dans le plan cristallographique bc. Dans ce plan, les liaisons entre les différentes molécules de NPNa sont assurées par les liaisons «hydrogène» de type O-H...O; elles sont au nombre de deux. Une attention spéciale sera accordée à ces liaisons et au rôle des molécules d'eau de la structure dans le maintien du réseau cristallin.

La troisième partie est consacrée à la détermination des paramètres de maille au moyen de la diffraction des rayons X afin de bien identifier les cristaux et de repérer leurs différentes orientations cristallographiques.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de NPNa par spectroscopie infrarouge et diffusion Raman à 20 K et à 300 K. Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur des poudres tandis que les spectres de diffusion Raman ont été obtenus sur des cristaux de NPNa. Le but est d'attribuer au mieux les différents modes de vibrations observés.

Le quatrième chapitre est consacré à la recherche d'une transition de phase par spectroscopie Raman. En effet, les spectres Raman à basse température (entre 20 K et 300 K) sont présentés et analysés. Nous étudions l'évolution, en fonction de la température, des différents paramètres spectraux (fréquence, largeur à mi-hauteur, intensité réduite) de certains modes mettant en évidence une évolution notable en fonction de la température. Ces résultats sont ensuite modélisés afin de nous permettre d'interpréter la nature des mécanismes liés à la transition de phase observée.

Le cinquième chapitre comprend, quant à lui, deux parties. Dans la première partie, nous présentons quelques propriétés des liaisons «hydrogène». Nous identifions les pics correspondants aux vibrations O-H ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) des deux liaisons «hydrogène» au moyen de la technique micro-Raman et par spectroscopie infrarouge. Les vibrations O...O ( $\nu_{\text{O...O}}$ ) sont mises en évidence au moyen de la diffusion Raman. Dans une deuxième partie, nous présentons les résultats de l'étude par diffusion Raman des modes de vibration O...O des deux liaisons «hydrogène» en suivant la variation de leurs paramètres spectraux en fonction

de la température. Cette étude nous permet de savoir si ces liaisons sont impliquées ou perturbées dans le phénomène de désordre.

Le sixième chapitre est consacré à l'étude de la génération de seconde harmonique des poudres de NPNa par la technique «SHEW» (Second Harmonique wave generated by an Evanescent Wave). Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la puissance de seconde harmonique créée par réflexion d'un faisceau incident sur le matériau non-linéaire étudié.

Après une description de cette méthode, nous présentons le dispositif expérimental permettant de réaliser cette étude et nous terminons par les résultats obtenus pour les poudres de NPNa. La valeur du coefficient non-linéaire effectif, ainsi que les valeurs des indices de réfraction mesurées par cette méthode sont comparées à celles trouvées dans la littérature et mesurées par d'autres méthodes.

Nous terminons ce mémoire par une conclusion générale, synthèse du travail réalisé, en évoquant les perspectives offertes pour ce type de matériau.

## INTRODUCTION GENERALE

Les besoins technologiques encouragent le développement de certains matériaux destinés à l'optique non-linéaire. Dans ce cadre et pendant plusieurs années, un intérêt particulier a été donné aux matériaux inorganiques notamment aux oxydes minéraux tel le niobate de lithium.

Le choix de ces matériaux est justifié par plusieurs facteurs:

- Une bonne maîtrise de leur synthèse. Ces matériaux ont fait l'objet de recherches approfondies depuis de longues années. En effet, on arrive à produire des cristaux de bonne qualité optique.
- Un domaine de transparence large: de l'ultraviolet, au proche infrarouge.
- Une bonne stabilité thermique.
- Une grande dureté due aux fortes liaisons chimiques entre les différents atomes. La découpe et le polissage de ces matériaux sont donc très simples à réaliser.
- Le seuil élevé de dommage optique.

Le handicap majeur de ces matériaux relève de leurs faibles coefficients non-linéaires. C'est pourquoi d'autres cristaux moléculaires (organiques) sont envisagés en raison de leurs coefficients non-linéaires plus importants. Malheureusement, plusieurs problèmes importants subsistent, limitant l'utilisation de ces matériaux dans des applications industrielles. Le principal problème se manifeste au niveau de leur fragilité, engendrant des problèmes de découpe et de polissage. En conséquence, durant cette dernière décennie, l'industrie cristalline s'est orienté vers d'autres voies. Des efforts sont ainsi poursuivis afin de développer des matériaux ayant des structures plus dures que celles des matériaux organiques et offrant en même temps les avantages des systèmes moléculaires organiques, à savoir une forte polarisabilité, une bonne transparence optique dans le milieu visible et une grande efficacité non-linéaire. Pour y parvenir, on greffe des ions sur des molécules organiques fortement polarisées, ce qui permet de disposer de matériaux ioniques-organiques très prometteurs pour

l'optique non-linéaire. Ces cristaux ayant de fortes liaisons ioniques, correspondent à des structures cohésives et par conséquent, à des cristaux de taille et de dureté plus importantes.

Partant de cette idée, nous avons donc synthétisé le p-nitrophénolate de sodium dihydraté (NPNa) en utilisant le p-nitrophénol comme molécule organique et l'ion  $\text{Na}^+$ . Ce nouveau matériau, de formule chimique  $[\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ONO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , cristallise dans le système orthorhombique.

Depuis les années quatre-vingt-dix jusqu'à présent ce composé n'a pas fait l'objet d'investigations particulièrement importantes, exception faite pour ses aspects structuraux et quelques études relatives à l'optique non-linéaire (les indices de réfraction et la génération de seconde harmonique (GSH)). Ces résultats partiels montrent cependant que ce composé reste très intéressant et attractif pour l'optique non-linéaire.

Concernant les études spectroscopiques des propriétés vibrationnelles de ce composé, il est à noter qu'aucune étude de ce type n'a été publiée jusqu'à présent. Notre objectif est d'apporter de nouveaux éléments pouvant aider à la bonne compréhension des propriétés de ce matériau. Pour cela nous développons quelques études fondamentales telles que:

- La préparation des cristaux et les problèmes qui y sont liés.
- La stabilité thermique du composé
- Les différents modes de vibration.
- Le comportement vibrationnel et thermique du matériau à différentes températures.
- Le rôle des liaisons «hydrogène» et leur comportement en fonction de la température.
- La possibilité d'utilisation de ce matériau comme doubleur de fréquence (GSH).

Ce mémoire débute par un premier chapitre consacré à une synthèse bibliographique des différents travaux antérieurs réalisés sur le NPNa afin de fixer l'état des connaissances sur ce matériau.

Le deuxième chapitre traite de la préparation des cristaux et de leur caractérisation; il s'articule autour de trois parties.

La première partie est consacrée à la méthode de préparation des cristaux ainsi qu'au bilan des problèmes rencontrés. Elle décrit également la structure cristallographique et la morphologie des cristaux obtenus.

La deuxième partie aborde les propriétés thermiques du cristal. Pour cela, nous utilisons deux techniques d'analyses thermiques : l'analyse calorimétrique différentielle (Differential Scanning Calorimetry) (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (TG). Les thermogrammes enregistrés nous permettent de définir le domaine de stabilité et les limites d'utilisation de ces cristaux, ainsi qu'une information sur l'existence de transition de phase à haute température.

Ce cristal présente une structure en feuillets dans le plan cristallographique bc. Dans ce plan, les liaisons entre les différentes molécules de NPNa sont assurées par les liaisons «hydrogène» de type O-H...O; elles sont au nombre de deux. Une attention spéciale sera accordée à ces liaisons et au rôle des molécules d'eau de la structure dans le maintien du réseau cristallin.

La troisième partie est consacrée à la détermination des paramètres de maille au moyen de la diffraction des rayons X afin de bien identifier les cristaux et de repérer leurs différentes orientations cristallographiques.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de NPNa par spectroscopie infrarouge et diffusion Raman à 20 K et à 300 K. Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur des poudres tandis que les spectres de diffusion Raman ont été obtenus sur des cristaux de NPNa. Le but est d'attribuer au mieux les différents modes de vibrations observés.

Le quatrième chapitre est consacré à la recherche d'une transition de phase par spectroscopie Raman. En effet, les spectres Raman à basse température (entre 20 K et 300 K) sont présentés et analysés. Nous étudions l'évolution, en fonction de la température, des différents paramètres spectraux (fréquence, largeur à mi-hauteur, intensité réduite) de certains modes mettant en évidence une évolution notable en fonction de la température. Ces résultats sont ensuite modélisés afin de nous permettre d'interpréter la nature des mécanismes liés à la transition de phase observée.

Le cinquième chapitre comprend, quant à lui, deux parties. Dans la première partie, nous présentons quelques propriétés des liaisons «hydrogène». Nous identifions les pics correspondants aux vibrations O-H ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) des deux liaisons «hydrogène» au moyen de la technique micro-Raman et par spectroscopie infrarouge. Les vibrations O...O ( $\nu_{\text{O...O}}$ ) sont mises en évidence au moyen de la diffusion Raman. Dans une deuxième partie, nous présentons les résultats de l'étude par diffusion Raman des modes de vibration O...O des deux liaisons «hydrogène» en suivant la variation de leurs paramètres spectraux en fonction



de la température. Cette étude nous permet de savoir si ces liaisons sont impliquées ou perturbées dans le phénomène de désordre.

Le sixième chapitre est consacré à l'étude de la génération de seconde harmonique des poudres de NPNa par la technique «SHEW» (Second Harmonique wave generated by an Evanescent Wave). Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la puissance de seconde harmonique créée par réflexion d'un faisceau incident sur le matériau non-linéaire étudié.

Après une description de cette méthode, nous présentons le dispositif expérimental permettant de réaliser cette étude et nous terminons par les résultats obtenus pour les poudres de NPNa. La valeur du coefficient non-linéaire effectif, ainsi que les valeurs des indices de réfraction mesurées par cette méthode sont comparées à celles trouvées dans la littérature et mesurées par d'autres méthodes.

Nous terminons ce mémoire par une conclusion générale, synthèse du travail réalisé, en évoquant les perspectives offertes pour ce type de matériau.

## CHAPITRE I

### **GENERALITES ET TRAVAUX ANTERIEURS SUR LE p-NITROPHENOLATE DE SODIUM DIHYDRATE (NPNa)**

#### **INTRODUCTION**

Le p-nitrophenolate de sodium dihydraté de formule chimique  $[\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ONO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dénoté NPNa, est un "nouveau matériau" pour l'optique non-linéaire (ONL). C'est un matériau ionique organique. En effet, il combine d'une part les propriétés importantes des matériaux organiques, telles que la forte polarisabilité et une très importante non-linéarité optique, d'autre part les propriétés ioniques qui se traduisent par la formation de liaisons ioniques plus fortes que les interactions de Van der Waals et les liaisons «hydrogène». Cette combinaison rend ce cristal plus dur que les cristaux exclusivement organiques et lui donne des propriétés optiques plus intéressantes.

En général, le NPNa dihydraté n'a pas fait l'objet de nombreuses investigations, exception faite des aspects structuraux et de quelques études concernant la génération de seconde harmonique (GSH) datant du début des années quatre-vingt dix. Nous présentons une sélection des résultats publiés antérieurement concernant les propriétés mécaniques, thermiques et optiques non-linéaires de ce composé.

Notons qu'il n'y a aucune contribution de la littérature internationale à propos de l'étude des propriétés vibrationnelles de ces cristaux par spectroscopie Raman ou infrarouge.

## **I.1- Les matériaux pour l'optique non-linéaire**

Ces dernières années, plusieurs types de cristaux inorganiques, organiques et organo-minéraux ayant de bonnes propriétés optiques non-linéaires (ONL) ont été proposés. Certains de ces cristaux ont même atteint un niveau élevé de développement. Cependant, plusieurs problèmes au niveau de la qualité globale de ces matériaux restent à résoudre; davantage de recherches sont nécessaires pour améliorer leurs qualités optiques ainsi que leurs propriétés mécaniques.

Les études relatives aux cristaux inorganiques ont constitué depuis de longues années l'essentiel des études dans le cadre de l'optique non-linéaire. Ils offrent beaucoup d'avantages, en particulier leur grande dureté qui les rend plus résistant aux dommages optiques, une grande résistance thermique, une bonne stabilité chimique et un large domaine de transparence optique.

Bien qu'on enregistre parmi ces matériaux de bons candidats pour des applications en optique non-linéaire, par exemple le niobate de lithium, leurs coefficients non-linéaires sont relativement faibles car les atomes sont peu polarisables.

Les matériaux organiques utilisés dans l'optique quadratique non-linéaire sont des matériaux qui présentent des structures moléculaires ayant un axe de transfert de charge (transfert de charge intramoléculaire). Par conséquent ces molécules présentent, dans la plupart des cas, une très forte hyperpolarisabilité quadratique  $\beta$ .

De nombreuses études ont été réalisées sur des cristaux organiques présentant une forte non-linéarité [1-7] avec des possibilités d'application dans la génération de seconde harmonique (GSH). Cependant, l'utilisation des matériaux organiques engendre plusieurs inconvénients. Les molécules sont faiblement liées entre elles par des liaisons de Van der Waals et/ ou par des liaisons «hydrogène». Ce sont donc des matériaux très fragiles, difficiles à couper ou à polir. En outre, il faut rappeler qu'il est difficile de faire croître des cristaux organiques de tailles respectables.

D'une façon générale, en raison des inconvénients cités ci-dessus, les composés purement organiques ont un usage limité en pratique. Récemment, une nouvelle stratégie en

ingénierie cristalline s'est basée essentiellement sur l'interaction ionique, dans le but d'obtenir des structures cristallines de plus forte cohésion.

Pour résoudre ces problèmes (dureté et tailles des cristaux...), on utilise des cristaux organo-ioniques où la molécule organique fortement polarisée est liée par une liaison ionique forte à l'ion inorganique. Des cristaux de tailles satisfaisantes, avec une haute résistance mécanique, peuvent être obtenus comme par exemple: le phosphate de 2-amino-5-nitropyridine-dihydrogène et le phosphate monohydraté de L-arginine (LAP) [5,6].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés au p-nitrophénolate de sodium dihydraté (NPNa), qui est un nouveau matériau organo-ionique (ou semi-organique). L'utilisation du p-nitrophénolate comme entité organique a été justifiée dans des études précédentes du point de vue de son hyperpolarisabilité remarquable [8]. Ce matériaux révèle des propriétés optiques non-linéaires importantes et montre que c'est un très bon doubleur de fréquence [9-11].

## I.2- Données structurales et thermiques

L'étude réalisée par Hisachi et *al.* [12] est certainement l'étude la plus complète pour ce qui est de la détermination de la structure cristallographique du composé. Elle conclut que le NPNa cristallise dans le système orthorhombique de groupe spatial  $Ima2 (C_{2v}^{22})$  avec quatre molécules par maille ( $Z=4$ ). Les paramètres de maille sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 6,892 \text{ \AA} & b &= 12,692 \text{ \AA} & c &= 6,439 \text{ \AA} \\ \alpha &= \beta = \gamma & &= 90^\circ \end{aligned}$$

Plus tard S. Brahadeeswaran et *al.* [13] ont entrepris la fabrication de NPNa. Ils ont confirmé les résultats de Hisashi concernant la structure cristallographique.

Dans le chapitre (II), nous allons détailler cette structure, raison pour laquelle nous nous limitons ici à ne donner que les coordonnées réduites de chaque atome dans l'édifice cristallin, ainsi que les longueurs des différentes liaisons et les différents angles formés (tableau I.1 et I.2).

atome	Site	x	y	z
Na	4 b	0,25	0,72822(8)	0,4188(5)
O(1)	4 b	0,25	0,32165(14)	0,8812(8)
O(2)	4 b	0,25	0,6159726	0,5281(14)
O(3)	4 b	0,25	0,63794(18)	0,8585(12)
N	4 b	0,25	0,5967(3)	0,7135(13)
C(1)	4 b	0,25	0,3862(3)	0,8430(11)
C(2)	4 b	0,25	0,4106(4)	0,6343(12)
C(3)	4 b	0,25	0,4816(3)	0,5985(12)
C(4)	4 b	0,25	0,5253(3)	0,7544(10)
C(5)	4 b	0,25	0,5027(3)	0,9635(13)
C(6)	4 b	0,25	0,4349(4)	1,0033(13)
O(W)	8 c	-0,0064(4)	0,2654(14)	0,1633(6)

Tableau I.1 : coordonnées réduites des atomes de NPNa [12].

Liaison	Distance ( Å )	Liaison	Distance ( Å )
O(1)-C(1)	1,295	O(2)-N	1,253
O(3)-N	1,238	N-C(4)	1,430
C(1)-C(2)	1,427	C(1)-C(6)	1,409
C(2)-C(3)	1,417	C(3)-C(4)	1,322
C(4)-C(5)	1,418	C(5)-C(6)	1,358
Na-O(2)	2,320		
Angle	Valeur en degré	Angle	Valeur en degré
O(2)-N-O(3)	121,3	O(2)-N-C(4)	118,2
O(3)-N-C(4)	120,4	O(1)-C(1)-C(2)	120,6
O(1)-C(1)-C(6)	121,9	C(2)-C(1)-C(6)	117,4
C(1)-C(2)-C(3)	119,0	C(2)-C(3)-C(4)	121,2
N-C(4)-C(3)	120,0	N-C(4)-C(5)	118,9
C(3)-C(4)-C(5)	121,1	C(4)-C(5)-C(6)	119,2
C(1)-C(6)-C(5)	122,0		

Tableau I.2 : Longueurs des liaisons et les angles formés par différentes liaisons dans le NPNa [12].

La figure (I.1) illustre la variation de la solubilité de NPNa dans quelques solvants (l'eau, l'éthanol et le méthanol) en fonction de la température. On constate que NPNa est plus soluble dans le méthanol que dans l'eau ou l'éthanol et que, naturellement, la solubilité dépend de la température dans tous les cas.

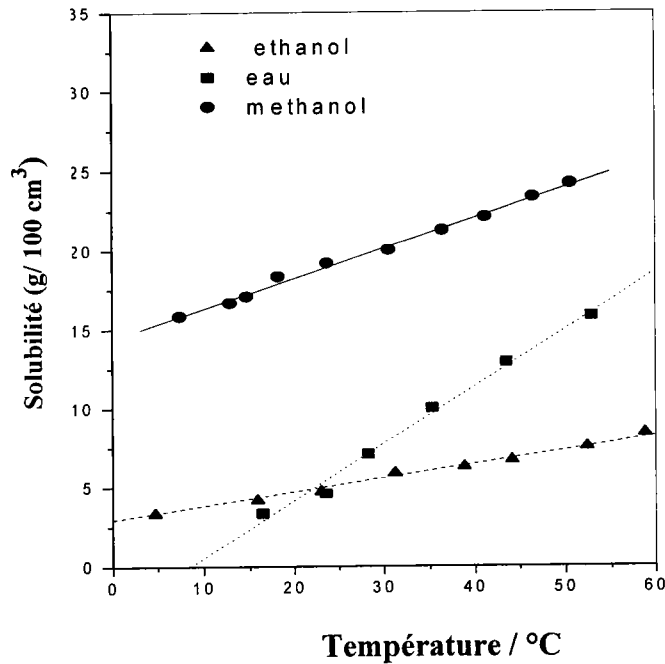


Fig. I.1 : Solubilité de NPNa dans divers solvants [9].

La valeur de la conductivité thermique pour NPNa est de  $0.63 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [9]. A titre de comparaison, nous regroupons dans le tableau (I.3) les valeurs de la conductivité thermique, donnée dans la littérature, pour quelques matériaux.

Matériaux	Conductivité thermique ( $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
KTP [9]	2,3
KDP [9]	1,2
<b>NPNa [9]</b>	<b>0,63</b>
nitrophenol [14]	0,26

Tableau I.3 : Conductivité thermique pour quelques matériaux.

### I.3- Propriétés optiques

#### I.3.1- Propriétés optiques linéaires

Comme le montre la figure (I.2), les cristaux de NPNa possèdent un large domaine de transparence, qui s'étend de 480 nm jusqu'à 2000 nm [13]. Ils sont très attractifs pour des applications en optique non-linéaire comme la génération de seconde harmonique (GSH).

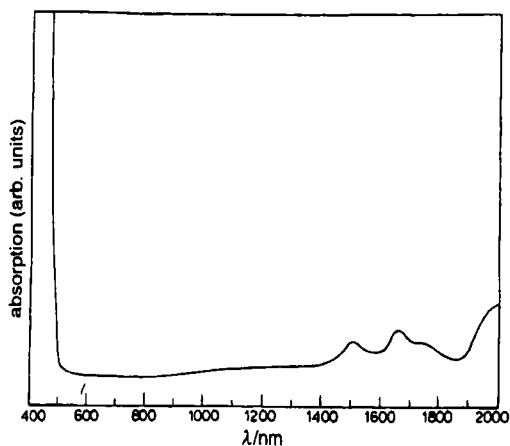


Figure I.2 : Courbe d'absorption optique de NPNa [13].

Les variations des indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde sont données par l'équation de Sellmeier suivante :

$$n_i^2 = A_i + \frac{B_i}{(\lambda^2 - C_i)} - D_i \lambda^2 \quad (\lambda \text{ en } \mu\text{m})$$

Les valeurs des constantes  $A_i, B_i, C_i$  et  $D_i$  sont données par le tableau (I.4)

Indice de réfraction		$A_i$	$B_i$	$C_i$	$D_i$
$i = x$	$n_x$	1,94742	$3,44152 \cdot 10^{-2}$	$-2,5026 \cdot 10^{-1}$	$-1,93653 \cdot 10^{-4}$
$i = y$	$n_y$	3,27728	$1,64283 \cdot 10^{-1}$	$1,43737 \cdot 10^{-1}$	$-1,52186 \cdot 10^{-4}$
$i = z$	$n_z$	2,40166	$2,84704 \cdot 10^{-2}$	$1,21847 \cdot 10^{-1}$	$-1,15938 \cdot 10^{-4}$

Tableau I.4 : Les coefficients de Sellmeier pour chaque indice de réfraction  $n_i$  [9].

L'évolution des indices de réfraction  $n_i$  en fonction de la longueur d'onde est donnée sur la figure (I.3).

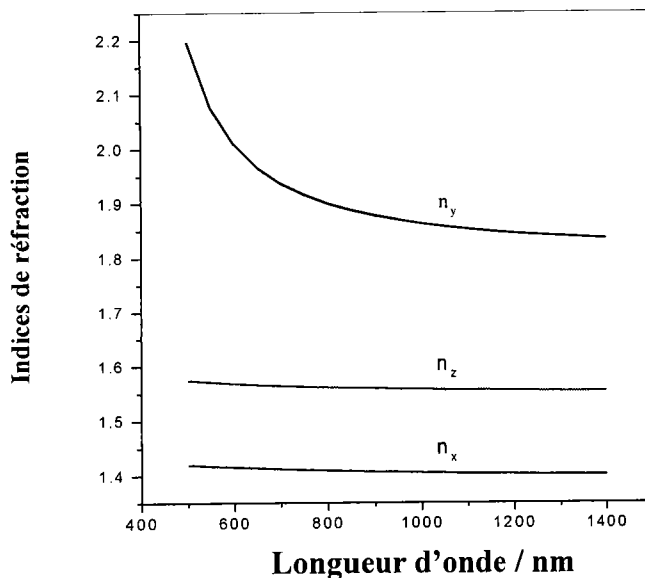


Figure I.3 : Courbe de dispersion des indices de réfraction.

La différence importante des valeurs des indices nous informe que le cristal étudié est fortement anisotrope. En effet, la valeur de  $n_y$  est très supérieure aux valeurs de  $n_x$  et  $n_z$ , particularisme très probablement lié au dipôle de l'ion nitrophénoxy dirigé suivant l'axe  $y$ .

### I.3.2- Propriétés optiques non-linéaires

A température ambiante le NPNa est biaxe (groupe ponctuel  $mm2$ ) non centro-symétrique. Il présente ainsi des effets de non-linéarité. Parmi ces effets on cite la génération de seconde harmonique (GSH) qui se traduit par l'apparition d'une onde de fréquence double  $2\omega$  à partir d'une onde fondamentale de fréquence  $\omega$ .

Les premiers essais de la génération de seconde harmonique (GSH) sur plusieurs matériaux organiques et semi-organiques, dont le p-nitrophénolate de sodium dihydraté, ont été réalisés par B.L. Davydov [11] au moyen de la technique des poudres de Kurtz et Perry [16]. Ils rapportent, dans une étude qualitative, l'intensité de seconde harmonique pour chaque matériau par rapport à l'intensité SHG du matériau de référence le formiate de lithium monohydraté (FLH). La structure du NPNa était encore inconnue à l'époque,



néanmoins cette étude a constitué une première qui révèle le grand intérêt de l'utilisation de ce matériau comme doubleur de fréquence. L'intensité de l'onde de seconde harmonique enregistré pour NPNa est dix fois supérieure à celle du formiate de lithium monohydraté ( $I_{NPNa}^{2\omega} = 10 I_{FLH}^{2\omega}$ ) et comparable à celle du composé m-nitroaniline et celle du composé 2,4-dinitrophenyl-L-alanine.

Au début des années quatre-vingt dix, les travaux ont été repris sur ce matériau par Hisachi et al. [9]. Les études de génération de seconde harmonique qu'ils ont menés sur des cristaux massifs ont permis d'estimer le coefficient non-linéaire effectif ( $d_{\text{eff}}$ ) de NPNa à 5 pm / V pour l'accord de phase de type I. A titre de comparaison leur mesure de  $d_{\text{eff}}$  pour le KTP est de 4,2 pm / V. Pour ces deux mesures l'accord de phase type II du KDP ( $d_{\text{eff}} = 0,4$  pm/V) a été pris comme référence.

## Conclusion

La forte anisotropie de NPNa ainsi que son coefficient non-linéaire effectif  $d_{\text{eff}}$  font de NPNa un matériau très attractif pour des applications en optique non-linéaire et en particulier comme doubleur de fréquence.

Bien que la structure cristallographique du NPNa ait été complètement déterminée, cette étude bibliographique montre que la connaissance de ce matériau reste à compléter.

Plusieurs questions relatives aux propriétés de ce composé demandent à être examinées. Ces questions concernent par exemple: la préparation des échantillons de qualité contrôlée, ou la détermination de la zone de stabilité thermique du matériau. Ajoutons qu'aucune étude spectroscopique des propriétés vibrationnelles n'a été réalisée. On ne dispose donc d'aucune connaissance des différents modes de vibration, du comportement du matériau à différentes températures ou encore de l'existence d'éventuelles transitions de phases.

Ce travail a, par conséquent, pour but d'apporter des éléments de réponse à certaines de ces questions et de prouver l'intérêt que peut présenter un tel composé.

## Références :

- [1] J. C. Baumert, R. J. Twieg, G. C. Bjorklund, J. A. Logan and C. W. Dirk, "Crystal growth and characterization of 4-(N, N-dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzene, a new organic material for nonlinear optics", *Appl. Phys. Lett.* **51** (19), 1484 (1987).
- [2] J. D. Bierlein, L. K. Cheng, Y. Wang and W. Tam, "Linear and nonlinear optical properties of 3-methyl-4-methoxy-4-nitrostilbene single crystals", *Appl. Phys. Lett.* **56** (5), 423 (1990).
- [3] S. Ducharme, W. P. Risk, W. E. Moerner, V. Y. Lee, R. J. Twieg and G. C. Bjorklund, "Intracavity frequency doubling of Nd:YAG laser with an organic nonlinear optical crystal", *Appl. Phys. Lett.* **57** (6), 537, (1990).
- [4] H. Yamamoto, S. Katogi, T. Watanabi, H. Sato, S. Miyata and T. Hosomi, "New molecular design approach for noncentrosymmetric crystal structures: Lambda (A)-shaped molecules for frequency doubling", *Appl. Phys. Lett.* **60** (8), 935 (1992).
- [5] Z. Kotler, R. Hierle, D. Josse, J. Zyss and R. Masse, "Quadratic nonlinear-optical properties of new transparent and highly efficient organic-inorganic crystal: 2-amino-5-nitropyridinium-dihydrogen phosphate (2A5NPDP)", *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**, 534 (1992).
- [6] G. Dhanaraj, T. Shripathi and H. L. Bhat, "Growth and defect characterization of L-arginine phosphate monohydrate", *J. Crystal Growth*, **113**, 456 (1991).
- [7] M. Ozaki, K. Daido, K. Yoshino, M. Nakagawa and T. Suzuki, "Nonlinear optical properties of carbohydrazono-pyrazole derivatives with excellent transparency", *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1068, (1992).
- [8] M. Muthuraman, M. Bagieu-Beucher, R. Masse, J. F. Nicoud and G. R. Desiraju, "Sodium 4-nitrophenolate 4-nitrophenol dihydrate crystal: a new herringbone structure for quadratic nonlinear optics", *J. Mater. Chem.* **9**, 1471 (1999).
- [9] H. Minemoto, Y. Ozaki, N. Sonoda and T. Sasaki, "Crystal growth and the nonlinear optical properties of 4-nitrophenol sodium salt dihydrate and its deuterated material", *J. Appl. Phys.* **76** (7), 3975 (1994).
- [10] H. Minemoto, Y. Ozaki, N. Sonoda and T. Sasaki, "Intracavity second-harmonic generation using a deuterated organic ionic crystal", *Appl. Phys. Lett.* **63** (26), 3565 (1993).
- [11] B. L. Davydov, S. G. Kotovshchikov and V. A. Nefedov, "New nonlinear organic materials for generation of the second harmonic of neodymium laser radiation", *Sov. J. Quantum Electron.* **7** (1), 129 (1977).
- [12] H. Minemoto, N. Sonoda and K. Miki, "Structure of sodium p-nitrophenolate dihydrate", *Acta Cryst.* **C48**, 737 (1992).
- [13] S. Brahadeeswaran, V. Venkataramanan, J. N. Sherwood and H. L. Bhat, "Crystal growth and characterization of semiorganic nonlinear optical material: sodium p-nitrophenolate dihydrate", *J. Mater. Chem.*, **8** (3), 613 (1998).

- [14] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and M. C. Nicolaou, “*Thermophysical Properties of Matter*”, TPRC Data Series IFI/Plenum, New York, Vol. 10 (1973).
- [15] M. J. Weber “*Handbook of laser science and technology*” CRC, Boca Raton, FL, Vol. 4 (1986).
- [16] S. K. Kurtz and T. T. Perry, “*A Powder Technique for the evaluation of nonlinear optical materials*” J. Appl. Phys. 39 (8), 3798 (1968).

## CHAPITRE II

# CROISSANCE, CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE ET ETUDE THERMIQUE DES CRISTAUX DE NPNa

### INTRODUCTION

Ce chapitre sera développé en trois parties :

Dans la première partie nous décrirons les différentes méthodes utilisées pour la croissance et la fabrication des échantillons monocristallins de p-nitrophénolate de sodium dihydraté (NPNa). Nous parachèverons cette partie par une discussion détaillée de leur structure cristallographique et de leur morphologie.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude thermodynamique des cristaux par des techniques d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et thermo-gravimétrique (TG). Nous préciserons le domaine de stabilité et nous étudierons le processus de décomposition ainsi que les liaisons «hydrogène» qui sont responsables du maintien de l'édifice cristallin.

La troisième partie sera consacrée à la caractérisation cristallographique par diffraction de rayons X dans l'objectif de confirmer la structure par la détermination des paramètres de maille. Nous décrirons brièvement la méthode utilisée, ainsi que l'appareillage et nous présenterons les résultats obtenus.

## **II.1- Synthèse et Préparation des cristaux de NPNa**

### **II.1.1- Considérations préliminaires**

Les difficultés liées à la synthèse de cristaux de bonne qualité sont diverses. Les mécanismes conduisant à une fabrication parfaite sont inconnus.

De nombreux procédés sont cependant développés dans la littérature [1-5]. Pour chaque espèce il faut chercher les conditions favorables à sa synthèse. Pour avoir une vue plus complète de la formation des cristaux en solution, on peut se référer aux travaux de A.A. Chernov [2] et G.T. Kohman [3] dans lesquels le processus de croissance est décrit en détail.

### **II.1.2- Technique de préparation et Appareillage**

#### **II.1.2.1- Principe de croissance**

La méthode d'évaporation lente [4] adoptée est fondée sur la connaissance de la variation de solubilité de la substance en fonction de la température.

Le principe est d'établir, à une température donnée, l'équilibre entre la solution et le cristal puis de déplacer lentement cet équilibre de façon à ce que la phase solide se développe régulièrement.

#### **II.1.2.2- Evaporation isotherme du solvant**

A température donnée, on peut atteindre la zone de saturation par élimination très lente du solvant. Ceci provoque un développement lent et régulier de la phase solide et par conséquent la croissance des cristaux. Il est impératif de bien choisir la température d'évaporation [4] :

- Si la température est trop élevée le solvant s'évapore trop vite et le cristal n'aura pas le temps de se former.
- Si la température est trop faible, un précipité peut se former et on n'aura jamais une formation de cristaux.

### II.1.2.3- Variation de la température

La solubilité étant fonction de la température, il suffit de faire varier cette dernière très lentement dans le sens d'une diminution de la solubilité pour que l'on puisse faire croître des cristaux. Ceci nécessite des appareils équipés d'un système permettant une régulation très soignée de la température et de la faire varier d'une manière progressive lente et continue.

Cette méthode est très favorable pour faire croître des cristaux pour lesquels la variation de solubilité en fonction de la température est convenable, ce qui est le cas de NPNa (figure I.1).

### II.1.2.4- Appareillage

La synthèse des échantillons de NPNa s'effectue à l'intérieur d'une étuve de type «corps noir» (brevet CNRS n° 79534) [6]. Une coupe verticale de cette étuve est représentée sur la figure (II.1).

Les principales caractéristiques de cette étuve sont :

- Des échanges thermiques très rapides, grâce à une enceinte interne ( $E_1$ ) en cuivre rouge noirci, pour laquelle la conductivité, l'absorption et le rayonnement sont importants. Une telle enceinte fonctionne comme un corps noir.
- Un chauffage assuré par de larges nappes de fils Nichrome montés sur panneaux amovibles, entre l'enceinte ( $E_1$ ) et une deuxième enceinte en cuivre rouge brillant. La consommation électrique est ainsi très faible compte tenu des couches isolantes à l'extérieur de l'étuve.
- Une régulation de la température est assurée par un thermomètre à contact à descente programmable à moins de 1°C par jour.
- L'observation à l'intérieur de l'étuve est effectuée par une petite fenêtre placée dans le panneau avant; un système extérieur lampe et lentille diffuse la lumière latéralement vers l'intérieur par un verre dépoli afin de ne pas perturber les échanges thermiques lors de l'observation.

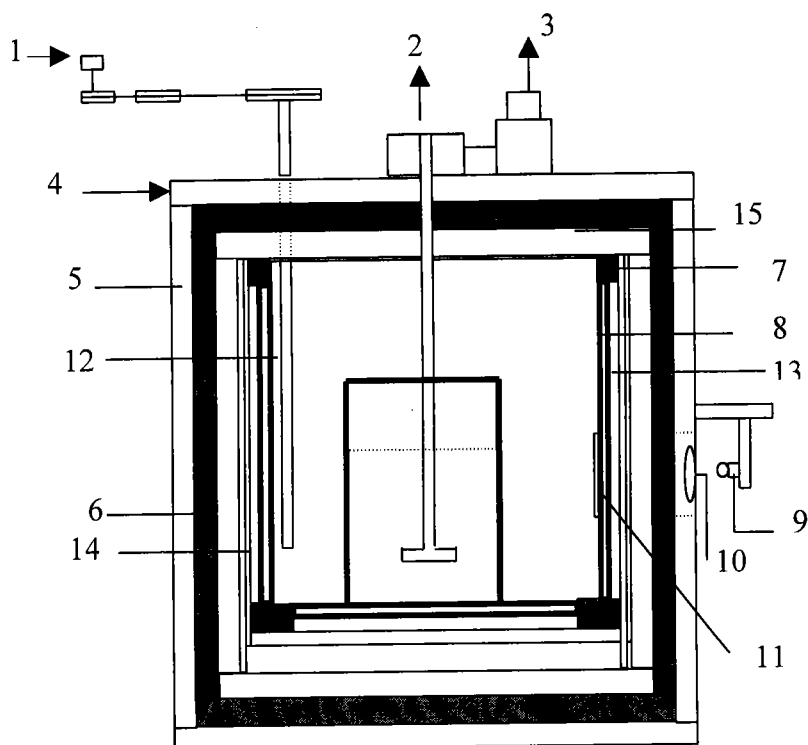


Fig. II.1: Etuve type "corps noir" [6].

(1) système de variation de température, (2) système d'agitation, (3) moteur; (4) bâti métallique; (5) parois, (6) isorel, (7) panneaux amovibles, (8) enceinte rigide (E1), (9) lampe, (10) lentille, (11) verre dépoli, (12) thermomètre à contact, (13) éléments chauffants, (14) feuille de cuivre, (15) enceinte (E2)

## II.1.3- Préparation des cristaux de NPNa

### II.1.3.1- Synthèse

La méthode que nous avons adoptée pour la cristallogénèse de NPNa est celle de l'évaporation lente du solvant en faisant varier lentement la température. La synthèse se fait en deux étapes :

#### ➤ Première étape

La matière première utilisée pour la synthèse des monocristaux de NPNa est l'hydroxyde de sodium en solution (NaOH, H<sub>2</sub>O) et le p-nitrophénol (p-NP) de formule chimique brute C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> sous forme de poudre cristalline. Les produits sont dissous dans l'eau et mélangés pour avoir une solution aqueuse homogène. Les solutions préparées ont été purifiées plusieurs fois par un banc de filtrage sous vide partiel. Cette technique permet



d'obtenir des solutions très claires dépourvues de suspensions. Les solutions aqueuses sont placées dans des cristallisoirs en pyrex (modèle SPEX) recouverts par un couvercle percé d'un trou de diamètre adapté, permettant d'avoir la saturation progressive souhaitée. Le diamètre du trou permet, entre autre, d'éviter l'évaporation rapide et massive du solvant ce qui empêche la formation des germes parasites à la surface ou d'un précipité grimpaant le long des parois du récipient.

Pour éviter tout échange thermique avec l'extérieur, l'ensemble est placé dans une étuve (fig. (II.1)) dont la température maximale est 40°C. On a obtenu des cristaux plats transparents et de grandes tailles (2x4x7 mm<sup>3</sup>). Ils sont tétrahydratés de formule chimique [Na(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ONO<sub>2</sub>)].4H<sub>2</sub>O et ils cristallisent dans un réseau monoclinique de groupe spatial P2<sub>1</sub>/c [7]. La maille élémentaire contient huit édifices moléculaires (Z=8). Malheureusement, ces cristaux perdent leur transparence, ils deviennent opaques et s'effritent environ une heure après le début de leur exposition à l'air ambiant. Ceci indique qu'ils sont instables. Ils subissent un changement de structure cristallographique. Les cristaux opaques obtenus au cours de cette transformation spontanée correspondent au p-nitrophénolate de sodium dihydraté (NPNa) de formule chimique [Na(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ONO<sub>2</sub>)].2H<sub>2</sub>O. Il cristallise dans un système orthorhombique de groupe spatial Ima2 [8-11].

Les données cristallographiques sur ces deux types de matériaux sont rassemblées dans le tableau ci-dessous [7].

	Composé dihydraté	Composé tétrahydraté
Groupe spatial	Ima2	P2 <sub>1</sub> /c
Paramètres de maille / Å	a = 6,892 b = 19,692 c = 6,439	a = 11,944 b = 6,968 c = 26,002
Nombre de molécules par maille (Z)	4	8
Masse moléculaire / g	197,12	233,153

### ➤ Deuxième étape

Le produit opaque obtenu précédemment (NPNa opaque) est dissout dans le méthanol pur. La solution obtenue est placée dans l'étuve à une température initiale de 40°C ou 37°C. La température, qui est l'une des plus grandes contraintes durant cette synthèse, est ramenée à 25°C à raison de 0,1°C à 1°C par jour. Par une méthode en tout point identique à celle décrite dans la première étape, on obtient des cristaux transparents, de couleur jaune et de forme bipyramidale. Ils gardent leur transparence au contact de l'air. Ces cristaux sont dihydratés et cristallisent dans le système orthorhombique de groupe spatial  $Ima2$  avec  $Z = 4$ . Ce sont ces cristaux que nous avons utilisés dans nos études.

#### **II.1.3.2- Morphologie cristalline**

Les cristaux de NPNa synthétisés ont toujours une morphologie bien spécifique avec des bords pointus, à la différence de certains cristaux organiques, qui montrent une irrégularité de certaines faces et une croissance tronquée le long de certaines directions particulières.

Comme signalé ci-dessus, la croissance de NPNa dans le méthanol conduit à des cristaux de couleur jaune et de forme bipyramidale. Le cristal présente trois faces principales (011), (110) et (010) dont l'ordre des tailles dépend de la méthode de préparation.

Deux cas peuvent être observés en fonction de la méthode utilisée:

1- Une évaporation lente du solvant (méthanol) en refroidissant à partir de 37°C. Le refroidissement s'effectue à raison de 0,5°C par jour jusqu'à la température minimale de l'étuve (25°C). Les faces sont développées dans l'ordre des tailles suivant :

$$(011) > (110) > (010)$$

2- Une cristallisation à partir de températures plus hautes (environ 40°C), conduit à une taille plus importante de la face (010) par rapport aux autres faces, l'ordre de tailles devient :

$$(010) > (011) > (110).$$

La forme développée par les cristaux de NPNa, ainsi que l'indexation des différentes faces correspondantes sont représentées sur la figure (II.2).

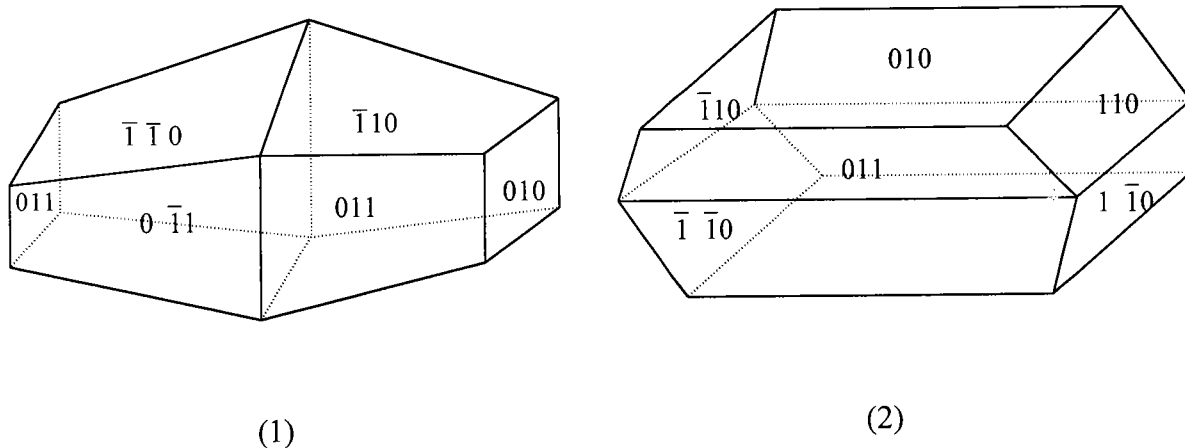


Figure II.2: Morphologie et faciès du cristal de NPNa [8-9] :  
 (1) évaporation à partir de 37°C; (2) évaporation à partir de 40°C

## II.2- Structure Cristallographique

### II.2.1- Symétrie cristalline

Le NPNa de formule chimique  $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_4\text{ONO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans un système orthorhombique de groupe spatial  $\text{Ima}_2$  ( $C_{2v}^{22}$ ) correspondant au groupe ponctuel  $\text{mm}2$ . La maille élémentaire contient quatre molécules de NPNa ( $Z=4$ ). Les paramètres de maille sont les suivants [7-11] :

$$a = 6,892\text{\AA} ; b = 19,692\text{\AA} ; c = 6,439\text{\AA}$$

Le schéma de la figure (II.3), extrait des tables internationales de cristallographie [12], représente les éléments de symétrie de la maille élémentaire du groupe  $\text{Ima}_2$ .

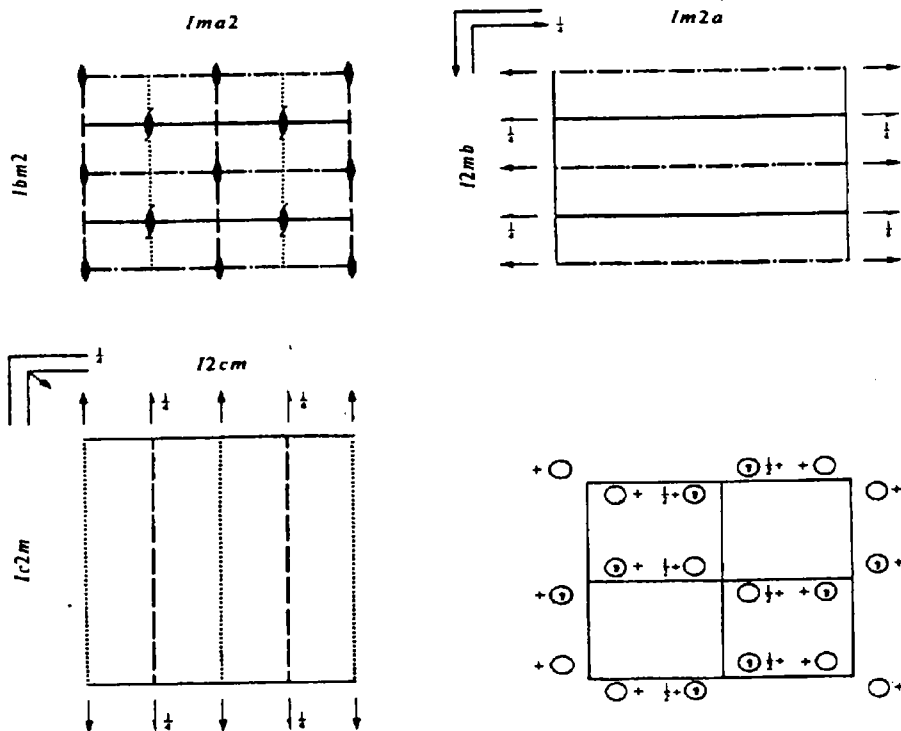


Figure II.3 : Groupe spatial  $C_{2v}^{22}$  [12].

Les positions équivalentes associées à chaque axe de symétrie du groupe spatial  $Ima2$  [12] (figure (II.4)) permettent de donner la position de chaque espèce d'atome dans la maille élémentaire.

D'après les données cristallographique et structurales sur  $NPNa$  [10], tous les atomes sont en position particulière 4b sauf les molécules d'eau qui sont en position générale 8c.

Positions	Coordonnés			
Multiplicité				
Notation de Wykoff				
Symétrie de cite	(0,0,0)+	(1/2, 1/2, 1/2)+		
8 c 1	$x, y, z$	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	$x + \frac{1}{2}, \bar{y}, z$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, y, z$
4 b m ..	$\frac{1}{4}, y, z$	$\frac{3}{4}, \bar{y}, z$		
4 a ..2	0,0, z	$\frac{1}{2}, 0, z$		

Tableau II.1 : Les coordonnées des positions équivalentes et générales du groupe spatial  $C_{2v}^{22}$ .

## II.2.2- Description et discussion de la structure

La figure (II.5) montre un édifice moléculaire de NPNa ainsi que le repérage des différents atomes au sein de ce dernier.

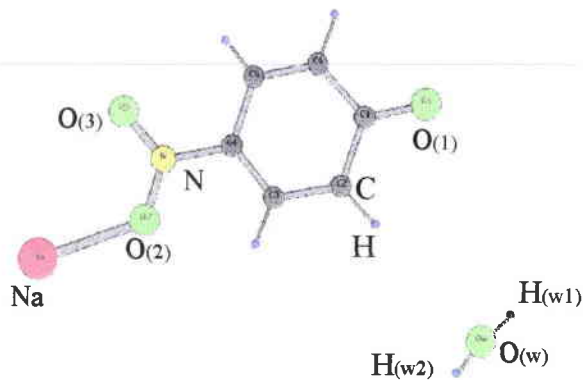
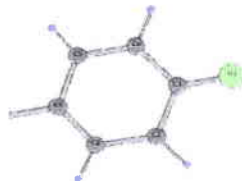


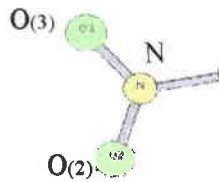
Figure II.4 : molécule NPNa.

L'édifice moléculaire de NPNa est composé des quatre entités suivantes :

➤ L'ion phénoxy (cycle benzénique) :



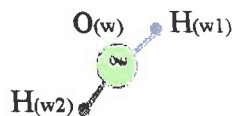
➤ Le groupement NO<sub>2</sub> :



➤ L'ion Na<sup>+</sup> :



➤ Les molécules d'eau :



Les molécules d'eau jouent un grand rôle dans le maintien de l'édifice cristallin par l'intermédiaire des liaisons «hydrogène» de type O-H...O, dénotées dans la suite (HB). Ces liaisons font intervenir l'oxygène O(1) et les groupements O(w)-H(w1) et O(w)-H(w2) des molécules d'eau. On compte deux liaisons «hydrogène» dont les valeurs des longueurs et des angles qu'elles forment sont regroupés dans le tableau (II.1).

Liaisons		$d(O...O_i)$ ( Å )	$d(O-H_i)$ ( Å )	Angle (O-H...O <sub>i</sub> ) (deg)
<i>i=I</i>	O(w)-H(w1)...O(1)	2,800	1,00	178
<i>i=II</i>	O(w)-H(w2)...O(1)	2,789	1,03	173

Tableau (II.2) : Longueurs des liaisons «hydrogène» dans le NPNa et les valeurs des angles qu'elles forment [10,15].

Dans le tableau (II.2), l'indice *i* se réfère à la *i*<sup>ème</sup> liaison hydrogène (*i* = I,II). Les longueurs caractéristiques O(w)-H(w1)...O(1) et O(w)-H(w1) de la première liaison «hydrogène» sont notées respectivement  $d(O...O_i)$  et  $d(O-H_i)$ . La dénomination est la même pour la deuxième liaison.

Sur la figure (II.5), nous donnons une représentation des liaisons «hydrogène» dans le NPNa (traité bleu). Elles forment une chaîne infinie en zig-zag le long de l'axe *c* (formation d'une chaîne infinie de molécules d'eau) elles assurent ainsi la cohésion du cristal.

Notons que dans la figure (II.5), les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau ne sont pas représentés pour alléger la figure. Ils seront identifiés en indiquant l'atome d'oxygène de la molécule d'eau O(w).

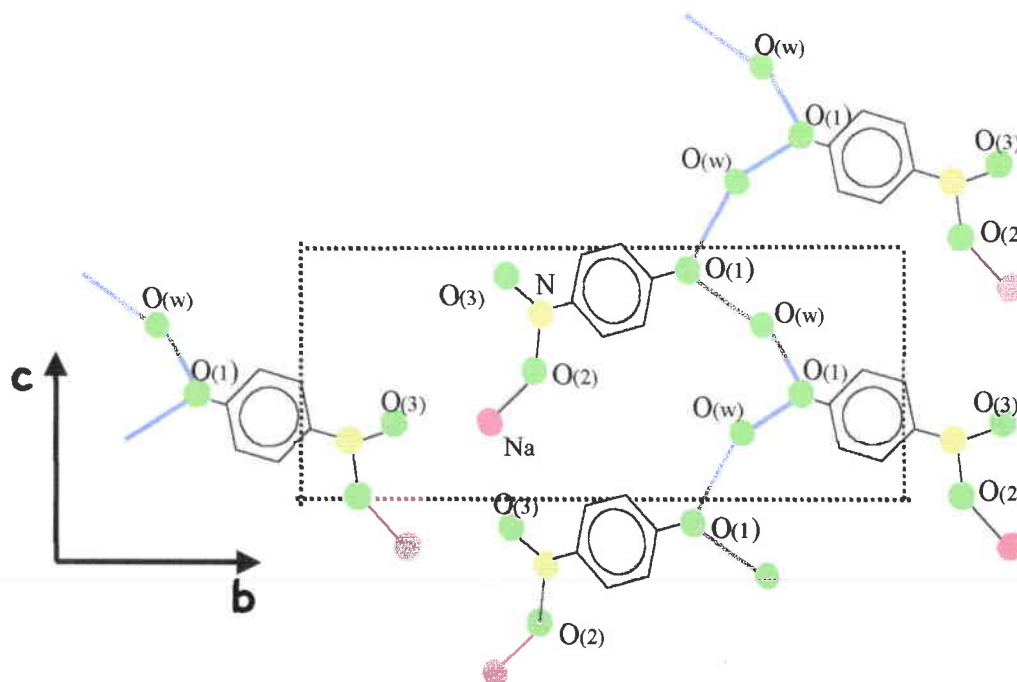


Figure II.5 : Liaisons «hydrogène» dans le NPNa.  
HB1 : liaison hydrogène n°1, HB2 : liaison hydrogène n°2

Afin de bien comprendre et de se représenter spatialement la géométrie de la structure de NPNa, les figures (II. 6, II.7 et II.8) décrivent respectivement les différentes projections dans les plans cristallographiques bc, ab et ac.

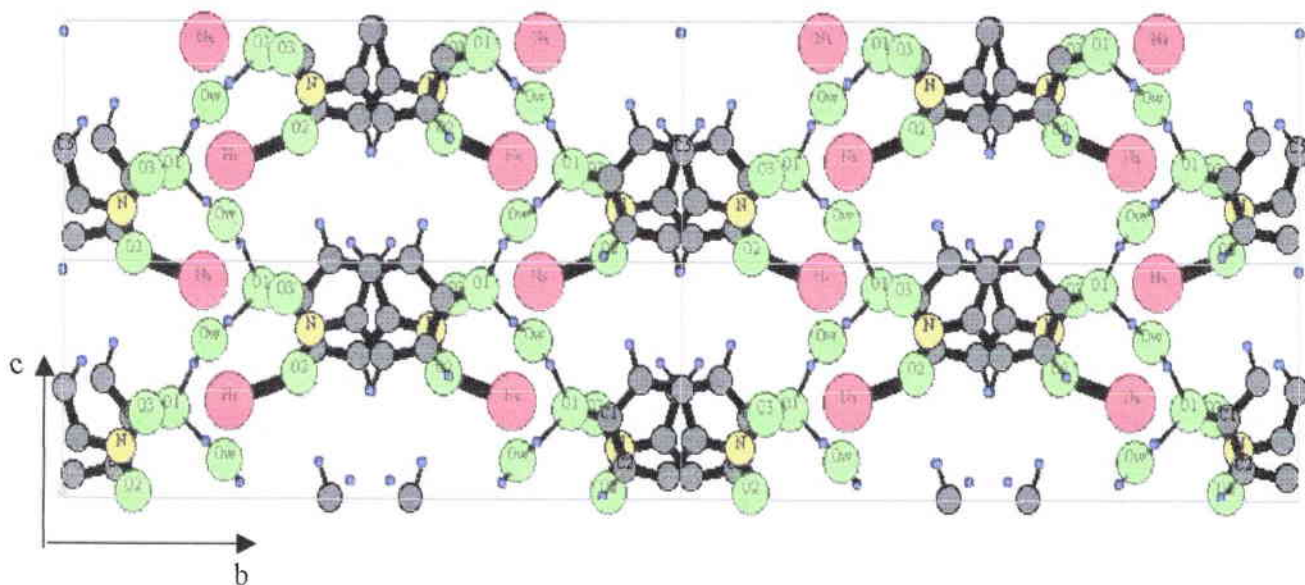


Figure II.6 : Projection de la structure de NPNa dans le plan bc

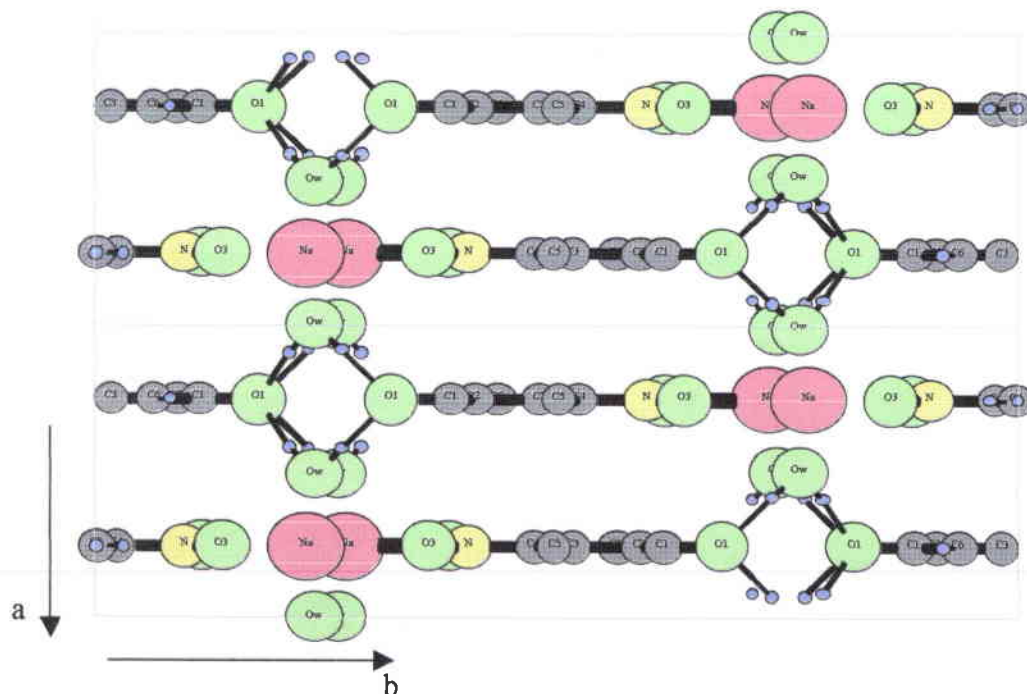


Figure II.7 : Projection de la structure de NPNa dans le plan ab

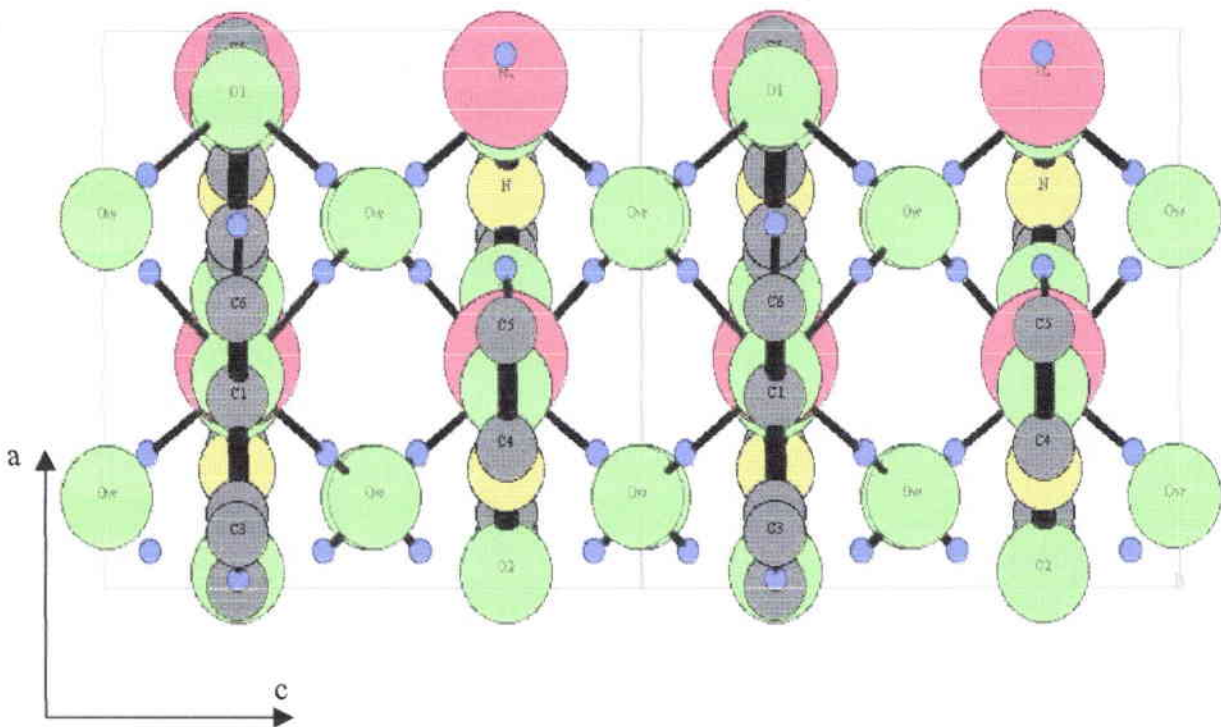


Figure II.8 : Projection de la structure de NPNa dans le plan ac

- Na
- O
- N
- H
- C



L'ion nitrophenoxy se trouve dans le plan bc et l'angle entre le moment dipolaire de la molécule et l'axe b est d'environ  $11,3^\circ$  [8].

Nous pouvons constater que l'ensemble des molécules se regroupent en feuillets orientés parallèlement au plan bc (figures II.6 et II.7). Dans un même feuillet, deux ions nitrophenoxy se joignent entre eux par des liaisons «hydrogène».

Dans le cristal NPNa, l'ion nitrophenoxy et l'ion sodium sont liés par des liaisons ioniques. L'ion sodium est entouré par six atomes [13-14] :

- ◆ quatre atomes d'oxygène  $O_{(w)}$ , disposés symétriquement, symétriques deux à deux, appartenant aux molécules d'eau du réseau cristallin. Ils définissent le plan équatorial.
- ◆ deux oxygènes  $O_{(2)}$  et  $O_{(3)}$  du groupement  $NO_2$ .

L'ion  $Na^+$  est fortement lié à l'atome d'oxygène  $O_{(2)}$  du groupement  $NO_2$ , la longueur de cette liaison est de  $2,320 \text{ \AA}$ . Il est aussi entouré par l'atome  $O_{(3)}$  à une distance de  $2,664 \text{ \AA}$  et par quatre oxygènes  $O_{(w)}$  des molécules d'eau disposé deux à deux à une distance de  $2,358 \text{ \AA}$  et  $2,398 \text{ \AA}$ .

La figure (II.9) extraite de la figure (II.7) montre les liaisons que forme l'ion  $Na^+$  ainsi que son environnement au sein de l'édifice moléculaire.

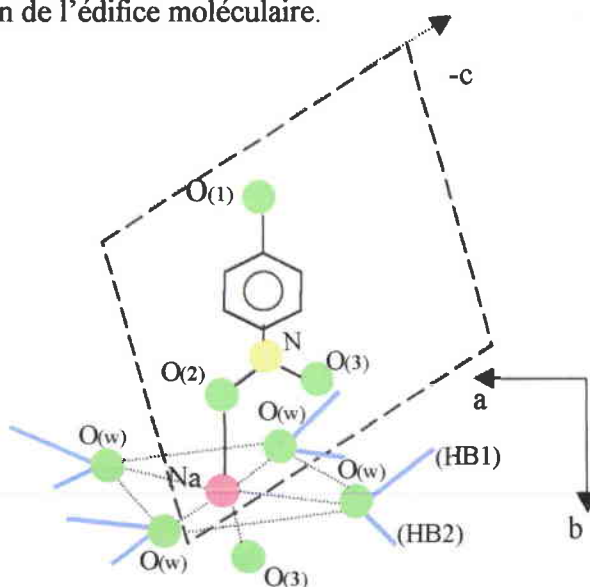


Figure II.9 : L'environnement de l'ion  $Na^+$ .

## **II.3-Analyse thermique par thermogravimétrie et analyse calorimétrique différentielle**

### **II.3.1- Introduction**

Comme nous l'avons déjà signalé, le NPNa est dihydraté. L'édifice cristallin est maintenu par des liaisons «hydrogène» existant entre l'atome O<sub>(1)</sub> du cycle benzénique et les atomes des molécules d'eau. Ces liaisons sont responsables en grande partie de la cohésion du cristal. Il nous semble donc très important d'étudier et d'analyser le comportement thermique et le processus de décomposition de NPNa afin de préciser son domaine de stabilité, d'étudier et de caractériser les liaisons «hydrogène». Ces analyses peuvent mettre en évidence des anomalies thermiques révélant d'éventuelles transitions de phase avant le processus de décomposition.

Dans ce but, nous avons utilisé deux techniques d'analyses thermiques : l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) (differential scanning calorimetry) et l'analyse thermogravimétrique (TG).

### **II.3.2- Principes de mesure et dispositifs expérimentaux**

#### **II.3.2.1- L'analyse calorimétrique différentielle (DSC)**

Cette méthode a des applications diverses, par exemple les études des transitions de phase, de fusion, les mesures de pureté et la détermination du domaine de stabilité thermique. Elle consiste à déterminer l'enthalpie d'une transformation d'un produit lors de la variation de sa température en mesurant le flux thermique entre l'échantillon étudié et un matériaux de référence thermiquement inerte. Ces deux corps sont placés dans deux cellules différentes chauffées de façon identique avec des vitesses variables. Le couplage entre les deux cellules est assuré par une plaque de céramique. Des thermocouples, placés sous chacune des deux cellules, permettent de mesurer la différence de flux thermique entre les deux cellules. Les différents éléments de la méthode sont représentés sur la figure (II.10).

La détermination du coefficient de transfert de la chaleur et la différence de flux thermique entre les deux cellules en fonction du temps lors du chauffage ou du refroidissement, permettent le calcul de la quantité de chaleur absorbée ou dégagée dans la cellule d'étude lors d'une transformation . 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 lors des transformations endothermiques ou exothermiques de l'échantillon.

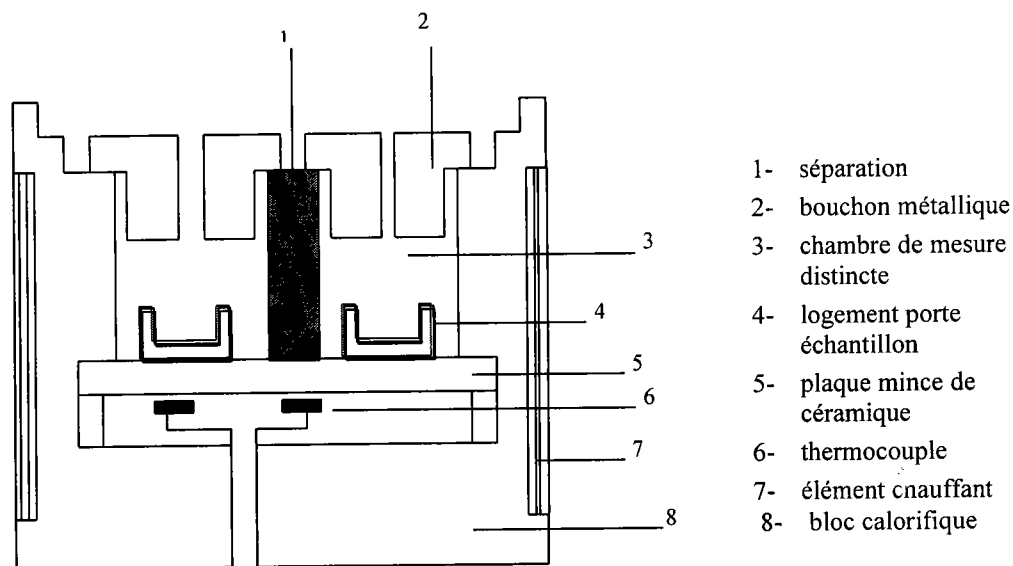


Figure II.10 : Cellule d'étude DSC ( Document Setaram )

La chaleur totale mise en jeu au cours d'une transformation peut ainsi être mesurée par la détermination de l'aire du pic observé sur un thermogramme du composé étudié par référence à la mesure de l'aire correspondant à une transformation connue d'un étalon..

L'appareil utilisé est de type SETARAM DSC92. Sa limite de détection est de l'ordre de  $20\mu\text{W}$  et peut fonctionner sur une gamme de températures allant de l'ambiante à  $500^{\circ}\text{C}$ . En plus de la cellule d'étude et du calorimètre décrits ci-dessus, l'appareil comprend un contrôleur qui gère les transferts thermiques et un ordinateur qui pilote l'ensemble de l'appareillage, permettant ainsi de gérer l'acquisition et le traitement des données à l'aide du logiciel SETARAM DSC92.

### II.3.2.2- La thermogravimétrie (TG)

Le principe de la thermogravimétrie (TG) consiste à mesurer continuellement les variations de poids d'un produit en fonction de la variation croissante au cours du temps de la température. Ceci nous permet de déterminer le domaine de stabilité thermique du composé.

Connaissant la composition initiale de l'échantillon, il est possible de déterminer la nature du (des) produit(s) intermédiaire(s) et du (des) produit(s) final(s) issus de chaque transformation, ainsi que la nature du résidu final. Cependant, dans de nombreux cas, il est difficile d'être catégorique sur la nature des liaisons affectées par ces modifications sans procéder à l'examen du résidu.

La thermogravimétrie offre des possibilités d'applications variées, par exemple l'étude de la déshydratation et de la décomposition de la matière, l'étude de l'oxydation et de la combustion des produits organiques combustibles.

L'appareil utilisé lors des mesures de thermogravimétrie est de type SETARAM TGA 92 ( figure II.11 ) dont la sensibilité permet de détecter des variations de poids allant jusqu'à 1µg. Cet appareil est constitué des éléments suivants:

- Une thermobalance comprenant une balance de précision (échantillon de masse maximale 50mg), protégée par une cloche et un four pouvant fonctionner sous atmosphère contrôlée. L'échantillon est placé dans une nacelle en silice accrochée à un fléau de la balance, équilibré grâce à des petites billes de plomb.
- Un contrôleur et un calculateur, identiques à ceux utilisés dans la DSC. Le contrôleur peut être commuté pour le fonctionnement en TG ou en DSC.

La gestion des deux techniques ainsi que l'acquisition et le traitement des données se fait par deux logiciels différents pour la TG et la DSC. Pour l'ATG, l'acquisition et la gestion des données se fait à l'aide du logiciel SETARAM TGDTA92 .

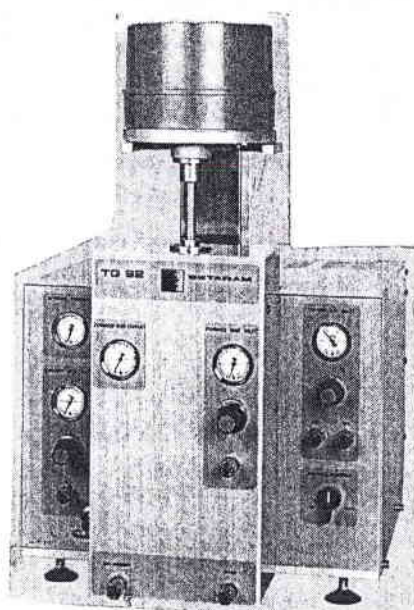


Figure II.11 : Photographie de l'appareil de TG.

#### II.4.2- Résultats de l'analyse thermique du NPNa

Les thermogrammes DSC et TG, présentés sur la figure (II.12), ont été mesurés entre 20°C et 400°C, sur un échantillon de NPNa d'une masse de 10,3 mg. La vitesse optimale de montée en température a été fixée à 2°C par minute, vitesse suffisamment faible pour obtenir une bonne précision sur l'évolution de la perte de poids et sur les positions des pics DSC.

L'analyse de la courbe DSC montre qu'aux alentours de 90°C le flux thermique commence à subir des variations et présente un pic à caractère endothermique dont le minimum se situe à 140°C. La courbe DSC rejoint la ligne de base aux environs de 160°C. A ce pic nous associons une perte de poids qui atteint 16,8% aux alentours de 153°C, enregistrée sur le thermogramme TG. Or, la proportion pondérale des deux molécules d'eau dans un groupement moléculaire NPNa est de 18%, ce qui confirme que la perte de poids déduite du diagramme TG (16,8%) correspond au départ complet des deux molécules d'eau existant dans la structure du composé et, par conséquent, à la rupture des liaisons «hydrogène» associées qui assurent la cohésion du cristal.

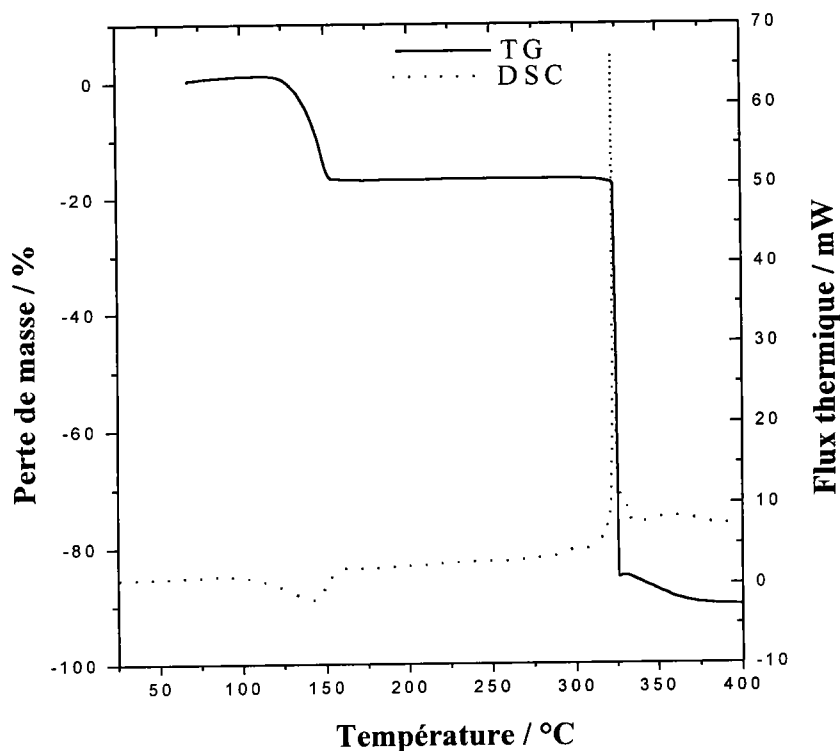


Figure II.12 : Thermogrammes DSC et ATG de NPNa.

Le deuxième pic mis en évidence par la DSC, a un maximum qui se situe à 322°C. Il correspond à une transformation exothermique et est associé à la décomposition brusque de la molécule (explosion) par une réaction d'oxydoréduction intramoléculaire. A ce pic correspond une perte de poids brutale et considérable enregistrée par la TG de l'ordre de 68,2% entre 323 °C et 325°C. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par Brahadeeswaran [9]. Au delà de 325°C la fraction de la matière restante est de 15% qu'on peut attribuer à  $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}$  résiduel. En effet, le pourcentage pondéral calculé de  $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}$  est de 16% pour un groupement moléculaire NPNa.

La figure (II.12), montre aussi l'absence de toute anomalie ou de pic endothermique entre la température ambiante et le début de déshydratation et entre la déshydratation et la décomposition (explosion) du cristal. On peut donc en conclure qu'il n'existe pas de transition de phase à haute température dans ce matériau.

Comme nous l'avons déjà signalé, la cohésion de NPNa est assurée par les liaisons «hydrogène» de type O-H...O. Nous allons nous intéresser au domaine de rupture de ses liaisons provoquant le départ des molécules du réseau cristallin.

Notre étude est focalisée sur le pic endothermique du thermogramme DSC attribué à ce phénomène. Nous avons effectué l'ajustement de ce pic avec la fonction suivante:

$$f(x) = a \exp \left[ - \ln(2) \frac{\ln^2 \left( \frac{(x-b)(c^2-1)}{dc} + 1 \right)}{\ln^2(c)} \right]$$

où a, b, c et d sont les paramètres de l'ajustement et x représente la température.

Le résultat de l'ajustement ainsi que le domaine de températures concerné est représenté sur la figure (II.13). Nous signalons que cette courbe a été inversée pour faciliter les calculs.

L'objectif de l'ajustement est de déterminer l'aire du pic concerné. Ceci nous permettra d'évaluer l'énergie mise en jeu au cours de la rupture des liaisons «hydrogène» par l'utilisation de l'expression de l'enthalpie suivante:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (\text{Kcal mole}^{-1})$$

$\Delta H$  représente la variation de l'enthalpie entre les deux températures  $T_1$  et  $T_2$  et  $C_p$  est la capacité calorifique à pression constante. Elle est donnée par :

$$C_p = \frac{\frac{dH}{dt} \frac{M}{m}}{\frac{dT}{dt}} \quad (\text{J.K}^{-1} \text{ mole}^{-1})$$

avec:

$dT/dt$ : vitesse de montée en température ( $\text{K.s}^{-1}$ )

$dH/dt$ : signal DSC (Watt)

M : masse molaire (g)

m : la masse de l'échantillon (g)

L'ajustement montre la présence de deux pics endothermiques correspondant à la rupture des deux liaisons «hydrogène».

Le résultat du calcul de l'enthalpie donne  $\Delta H_1 = 7,96 \text{ kcal.mol}^{-1} = 33,27 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour le premier pic que nous attribuons à la rupture de la première liaison «hydrogène» de longueur  $2,80 \text{ \AA}$ .

Le second pic donne une enthalpie  $\Delta H_2 = 8,1 \text{ kcal.mol}^{-1} = 33,85 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , correspondant à la rupture de la deuxième liaison «hydrogène» de longueur  $2,789 \text{ \AA}$ .

L'énergie totale de déshydratation correspondant aux ruptures des deux liaisons «hydrogène» est :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 16 \text{ kcal.mol}^{-1} = 66,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Nous constatons que la valeur de cette somme est proche de celle correspondant à l'évaporation d'une molécule d'eau ( $13 \text{ kcal/mol}$ ) [16-17].

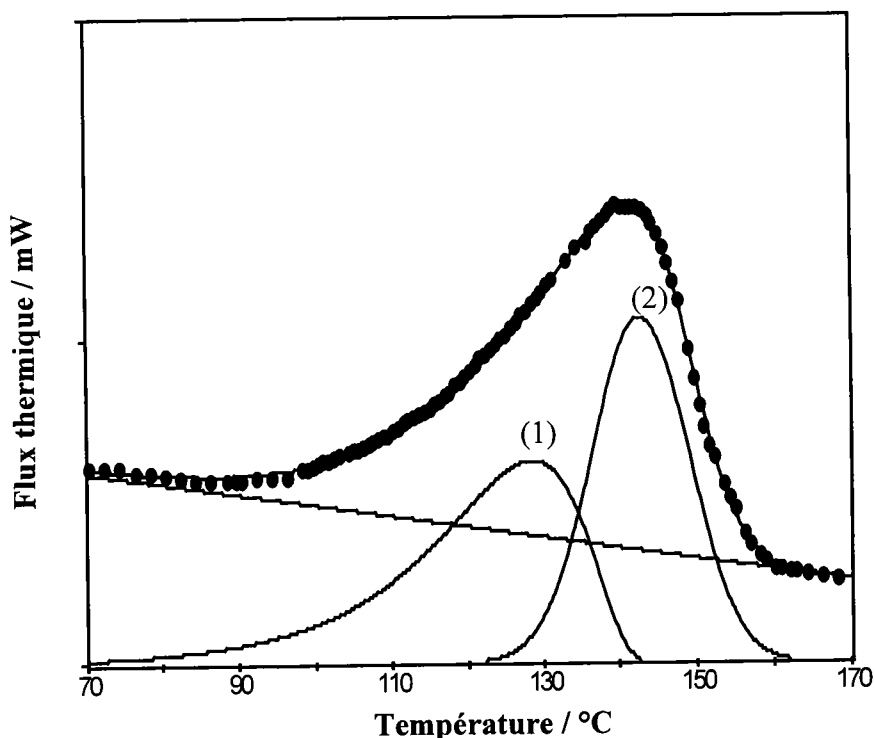


Figure II.13 : Ajustement du pic correspondant au départ des molécules d'eau.



## II.4- Caractérisation cristallographique et confirmation de la structure

### II.4.1- Introduction

Après avoir synthétisé les cristaux de NPNa, il nous reste à contrôler la structure, c'est à dire nous assurer que les monocristaux préparés cristallisent bien dans le système attendu. Il nous faut également repérer la bonne orientation des cristaux, étape importante dont dépendent l'étude de la diffusion Raman, les mesures électro-optiques et la génération de seconde harmonique. La morphologie des cristaux de NPNa nous facilite la tâche. Pour ce faire nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X à température ambiante dans une chambre de précession. Cette technique est l'une des techniques les plus indiquées pour la caractérisation cristallographique des monocristaux.

Grâce à cette méthode nous avons réalisé des clichés de précession représentant une image du réseau réciproque. Les paramètres de maille sont déterminés en mesurant les positions des taches de diffraction. L'examen des réflexions systématiques permet de confirmer le groupe spatial auquel appartient le matériau analysé.

Nous présentons brièvement l'appareillage utilisé et nous exposons les résultats obtenus.

### II.4.2- Dispositifs expérimentaux

#### II.4.2.1- La source de rayons X

Le générateur utilisé pour les mesures de diffraction des rayons X est de type FR 590 d'ENRAF NONIUS à haute tension stabilisée. La tension d'accélération maximale que peut fournir ce générateur est de 60 kV avec un courant de quelques dizaines de mA. Pour les clichés nous avons utilisé une anticathode de cuivre dont les raies d'émission ont les longueurs d'onde caractéristiques:

$$\text{Cu}_{k\alpha_{1,\alpha_2}} = 1,54051 \text{ \AA}, \text{Cu}_{k\beta} = 1,39223 \text{ \AA}$$

Pour avoir un rayonnement monochromatique on intercale dans le trajet des rayons X un filtre de nickel qui réduit l'intensité de la raie  $\text{Cu}_{k\beta}$  à moins de  $1/100^{\text{ème}}$  de celle de la raie  $\text{Cu}_{k\alpha}$  qui perd à son tour la moitié de son intensité après filtrage.

### II.4.2.2- La chambre de précession

Pour nos clichés de précession, nous avons utilisé une chambre modèle FR504 d'ENRAF NONIUS, qui donne une image non déformée d'un plan réciproque permettant ainsi la détermination immédiate des paramètres de maille. Cette chambre est constituée d'un ensemble mobile comprenant le porte film, l'écran annulaire permettant la sélection de l'ordre du cliché, ainsi que le porte échantillon fixé sur une tête goniométrique à double berceau. L'ensemble est solidaire et animé d'un mouvement de précession d'angle  $\mu$  autour de la direction du rayonnement monochromatique. On dispose aussi d'une lunette et d'un miroir permettant un réglage précis de l'orientation de l'échantillon par rapport à la direction des rayons X. Les différents éléments constitutifs de la chambre de précession sont représentés sur la figure (II.14)

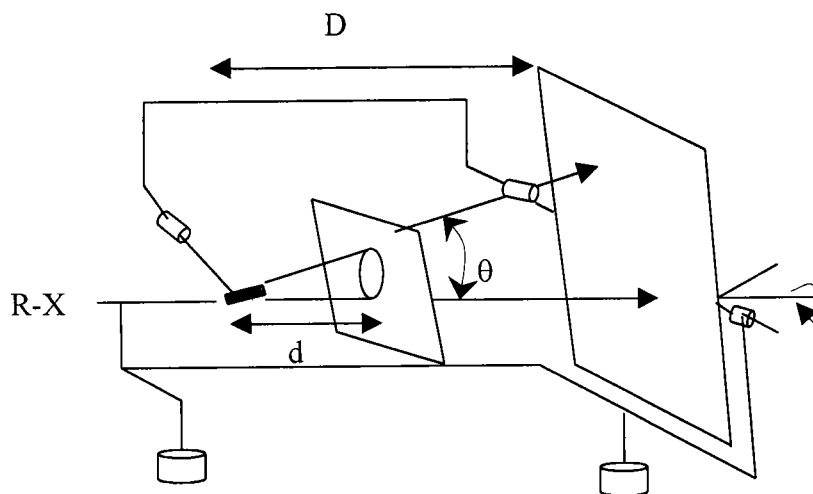


Figure II.14 : Représentation schématique de la chambre de précession [18].

Les paramètres essentiels dans la méthode de précession sont:

- L'angle de précession  $\theta$
- La distance cristal-film  $D$
- La distance cristal-écran  $d$
- Le rayon annulaire  $r$

Pour un cliché d'ordre zéro, exemple  $(0kl)$ ,  $(h0l)$ , ou  $(hk0)$ , le tableau (II.2) indique, pour des angles  $\theta$  et des rayons annulaires  $r$  de l'écran donnés, les distances cristal-écran à respecter. Ces valeurs sont considérées pour une distance cristal-film de 60mm.

		Angles de précession $\theta$					
		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 II.3 : Distances cristal-film dans la technique de précession [19].

### II.4.2.3- Résultats

Un cliché de précession représente une image du réseau réciproque. Toute mesure sur le cliché donne la distance  $d_{hkl}^*$  entre deux nœuds d'une rangée du réseau réciproque correspondant à la distance  $d_{hkl}$  des plans réticulaires du réseau direct [19-20] :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda \cdot D}{d_{hkl}^*} \quad (\text{II.1})$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X .

Les valeurs des paramètres a, b et c sont donc obtenues au moyen de la relation (II.1) :

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

De même les angles  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$  et  $\gamma^*$  entre les axes du réseau réciproque se mesurent directement sur le cliché obtenu, il leur correspond les angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  du réseau direct :

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

La détermination complète des paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  nécessite trois clichés correspondant à trois orientations différentes de l'échantillon. Chaque orientation permet de déterminer trois de ces paramètres. Les différentes configurations de mesure pour un cliché d'ordre zéro sont données dans le tableau (II.4).

Orientation	Plans réflecteurs	Paramètres mesurés
(100)	(0kl)	b, c, $\alpha$
(010)	(h0l)	a, c, $\beta$
(001)	(hk0)	a, b, $\gamma$

Tableau II.4 : Configurations de mesure pour le cliché de précession

Enfin, l'étude des extinctions systématiques sur les clichés de précession permet de déterminer le groupe spatial dans lequel cristallise le composé.

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées à température ambiante sur les échantillons de NPNa pour les trois orientations (010), (100) et (001). Les conditions expérimentales que nous avons adoptées sont les suivantes:

- longueur d'onde des rayons X :  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA} (\text{Cu}_{k\alpha}, \text{filtre Ni})$
- Angle de précession :  $\theta = 25^\circ$
- Distance cristal-film :  $D = 60 \text{ mm}$
- Distance cristal-écran :  $d = 32,2 \text{ mm}$
- Ecran annulaire :  $r = 15 \text{ mm}, \Delta r = 3 \text{ mm}$
- Puissance :  $P = 0,9 \text{ kW} (I = 25 \text{ mA}; V = 40 \text{ kV})$

- Temps d'exposition :  $t = 4$  heures

L'analyse des diagrammes des rayons X montre, d'après les réflexions systématiques obtenues, que le NPNa appartient à un réseau orthorhombique de groupe spatial  $Ima2$  ( $C_{2v}^{22}$ ).

Les valeurs des paramètres de maille calculées à partir des mesures faites sur les différents clichés sont en bon accord avec celles données dans la littérature [8-11] (tableau II.5).

	Nos mesures	Référence [11]
a	6,877 Å	6,892 Å
b	19,680 Å	19,692 Å
c	6,423 Å	6,439 Å
$\alpha, \beta, \gamma$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tableau II.5 : Comparaison entre nos résultats et les valeurs de la littérature concernant les paramètres de maille pour NPNa

## Conclusion

Nous sommes en mesure de faire croître des monocristaux de p-nitrophénolate de sodium dihydraté, en général de bonne qualité, en utilisant la méthode d'évaporation lente du solvant.

L'analyse thermique par les techniques DSC et TG nous a permis de déterminer la zone de stabilité de NPNa. Le cristal est thermiquement stable entre la température ambiante et le début du processus de déshydratation ainsi qu'entre la déshydratation complète et la décomposition qui se fait sans fusion.

L'analyse des différents thermogrammes nous a permis de mettre en évidence les ruptures des liaisons «hydrogène» liées aux différents départs des molécules d'eau de la structure cristalline. L'exploitation du thermogramme DSC a permis l'évaluation de l'énergie nécessaire pour faire perdre au cristal ses molécules d'eau, qui est une conséquence de la rupture des liaisons «hydrogènes».

Les thermogrammes DSC et TG du composé ne montrent aucune anomalie entre la température ambiante et le début du processus de déshydratation et entre la déshydratation complète et la décomposition. Ceci indique que le NPNa ne présente aucune transition de phase décelable à haute température correspondant à des modifications cristallographiques du réseau cristallin initial.

La technique de diffraction des rayons X nous a permis de confirmer la structure cristallographique, de déterminer les paramètres de maille, ainsi que de repérer les différentes orientations de l'échantillon.

## Références:

- [1] G. Dhanaraj, T. Shripathi and H. L. Bhat, "Growth and defect characterization of *L*-arginine phosphate monohydrate", J. Crystal Growth, 113, 456 (1991).
- [2] A. A. Chernov, "Formation of crystals in solutions", Contemporary Physics 30 (4), 251 (1989).
- [3] G. T. Kohman in "The art and science of growing crystals", J. J. Gilman Editor, J. Wiley and Sons (1963).
- [4] J. L. Ribet, "Projet d'un centre de cristallogenèse. Caractérisation de quelques croissances cristallines". Thèse Montpellier (1972).
- [5] W. H. Grodkiewicz and D. J. Nitti, "Oxide crystal growth by flux evaporation", J. Amer. Ceram. Soc., 49 (10), 576 (1966).
- [6] A. M. Vergnoux, J. Giordano and J. L. Ribet, "Synthèse de monocristaux d'acétate de lithium dihydraté dans une étuve type "corps noir" " J. Crystal Growth, 1, 110 (1967).
- [7] S. Brahadeeswaran, V. Venkataramanan and H. L. Bhat, "Nonlinear optical activity of anhydrous and hydrated sodium *p*-nitrophenolate", J. Crystal Growth, 205, 548 (1999).
- [8] H. Minemoto, Y. Ozaki, N. Sonoda and T. Sasaki, "Crystal growth and the nonlinear optical properties of 4-nitrophenol sodium salt dihydrate and its deuterated material", J. Appl. Phys. 76 (7), 3975 (1994).
- [9] S. Brahadeeswaran, V. Venkataramanan, J.N. Sherwood and H. L. Bhat, "Crystal growth and characterization of semiorganic nonlinear optical material: sodium *p*-nitrophenolate dihydrate", J. Mater. Chem., 8 (3), 613 (1998).
- [10] H. Minemoto, N. Sonoda and K. Miki, "Structure of sodium *p*-nitrophenolate dihydrate", Acta Cryst. C48, 737 (1992).
- [11] H. Minemoto, Y. Ozaki and N. Sonoda and T. Sasaki, "Intracavity second-harmonic generation using a deuterated organic ionic crystal", Appl. Phys. Lett. 63 (26), 3555 (1993).
- [12] *International tables for crystallography*, Vol. A, Space group symmetry, Kluwer Academic Publishers (1989), New York.
- [13] R. P. Sharma, S. Kumar, K. K. Bhasin and E. R. T. Tiekink, "Redetermination of the crystal structure of sodium *p*-nitrophenolate dihydrate,  $\{Na(O_2NC_6H_4-p)(H_2O)\}$ " Z. Kristallogr. , 212, 169 (1997).
- [14] M. Muthuraman, Y. Le Fur, M. Bagieu-Beucher, R. Masse, J. F. Nicoud and G. R. Desiraju, "Sodium 4-nitrophenolate 4-nitrophenol dihydrate crystal: a new herringbone structure for quadratic nonlinear optics", J. Mater. Chem. 9, 1471 (1999).

- [15] H. Minemoto, N. Sonoda, K. Miki, "*Structure of p-nitrophenol sodium salt dihydrate*", Supplementary publication No. SUP 54597, British library .
- [16] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 61<sup>st</sup> edition, Boca Raton USA (1980-1981).
- [17] K. Mouaïne, P. Becker and C. Carabatos-Nédelec, "*Thermal and spectroscopic study of dehydration of lithium formate monohydrate single-crystals*" J. Therm. Anal. Cal. 55, 807 (1999).
- [18] M.J Buerger, «*The precession method in X-Ray crystallography*» John Wiley and Sons (1964).
- [19] E.W. Nuffield, "*X-Ray diffraction methods* ", John Wiley and Sons (1966).



## CHAPITRE III

### **ETUDE PAR SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE DE p-NITROPHENOLATE DE SODIUM DIHYDRATE (NPNa): ATTRIBUTION DES MODES DE VIBRATION**

#### INTRODUCTION

Jusqu'à présent, à notre connaissance, les spectres de vibrations des cristaux de NPNa n'ont jamais fait l'objet d'une étude approfondie et systématique. Nous avons donc réalisé cette étude par spectroscopie Raman à différentes températures et par infrarouge à la température ambiante. L'objectif est d'essayer de bien caractériser les spectres de vibrations sur la base de la structure cristallographique et d'essayer d'attribuer l'ensemble des fréquences observées aux différents modes de vibration attendus. A cet effet les spectres Raman à température ambiante et à basse température (20K) seront pris en compte. L'étude à 20 K permet d'avoir des spectres mieux résolus et plus intenses. 5

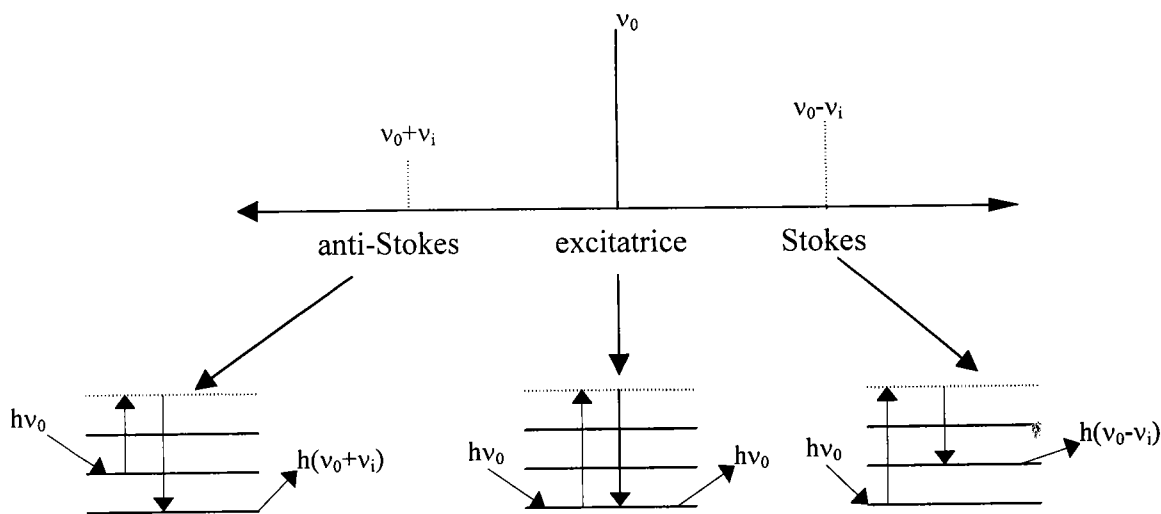
### III.1- Diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une technique largement employée pour étudier les modes de vibration d'assemblages atomiques ou moléculaires et notamment de réseaux cristallins.

La diffusion Raman est une diffusion inélastique de photons entraînant un changement de la longueur d'onde de la radiation réémise. Elle correspond à la modulation de la polarisabilité du cristal par les modes de vibrations optiques (pour un vecteur d'onde  $q = 0$ ). Les décalages de fréquences observés entre la fréquence initiale du faisceau incident et les fréquences du spectre de diffusion sont caractéristiques d'une liaison donnée et correspondent aux fréquences de vibration des atomes constitutifs de l'assemblage.

Lorsque le faisceau incident excitateur de fréquence  $\nu_0$  traverse un échantillon, certains photons interagissent avec des atomes et subissent des modifications énergétiques. On observe alors différents cas:

- Si, les photons traversent l'échantillon sans changement énergétique on parle de la diffusion Rayleigh.
- Au contraire, s'il y a changement énergétique, on parle de spectroscopie Raman. On observe alors chaque type de vibrations sous la forme de deux raies de part et d'autre de la raie excitatrice. Il s'agit de la raie Stokes (perte d'énergie) et de la raie anti-Stokes (gain d'énergie).
- 



Dans le processus de diffusion Raman les variations d'énergie sont mesurées en écart relatif par rapport à l'énergie excitatrice; c'est le déplacement Raman exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

Cependant, toutes les vibrations ne se manifestent pas, dans tous les cas, à la fois en diffusion Raman et en absorption infrarouge. Le mécanisme d'interaction et les règles de sélection sont différents dans les deux techniques spectrales [7].

### III.2- Dispositif et conditions expérimentales

#### Spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre à double monochromateur de type SPEX (model 1401) équipé d'un compteur de photons avec un photomultiplicateur de type RCAC 31034 refroidi par effet Peltier. L'ensemble du spectromètre ainsi que l'acquisition des données sont gérés par un système de contrôle microinformatisé SPEX DATAMATE.

Pour les mesures à basse température, les échantillons étudiés sont placés sous vide dans un cryostat de type AIR-PRODUCT-DISPLEX à détente Joule-Thompson d'hélium, qui permet l'étude du composé entre 10 K et 300 K. Ce cryostat est asservi par un régulateur permettant de sélectionner la température de travail avec une incertitude de 2K.

Nous avons utilisé la raie verte à 514.5 nm comme lumière excitatrice fournie par un laser à argon ionisé modèle SPECTRA PHYSICS.

La figure (III.1) représente le dispositif expérimental de spectroscopie Raman utilisé.

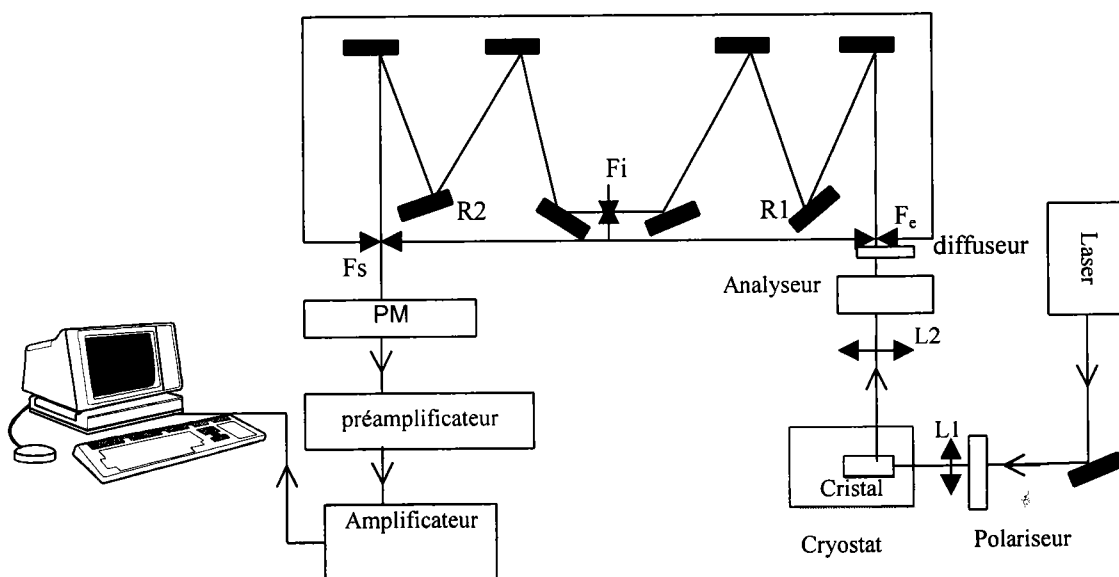


Figure III.1: Le dispositif expérimental de spectroscopie Raman

La géométrie de diffusion généralement utilisée est celle à angle droit:

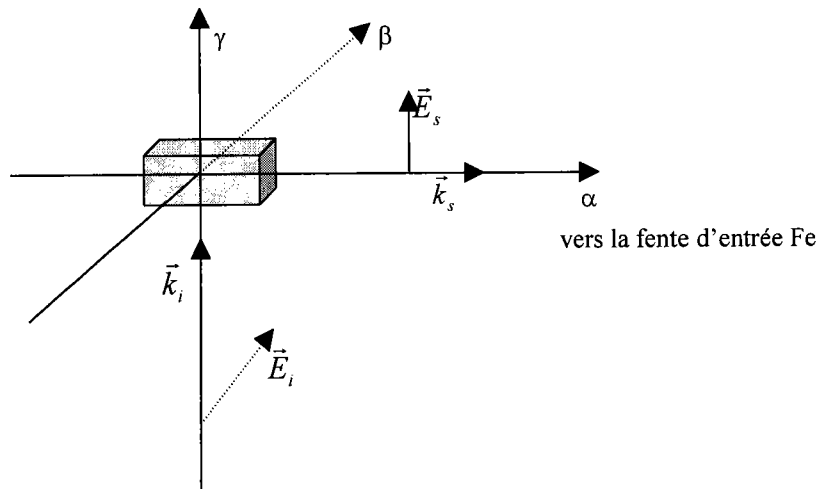


Figure III.2: Géométrie de diffusion correspondant à la configuration  $\gamma(\beta\gamma)\alpha$ .

où  $(\alpha, \beta, \gamma)$  correspondent aux axes cristallographiques et/ou du laboratoire  $(x, y, z)$ .

$\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_s$  sont respectivement les vecteurs d'onde incident et diffusé et  $\vec{E}_i$ ,  $\vec{E}_s$  sont les champs électriques (polarisations) associés respectivement.

La notation  $\gamma(\beta\gamma)\alpha$ , qui sera adoptée dans la suite, indique que le rayon incident est parallèle à l'axe  $\gamma$  et polarisé suivant  $\beta$  alors que le faisceau diffusé à  $90^\circ$  se propage le long de l'axe  $\alpha$  avec une polarisation suivant  $\gamma$ .

### Micro-Raman

Pour certaines observations, l'utilisation d'un dispositif micro-Raman s'avère bénéfique. Dans ce montage, le faisceau laser rouge ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) est focalisé sur l'échantillon grâce à un microscope; on peut donc étudier des zones très réduites. Le signal émis est observé en rétrodiffusion; il est analysé par une caméra CCD qui permet d'enregistrer toutes les longueurs d'onde en même temps. Le dispositif ne permet pas, par contre, d'approcher les très basses fréquences.

### III.3 – Analyse et dénombrement des modes de vibration par la théorie des groupes

#### III.3.1- Tenseurs Raman, activité Raman et infrarouge

Comme nous l'avons vu aux chapitres (I) et (II), le NPNa cristallise dans un système orthorhombique du groupe spatial  $Ima2 = C_{2v}^{22}$  (groupe ponctuel  $mm2$ ), avec quatre molécules par maille élémentaire [1-6].

Afin d'observer les différents modes de vibration, nous avons adopté la configuration décrite dans le paragraphe (III.2) et illustrée dans la figure (III.2). Ainsi, pour le choix des orientations des axes et des directions de polarisation du rayon incident et du rayon diffusé, nous donnons dans le tableau (III.1) la table de caractères du groupe  $C_{2v}$  pour les quatre représentations irréductibles  $A_1, A_2, B_1, B_2$  [7].

$C_{2v}^{22}$	E	$C_{2z}$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{yz}$			Activités (R,IR)
	{h <sub>1</sub>  0 0 0}	{h <sub>4</sub>  0 0 0}	{h <sub>27</sub>  1/2 0 0}	{h <sub>26</sub>  1/2 0 0}			
$A_1$	1	1	1	1	z	xx, yy, zz	R, IR
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	xy	R
$B_1$	1	-1	1	-1	x, $R_y$	zx	R, IR
$B_2$	1	-1	-1	1	y, $R_x$	yz	R, IR

Tableau (III.1): Table des caractères du groupe  $C_{2v}$ .

Les modes  $A_1, B_1$  et  $B_2$  sont des modes polaires, les directions de leurs moments dipolaires électriques sont suivant z, x et y respectivement. Ainsi, ils sont actifs à la fois en absorption infrarouge et en diffusion Raman, alors que ceux associés à  $A_2$  sont actifs uniquement en spectroscopie Raman.

Les tenseurs de polarisabilité associés aux quatre représentations irréductibles ont les formes suivantes [7] :

$$A_1 = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

$$A_2 = \begin{pmatrix} 0 & \alpha_{xy} & 0 \\ \alpha_{yx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$B_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \alpha_{xz} \\ 0 & 0 & 0 \\ \alpha_{zx} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$B_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{yz} \\ 0 & \alpha_{zy} & 0 \end{pmatrix}$$

Pour une géométrie de diffusion donnée, caractérisée par les polarisations de la lumière incidente et diffusée, la connaissance de ces tenseurs nous permet de déterminer les modes participant au processus de diffusion. Sachant que le tenseur de polarisabilité est symétrique, la polarisabilité de la molécule est donc caractérisée par six composantes indépendantes :  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{yz}$  et  $\alpha_{zx}$ . Pour observer tous les modes de vibration nous devons par conséquent examiner six géométries différentes.

### III.3.2- Dénombrement des modes de vibrations par la théorie des groupes

Le nombre total d'atomes par maille élémentaire dans NPNa est de 84. Ils sont tous en positions particulières 4b (voir chapitre (II) page 25), sauf les molécules d'eau qui sont en positions générales. Ceci conduit à 252 modes de vibrations dont 249 modes optiques et trois modes acoustiques.

Dans notre dénombrement, nous admettons, en première approximation, une distinction complète entre les modes de vibration internes (aux groupements moléculaires) et les modes de vibration externes (rotations, translations des ions ou du réseau). Ceci est justifié par le fait que les liaisons intermoléculaires sont faibles par rapport aux liaisons intramoléculaires.

Connaissant le nombre d'atomes invariants associés à chaque opération de symétrie et en calculant le caractère de chaque représentation, il nous est possible d'effectuer le calcul du nombre de modes appartenant à chaque type de vibration (voir annexe).

La représentation des vibrations  $\Gamma_{\text{vib}}$  peut être décomposée en somme directe de représentations irréductibles du groupe ponctuel  $C_{2v}$  sous la forme suivante :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 78 A_1 + 48 A_2 + 48 B_1 + 78 B_2$$

Les modes acoustiques se répartissent de la manière suivante :

$$\Gamma_{\text{vib,acou}} = A_1 + B_1 + B_2$$

Les 249 modes optiques actifs en diffusion Raman sont divisés en 105 modes de vibrations externes (translations et rotations) et 144 modes internes. La répartition de ces modes est la suivante :

$$\Gamma_{\text{trans, opt}} = 17 A_1 + 12 A_2 + 11 B_1 + 17 B_2$$

$$\Gamma_{\text{rot, opt}} = 10 A_1 + 14 A_2 + 14 B_1 + 10 B_2$$

$$\Gamma_{\text{inter, opt}} = 50 A_1 + 22 A_2 + 22 B_1 + 50 B_2$$

Dans le tableau (III.2), nous résumons les résultats ci-dessus :

Modes	A <sub>1</sub> (xx,yy,zz,z)	A <sub>2</sub> (xy)	B <sub>1</sub> (zx,x)	B <sub>2</sub> (yz,y)
	R, IR	R	R, IR	R, IR
Translations	17	12	11	17
Rotations	10	14	14	10
modes internes	50	22	22	50
modes acoustiques	1	0	1	1
Total	78	48	48	78

Tableau III.2: Répartition des modes de vibration de NPNa

### III.4- Résultats expérimentaux et tentative d'attribution

Les spectres infrarouge de NPNa sont réalisés à température ambiante au moyen d'un spectromètre type «Mattson 3000 FTIR», en utilisant des pastilles de KBr qui contiennent environ 1% de poudre de NPNa.

La figure (III.3) représente le spectre de transmission infrarouge de NPNa comparé à celui de p-nitrophenol (p-NP), dans la région spectrale 400-1400 cm<sup>-1</sup> et 1400-4000 cm<sup>-1</sup>, où les modes internes sont attendus. On remarque une similitude entre les deux spectres. On peut

donc se baser, en grande partie, pour les attributions des modes de vibration internes de NPNa sur les travaux ayant attribué les modes de vibrations de p-NP.

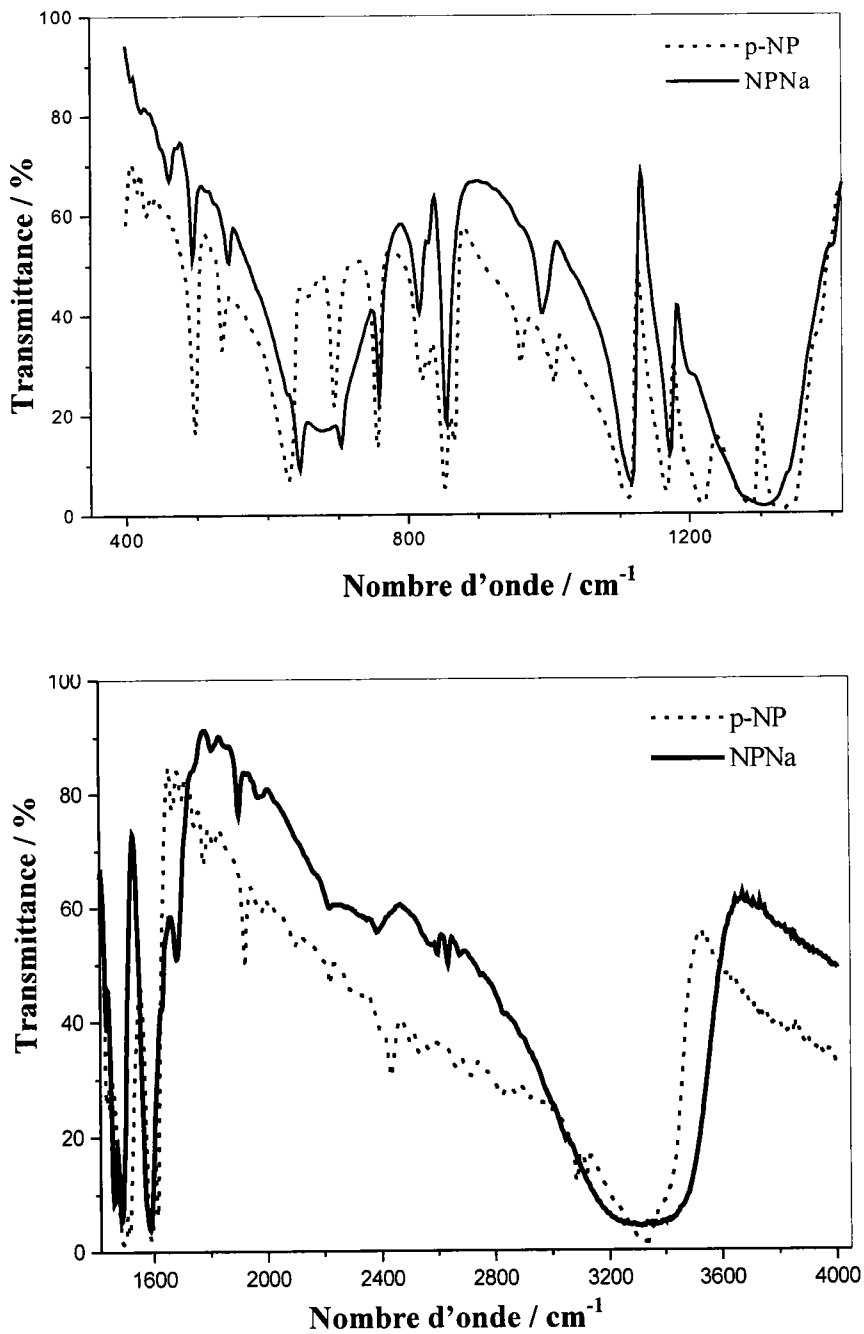


Fig. III.3: Spectres infrarouge de transmission de NPNa et p-NP entre 400-1400 cm<sup>-1</sup> et 1400-4000 cm<sup>-1</sup>

Les spectres Raman en lumière polarisée du monocristal NPNa ont été enregistrés à des températures allant de 10 K à 300 K, dans le domaine spectral [0-4000] cm<sup>-1</sup>, pour



différentes géométries permettant d'obtenir tous les éléments du tenseur de polarisabilité correspondant aux modes  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  et  $B_2$ . Dans ce chapitre, nous ne présentons que les spectres Raman à 20 K et à 300 K dans le but d'une tentative d'attribution des modes de vibration. A basse température (20 K) les raies sont fines et intenses. On peut donc observer certaines raies de faible intensité qu'on ne voit pas à haute température.

Le domaine spectral est divisé en trois parties. La première concerne la zone spectrale 0-300  $\text{cm}^{-1}$  où les modes de vibration externes sont attendus. Les deux autres parties, où l'on s'attend aux vibrations internes, sont respectivement de 500 à 1000  $\text{cm}^{-1}$  et de 1000 à 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Au delà de 1700  $\text{cm}^{-1}$  aucun mode n'a été mis en évidence par spectroscopie Raman. Il nous a été possible d'exploiter cette zone spectrale grâce aux techniques micro-Raman et à la spectroscopie infrarouge.

Sur la figure (III.4), nous présentons les spectres Raman à 20 K et 300 K dans la région spectrale 0-300  $\text{cm}^{-1}$  où les modes externes sont attendus, pour toutes les différentes géométries possibles.

On remarque que la plupart des modes observés sont situés entre 0 et 200  $\text{cm}^{-1}$ . Ils correspondent aux modes de translation et de rotation des différents édifices moléculaires. Les modes à basse fréquence sont très difficiles à attribuer, ils peuvent appartenir aux vibrations du cycle benzénique, à des déformations antisymétriques de  $\text{NO}_2$  hors du plan (torsion), à une vibration de translation de l'ion Sodium  $\text{Na}^+$  ou à des déformations de  $\text{C-NO}_2$  hors plan du cycle benzénique.

En effet, les modes externes ne feront pas l'objet d'une assignation individuelle, difficilement réalisable sans une étude complète de la dynamique cristalline du composé. Ces modes seront regroupés sous l'appellation «modes de réseau ou modes externes» à l'exception des vibrations de valence O...O des deux liaisons «hydrogène» que nous avons pu identifier en nous appuyant sur le modèle unidimensionnel de Lippincot [8]. Les détails de ce modèle nous ont permis de calculer les fréquences des vibrations O...O; elles seront présentées dans la partie traitant des liaisons hydrogène (Chapitre (V)). Le mode de vibration observé à 170  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à la vibration O...O de la première liaison «hydrogène» de longueur 2,800 Å ( $\nu_{\text{O}\dots\text{O}1}$ ), tandis que le mode observé à 180  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à la vibration de la deuxième liaison de longueur 2,789 Å ( $\nu_{\text{O}\dots\text{O}2}$ ).

Nous regroupons dans le tableau (III.3) les valeurs des nombres d'onde et les intensités relatives des différents modes externes observés en diffusion Raman.

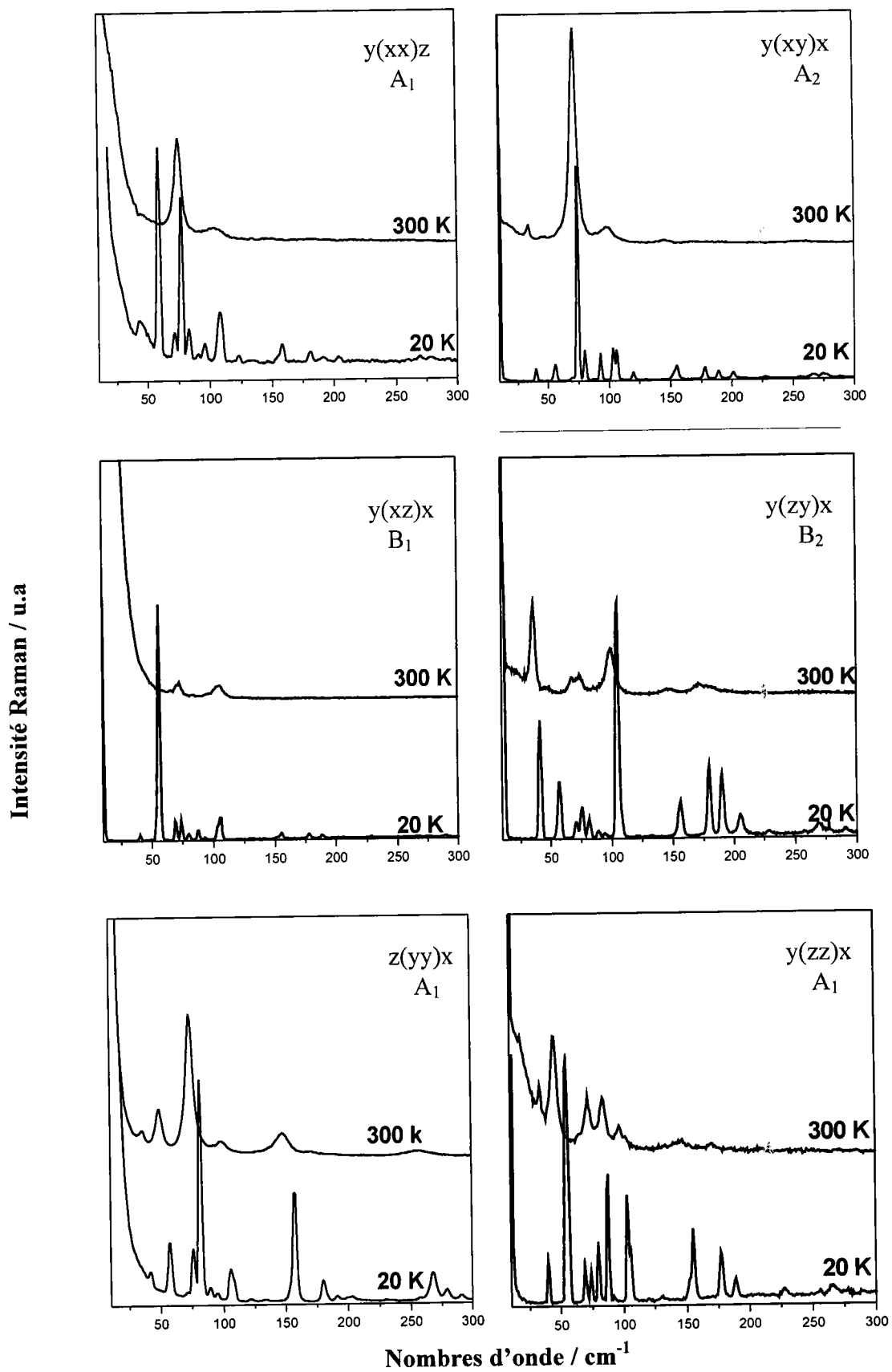


Figure III.4: Spectre Raman [0-300] cm<sup>-1</sup> de NPNa à 20 K et à 300 K

Raman											Attribution		
A <sub>1</sub> (zz)		A <sub>1</sub> (yy)		A <sub>1</sub> (xx)		A <sub>2</sub> (xy)		B <sub>1</sub> (xz)		B <sub>2</sub> (zy)		Modes externes	Vibration O...O I (ν <sub>0...01</sub> ) Vibration O...O II (ν <sub>0...0II</sub> )
20 K	300 K	20 K	300 K	20 K	300 K	20 K	300 K	20 K	300 K	20 K	300 K		
40 tf	34 ttf	42 tf	36 tf	43 tf		40 ttf	34 ttf			42 f	37 f		
55 f	45 tf	58 m	50m	59 m		56 ttf		56 m		58 tf			
69 ttf								69 tf					
74 ttf				71 ttf		74 F	72 F	74 tf	73 ttf	71 ttf			
		76 m		77 m	75 f					76 ttf	68 tf		
80 ttf	72 tf	82 ttF	74 tF	83 ttf		80 ttf		80 ttf		82 ttf	74 ttf		
88 tf	84 tf	90 tf											
								87 tf					
93 ttf		95 tf		96 ttf		93 ttf		93 ttf					
103 tf						103 f	98 ttf						
106 ttf	97 ttf	106 f	99 tf	108 f	103 ttf	106 f		105 f	105 ttf	105 m	98 ttf		
						120 ttf							
155 ttf	147 ttf	157 F	148 tf	158 ttf		155 tf		155 ttf		156 ttf	146 ttf		
		180 tf											
177 ttf						178 ttf				180 f	170 tf		
189 ttf		191 ttf				189 ttf				190 f	180 tf		
		203 ttf				201 ttf				205 ttf			
267 ttf		268 ttf	256 tf			267 ttf				270 ttf			
		279 tf	259 tf			276 ttf							
390 ttf		392 m	387 ttf	391 ttf		391 ttf							

Table III.3 : Attribution des fréquences observées au dessous de 400 cm<sup>-1</sup> à 20 K et 300 K

Raman												infrarouge		Attribution			
A <sub>1</sub> (zz)		A <sub>1</sub> (yy)		A <sub>1</sub> (xx)		A <sub>2</sub> (xy)		B <sub>1</sub> (xz)		B <sub>2</sub> (zy)		NPNa	pNP	Notation Schmid et al [19]	Description **)		
20 K	300 K	20 K	300 K	20 K	300 K	20 K	300 K	20 K	300 K	20 K	300 K						
		498 ttf	487 tf									493 f	497 F	v <sub>15</sub>	Γ		
547 tf		550 ttf										545 f	536 m	ρ(NO <sub>2</sub> )	ρ(NO <sub>2</sub> )		
631 f								630 ttf				626 f	628 F	v <sub>12</sub>	v		
644 f		646 m	644 f	645 ttf		643 ttf	641 ttf	644 ttf		644 ttf		646 tF	653 tf	v <sub>22</sub>	v <sub>x</sub>		
												704 tF	694 m	v <sub>24</sub>	Γ		
												758 F	756 F	γ(NO <sub>2</sub> )	γ(NO <sub>2</sub> )		
		826 tf										815 m	819 m	v <sub>5</sub>	v		
832 f	831 ttf	835 ttf	834 m	834 ttf	833 ttf	832 ttf	831 ttf	832 ttf		832 f	832 ttf	830 f	829 f	v <sub>17</sub>	γ <sub>CH</sub>		
862 tF	860 ttf	864 ttf	861 tF	863 m	862 tf	862 m	860 tf	862 F	861 tf	863 m	861 tf	854 tF	850 tF	v <sub>14</sub>	γ <sub>CH</sub>		
												-	866 m	δ(NO <sub>2</sub> )	δ(NO <sub>2</sub> )		
												-	960 f	v <sub>23</sub> ou v <sub>7</sub>	γ <sub>CH</sub>		
												991 m	1008 f	v <sub>21</sub>	δ <sub>CH</sub>		
1111 m	1110 tf	1111 ttf	1111 f	1111 f	1111 ttf	1108 m	1108 ttf	1111 m	1111 ttf	1111 m	1111 tf	1114 tF	1111 tF	v <sub>20</sub>	v <sub>x</sub>		
		11115 m										-	-	v <sub>20</sub>	v <sub>x</sub>		
1173 m	1173 f	1175 m	1174 m	1174 f	1173 ttf	1170 f	1170 tf	1174 ttf	1172 f	1174 f	1173 f	1174 tF	1167 tF	v <sub>4</sub>	δ <sub>CH</sub>		
1281 m	1276 f	1280 ttf	1275 tF	1277 m	1277 w	1274 F	1273 m	1280 m	1277 f	1277 m	1275 m	1275 tF	1286 tF	v <sub>3</sub>	v <sub>x</sub>		
												1286 f	1286 ttf	1303 tF	v <sub>11</sub>	v	
1345 m	1344 tf			1344 tf	1344 ttf	1341 m	1339 ttf	1344 f	1344 ttf	1344 ttf	1344 ttf	1340 tF	1347 tF	v <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> )	v <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> )		
		1353 m	1353 f	1352 tf	1351 ttf	1350 m	1350 ttf	1351 f	1351 ttf			-	-	v <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) ?	v <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> )		
1408 f		1410 tf										1406 f	1406 tf	1400 tF	1377 tf	v <sub>28</sub>	v
1467 f		1469 tf	1464 tf									1466 f	1466 ttf	1462 F	1450 m	v <sub>27</sub>	v
		1510 tf										1495 ttf	1495 ttf	1487 tF	1498 F	v <sub>a</sub> (NO <sub>2</sub> )	v <sub>a</sub> (NO <sub>2</sub> )
		1531 f										1525 f	1524 tf	1500 F	1516 F	v <sub>19</sub>	v
1579 tf	1576 ttf	1582 tf										1579 f	1574 f	1572 tF	1591 tF	v <sub>10</sub>	v
		1598 f												1589 tF	1615 tF	v <sub>2</sub>	v <sub>x</sub>
												2827		v <sub>C-H</sub> ?	v <sub>C-H</sub>		
												3046	3086	v <sub>C-H</sub>	v <sub>C-H</sub>		
												-	3120	v <sub>C-H</sub>	v <sub>C-H</sub>		
												3300		v <sub>O-H</sub>	Vibration O-H		

Tableau III.4 : Attribution des fréquences observées au dessus de 400 cm<sup>-1</sup> à 20 K et 300 K

\*) m: moyenne; F: Forte; tF: très forte; ttf: très très forte; f: faible; tf: très faible; ttf: très très faible.

\*\*) v: déformation dans le plan du cycle; v<sub>x</sub>: déformation dans le plan du cycle +élongation de C-NO<sub>2</sub> et N-O ; Γ: torsion du cycle ; γ(NO<sub>2</sub>): déformation symétrique hors du plan (wagging); ρ(NO<sub>2</sub>): déformation antisymétrique dans le plan (roking) de NO<sub>2</sub>; γ<sub>CH</sub>: déformation hors du plan des liaisons C-H; δ(NO<sub>2</sub>): déformation symétrique dans le plan (bending) de NO<sub>2</sub>; δ<sub>CH</sub>: déformation dans le plan des liaisons C-H, v<sub>as</sub> et v<sub>s</sub>: élongation asymétrique et symétrique de NO<sub>2</sub>, v<sub>C-H</sub>: élongation des liaisons C-H.

Pour l'attribution des modes de vibration qui apparaissent au dessus de  $300\text{ cm}^{-1}$  (voir figures (III.5) et (III.6)) correspondant à la zone spectrale des vibrations internes, nous nous appuyons, d'une part sur nos propres spectres Raman polarisés et d'absorption infrarouge, d'autre part sur les travaux qui ont été réalisés sur des composés analogues [9-18]. En nous basant sur une semblable comparaison, nous présentons une tentative d'attribution des modes de vibration dans la zone spectrale qui s'étend de  $400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  (tableau (III.4)). Nous avons adopté les notations de E.W Schmid et al. [19] dans les attributions des différents modes de vibrations observés.

### ➤ Vibration du groupement $\text{NO}_2$

Des études expérimentales sur des dérivés nitrés ont montré que, généralement, les fréquences de vibrations asymétrique  $\nu_a(\text{NO}_2)$  et symétrique  $\nu_s(\text{NO}_2)$  du groupement  $\text{NO}_2$  se situent respectivement dans les zones  $1500\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$  et  $1330\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$  [9-10].

Le mode de vibration  $\nu_a(\text{NO}_2)$  est plus intense que le mode  $\nu_s(\text{NO}_2)$  en absorption infrarouge et vice-versa en diffusion Raman [9-10]. En effet, la bande très intense à  $1487\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre d'absorption infrarouge est attribuée à la vibration asymétrique  $\nu_a(\text{NO}_2)$ . En revanche, la raie Raman correspondante apparaît à  $1495\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité très faible.

Dans le spectre d'absorption infrarouge (voir fig. (III.3)), on observe l'existence d'une bande très large et dissymétrique centrée aux alentours de  $1303\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande correspond aux trois pics à  $1275$ ,  $1286$  et  $1344\text{ cm}^{-1}$  du spectre Raman. Nous avons attribué les deux premières raies respectivement aux vibrations  $\nu_3$  et  $\nu_{11}$ . La troisième raie de polarisation (zy), de très forte intensité, est attribuée à  $\nu_s(\text{NO}_2)$ .

Ces résultats, concernant les fréquences de vibrations  $\nu_a(\text{NO}_2)$  et  $\nu_s(\text{NO}_2)$ , sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature pour des composés analogues. A titre d'indication et de comparaison, nous avons rassemblé dans le tableau (III.5) les fréquences de vibrations  $\nu_a(\text{NO}_2)$  et  $\nu_s(\text{NO}_2)$ , pour quelques dérivées du nitrobenzène.

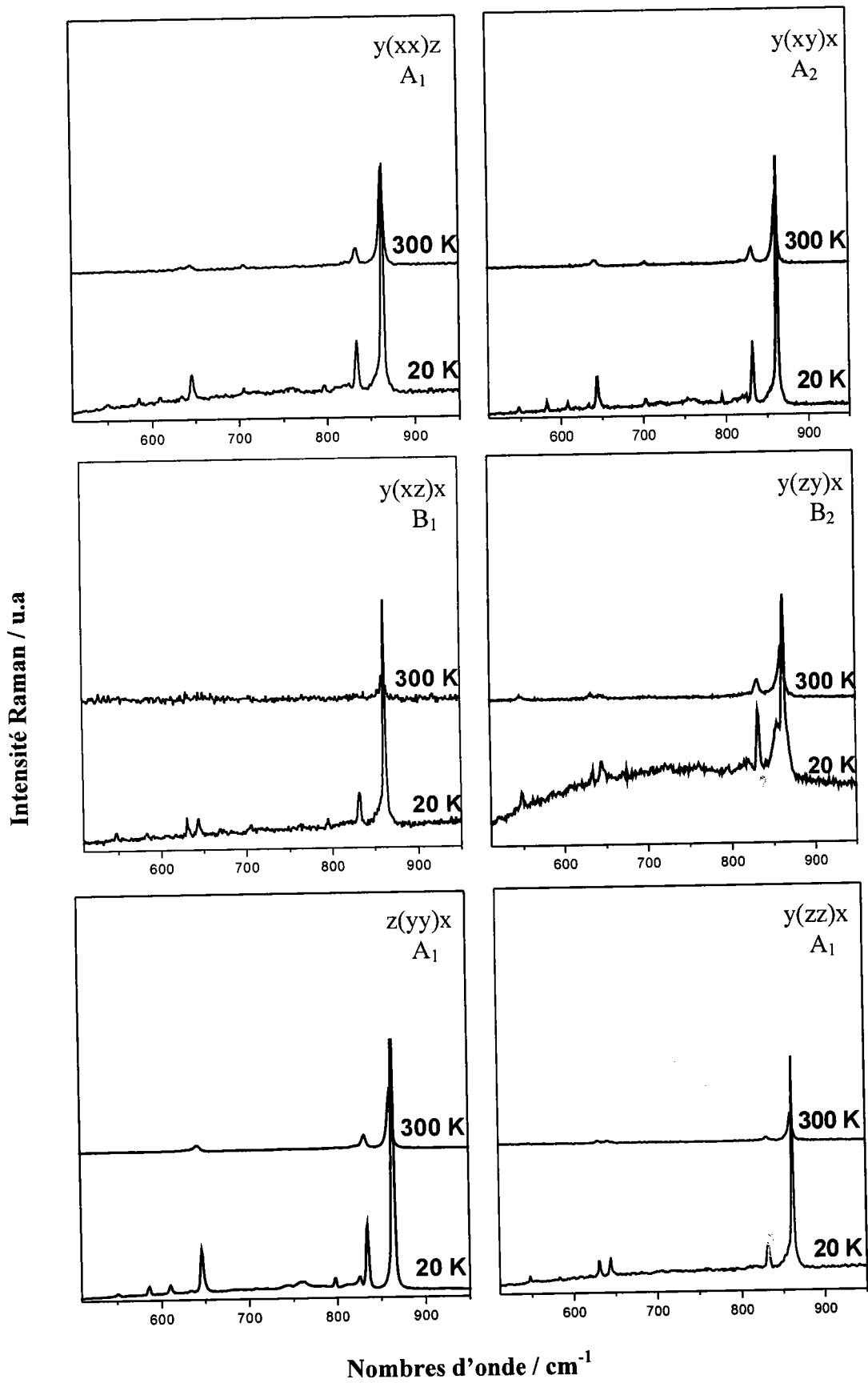


Figure III.5 : Spectre Raman [500-1000] cm<sup>-1</sup> de NPNa à 20 K et à 300 K

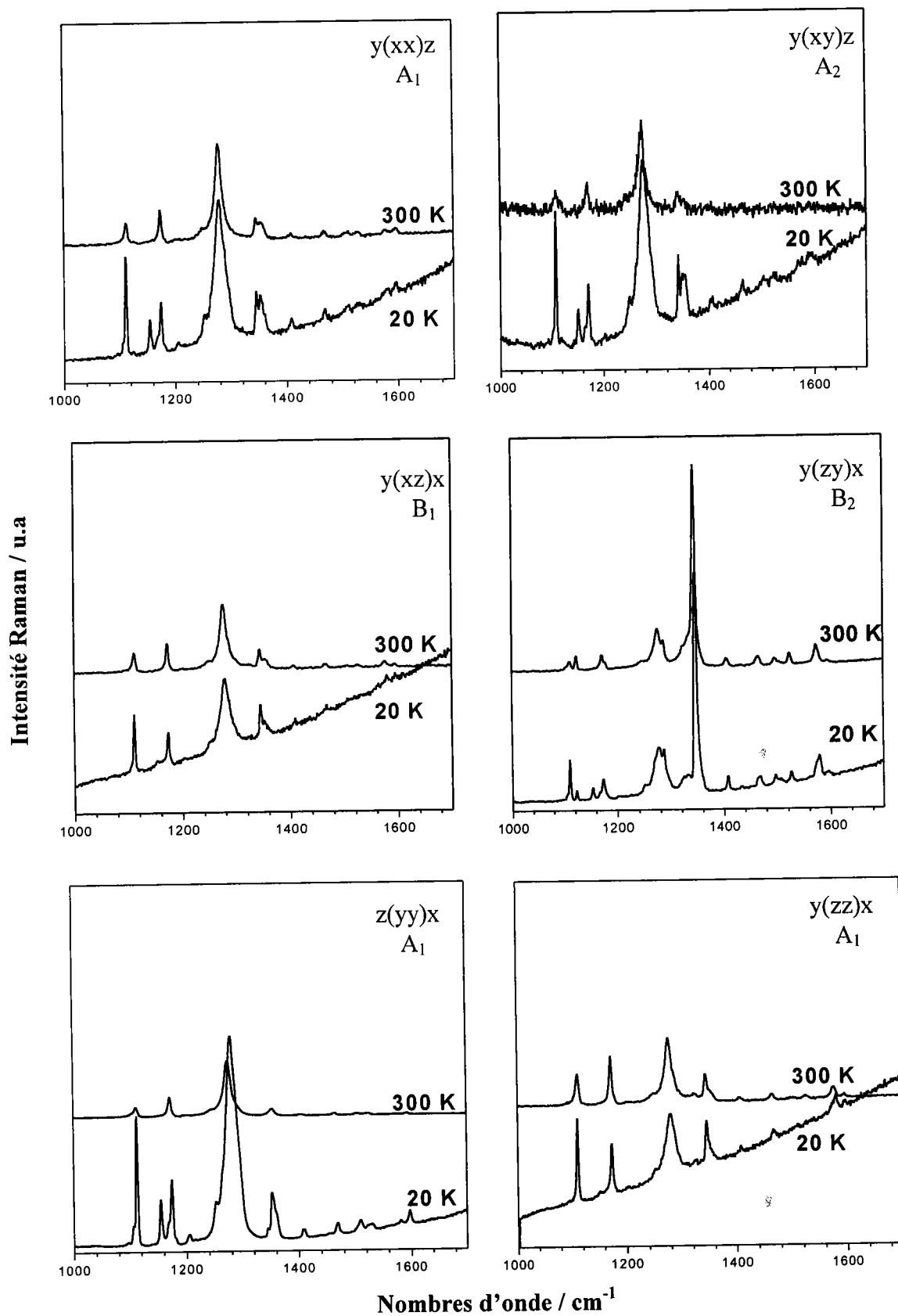


Figure III.6 : Spectre Raman [1000-1700] cm<sup>-1</sup> de NPNa à 20 K et à 300 K

composé	$V_s(\text{NO}_2) / \text{cm}^{-1}$	$V_a(\text{NO}_2) / \text{cm}^{-1}$
acide m-nitrobenzoïque diethanolamine (m-NBA-DEA) [11]	1352 (R)	1522 (R)
acide m-nitrobenzoïque (m-NBA) [11]	1352 (R)	1534 (R)
p-nitropyridine N-oxide (NPO) [12, 13]	1347(IR); 1344-1348(R)	1515 (IR); 1514 (R)
p-nitroaniline (p-NA) [14]	1345 (R)	1506 (R)
p-nitrophénol (p-NP) [15]	1341 (R)	1506 (R)
p-fluoronitrobenzène (p-FNB) [16]	1347 (R)	1531 (R)
NPNa [présent travail]	1344 (R)	1487; 1495 (IR)

Tableau III.5 : Fréquences de vibration  $V_s(\text{NO}_2)$  et  $V_a(\text{NO}_2)$  observées dans quelques dérivés du nitrobenzène.

Le mode de vibration  $\delta(\text{NO}_2)$ , correspondant à la déformation symétrique dans le plan contenant le cycle benzénique et qui apparaît dans le p-NP en absorption infrarouge à 866

$\text{cm}^{-1}$  ou à 857  $\text{cm}^{-1}$  en diffusion Raman [15], n'a pas été observé dans nos spectres de NPNa. On note aussi que ce mode apparaît dans les spectres Raman de p-nitroaniline (p-NA) à 866  $\text{cm}^{-1}$  [14] et à 864  $\text{cm}^{-1}$  dans le p-fluoronitrobenzène (P-FNB) [16]. De même, pour le NPO, la raie à 858  $\text{cm}^{-1}$  très faible en Raman et invisible en absorption infrarouge, est associée à  $\delta(\text{NO}_2)$  [13].

Le mode de vibration  $\gamma(\text{NO}_2)$  correspondant aux déformations symétriques hors du plan (wagging), est identifié à 758  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre infrarouge. Le même mode est observé à 756  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre d'absorption infrarouge de p-NP. De même dans NPO, la vibration  $\gamma(\text{NO}_2)$  est identifiée à 750  $\text{cm}^{-1}$  (infrarouge) à 752  $\text{cm}^{-1}$  (Raman). Dans le spectre Raman de p-NA et de p-FNB, elle apparaît respectivement à 785 et 751  $\text{cm}^{-1}$

La raie à 547  $\text{cm}^{-1}$  (Raman, 20 K) de très faible intensité, totalement absente à température ambiante et à laquelle correspond en infrarouge la raie à 545  $\text{cm}^{-1}$ , est associée à  $\rho(\text{NO}_2)$  (basculement). A titre indicatif ce mode de vibration est attribué dans les spectres de diffusion Raman de p-NA [14] à la raie à 535  $\text{cm}^{-1}$ . On trouve ce mode à 528  $\text{cm}^{-1}$  dans le p-FNB [16] et à 542  $\text{cm}^{-1}$  et 545  $\text{cm}^{-1}$  dans le NPO et le p-NP, respectivement.



### ➤ Autres vibrations

Dans le spectre d'absorption infrarouge de NPNa, trois raies apparaissent à 626, 646 et 704  $\text{cm}^{-1}$ . Notons également que Szostak et Rohleder [20] indiquent, à la suite de Schmid et al [19], qu'une forte composante d'élongation C-NO<sub>2</sub> doit intervenir dans la vibration  $\nu_{22}$ . En effet, la raie à 646  $\text{cm}^{-1}$ , une des plus intenses du spectres d'absorption IR, est attribuée à cette vibration. Ce mode apparaît à 647  $\text{cm}^{-1}$  (IR) dans NPO. Les deux autres raies, c'est à dire celles à 626 et 704  $\text{cm}^{-1}$ , sont associées respectivement aux vibrations  $\nu_{12}$  (déformation dans le plan du cycle) et  $\nu_{24}$  (torsion du cycle).

La succession des bandes en infrarouge à 815, 830 ( 834  $\text{cm}^{-1}$  en Raman ) et à 854  $\text{cm}^{-1}$  ( 861  $\text{cm}^{-1}$  en Raman) peut être attribuée au vibrations  $\nu_5$ ,  $\nu_{17}$  et  $\nu_{14}$ , respectivement. Ces vibrations sont attribuées dans le spectre infrarouge de p-NP aux raies observées à 819, 829 et 850  $\text{cm}^{-1}$  respectivement.

Le mode de vibration  $\nu_{21}$  ( $\delta_{\text{C-H}}$ ), correspondant à la déformation de la liaison C-H dans le plan, est attribué à la bande à 991  $\text{cm}^{-1}$  d'intensité moyenne dans le spectre d'absorption infrarouge. Ce mode n'est pas observé en Raman.

La raie observée en spectroscopie Raman à 1111  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration  $\nu_{20}$ . Ce mode est très intense dans la configuration (yy) à 20 K et faible à température ambiante. Il correspond à la très forte bande qui apparaît à 1114  $\text{cm}^{-1}$  en infrarouge. Le même mode de vibration est observé à 1111  $\text{cm}^{-1}$  pour le p-NA et pour le p-NP [14-15] et à 1110  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de p-FNB [16].

Dans le spectre Raman on note une raie à 1174  $\text{cm}^{-1}$  d'intensité moyenne en polarisation (yy), alors que dans les autres polarisations elle apparaît avec une très faible intensité. Cette raie est attribuée à la vibration  $\nu_4$  ( $\delta_{\text{C-H}}$ ). Dans le spectre d'absorption infrarouge, ce mode est associé à la très forte bande à 1174  $\text{cm}^{-1}$ . La raie correspondante à  $\nu_4$  apparaît à 1182  $\text{cm}^{-1}$  pour p-NA [14] et à 1150  $\text{cm}^{-1}$  et 1174  $\text{cm}^{-1}$  pour p-FNB et p-NP respectivement [14-15].

La raie la plus intense dans la région spectrale entre 1200 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ , apparaît à 1275  $\text{cm}^{-1}$  aussi bien sur le spectre de diffusion Raman que sur le spectre d'absorption infrarouge. Nous avons attribué cette raie à la vibration  $\nu_3$ .

Les vibrations  $\nu_{19}$ ,  $\nu_{10}$  et  $\nu_2$  apparaissent comme des bandes de très faibles intensités Raman et de très fortes intensités en infrarouge. Ces vibrations sont associées respectivement aux raies apparaissant à 1524, 1576 et 1595  $\text{cm}^{-1}$  du spectre Raman et correspondant aux fortes bandes à 1490, 1572 et 1589  $\text{cm}^{-1}$  du spectre d'absorption infrarouge.

Le mode de vibration  $\nu_{\text{C-H}}$  est attendu dans la zone 3000 – 3100  $\text{cm}^{-1}$ . Il est attribué à la bande, pas très visible, qui apparaît à 3046  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre infrarouge. Dans le spectre micro-Raman de NPNa, représenté dans la figure (III.7), on observe trois raies dans la région entre 3000 et 3100  $\text{cm}^{-1}$  que l'on peut attribuer à la vibration de valence  $\nu_{\text{C-H}}$ . Elles se situent à 3046, 3065 et 3095  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. Elles peuvent être comparées aux différentes raies observées à 3085 et 3120  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre infrarouge du p-iodonitrobenzène [10] et à 3058, 3085 et 3122  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre Raman du p-nitrophenol [16]. Dans le spectre d'absorption infrarouge du p-nitrobenzaldehyde, le mode de vibration  $\nu_{\text{C-H}}$  donne également lieu à trois bandes à 3045, 3076 et 3105  $\text{cm}^{-1}$  [19].

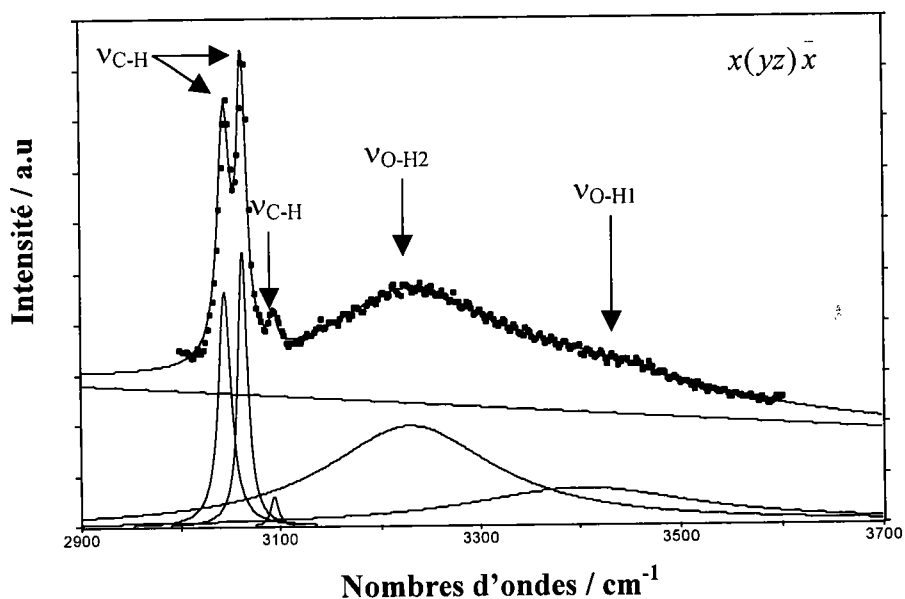


Figure III.7 : Spectre micro-Raman de NPNa; mise en évidence des vibrations  $\nu_{\text{C-H}}$  et  $\nu_{\text{O-H}}$ .

Les vibrations  $\nu_{\text{O-H}}$  des liaisons «hydrogène» se manifestent généralement comme étant des bandes larges et de très faibles intensités Raman. Leurs fréquences dépendent de la distance O...O entre les deux atomes d'oxygène et de la distance O-H (ou de la distance

H...O). Dans le cas de NPNa, on a deux liaisons «hydrogène» de type O-H...O de longueurs  $d(O...O1) = 2,800 \text{ \AA}$  et  $d(O...O2) = 2,789 \text{ \AA}$ , correspondant à des longueurs O-H respectivement égales à  $1,00 \text{ \AA}$  et  $1,03 \text{ \AA}$ . Les vibrations de valence O-H associées aux deux liaisons «hydrogène» sont considérées comme des liaisons faibles (cf. chapitre (V)). Par conséquent leurs fréquences de vibrations se situent dans le domaine  $3100\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$  [8, 21-23].

Dans le spectre d'absorption infrarouge de la figure (III.2), on remarque l'existence d'une bande, très large et dissymétrique, entre  $2800$  et  $3700 \text{ cm}^{-1}$ , centrée aux environs de  $3300 \text{ cm}^{-1}$ . Cette bande peut être attribuée aux deux vibrations de valence du groupement O-H impliqué dans les deux liaisons «hydrogène». Ces deux vibrations sont très nettes dans le spectre micro-Raman de la figure (III.7) .

Nous avons effectué l'ajustement du spectre micro-Raman ( Figure III.7 ) à l'aide de fonctions de Lorentz pour bien situer la position des raies caractéristiques des deux liaisons «hydrogène». Le pic à  $3230 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à  $\nu_{O-H2}$  tandis que celui à  $3404 \text{ cm}^{-1}$  est attribué au modes de vibration  $\nu_{O-H1}$  (cf. chapitre (V).)

## Conclusion

L'étude par spectroscopie Raman et micro-Raman à très basse température et à température ambiante, ainsi que par spectroscopie infrarouge à température ambiante, nous a permis de proposer une attribution des différents modes de vibration observés. La plupart des modes de vibrations internes de p-nitrophenol solide sont naturellement présents dans le spectre de NPNa

Nous avons pu identifier les vibrations de valence O-H des deux liaisons «hydrogène». Elles se manifestent clairement dans le spectre micro-Raman sous forme de deux bandes larges. Dans le spectre d'absorption infrarouge, elles apparaissent sous forme d'une bande très large et dissymétrique où il est donc difficile de distinguer chacune des deux liaisons. Les fréquences de vibration O...O des liaisons «hydrogène» ont été identifiées à l'aide des prévisions données par le modèle de Lippincott. Une étude détaillée des liaisons «hydrogène» sera donnée dans le chapitre (V).

D'après l'étude spectroscopique que nous avons menée, il apparaît que la région la plus intéressante à étudier en fonction de la température est celle qui correspond aux fréquences de vibrations des modes externes (domaine de fréquences inférieures à  $300\text{ cm}^{-1}$ ). Une étude détaillée de cette région en fonction de la température sera présentée dans le chapitre suivant.

## Références :

- [1] H. Minemoto, Y. Ozaki, N. Sonoda and T. Sasaki, "Crystal growth and the nonlinear optical properties of 4-nitrophenol sodium salt dihydrate and its deuterated material", *J. Appl. Phys.* **76** (7), 3975 (1994).
- [2] H. Minemoto, Y. Ozaki, N. Sonoda and T. Sasaki, "Intracavity second-harmonic generation using a deuterated organic ionic crystal", *Appl. Phys. Lett.* **63** (26), 3565 (1993).
- [3] H. Minemoto, N. Sonoda, K. Miki, "Structure of sodium *p*-nitrophenolate dihydrate", *Acta Cryst.* **C48**, 737 (1992).
- [4] S. Brahadeeswaran, V. Venkataramanan, J. N. Sherwood and H. L. Bhat, "Crystal growth and characterization of semiorganic nonlinear optical material: sodium *p*-nitrophenolate dihydrate", *J. Mater. Chem.*, **8** (3), 613 (1998).
- [5] R. P. Sharma, S. Kumar, K. K. Bhasin, and E. R. T. Tiekink, "Redetermination of the crystal structure of sodium *p*-nitrophenolate dihydrate,  $\{Na(O_2NC_6H_4-p)(H_2O)\}$ ", *Z. Kristallogr.*, **212**, 169 (1997).
- [6] S. Brahadeeswaran, V. Venkataramanan and H. L. Bhat, "Nonlinear optical activity of anhydrous and hydrated sodium *p*-nitrophenolate", *J. Cryst. Growth*, **205**, 548 (1999).
- [7] H. Poulet, J. P. Mathieu, "Spectres de vibration et symétrie des cristaux", Gordon et Beach, Paris (1970).
- [8] E. R. Lippincott, and R. Schroeder, "One-dimensional model of the hydrogen bond", *J. Chem. Phys.* **23** (6), 1099, (1955).
- [9] B. Wojtkowiak and M. Chabanel, "Spectrochimie moléculaire", Paris, 265 (1977).
- [10] H. Branska and A. Labudzinska, J. Terpenski, "Laser Raman Spectroscopy: Analytical Applications", PWN-Polish Scientific Publishers and Ellis Horwood Limited Publishers (1987).
- [11] D. Zhang, G. Lan, S. Hu, H. Wang and J. Zheng, "Raman Spectra of *m*-nitrobenzoic acid-diethanolamine single crystal", *J. Raman. Spectrosc.* **24**, 753 (1993).
- [12] M. Joyeux, G. Menard and N. Quy Dao, "Vibrational of 4-nitropyridine *N*-oxide : III- The charge-transfer phenomenon as observed in solution", *J. Raman Spectrosc.* **19**, 499 (1988).
- [13] M. Joyeux and N. Quy Dao, "Etude par spectroscopie vibrationnelle du composé 4-nitropyridine *N*-oxide: II- Vibrations internes" *J. Raman Spectrosc.* **19**, 441 (1988).
- [14] M. Harrand, "Raman study on para nitroaniline single crystal : II- Internal vibration", *J. Raman Spectrosc.* **4**, 53 (1975).

- [15] G. Varsanyi, "*Vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives*", Adam Hilger, London (1974).
- [16] J. H. S. Green and D. J. Harrison, "*Vibrational spectra of benzene derivatives-X. monosubstituted nitrobenzenes*", *Spectrochim. Acta*, part 26 A, 1925 (1970).
- [17] W. A. Bueno and S. Serrano, "*Effect of temperature on the infrared spectra of hydrogen-bonded complexes of 4-nitrophenol and trimethylamine oxide in the solid state*", *Canadian J. Appl. Spectrosc.* 38 (6), 170 (1993).
- [18] S. Mohan, A. R. Prabakaran, "*Normal coordinate analysis of p-nitrobenzaldehyde and assignments of infrared and Raman bands*", *J. Raman. Spectrosc.* 20, 263 (1989).
- [19] E. W. Schmid, J. Brandmüller and G. Nonnenmacher, "*Molekülmodellrechnungen mit elektronischen rechenanlagen : III- Paraderivate des benzols*", *Z. Elektrochem.* 64, 940 (1960).
- [20] M. Szostak, J. W. Rohleder, "*The absorption spectrum of p-nitroaniline single crystals in polarized light in the fundamental frequency range*", *Acta Phys. Pol.* A37, 521 (1970).
- [21] K. Nakamoto, M. Margoshes and R.E. Rundle, "*Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds*", *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 6480 (1955).
- [22] A. Novak, "*Structure and bonding*", 18, 177 (1974).
- [23] E. Libowitzky, "*Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals*", *Monatsh. Chem.* 130, 1047 (1999).

## Annexe

Le tableau (III.3) résume tous les calculs effectués. La partie en haut à gauche donne la table de caractères du groupe avec les fonctions de base associées à chaque représentation irréductible. Dans la partie basse on donne les caractères des différentes représentations réductibles. Enfin dans la partie droite, on donne  $n_J^{tot}, n_J^{rot}, n_J^{trans}, n_J^{acous}, n_J^{vib}$  (J désigne  $A_1, A_2, B_1$  ou  $B_2$ ) le nombre de fois qu'une représentation réductible J apparaît dans la décomposition des représentations totale, de rotation, de translation, acoustique et de vibration.

La valeur de  $n_J$  est donnée par :

$$n_J^I = \frac{1}{h} \sum_R N_R \chi_J(R) \chi_I(R)$$

avec

$\chi_J(R)$  : caractère de la représentation irréductible J pour l'élément de symétrie R.

h est l'ordre du group (h= 4) et  $N_R$  est le nombre d'éléments de chaque classe.

Le symbole  $\chi_i(R)$  désigne  $\chi_{tot}(R), \chi_{trans}(R), \chi_{rot}(R), \chi_{vib}(R)$  et  $\chi_{acou}(R)$  signifiant respectivement le caractère total, de translation, de rotation, de vibration et acoustique de la représentation dans l'opération de symétrie R considérée.

Avec :

$$\chi_{tot}(R) = m_R(2 \cos\phi_R \pm 1)$$

$$\chi_{trans}(R) = m_R(s)(2 \cos\phi_R \pm 1)$$

$$\chi_{rot}(R) = m_R(s-v)(1 \pm 2 \cos\phi_R)$$

$$\chi_{acous}(R) = 2 \cos\phi_R \pm 1$$

$$\chi_{vib}(R) = \chi_{tot}(R) - \chi_{acous}(R) - \chi_{rot}(R) - \chi_{trans}(R)$$

où

$m_R$  : le nombre total d'atomes invariants par l'opération de symétrie R

$m_R(s)$  : le nombre de groupes d'atomes invariants

$m_R(s-v)$  : le nombre de groupes d'atomes polyatomiques non linéaires invariants

$\phi_R$  : l'angle de l'opération de symétrie R.

$C_{2v}^{22}$	E	$C_{2z}$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{yz}$			$n_J^{tot}$	$n_J^{tran.}$	$n_J^{rot}$	$n_J^{vit}$	$n_J^{acou.}$
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	z	xx, yy, zz	78	17	10	50	1
A <sub>2</sub>	1	1	-1	-1	R <sub>z</sub>	xy	48	12	14	22	0
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1	x, R <sub>y</sub>	zx	48	11	14	22	1
B <sub>2</sub>	1	-1	-1	1	y, R <sub>x</sub>	yz	78	17	10	50	1
$\phi_R$	0	$\pi$	0	0							
m <sub>R</sub>	84	0	0	60							
m <sub>R(s)</sub>	20	0	0	12							
$\chi_{R(s-\gamma)}$	16	0	0	8							
$\chi_{tot}(R)$	252	0	0	60							
$\chi_{trans}(R)$	57	1	-1	11							
$\chi_{rot}(R)$	48	0	0	-8							
$\chi_{acous}(R)$	3	-1	1	1							
$\chi_{vib}(R)$	144	0	0	56							



## CHAPITRE IV

### ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASE AUX BASSES TEMPERATURES

#### INTRODUCTION

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre est de mettre en évidence une éventuelle transition de phase par une analyse appropriée des spectres Raman en fonction de la température et d'essayer d'interpréter et d'expliquer le mécanisme transitionnel du matériau NPNa, sur la base de sa structure cristallographique.

A cet effet, notre attention portera plus particulièrement sur la région spectrale comprise entre 0 et  $300\text{ cm}^{-1}$ , car cette région contient des pics dont l'évolution présente des variations importantes en fonction de la température.

Nous décrirons le support théorique à l'origine des équations capables de rendre compte des résultats expérimentaux, permettant ainsi des interprétations physiques des mécanismes mis en jeu. En effet, l'analyse des variations en fonction de la température des paramètres spectraux, à l'aide de modèles usuels basés sur le mécanisme ordre-désordre, nous permettra de déduire de nombreuses informations intéressantes concernant le mécanisme et la nature de la transition de phase qui caractérise ce composé.

#### IV.1- Analyse des spectres Raman en fonction de la température.

Les spectres Raman ont été mesurés à différentes températures allant de 10 K à 300 K et pour la gamme de fréquences allant de 0 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  selon différentes géométries  $y(xx)z$ ,  $y(zz)x$ ,  $z(yy)x$ ,  $y(zy)x$ ,  $y(xy)x$  et  $y(xz)x$ .

L'étude en fonction de la température des spectres Raman dans le domaine entre 300 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  montre qu'aucun des différents modes observés ne subit d'évolution particulière en fonction de la température. Par conséquent, nous ne présenteront pas dans ce chapitre les spectres de ce domaine.

Par contre, le domaine des basses fréquences ( $0 < \nu < 300 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondant aux modes de réseaux, présente un grand intérêt pour notre étude. Dans la suite, nous ne nous focaliserons que sur ce domaine spectral dans lequel on constate la présence de quelques modes ayant un comportement remarquable qui se traduit par un déplacement notable des fréquences en fonction de la température. Seuls les spectres Raman enregistrés dans les configurations où apparaissent des modes présentant des déplacements sont représentés dans la figure (IV.1).

##### IV.1.1- Analyse et description des raies

Cette analyse est basée sur le suivi de la fréquence, de la largeur à mi-hauteur et de l'intensité des différentes raies spectrales en fonction de la température.

Les profils des raies sont ajustés à l'aide de fonctions de Gauss en tenant compte du facteur de population de Bose-Einstein. Nous avons utilisé l'intensité réduite définie par

[5]:

$$I_r(\omega) = \frac{\omega}{n(\omega) + 1} I(\omega)$$

où  $I(\omega)$  et  $n(\omega)$  sont l'intensité Raman expérimentale et le facteur de Bose-Einstein respectivement.

Les raies sensibles situées entre 55  $\text{cm}^{-1}$  et 60  $\text{cm}^{-1}$  à 10 K, sont dénotées P1, P2, P3 et P4 dans le cas des quatre configurations Raman différentes présentées (fig. IV.1).

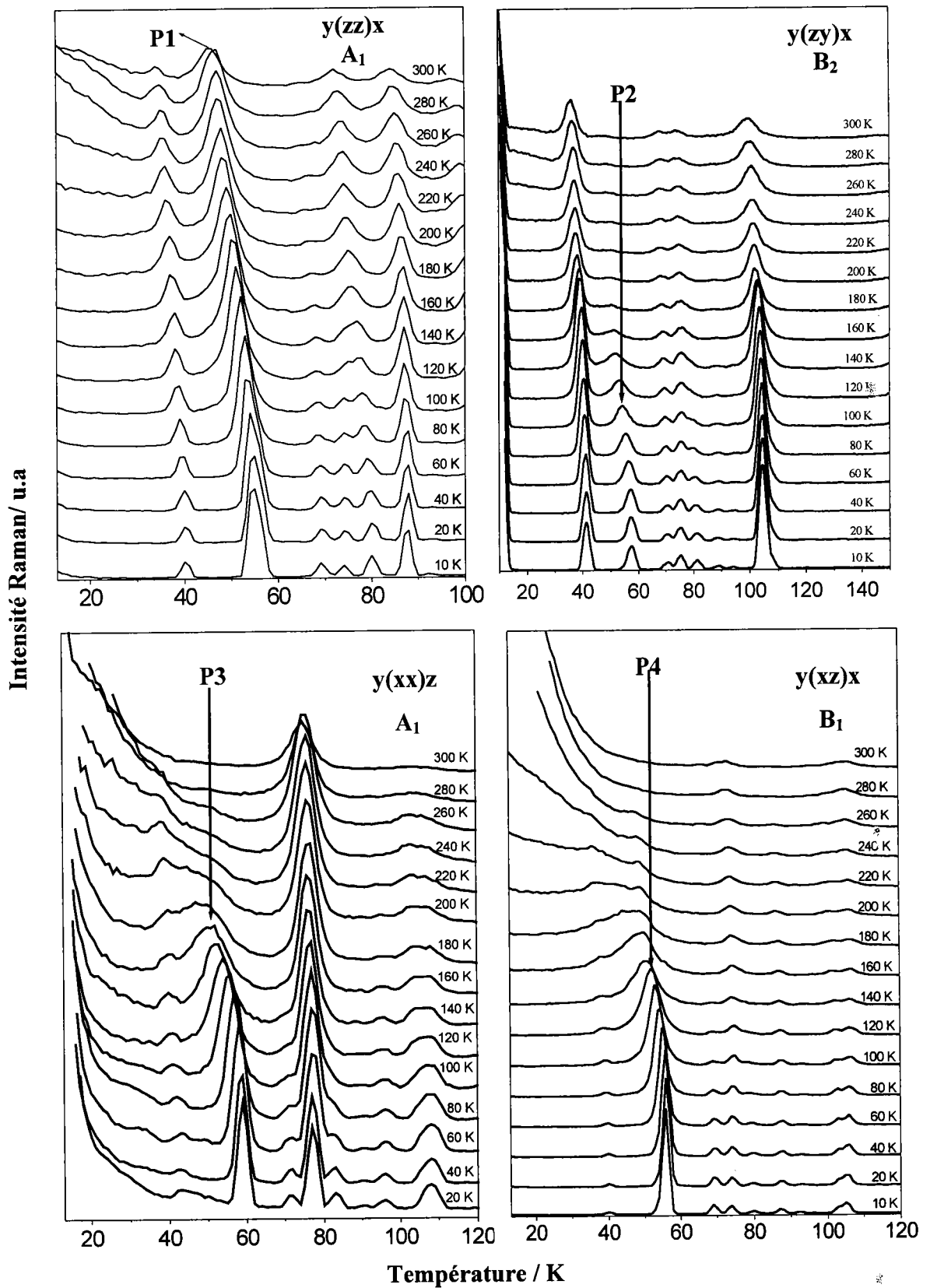


Figure IV.1 : Spectres Raman de NPNa en fonction de la température.

### ➤ Pics P1 et P2

La première remarque qui peut être faite sur ces deux raies (figure (IV.2)) est que leurs fréquences dépendent de la température. Elles passent d'environ  $56 \text{ cm}^{-1}$  à 10 K pour atteindre  $45 \text{ cm}^{-1}$  à 300K pour P1 comme pour P2 . On note aussi un changement de la linéarité de part et d'autre de la température  $T = 138 \text{ K}$ .

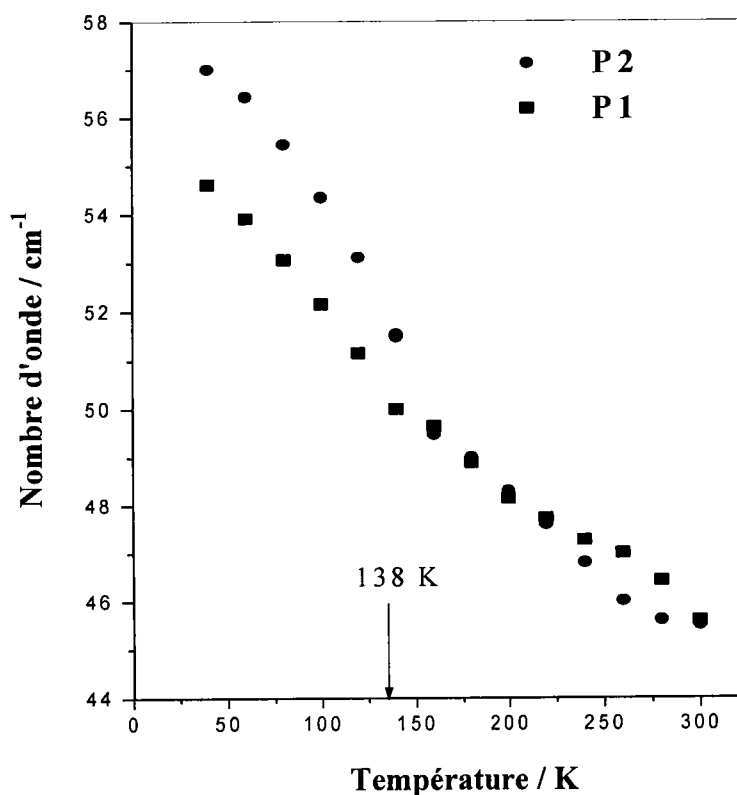


Figure IV.2: Evolution de la fréquence des modes P1 et P2 en fonction de la température

La figure (IV.3) illustre le suivi du comportement de la largeur à mi-hauteur des pics P1 et P2 en fonction de la température. On constate que ce paramètre varie peu en valeur absolue pour ce qui est du pic P1 (la largeur augmente d'environ  $2 \text{ cm}^{-1}$  entre 20 K et 300K). Contrairement à celui du pic P1, la largeur à mi-hauteur du pic P2 présente un élargissement progressif avec l'augmentation de température qui s'accroît au passage de la valeur de 138 K.

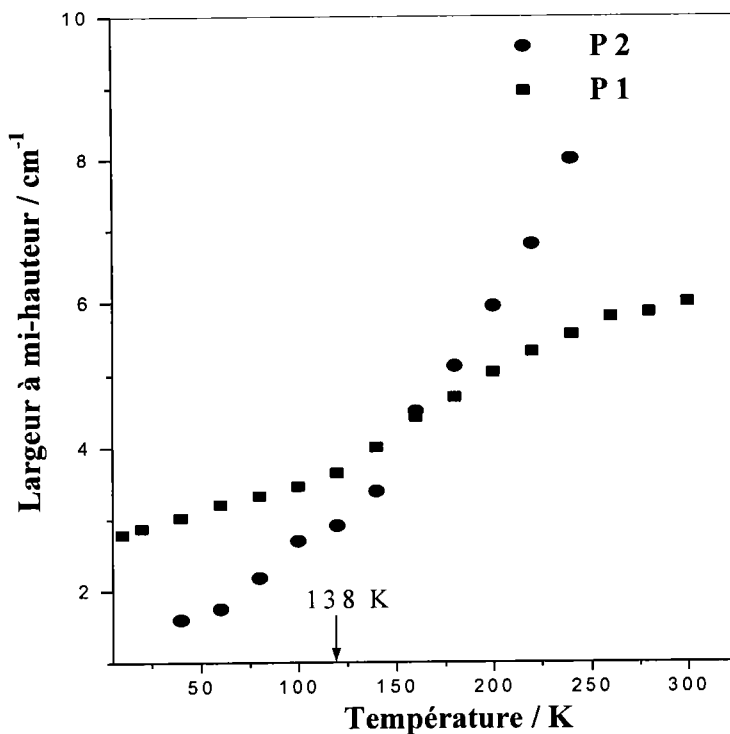


Figure IV.3: Variation de la largeur à mi-hauteur des modes P1 et P2 en fonction de la température.

La variation de l'intensité réduite en fonction de la température est reportée sur la figure (IV.4). Pour le mode P2, elle subit une diminution rapide pour des températures  $T < 138\text{K}$  ; cette diminution varie beaucoup plus lentement au-delà de  $T_c$  pour s'annuler pratiquement à 300 K.

L'intensité réduite du pic P1 subit une diminution sensible avec l'augmentation de la température. Cette diminution est caractérisée par un point d'inflexion au voisinage de 138K.

L'élément commun entre les différentes raies étudiées ci-dessus est l'existence d'une anomalie de variation qui affecte les fréquences, la largeur à mi-hauteur ainsi que l'intensité. Cette anomalie est le signe de l'existence d'une transition de phase aux alentours de 138K.

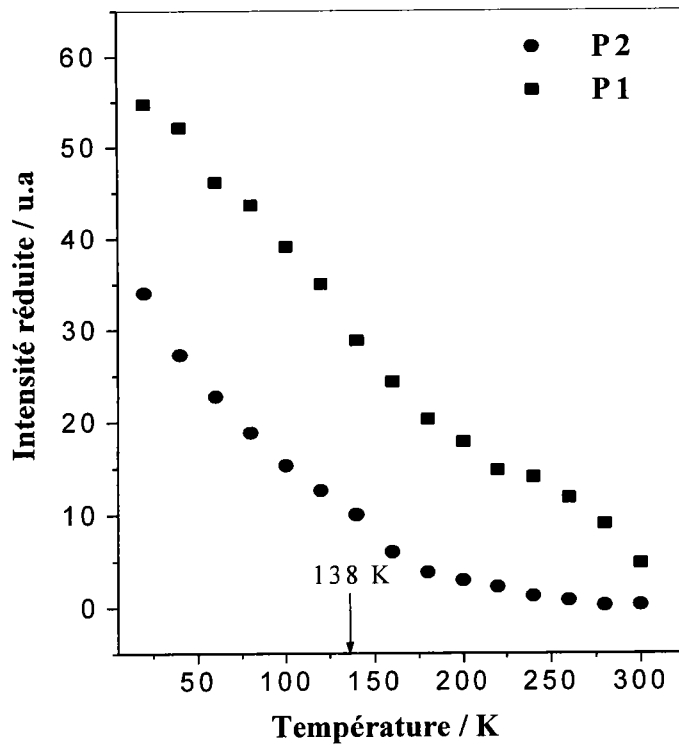


Figure IV.4: Variation de l'intensité réduite des modes P1 et P2 en fonction de la température.

#### ➤ Pics P3 et P4

Ces deux raies constituent les éléments les plus intéressants de notre étude. Les fréquences correspondantes sont les plus sensibles à la variation de température. Elles présentent un déplacement remarquable vers les basses fréquences quand la température augmente. Ce comportement se manifeste clairement sur la figure (IV.5) où est représentée l'évolution des fréquences de ces deux modes en fonction de la température.

Il est important de noter que ces deux modes présentent des variations importantes en fréquence. Elles passent respectivement de  $57 \text{ cm}^{-1}$  (20 K) à  $40 \text{ cm}^{-1}$  (240 K) pour P3 et de  $56 \text{ cm}^{-1}$  (20 K) à  $42 \text{ cm}^{-1}$  (220 K) pour le mode P4. Cette variation est marquée par un changement de la pente de part et d'autre de la température de transition supposée à 138 K.

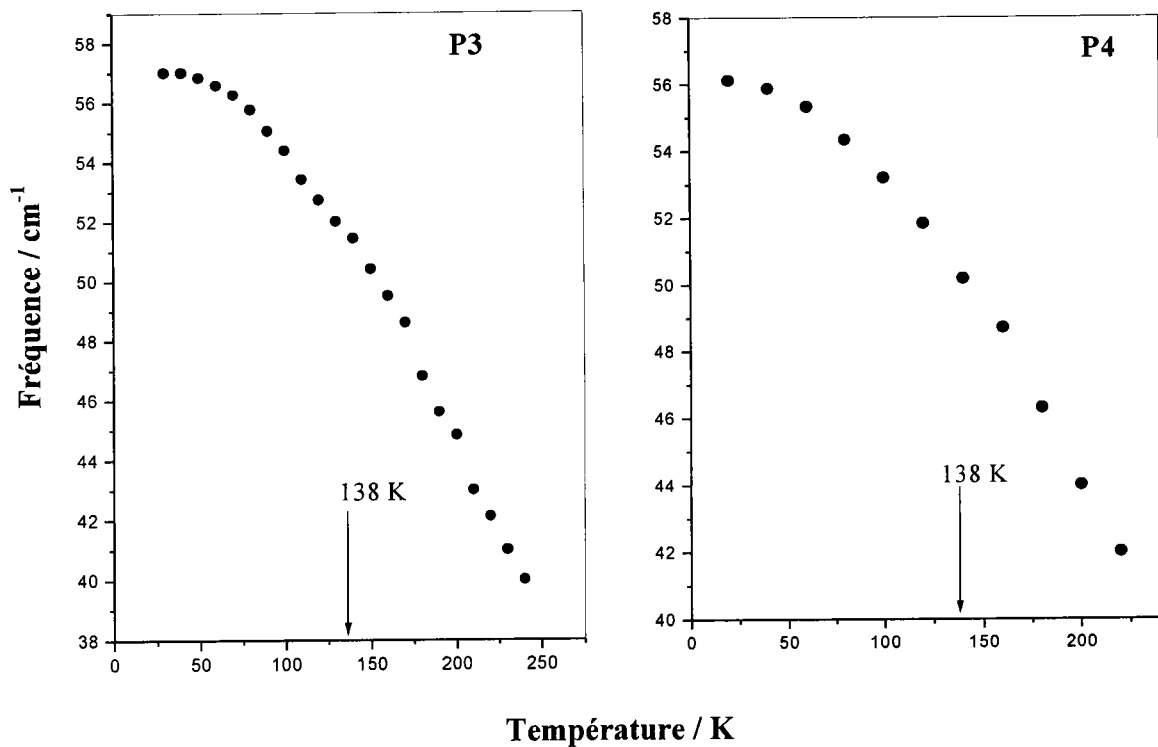


Figure IV.5: Variation de la fréquence des modes P3 et P4 en fonction de la température

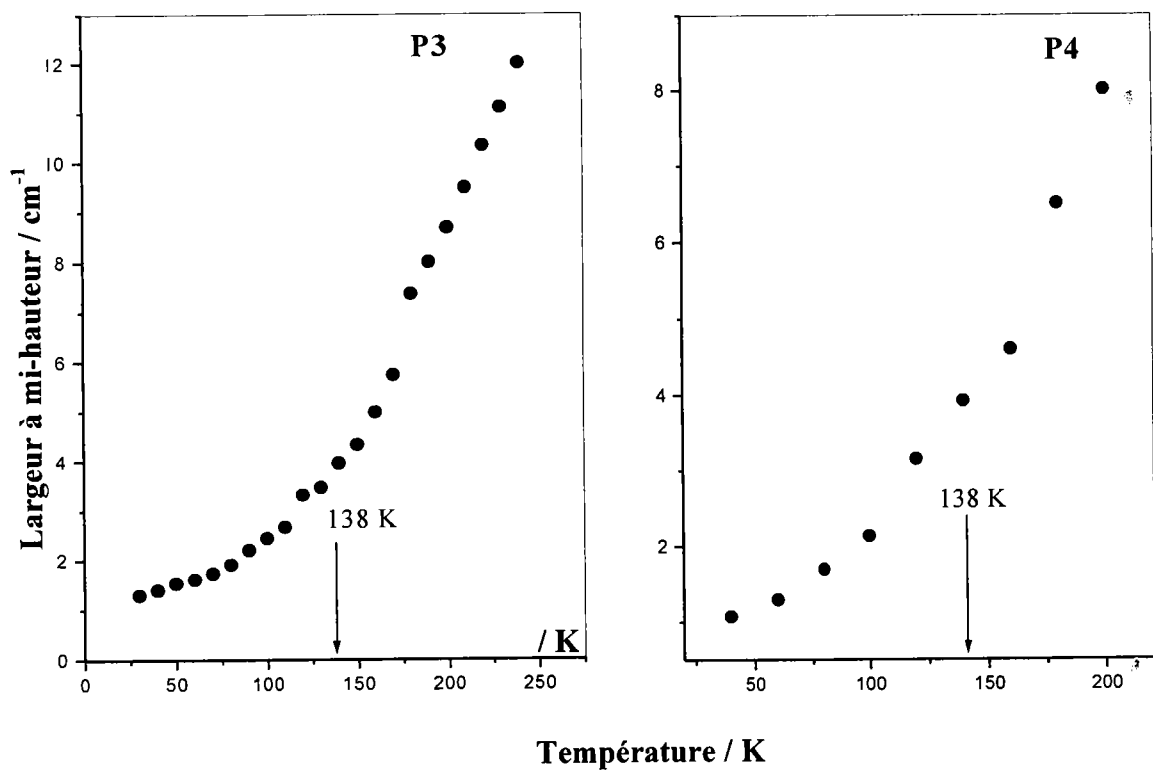


Figure IV.6: Variation de la largeur à mi-hauteur des modes P3 et P4 en fonction de la température

Sur la figure (IV.6) nous représentons le comportement de l'amortissement des modes P3 et P4 en fonction de la température. L'effet de la température est très remarquable, il se traduit par un élargissement très important de la largeur à mi-hauteur des deux modes quand la température augmente. La variation de l'amortissement est faible pour des températures inférieures à  $T_c$ , pour devenir importante au delà de cette température. Cette variation est caractérisée par un changement brusque de la pente à environ 138 K. Cet élargissement est probablement lié à l'apparition d'un désordre autour de cette température.

Sur la figure (IV.7), nous reportons l'évolution en fonction de la température de l'intensité réduite des modes P3 et P4. L'intensité réduite subit une diminution rapide et considérable dans l'intervalle de température (10 K à 138 K). Au delà de cet intervalle, la diminution devient plus lente et l'intensité des deux modes devient faible à une température située au voisinage de 200K. L'observation de ces changements d'intensité réduite, au voisinage de 138 K, montre l'existence de deux régimes de comportement différents de part et d'autre de 138K. Nous en déduisons que cette température caractérise une transition de phase.

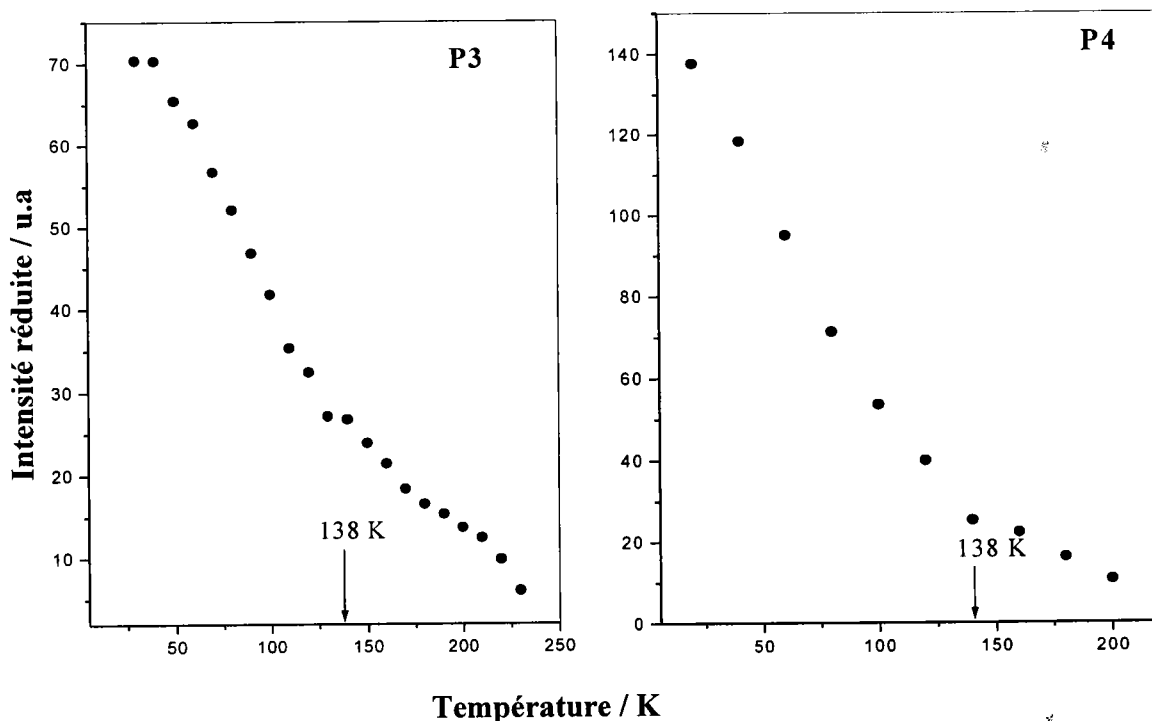


Figure IV.7: Variation de l'intensité réduite des modes P3 et P4 en fonction de la température



#### IV.1.2- Conclusion

Nous avons pu observer qu'il existe une similitude entre l'évolution des paramètres spectraux des modes traités. Leur comportement en fonction de la température met en évidence d'une façon incontestable la présence d'une anomalie au voisinage de la température critique  $T_c = 138\text{K}$ . Cette anomalie est le signe de la mise en place d'un désordre au dessus de cette température, caractéristique d'une transition de phase. Par ailleurs, nous constatons que la variation des paramètres spectraux se fait d'une manière continue. Ceci nous permet de conclure que la transition de phase est du second ordre.

Le suivi des modes P1, P2, P3 et P4 en fonction de la température reflète bien l'existence d'une transition de phase au voisinage de 138 K. Cependant l'attribution de ces modes n'est pas aisée. Dans le domaine spectral des basses fréquences on s'attend à toutes les vibrations externes. Elles correspondent aux modes de translation et de rotation des différents édifices moléculaires.

Néanmoins, en examinant la structure cristallographique de NPNa, seul un aspect lié au comportement de l'ion  $\text{Na}^+$  peut être à l'origine de ce phénomène de désordre. Le fait que l'on n'observe ni disparition ni apparition de nouveaux modes exclut l'hypothèse d'une transition de phase structurale à basse température.

Il est donc intéressant de suivre et d'analyser les paramètres spectraux de ces différents modes à l'aide des modèles d'ordre et de désordre que nous allons présenter dans la section suivante. Cette étude sera effectuée sur les pics P3 et P4 qui révèlent des variations plus importantes en fonction de la température que celles subies par les deux autres pics P1 et P2.

## IV.2- Analyse et interprétation de la dépendance en température des paramètres spectraux.

### IV.2.1- Analyse de la variation de la fréquence avec la température

Le modèle que nous avons retenu, a été élaboré par Andrade et Porto [1]. Il est basé sur le modèle simple de l'oscillateur harmonique. Pour une large gamme de températures, au-dessous ou au-dessus de la température de transition, la dépendance en température de la fréquence des phonons est associée à un processus d'auto-diffusion décrivant un mécanisme de désordre basé sur un comportement du type double puit de potentiel. Ce modèle de potentiel est compatible avec la structure de NPNa. En effet, l'ion  $\text{Na}^+$  peut occuper deux positions d'équilibre équiprobables au passage de la température de transition. Le support et les éléments essentiels de cette théorie sont décrits ci dessous [1-2].

Le point de départ d'une telle théorie est l'expression de la fonction du potentiel d'un oscillateur harmonique donnée par :

$$V = (\alpha/2)\omega^2\delta^2 \quad (\text{IV.1})$$

où  $\delta$  est la distance à laquelle la barrière de potentiel  $V$  s'identifie à l'énergie d'activation  $U$ ,  $\omega = 2\pi\nu$  est la pulsation de la vibration ( $\nu$  est la fréquence) et  $\alpha$  la masse effective de l'oscillateur harmonique.

Il est clair que chaque variation du potentiel  $V$  engendre une variation de fréquence  $\omega$ . Considérons une faible variation  $\Delta V$  du potentiel, on peut alors écrire:

$$\Delta V = (\alpha/2) \delta^2 2\omega \Delta\omega + (\alpha/2) \omega^2 2\delta \Delta\delta \quad (\text{IV.2})$$

Si, en plus on suppose que  $\delta$  ne varie pas avec la température, nous aurons

$$\Delta V/V = 2\Delta\omega/\omega \quad (\text{IV.3})$$

Par ailleurs I. Seo et al [3] ont montré que le potentiel obéit à la loi empirique suivante en fonction de la température :

$$V = V_0[1 + \gamma(T - T_c)] \quad (\text{IV.4})$$

où  $V_0$  est la hauteur de la barrière du potentiel à la température  $T_c$  et  $\gamma$  est le coefficient de variation thermique. Rappelons que le potentiel  $V$  s'identifie à l'énergie d'activation  $U$  et que, par conséquent, les formules (IV.1) à (IV.4) s'écrivent de manière identique pour cette dernière.

La combinaison des équations (IV.3) et (IV.4) nous permettra d'obtenir la dépendance en température de la fréquence des modes Raman:

$$\nu^2 = \nu_0^2[1 + \gamma(T - T_c)] \quad (\text{IV.5})$$

$\nu_0$  étant "la fréquence dure" du mode à la température critique  $T_c$  de la transition.

Dans le cas général où  $\gamma$  est très faible, on obtient :

$$\nu = \nu_0 \left[ 1 + \frac{\gamma}{2}(T - T_c) \right] \quad (\text{IV.6})$$

le paramètre  $\gamma$  pouvant avoir des valeurs différentes au-dessus et au-dessous de  $T_c$  pour certains oscillateurs.

Nous avons ajusté l'évolution de la fréquence des modes P3 et P4 à l'aide de l'équation (IV.6) dans le domaine des températures qui s'étend au-dessus et au-dessous de la température de transition de phase. Le résultat de cet ajustement est donné dans la figure (IV.8). On s'aperçoit clairement que la variation de la fréquence des deux modes montre deux régimes linéaires, l'un au-dessous et l'autre au-dessus de 138 K. Ce qui confirme que cette température, notée  $T_c$ , est caractéristique d'une transition de phase.

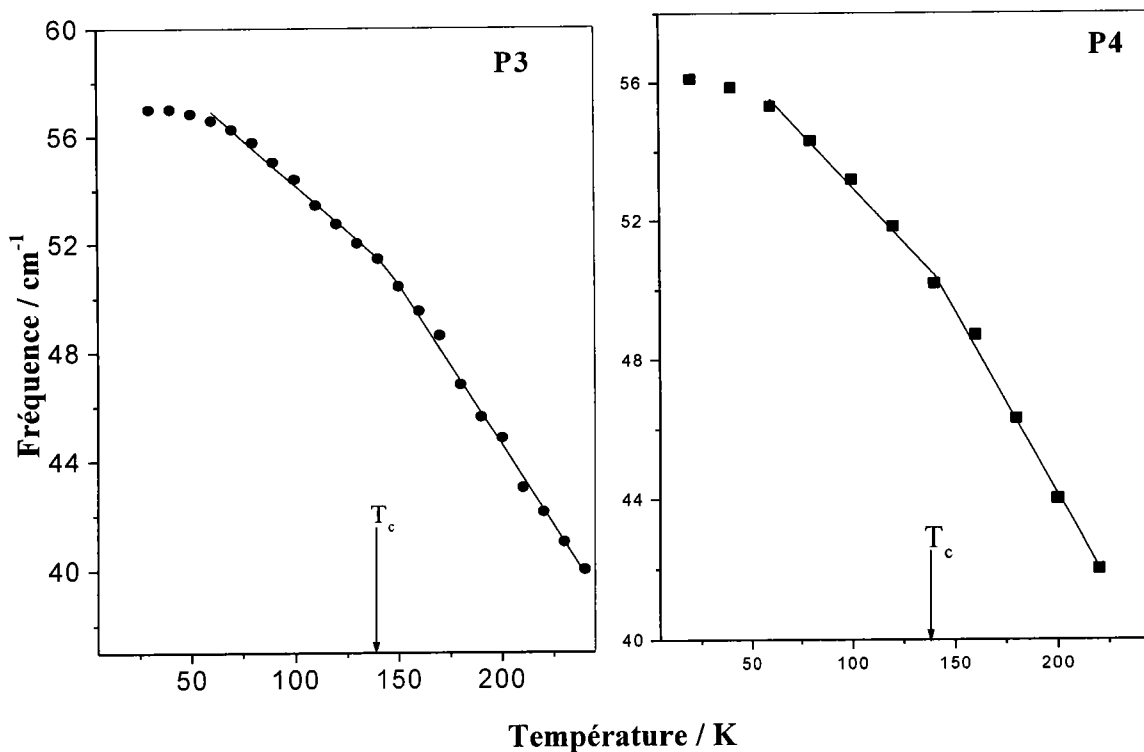


Figure IV.8 : Variation de la fréquence des pics P4 et P3 en fonction de la température ; la ligne continue représente l'ajustement théorique de l'équation (IV.6) .

L'application de l'équation (IV.6) aux raies P3 et P4 nous a permis de confirmer la valeur de  $T_c = 138 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ , et de déduire les valeurs des fréquences dures  $\nu_0 = 51 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  pour P3 et  $\nu_0 = 50 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  pour P4, ainsi que les valeurs des coefficients thermiques  $\gamma$  rassemblées dans le tableau ci-dessous:

Pics	Température / K	Coefficient thermique $\gamma / \text{cm K}^{-1}$
P3	$T < T_c$	$-2,6 \times 10^{-3}$
	$T > T_c$	$-4,5 \times 10^{-3}$
P4	$T < T_c$	$-2,5 \times 10^{-3}$
	$T > T_c$	$-4,2 \times 10^{-3}$

Nous pouvons conclure que les fréquences des deux modes subissent une diminution de l'ordre de  $1,8 \text{ cm}^{-1}$  pour une augmentation de température de 20 K. Ceci traduit un affaiblissement important de la barrière de potentiel.

#### IV.2.2- Analyse de la variation de la largeur à mi-hauteur avec la température

Le modèle microscopique de self-diffusion, appelé aussi modèle Brownien des fluctuations corrélées, constitue la théorie de base permettant d'interpréter le comportement en fonction de la température de l'amortissement d'une raie Raman [2, 4-5]. Dans ce modèle, le mécanisme de self-diffusion est un processus de fluctuations dans lequel le déplacement (statique ou dynamique) d'une molécule ou d'un atome associé à un désordre est caractérisé par un saut entre deux positions possibles, c'est-à-dire par un saut entre deux puits de potentiel [2].

La largeur à mi-hauteur des phonons associés au mécanisme de désordre est une fonction du temps de corrélation  $\tau_c$  des fluctuations. Elle est donnée par l'équation de Langevin généralisée [2,6] :

$$\Gamma(\omega) = c \frac{\tau_c}{m^2 \langle u^2 \rangle (1 + \omega^2 \tau_c^2)} \quad (\text{IV.7})$$

où  $m$  est la masse de l'atome ou de la molécule,  $\langle u^2 \rangle$  la moyenne du carré du déplacement et  $\omega$  sa pulsation.

L'équation (IV.7) est incomplète du fait qu'elle ne tient compte que du processus thermique de la relaxation orientationnelle. Afin de prendre en compte la relaxation vibrationnelle, on ajoute un autre terme caractérisant l'influence des l'effet anharmonique supposé linéaire. Cette équation s'écrit alors de la façon suivante [1-2,7-9] :

$$\Gamma = (a + bT) + C \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (\text{IV.9})$$

où  $\tau_c$  est le temps de corrélation d'orientation. Si on fait l'hypothèse du modèle à double puits de potentiel, ce temps représente le temps moyen nécessaire à une particule liée au

désordre pour sauter de l'un à l'autre des deux puits de potentiel. On peut le définir aussi comme étant l'inverse de la probabilité par unité de temps pour que la particule liée au désordre passe d'un puit de potentiel à l'autre; elle est donnée par [7]:

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right) \quad (\text{IV.10})$$

Dans l'équation (IV.10)  $\tau_0$  représente la valeur de  $\tau_c$  à haute température, elle est donnée par la relation d'Eyring [1-2 et 7-9]:

$$\tau_0 = \frac{h}{k_B T_{\text{moy}}}, \quad (\text{IV.11})$$

avec  $k_B$  est la constante de Boltzman et

$$T_{\text{moy}} = \frac{(U(300) + U_0)}{2k_B} \quad (\text{IV.12})$$

où  $U$  est la hauteur de la barrière de potentiel qui s'exprime sous la forme suivante [1-3]:

$$U = U_0 [1 + \gamma(T - T_c)]. \quad (\text{IV.13})$$

Généralement  $(\omega\tau_c)^2 \gg 1$  et l'équation (IV.4) peut s'écrire approximativement sous la forme:

$$\Gamma = (a + bT) + C' \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (\text{IV.14})$$

Le premier terme de l'équation (14) représente l'influence de la relaxation vibrationnelle ou l'anharmonicité et le second terme représente la contribution du mécanisme thermique orientationnel de nature diffuse.

La figure (IV.9) représente l'ajustement de la largeur à mi-hauteur des pics P3 et P4 à l'aide de l'équation (IV.14). Un accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et ceux de l'ajustement (ligne continue) est obtenu.

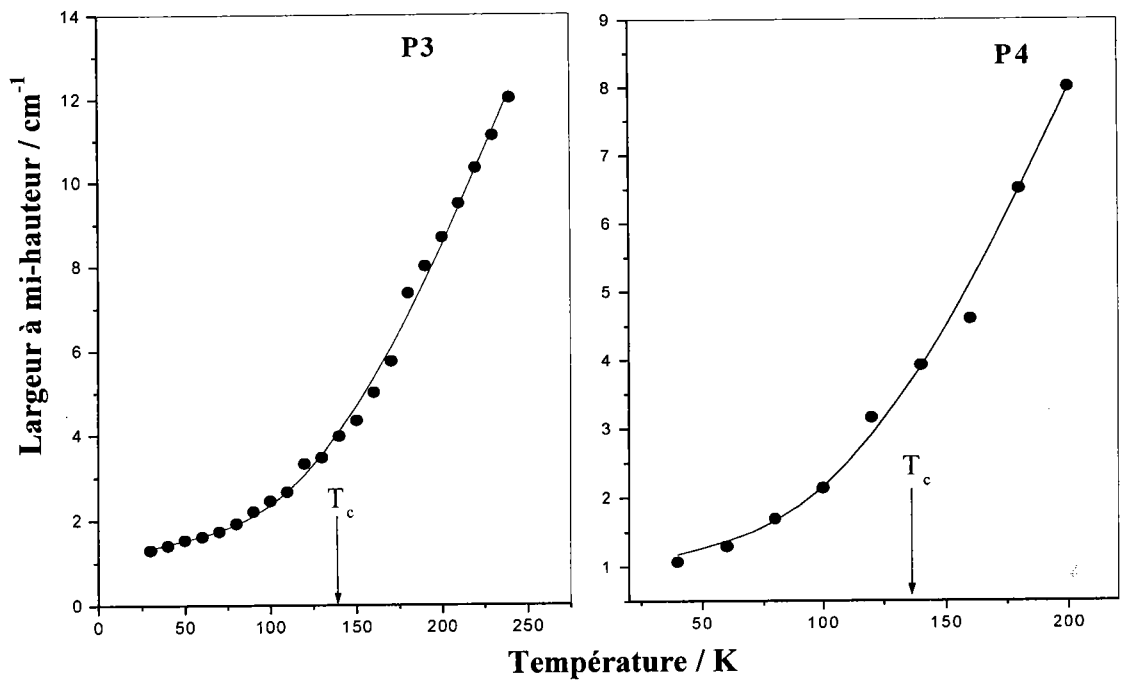


Fig. IV.9 : Variation de la largeur à mi-hauteur des pics P3 et P4 en fonction de la température; la ligne continue représente l'ajustement théorique à l'aide de l'équation (IV.14) .

Les valeurs des différents paramètres obtenues par l'ajustement sont données dans le tableau ci-dessous:

	a cm <sup>-1</sup>	b cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	C	U <sub>0</sub> KJ.mol <sup>-1</sup>	U(300K) KJ.mol <sup>-1</sup>
P3	0,81	0,011	0,40	3,100	0,840
P4	0,82	0,009	0,52	3,200	1,043

Les faibles valeurs de b indiquent une contribution modérée de l'anharmonicité pour les deux modes de vibration. L'élargissement rapide des deux modes au dessus de T<sub>c</sub>=138K est dû à l'évolution progressive d'un état ordonné vers une phase désordonnée.

En utilisant les valeurs de la barrière de potentiel  $U_0$  et  $U(300\text{ K})$ , nous avons estimé les valeurs de  $T_{\text{moy}}$  à l'aide de l'équation (IV.12). Ceci nous a permis de remonter au calcul des valeurs de  $\tau_0$  en utilisant l'équation (IV.11). Les valeurs de  $T_{\text{moy}}$  et de  $\tau_0$  trouvées sont regroupées dans le tableau suivant:

mode	$T_{\text{moy}} / \text{K}$	$\tau_0 / \text{s}$
P3	237	$0,2 \times 10^{-12}$
P4	255	$0,19 \times 10^{-12}$

A l'aide de l'équation (IV.10), connaissant les valeurs de  $\tau_0$  pour les deux modes, nous avons tracé en fonction de la température la courbe de l'évolution du temps de corrélation pour les pics P3 et P4. Les résultats sont reportés sur la figure (IV.10).

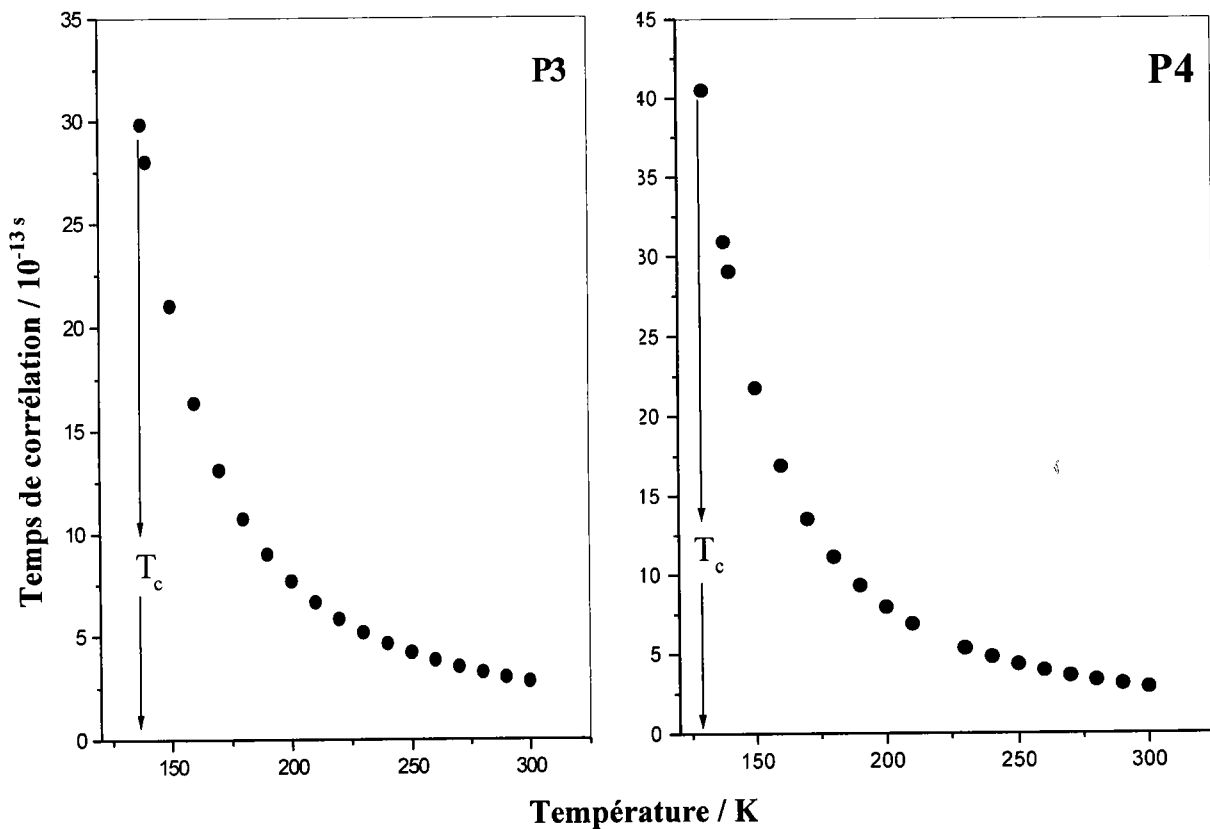


Figure IV.10 : Temps de corrélation  $\tau_c$  en fonction de la température.



On constate que le temps de corrélation décroît quand la température augmente. Il passe de la valeur  $2,9 \times 10^{-12}$  s (138 K) à  $2,8 \times 10^{-13}$  s (300 K) pour le mode P3, et de  $4,0 \times 10^{-12}$  s (138 K) à  $2,9 \times 10^{-13}$  pour le mode P4. Ceci indique l'accélération du mécanisme de désordre avec l'augmentation de la température.

#### IV.3.3- Analyse de la variation de l'intensité avec la température

Les résultats expérimentaux précédents montrent que les intensités Raman croissent lorsque la température diminue. En approchant la température critique  $T_c$  par refroidissement, l'intensité diffusée par les différents modes croît lentement puis rapidement à partir de  $T_c$ , probablement en raison de l'accroissement des domaines ordonnés et fluctuants dans une phase partiellement ordonnée ( $T > T_c$ ) [2].

Nous avons utilisé l'équation bien connue [2,5] donnant l'intensité d'une raie Raman dans le processus du premier ordre:

$$I(\omega) = \frac{\omega_0}{2\pi c^3} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \gamma, \lambda}} n_\alpha n_\beta I_{\alpha\beta, \gamma\lambda}(\omega) E_\gamma E_\lambda$$

avec

$$I_{\alpha\beta, \gamma\lambda} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t) \langle P_{\beta\lambda} P_{\alpha\gamma}^* \rangle dt$$

où  $P_{\beta\lambda}$  représente les composantes du tenseur de polarisabilité du cristal. A l'aide du modèle d'Ising et dans l'approximation d'Ornstein-Zernicke pour la fonction de corrélation spatiale [2,4-5], la dernière équation peut s'exprimer de la façon suivante :

➤  $T > T_c$  :

$$I_{\alpha\beta, \gamma\lambda} = \frac{n(\omega)+1}{\omega} \sum_j \rho_j(\omega) \left[ a_{\beta\lambda}^{(\alpha\gamma)} Q_j + b_{\beta\lambda}^{(\alpha\gamma)} Q_j \right] \left( 1 - \frac{\arctan(q_0 \xi)}{q_0 \xi} \right)$$

On définit l'intensité réduite sous la forme:

$$I_r(\omega) = \frac{\omega}{n(\omega)+1} I_{\alpha\beta, \gamma\lambda}(\omega) \propto a_j + b_j \left( 1 - \frac{\arctan(q_0 \xi)}{q_0 \xi} \right) \quad (IV.15)$$

où 
$$\xi = \xi_0 \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\delta} \quad (IV.16)$$

représente la longueur de la chaîne de corrélation, appelée aussi longueur de cohérence. Nous représentons par  $q_0$  le rayon d'une petite région sphérique dans l'espace des vecteurs d'onde autour de la fréquence  $\omega(q)$  du  $j^{\text{ème}}$  mode de vibration et par  $a_j$  et  $b_j$  des paramètres phénoménologiques indépendants de la température. Dans les calculs,  $q_0$  est remplacé par la valeur  $2\pi/\lambda$ , où  $\lambda$  représente la longueur d'onde de la lumière excitatrice (dans notre cas  $\lambda = 514.5$  nm).

Nous avons analysé la variation de l'intensité réduite des modes P3 et P4 en utilisant l'équation (IV.15) valable dans la phase désordonnée (pour  $T > T_C (= 138$  K)). Les résultats de cet ajustement sont représentés sur la figure (IV.11).

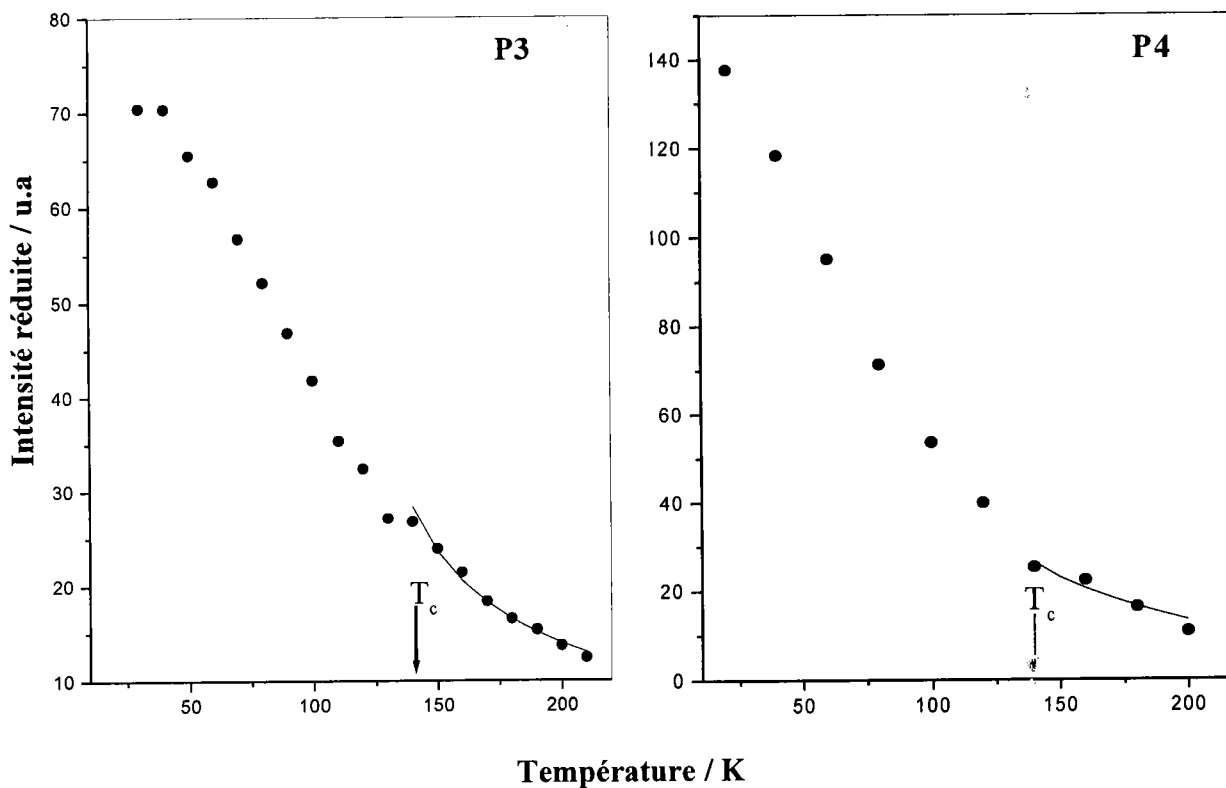


Figure IV. 11 : Evolution de l'intensité réduite des modes P3 et P4 . La ligne continue représente l'ajustement théorique à l'aide de l'équation (IV.15).

De cet ajustement on déduit des informations très utiles, en particulier la valeur de l'exposant critique  $\delta$ ; il est alors possible d'estimer la longueur de chaîne de corrélation  $\xi$  en fonction de la température. On trouve que la valeur de l'exposant critique est de 0.74 et 0.80 pour les modes P3 et P4 respectivement.

Nous obtenons ensuite  $q_0\xi_0$ . Les valeurs trouvées pour les deux pics sont les suivantes :

Pour P3  $q_0\xi_0 = 0,8 \pm 0,1$

Pour P4  $q_0\xi_0 = 0,9 \pm 0,1$

En remplaçant  $q_0$  par la valeur  $\frac{2\pi}{\lambda}$ , où  $\lambda$  représente la longueur d'onde de la lumière

excitatrice, nous avons estimé les longueurs de corrélation suivantes :

$\xi_0 = 104 c$  ( $c = 6,439\text{\AA}$ ) pour le mode P3 et  $\xi_0 = 114 c$  pour le mode P4 le paramètre  $c$  étant le paramètre de la maille cristalline de NPNa le long de l'axe  $oz$ . Naturellement, cette valeur ne peut être qu'une indication.

En utilisant les deux valeurs des paramètres  $\delta$  et  $\xi_0$  ci-dessus et à l'aide de l'équation (IV.16) on peut suivre l'évolution en fonction de la température de la longueur de corrélation  $\xi$  pour les pics P3 et P4. Dans la figure (IV.12) nous représentons cette variation exprimée en tant que nombre de cellules corrélées le long de l'axe cristallographique  $c$ .

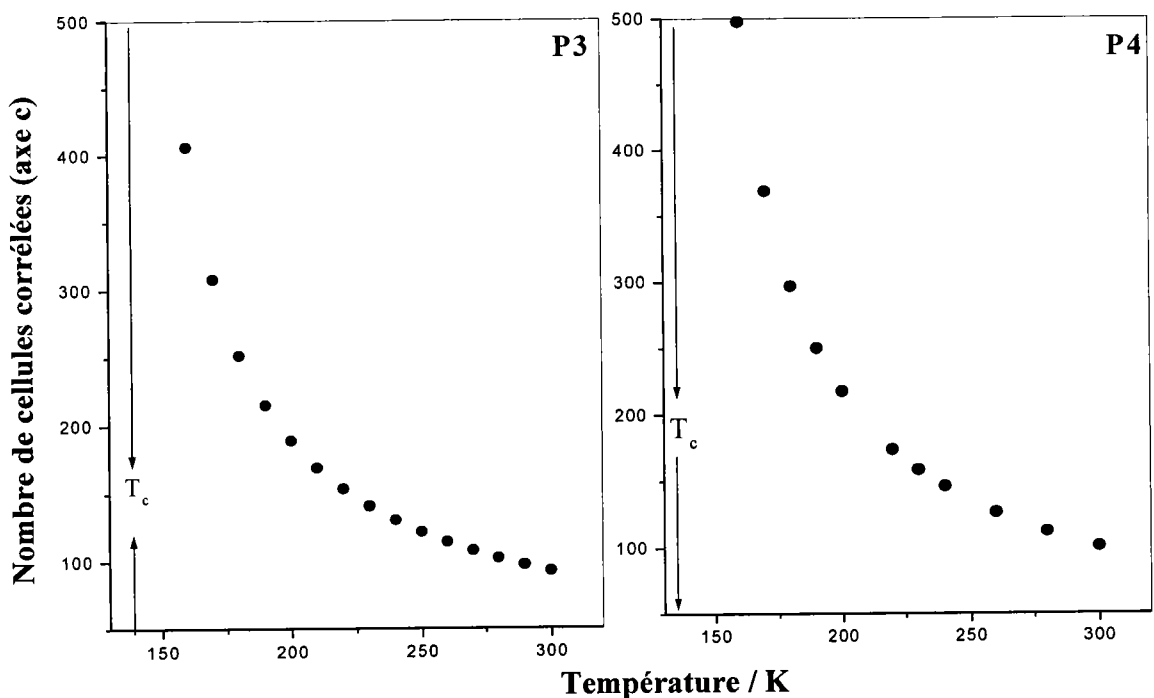


Figure IV.12 : Evolution de la longueur de la chaîne de corrélation  $\xi$  en fonction de la température.

On constate une forte corrélation du composé à basse température, c'est à dire près de la phase ordonnée. Les corrélations croissent en abaissant la température pour devenir très grandes au voisinage de  $T_c$ . Ceci signifie que le nombre de cellules élémentaires auxquels l'ordre s'étend, augmente de plus en plus lorsque la température du cristal s'abaisse. Inversement, lorsqu'on augmente la température, la longueur de corrélation décroît et la structure devient de plus en plus désordonnée. Les valeurs de  $\xi$  à température ambiante sont estimés à 92 c et 100 c pour le mode P3 et P4 respectivement.

➤ **Pour  $T < T_c$  :**

Dans la phase ordonnée, c'est à dire pour  $T < T_c$ , la dépendance en température de l'intensité réduite est due essentiellement aux interactions de longue portée.

Dans cette phase  $I_{\alpha\beta,\gamma\lambda}$  s'écrit:

$$I_{\alpha\beta,\gamma\lambda} = \frac{n(\omega) + 1}{\omega} \sum_j \rho_j(\omega) \cdot [C_{\beta\lambda}^{(\alpha\gamma)} Q_j \eta^2 + f_{\beta\lambda}^{(\alpha\gamma)} Q_j + a_{\beta\lambda}^{(\alpha\gamma)} Q_j] \quad (\text{IV.17})$$

et l'intensité réduite peut se mettre sous la forme suivante:

$$I_r(\omega) = \frac{\omega_p}{n(\omega) + 1} I_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(\omega) = A_j + F_j + C_j \eta^2 = A_j + F_j + D_p \quad (\text{IV.18})$$

où  $\eta$  est le paramètre d'ordre et  $F_j$  correspond à la diminution des fluctuations dans le domaine correspondant à la phase basse température. Le terme  $A_j$  ne dépend pas de la température, il correspond à la diffusion Raman à  $q=0$ .

$D_p$  est l'intensité réduite modifiée proportionnelle au carré du paramètre d'ordre  $\eta$  selon la relation [2,5,10] :

$$D_p \propto \eta^2 \propto (T_c - T)^{2\beta} \quad (\text{IV.19})$$

Le paramètre  $\beta$  est l'exposant critique du paramètre d'ordre  $\eta$ .

Sur la figure (IV.13) les résultats sont représentés sous la forme du  $\text{Log}(D_p)$  en fonction du  $\text{Log}(T_c - T)$ , pour les modes P3 et P4. Sur cette même figure est représenté en trait continu le résultat de l'ajustement théorique à l'aide de l'équation (IV.19) permettant de déduire la valeur de l'exposant critique  $\beta$  qui caractérise la transition de

phase. Les valeurs de l'exposant critique  $\beta$  déduites de l'ajustement pour les modes P3 et P4 sont les suivantes :

pour P3	$2\beta = 0,73$
pour P4	$2\beta = 0,79$

D'après ces résultats, l'exposant critique  $\beta$  prend une valeur proche de la valeur théorique limite 0,33 du modèle d'Ising.

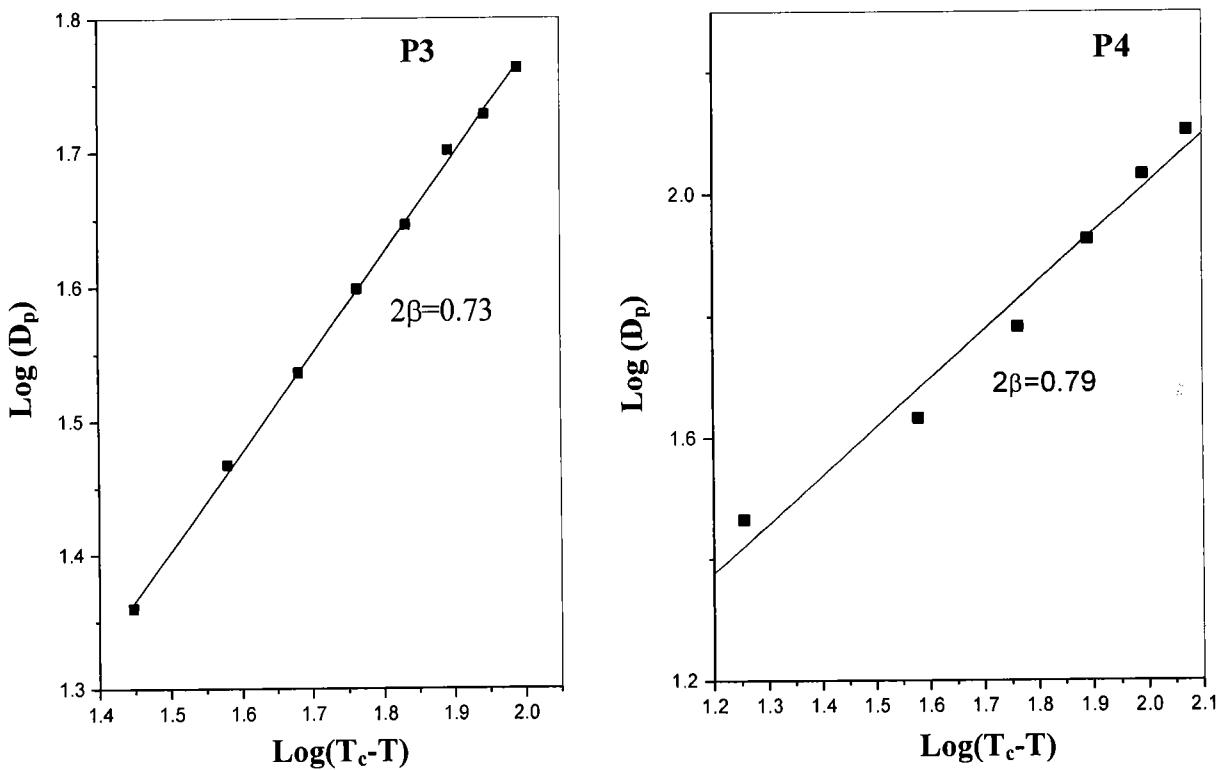
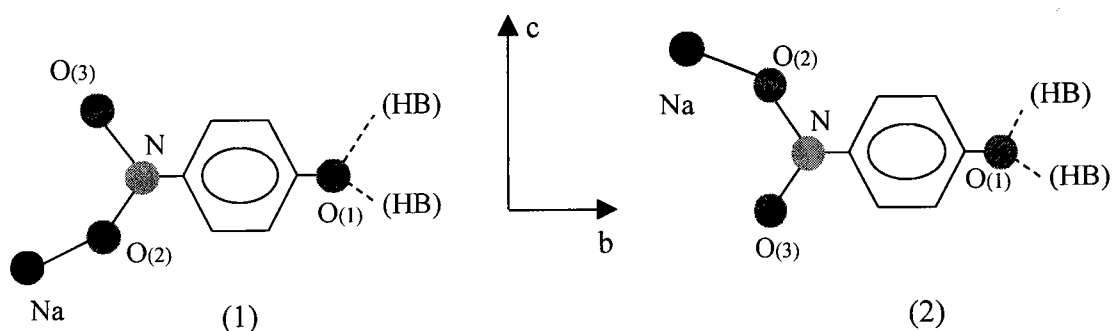


Figure IV.13 : Log des intensités réduites modifiées  $D_p$  des raies en fonction du  $\text{Log}(T_c-T)$ ; les traits pleins représentent le calcul théorique.

### IV.3- Origine de la transition de phase

L'examen et l'analyse de l'évolution de la fréquence, de l'intensité réduite et de la largeur à mi-hauteur ont prouvé qu'il y a une anomalie autour de  $T=138K$ . Ce comportement peut être interprété comme étant dû à une transition de phase de type ordre-désordre. La structure de NPNa [11-15] suggère que le phénomène de désordre observé est probablement associé au mouvement de l'ion  $Na^+$  et de l'oxygène O(2) associé selon la description suivante:



L'ion  $Na^+$  et l'oxygène associé occupent donc une de ces deux positions d'équilibre (1) ou (2) avec une égale probabilité dans la phase à haute température. Le désordre mis en évidence dans la maille cristalline est une conséquence de l'équiprobabilité d'occupation de ces deux configurations. Cette occupation aléatoire se fait par saut au dessus de la barrière de potentiel, provoqué par l'énergie thermique.

Les mouvements dynamiques de l'ensemble en question sont corrélés sur une longueur  $\xi$  et durant un temps de corrélation  $\tau_c$ . En effet, plus la température augmente plus l'énergie d'activation diminue favorisant ainsi une diminution du temps de passage de l'ion  $Na^+$  d'une position à l'autre (temps de corrélation). Ceci engendre une accentuation du désordre dans le cristal. Il s'ensuit que le nombre des domaines ordonnés décroît lorsque la température augmente, ce qui entraîne à son tour un affaiblissement de l'intensité des raies Raman.

## Conclusion

L'étude des spectres Raman de NPNa en fonction de la température nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une transition de phase de type ordre-désordre. La température de transition est déterminée à 138 K.

Cette transition de phase est reliée au mouvement de l'ion  $\text{Na}^+$  pouvant occuper deux positions d'équilibre possibles. Le passage d'une position à l'autre entraîne un désordre dans le cristal.

L'analyse et l'ajustement de la variation avec la température de la fréquence, de la largeur à mi-hauteur et de l'intensité Raman ont été réalisés de manière satisfaisante grâce à des modèles théoriques qui nous ont permis de tirer des informations très importantes relatives aux mécanismes physiques responsables de cette transition.

Les faibles valeurs du paramètre  $b$  de l'équation (IV.14) illustrent une faible contribution de l'anharmonicité. La continuité de la variation des paramètres spectraux en fonction de la température de part et d'autre de  $T_c = 138$  K montre que cette transition de type ordre-désordre est du second ordre.

Nous avons pu évaluer les ordres de grandeur du temps de corrélation, les longueurs des chaînes de corrélation, aussi bien que les valeurs des exposants critiques  $\beta$ . Les valeurs des longueurs de chaînes de corrélations montrent la prédominance de l'ordre à longue portée à basse température. Les valeurs de  $\beta$  indiquent que le matériau se comporte conformément au modèle d'Ising.

## Références :

- [1] P. da R. Andrade and S. P. S. Porto, "Hard core phonon frequency at transition temperature", *Solid State Commun.* 14, 547 (1974).
- [2] C. Carabatos-Nédelec and P. Becker, "Order-disorder and structural phase transitions in solid-state materials by Raman scattering analysis", *J. Raman Spectrosc.* 28, 663 (1997).
- [3] J. Seo, S. Kittaka and Y. Makita, "Thermal Expansion of  $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in a Temperature Region Covering the Antiferroelectric Transition", *Jpn. J. Appl. Phys.* 7, 780 (1968).
- [4] W. Dultz and H. Ihlefeld, "One-phonon density-of-states and spatial correlation from the Raman spectrum of molecular crystals:  $\text{NH}_4\text{I}$ ", *J. Chem. Phys.* 58 (8), 3365 (1973).
- [5] W. Dultz, "Critical effects of the light scattering intensity at an order-disorder phase transition:  $\text{KCN}$ ", *J. Chem. Phys.* 65 (7), 2812 (1976).
- [6] P. da R. Andrade and S.P.S. Porto, "On linewidth of phonons associated to a disorder mechanism", *Solid State Commun.* 13, 1249 (1973).
- [7] P. da R. Andrade, A. D. Prasad Rao, R. S. Katiyar and S. P. S. Porto, "Analysis of the relationship between temperature dependence of the libration mode and dielectric relaxation in  $\text{NaNO}_2$ ", *Solid State Commun.* 12, 847, (1973).
- [8] F. Jebari, P. Becker and C. Carabatos-Nédelec, "Order-disorder phase transition in diethylenetriammonium chlorocadmate single crystals determined by Raman spectroscopy", *J. Raman Spectrosc.* 25, 261 (1994).
- [9] M. Oussaïd, P. Becker and C. Carabatos-Nédelec, "Low temperature phase transition in zinc tris(thiourea) sulfate (ZTS) determined by Raman scattering", *Phys. Stat. Sol. (b)* 207, 103 (1998).
- [10] A. D. Bruce, W. Taylor and A. F. Murray, "Precursor order and Raman scattering near displacive phase transitions", *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 13, 483 (1980).
- [11] H. Minemoto, Y. Ozaki, N. Sonoda and T. Sasaki, "Crystal growth and the nonlinear optical properties of 4-nitrophenol sodium salt dihydrate and its deuterated material", *J. Appl. Phys.* 76 (7), 3975 (1994).
- [12] H. Minemoto, Y. Ozaki, N. Sonoda and T. Sasaki, "Intracavity second-harmonic generation using a deuterated organic ionic crystal", *Appl. Phys. Lett.* 63 (26), 3565 (1993).
- [13] H. Minemoto, N. Sonoda and K. Miki, "Structure of sodium *p*-Nitrophenolate dihydrate", *Acta Crystallogr.* C48, 737 (1992).
- [14] S. Brahadeeswaran, V. Venkataramanan, J.N Sherwood and H.L Bhat, "Crystal growth and characterization of semiorganic nonlinear optical material: sodium



*p*-nitrophenolate dihydrate ” J. Mater. Chem. 8 (3), 613 (1998).

[15] R. P. Sharma, S. Kumar, K. K. Bhasin and E. R.T. Tiekink,” *Redetermination of the crystal structure of p-nitrophenolate dihydrate, {Na(O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p)(H<sub>2</sub>O)}*”, Z. Kristallogr. 212, 169 (1997).

## CHAPITRE V

### ETUDE DES LIAISONS «HYDROGENE»

#### INTRODUCTION

Ce chapitre est partagé en deux parties. Dans la première partie, nous présentons quelques généralités sur les liaisons «hydrogène». Ensuite nous essayons d'identifier les pics correspondant aux vibrations O-H et O...O des deux liaisons hydrogène dans NPNa en utilisant la diffusion Raman, micro-Raman et la spectroscopie infrarouge.

La deuxième partie est consacrée à l'étude, en fonction de la température, des modes de vibration O...O des deux liaisons «hydrogène». Le but est de savoir si ces liaisons sont affectées ou perturbées par le phénomène de désordre mis en évidence dans le chapitre (IV). Nous analysons l'effet de la température sur ces modes de vibrations et nous essayons d'interpréter les phénomènes observés.

## V.1- Les liaisons «hydrogène»

Depuis des dizaines d'années, les scientifiques accordent un grand intérêt aux liaisons «hydrogène». Ceci se traduit par de nombreuses études expérimentales et théoriques dans le but d'éclaircir les mécanismes qui les régissent. Malgré tous ces efforts, la liaison «hydrogène » est loin d'avoir révélé tous ses secrets.

La liaison hydrogène, notée A-H...B ou A-H...A, est défini comme étant une attraction de nature électrostatique entre un atome d'hydrogène lié par une liaison chimique à un atome A électronégatif tel que O, N, F, Cl et un autre atome électronégatif B (ou un autre atome A) porteur de doublets électronique [1-3]. L' atome d'hydrogène, de très petite taille, a tendance à se polariser positivement permettant ainsi une interaction assez intense avec les atomes électronégatifs voisins. Ceci entraîne la création d'une liaison efficace entre ces atomes. La longueur de la liaison de type H...A ou H...B est nettement supérieure à celle de la liaison covalente A-H et l'angle A-H...B ou A-H...A est généralement proche de 180°.

Du point de vue énergétique, les liaisons «hydrogène» (généralement entre 10 et 40kJ/ mole ) sont plus fortes que les liaisons de Van Der Waals (autour de 1 à 4 kJ/ mole) mais beaucoup plus faibles que les liaisons covalentes (200 à 800 kJ mole<sup>-1</sup>) [4, 5].

Les liaisons «hydrogène» de type O-H...O sont caractérisées par des vibrations de valence O...O et O-H dont les fréquences de vibration dépendent fortement des longueurs de ces liaisons. Les bandes correspondant aux fréquences de vibration  $\nu_{O-H}$  sont larges et de très faibles intensités Raman. De ce fait elles sont parfois difficiles à détecter. Elles sont habituellement classifiées selon leur longueur, c'est à dire selon la distance O...O ou O-H ou même H...O. Ces distances sont notées respectivement  $d(O...O)$ ,  $d(O-H)$  et  $d(H...O)$ . Plusieurs auteurs ont étudié ces liaisons pour comprendre leurs caractéristiques physico-chimiques et déterminer les corrélations entre d'une part les différentes distances  $d(O...O)$  et  $d(O-H)$  (ou  $d(H...O)$ ) et, d'autre part, les fréquences de vibration  $\nu_{O-H}$  [2-15].

Les vibrations O-H sont en général identifiées par spectroscopie Raman et infrarouge. Ainsi, les liaisons très fortes, correspondant à des distances  $d(O...O) < 2.5 \text{ \AA}$ , sont révélées par des fréquences en dessous de 1600 cm<sup>-1</sup>. Les liaisons «hydrogène» fortes avec des distances  $d(O...O)$  entre 2.5 et 2.7 Å sont caractérisées par des fréquences de vibration entre 1600 et

3200  $\text{cm}^{-1}$ . Enfin les liaisons «hydrogène» faibles, correspondant à des distances  $d(\text{O}\dots\text{O}) > 2.7 \text{ \AA}$ , vibrent à des fréquences au-dessus de 3200  $\text{cm}^{-1}$  [2,6]

Dans les références [3,6,12,13], les auteurs E. Libowitzky, A. Novak ainsi que K. Nakamoto ont regroupé un ensemble de résultats expérimentaux concernant les vibrations de valence O-H pour un grand nombre de cristaux présentant des liaisons «hydrogène» et pour des longueurs  $d(\text{O}\dots\text{O})$  différentes. Ces résultats permettent de suivre l'évolution de la fréquence de vibration O-H notée  $\nu_{\text{O-H}}$  en fonction de la longueur de la liaison «hydrogène»  $d(\text{O}\dots\text{O})$ . La représentation de ces résultats est donnée dans la figure (V.1).

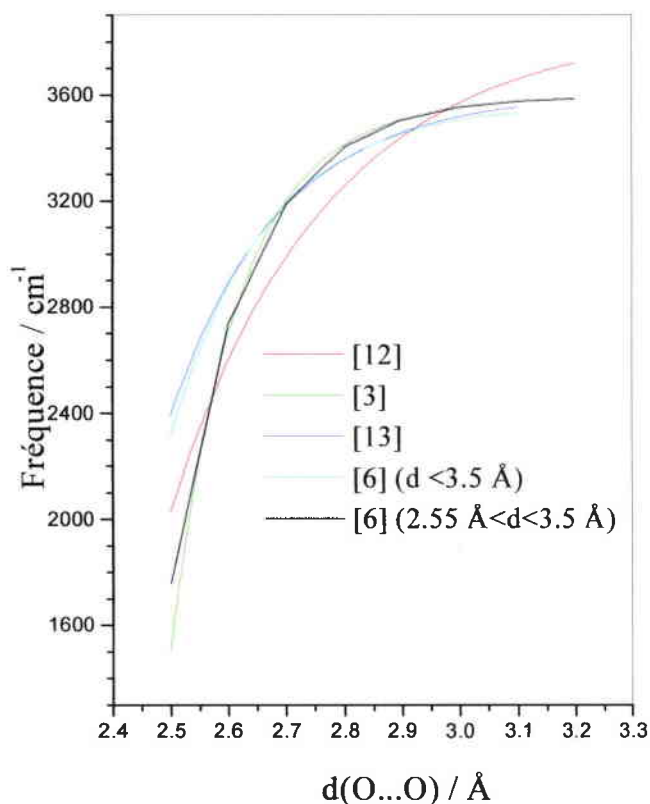


Figure V.1 : Courbes de corrélation entre la distance O...O et la fréquence de vibration O-H (reproduction d'après les courbes publiées).

Malheureusement, ces résultats expérimentaux ne permettent pas de déterminer la fréquence de vibration O...O. Le modèle unidimensionnel proposé par E. Lippincott et R. Schroeder [14,15] permet de calculer, en fonction de la distance  $d(\text{O}\dots\text{O})$ , le déplacement de fréquence  $\nu_{\text{O-H}}$  de la liaison O-H, les distances  $d(\text{O-H})$ , les énergies de liaisons «hydrogène» ainsi que les constantes de forces  $k_{\text{O}\dots\text{O}}$ .

Comme exposé dans le chapitre (II), la structure de NPNa comporte deux liaisons «hydrogène» de type O-H...O de longueurs  $d(O...O)$  voisines, que nous notons  $d(O...O1) = 2,800 \text{ \AA}$  pour la première liaison ( $O_{(w)}-H_{(w1)}...O_{(1)}$ ) et  $d(O...O2) = 2,789 \text{ \AA}$  pour la deuxième liaison ( $O_{(w)}-H_{(w2)}...O_{(1)}$ ). Ces longueurs correspondent aux distances  $d(O-HI) = 1 \text{ \AA}$  et de  $d(O-HII) = 1,03 \text{ \AA}$  respectivement. Les angles (O-H...O) correspondants sont respectivement de  $178^\circ$  et  $173^\circ$ .

La figure (V.2) extraite de la référence [15], représente la courbe de corrélation entre les distances O...O et O-H. Grâce à cette courbe on est en mesure d'estimer la longueur de la liaison O-H connaissant celle de O...O. Sur cette courbe nous avons également reporté les longueurs caractéristiques des liaisons «hydrogène» observées dans le cas de NPNa. On constate que les données expérimentales pour la première liaison sont en bon accord avec les longueurs du modèle de Lippincott et Schroeder, tandis qu'on enregistre un écart non négligeable pour la deuxième liaison indiquant une particularité pour celle-ci.

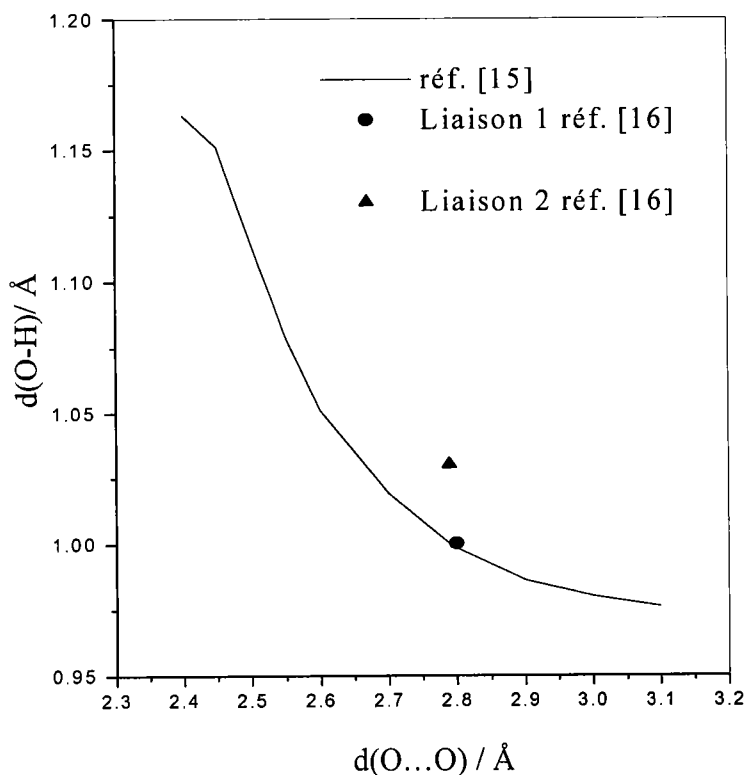


Fig.V.2 : Courbe de corrélation entre les distances O...O et O-H des liaisons «hydrogène».

Les groupements O-H libres vibrent à des fréquences très élevées qui se situent généralement entre  $3500\text{ cm}^{-1}$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Ces vibrations sont caractérisées par des raies fines et bien résolues. Ceci n'est plus le cas lorsque ce groupement s'engage dans une liaison «hydrogène» de type O-H...O. Son énergie potentielle est modifiée par le potentiel de l'autre atome d'oxygène et on a création d'un double puit de potentiel. Les niveaux d'énergie se rapprochent et par conséquent les fréquences de vibrations  $\nu_{\text{O-H}}$  se déplacent vers les basses fréquences. R.C Lord et al. [10], G. C. Pimentel et al. [11] et K. Nakamoto et al. [12] ont publié les résultats de leurs études sur plusieurs cristaux en examinant les décalages ou les déplacements en fréquence des vibrations  $\nu_{\text{O-H}}$  des liaisons «hydrogène» par rapport à la fréquence qu'aurait le groupement O-H s'il était libre. Ce décalage en fréquence est noté  $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ . La fréquence de vibration de la liaison O-H libre est prise égale à  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Ces résultats sont représentés dans la figure (V.3) en fonction de la longueur de la liaison O...O. L'accord entre ces données expérimentales et les déplacements des fréquences de vibration O-H prédit par le calcul théorique de Lippincott [13] est bon.

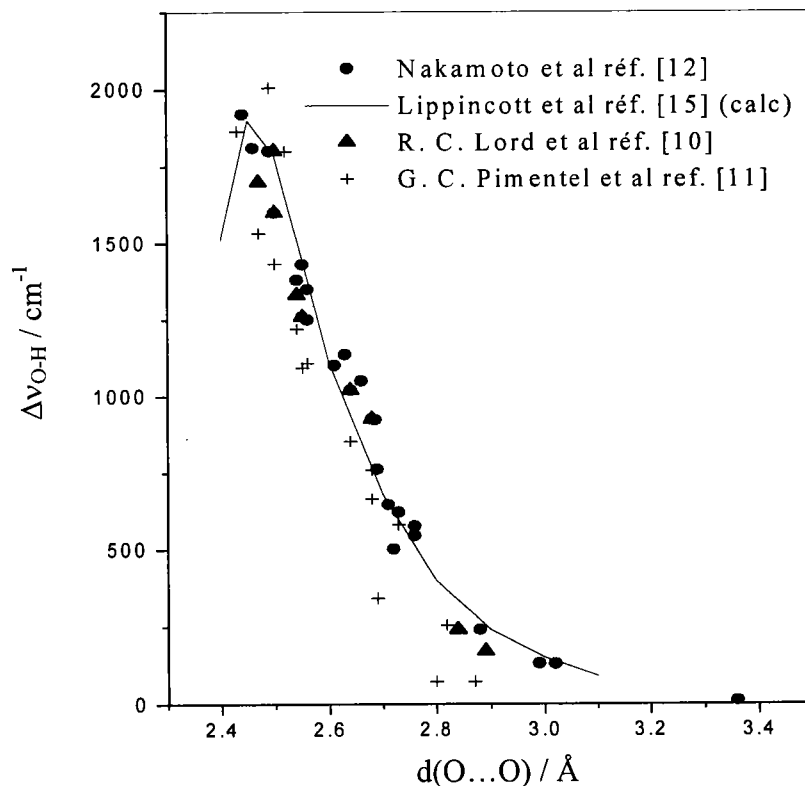


Figure V.3 : Glissement de la fréquence de vibration  $\nu_{\text{O-H}}$  en fonction de la longueur de la liaison O...O.

D'après la figure (V.3), on constate également que le groupement O-H engagé dans une liaison «hydrogène» forte, peut voir sa fréquence diminuer d'une façon considérable pouvant aller jusqu'à environ  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

### V.1.1- Description du modèle unidimensionnel de Lippincott.

Comme nous venons de le voir, le modèle permettant d'interpréter les fréquences des vibrations des liaisons «hydrogène» a été proposé par Lippincott et Schroeder [14,15]. Connaissant les longueurs O...O et O-H d'une liaison «hydrogène» donnée, ce modèle permet de calculer la fréquence de vibration  $\nu_{\text{O...O}}$  de la liaison «hydrogène» O-H...O.

L'élément de base de ce modèle est une fonction de l'énergie potentielle de type :

$$V = D[1 - \exp(-n\Delta r^2/2r)] \quad (\text{V.1})$$

avec :

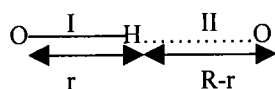
$$n = \frac{k_0 r_0}{D} \quad (\text{V.2})$$

où D est l'énergie de dissociation,  $k_0$  la constante de force de la liaison O-H. La valeur du paramètre n relatif à la liaison O-H est obtenu à partir de l'équation (V.2).

Le terme  $\Delta r = r - r_0$  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 représenté par r.

L'expression (V.1) est applicable pour toute liaison dans une molécule diatomique ou polyatomique. En effet, les valeurs prises pour les constantes D,  $k_0$ , n et  $r_0$  sont celles correspondant à la liaison O-H dans la molécule d'eau. Les valeurs de ces constantes seront données plus loin.

Cette fonction a été modifiée pour qu'elle puisse décrire les propriétés des liaisons «hydrogène». Pour simplifier le calcul, les auteurs [15] ont supposé la molécule linéaire. Cette situation est illustrée dans la figure ci-dessous:



Avec :  $r = d(\text{O-H})$  et  $R = d(\text{O...O})$

Ceci est valable dans le cas de NPNa où les angles O-H...O des deux liaisons «hydrogène» se rapprochent de 180° (O-H...OI = 178°, O-H..OII = 173°) [16].

Dans ce modèle, l'énergie potentielle V décrivant une liaison «hydrogène» est la somme de quatre termes:

$$V=V_1+V_2+V_3+V_4 \quad (V.3)$$

Où:

- $V_1$  est la fonction potentielle de la liaison O-H,
- $V_2$  est la fonction potentielle la liaison H...O
- $V_3$  est la répulsion de Van der Waals décrite par une fonction exponentielle
- $V_4$  le potentiel électrostatique entre les deux atomes d'oxygène.

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

$$\Delta r_I = r - r_0$$

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

où  $r_0$  et  $r_0^*$  sont les longueurs des liaisons O-H et O...H dans leur état d'équilibre et R la distance entre les deux atomes d'oxygène.

Dans ce qui suit, nous donnons les expressions des différents termes qui constituent le potentiel V. Pour plus de détails on se reportera aux références [14,15].

$$V_1 = D \left[ 1 - \exp\left(-\frac{n\Delta r_I^2}{2r}\right) \right] \quad (V.4)$$

$$V_2 = -D^* \left[ \exp\left(-\frac{n^* \Delta r_{II}^2}{2(R-r)}\right) \right] \quad (V.5)$$

$$V_3 = A \exp(-bR) \quad (V.6)$$

$$V_4 = -\frac{A}{2} \left(\frac{R_0}{R}\right)^m \exp(-bR_0) \quad (V.7)$$

La constante A est déterminée à partir de la condition  $\left(\frac{\partial V}{\partial R}\right)_{\text{éq}} = 0$  ;  $n^* = \frac{k_0^* r_0^*}{D^*}$

Les valeurs des constantes  $n^*$ ,  $k^*$ ,  $r^*$  et  $D^*$  ne sont pas accessibles; par manque d'informations Lippincott et al. [15] ont introduit des approximations supplémentaires. Ils ont supposé que  $r_0 = r_0^*$  et  $k_0 = k_0^*$ . Cette supposition nous mène à :  $n^* D^* = nD$ . A ce stade, toute les caractéristiques (propriétés) des liaisons (I) et (II) peuvent être évaluées, à l'exception de  $n^*$ .



Pour déterminer ce paramètre, les auteurs ont admis que  $n^* = g.n$  où  $g = 1,45$  [15], une constante choisie telle que les meilleurs résultats soient obtenus.

Les valeurs des constantes utilisées dans ce modèle sont les suivantes (V.1) [14-15] :

$$\begin{aligned} D &= 118 \text{ kcal mole}^{-1} \\ D^* &= 81,37 \text{ kcal mole}^{-1} \\ n &= 9,18 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1} \\ n^* &= 13,32 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1} \\ r_0 = r_0^* &= 0,97 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ b &= 4,80 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1} \\ m &= 1 \end{aligned}$$

La constante de forces  $k_{O...O}$  est obtenue par la double dérivation de l'expression de V :

$$k_{O...O} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right)_{\text{éq}} \quad (\text{V.8})$$

La fréquence de vibration O...O est donnée par la relation [13] :

$$\nu_{O...O} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{N_a k_{O...O}}{\mu}} \quad (\text{V.9})$$

où  $c$  est la célérité de la lumière;  $N_a$  le nombre d'Avogadro et  $\mu$  est la masse moléculaire réduite.

## V.2- Identification des vibrations O...O et O-H correspondant aux deux liaisons «hydrogène» de NPNa.

Les expériences ont été effectuées dans les conditions développées au paragraphe (III.2). Dans ce qui suit, on note par  $\nu_{O...OI}$  et par  $\nu_{O...OII}$  la fréquence de vibration correspondant à la liaison O...O et par  $\nu_{O-HI}$  et  $\nu_{O-H2}$  les fréquences de vibration correspondant aux liaisons O-H respectivement pour la première et pour la deuxième liaison «hydrogène».

### V.2.1- Identification des vibrations O-H

Les vibrations de ses liaisons ont été traitées dans le chapitre (III). Comme nous l'avons déjà vu, seuls les spectres infrarouge et le spectre micro-Raman nous ont permis de détecter ces vibrations dans le NPNa. Cette dernière technique a mis en évidence la présence de deux pics dans la zone spectrale 2200- 3500  $\text{cm}^{-1}$  (figure (III.7) du chapitre (III)). Le pic à 3230  $\text{cm}^{-1}$  est attribué au mode de vibration  $\nu_{\text{O-HII}}$  tandis que celui à 3404  $\text{cm}^{-1}$  est attribué au mode de vibration  $\nu_{\text{O-HI}}$ .

Le suivi, en fonction de la température, des modes de vibration O-H est une bonne méthode d'investigation. Malheureusement, nous n'avons pu réaliser cette étude dans le cas de NPNa ces vibrations n'étant pas détectées par diffusion Raman. Le micro-Raman, qui nous a permis de mettre en évidence ces vibrations à température ambiante, ne permet pas de réaliser l'étude en fonction de la température. En effet, l'appareillage n'est pas équipé d'un cryostat adapté; ainsi, seuls les spectres à température ambiante ont pu être obtenus.

### V.2.3- Identification des vibrations O...O

Les spectres Raman ayant mis en évidence les vibrations O...O, il nous a été possible de réaliser une étude de leur évolution en fonction de la température.

Par ailleurs, le modèle de Lippincott permet de calculer les constantes de forces ainsi que les fréquences relatives aux vibrations  $\nu_{\text{O...O1}}$  et  $\nu_{\text{O...O2}}$ ; ces résultats sont regroupés dans le tableau (V.1).

	d(O...Oi) Å	d(O-Hi) Å	$k_{\text{O...O}i}$ dyn / cm	$\nu_{\text{O...O}i}^{cal}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{O...O}i}^{obs}$ $\text{cm}^{-1}$
i = I	2,800	1,00	12479	162	170
i = II	2,789	1,03	17718	193	180

Tableau V.1 : Fréquences de vibrations O...O calculés et observées dans le NPNa.

Pour mieux consolider cette comparaison, on représente sur la figure (V.4), en ligne continue, la variation des fréquences de vibration O...O théorique (modèle de Lippincott) en fonction de la longueur  $d(O...O)$ . Sur cette figure, on reporte également les fréquences calculées par le même modèle mais pour des longueurs de liaisons réelles données dans la référence [16] ainsi que celles déterminées expérimentalement par diffusion Raman à 300 K. Nous constatons que ces fréquences prédites par le modèle théorique et celles données par spectroscopie Raman sont en accord satisfaisant.

Sur la figure (V.5), nous présentons les spectres Raman à 30 et 300 K afin de situer les pics correspondant aux fréquences de vibration  $\nu_{O...OI}$  et  $\nu_{O...OII}$  notés HB1 et HB2 respectivement.

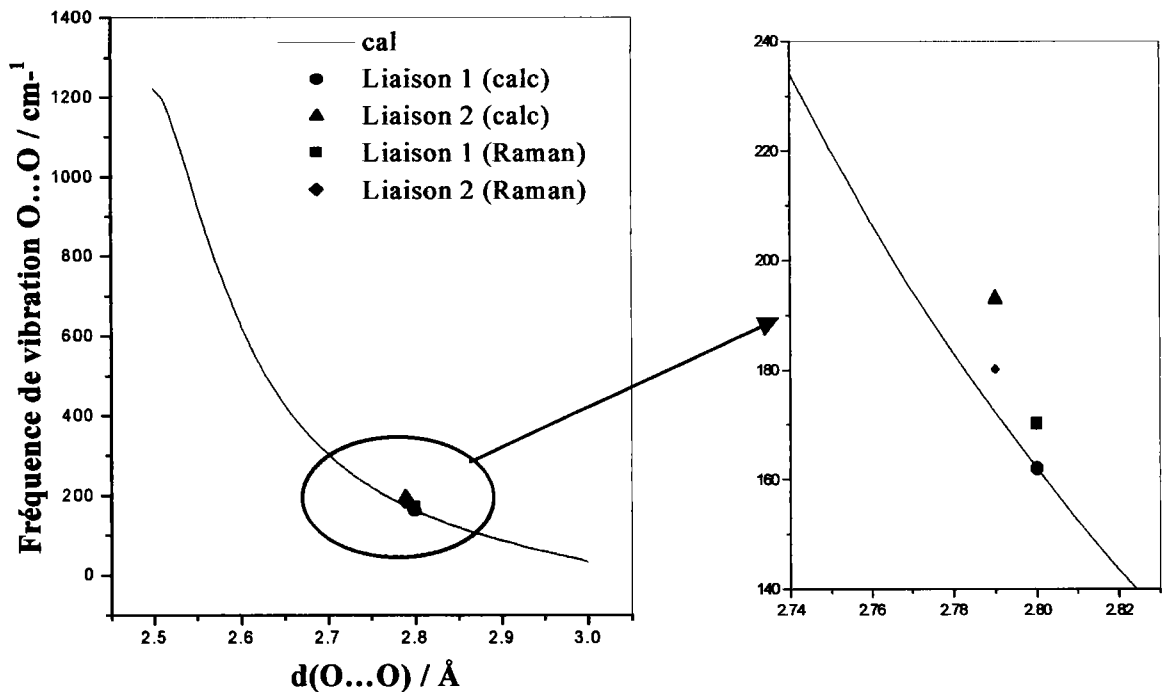


Fig. V.4 : Fréquence de vibration des modes O...O en fonction de longueur de la liaison O...O.

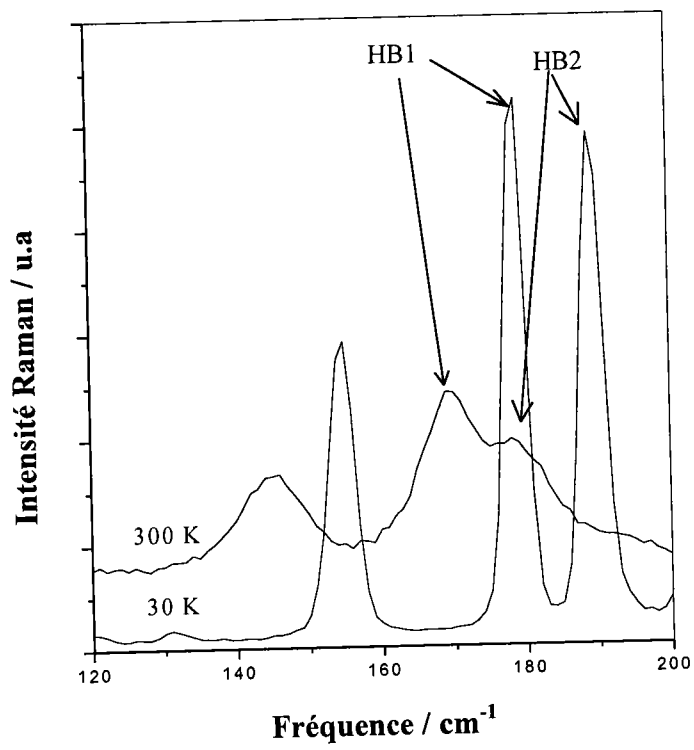


Figure V.5 : Modes de vibration O...O dans NPNa à 30 K et à 300 K.

### V.3- Etude et analyse de la dépendance en température des vibrations O...O des deux liaisons «hydrogène».

Nous avons suivi, en fonction de la température, l'évolution des vibrations HB1 et HB2 pour des températures comprises entre 10 K et 300 K. Le résultat de cette étude pour la géométrie y(zy)x est illustré sur la figure (V.6).

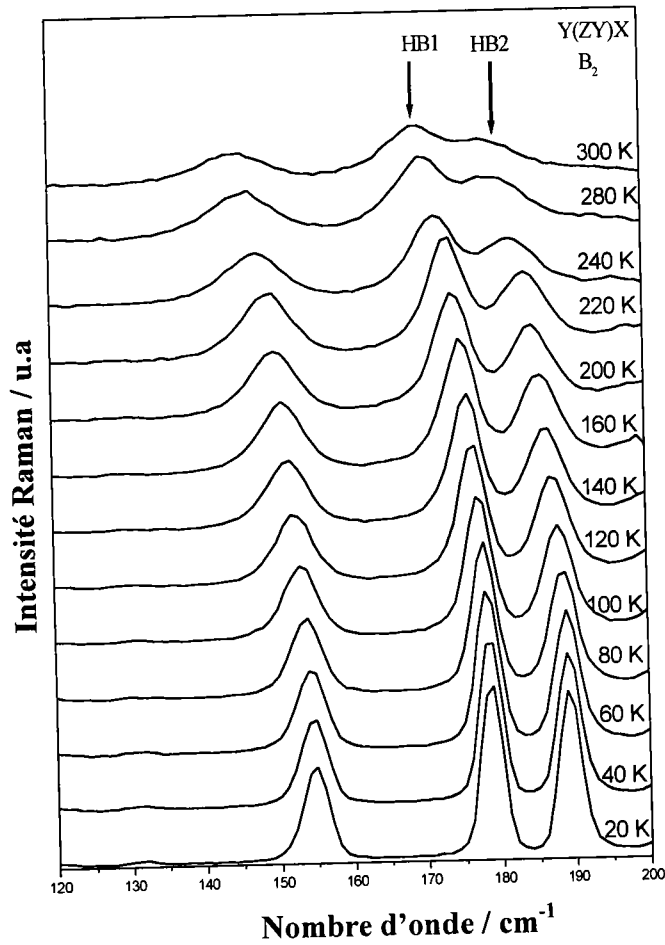


Figure V.6 : Dépendance en température des modes de vibration  
HB1 et HB2

Ces modes sont analysés à l'aide de fonctions de Gauss en tenant compte du facteur de population de Bose-Einstein. Nous utilisons l'intensité réduite [17] :

$$I_r(\omega) = \frac{\omega}{n(\omega) + 1} I(\omega)$$

où  $I(\omega)$  et  $n(\omega)$  sont l'intensité Raman et le facteur de Bose-Einstein respectivement.

Comme nous l'avons fait par ailleurs, chapitre (IV), l'étude porte ici principalement sur la dépendance en température de la fréquence, de l'amortissement et de l'intensité de ces deux modes afin de mieux connaître leurs comportements.

### V.3.1- Evolution de la fréquence en fonction de la température

L'analyse de la variation de la fréquence en fonction de la température se fait à l'aide de l'équation (IV.6) du chapitre (IV) :

$$\nu = \nu_0 \left[ 1 + \frac{\gamma}{2} (T - T_c) \right]$$

La figure (V.7) montre l'évolution de la fréquence des modes HB1 et HB2 ainsi que le résultat de l'ajustement des points expérimentaux à l'aide de l'équation ci-dessus.

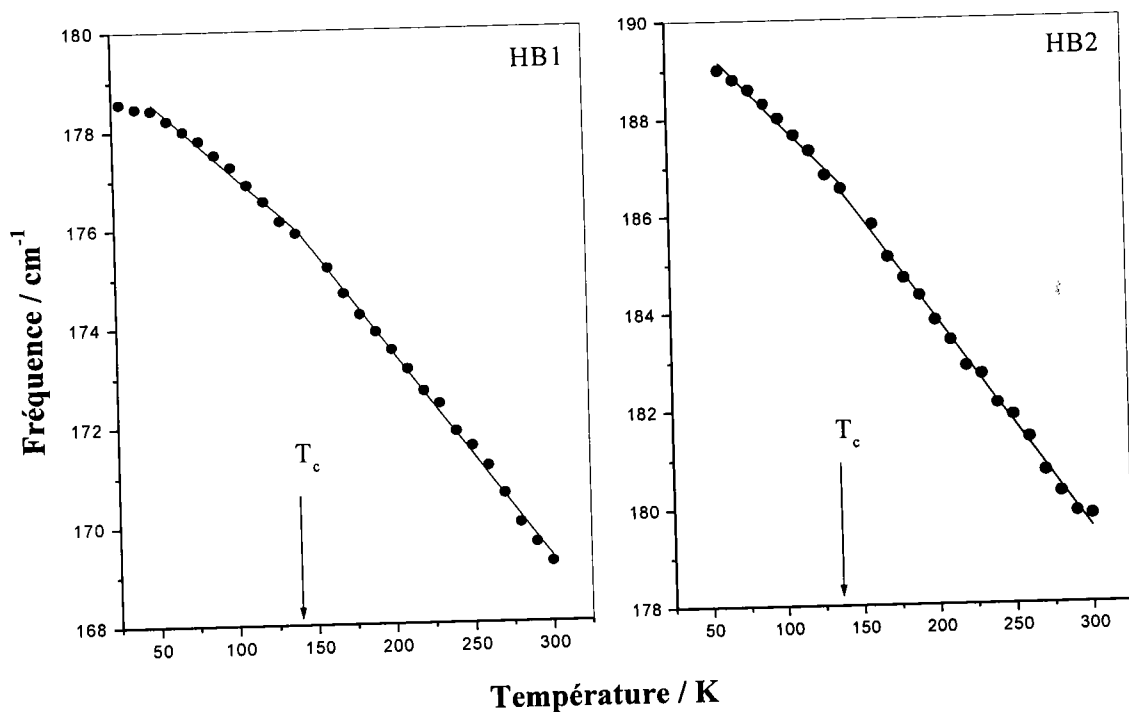


Figure V.7 : Variation de la fréquence des modes HB1 et HB2 en fonction de la température.

Les lignes représentent le calcul théorique.

D'après la figure (V.7), on constate que les fréquences des modes HB1 et HB2 diminuent légèrement lorsqu'on chauffe le cristal. Ceci indique que les longueurs des deux liaisons

«hydrogène» subissent un rétrécissement. On observe que cette diminution présente un faible mais décelable changement de la pente aux environs de 138 K.

Les résultats déduits de l'adaptation de l'équation (IV.6) aux variations des fréquences de vibrations des modes HB1 et HB2 sont les suivants :

$$T_C = 138 \pm 2 \text{ K pour HB1 et HB2.}$$

Les valeurs des fréquences «dures»  $\nu_0$  correspondant à cette température pour les deux modes sont respectivement  $176 \text{ cm}^{-1}$  et  $186 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans le tableau ci-dessous sont résumées les valeurs des coefficients thermiques obtenus de part et d'autre de la température de transition:

mode	$\nu_0 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Coefficient thermique $\gamma \text{ (K}^{-1}\text{)}$	
		$T < T_C$	$T > T_C$
HB1	176	$(-3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(-4,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
HB2	186	$(-3,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(-4,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$

### V.3.2-Analyse de l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température

Sur la figure (V.8) nous représentons les résultats expérimentaux de l'évolution de la largeur à mi-hauteur des modes HB1 et HB2 en fonction de la température. Ces résultats sont ajustés par l'équation (IV.8) du chapitre (IV).

$$\Gamma = (a + bT) + C'v_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)$$

Cette équation a permis de reproduire les points expérimentaux d'une manière satisfaisante.

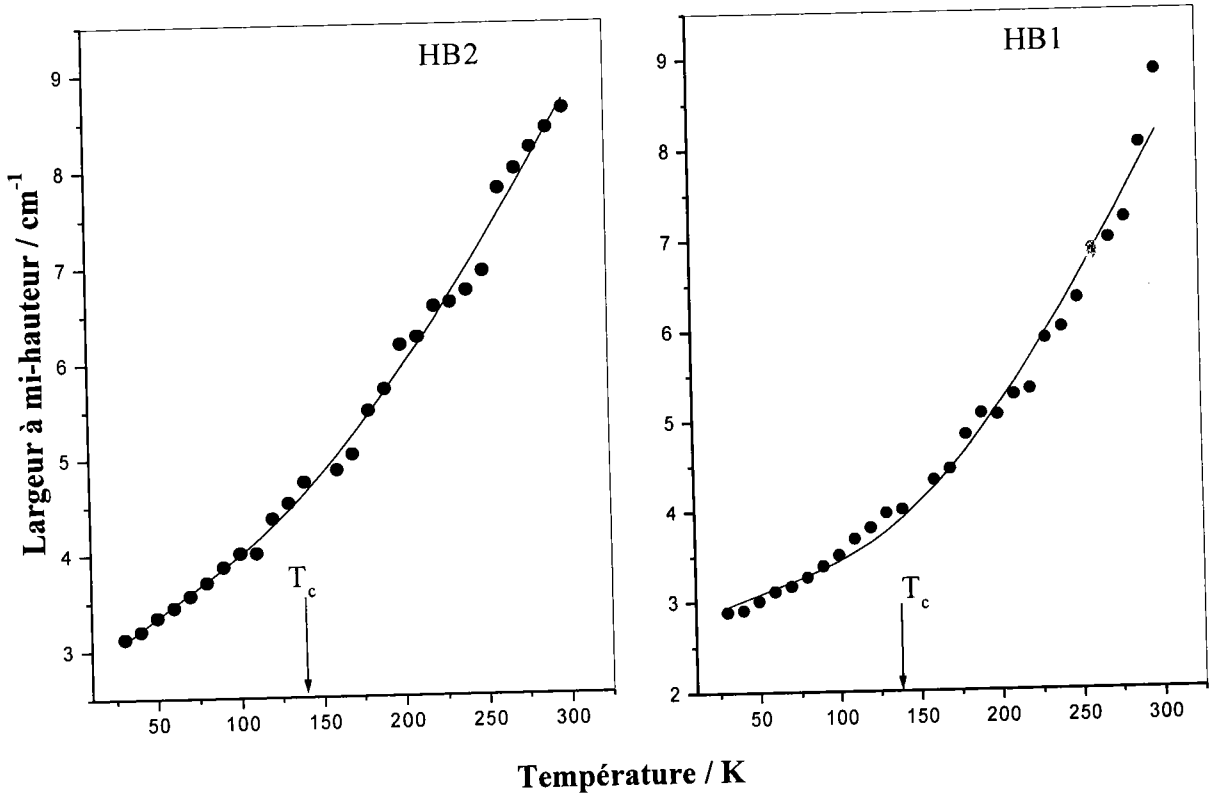


Figure V.8 : Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température.

Les lignes continues représentent le calcul théorique.

La largeur à mi-hauteur des modes HB1 et HB2 augmente avec la température. Cet élargissement est marqué par un changement de sa vitesse de croissance (changement de pente) au passage de la température critique  $T_c = 138$  K. Ce comportement est lié au désordre qui apparaît au voisinage de cette température.



L'ajustement effectué précédemment grâce à l'équation (IV.8) nous a permis de déduire les valeurs des paramètres phénoménologiques ainsi qu'une estimation de la valeur de la barrière de potentiel  $U_0$ . Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

mode	a (cm <sup>-1</sup> )	b (cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	C	U <sub>0</sub> (KJ/ mol)
HB1	3,47	0,016	0,180	5,5 ± 0,3
HB2	2,78	0,011	0,091	5,3 ± 0,5

A l'aide de l'équation (IV.10) et en utilisant l'expression de l'énergie potentielle donnée par l'équation (IV.13), nous avons calculé le temps de corrélation à chaque température pour les deux modes HB1 et HB2. L'évolution du temps de corrélation en fonction de la température est représentée dans la figure (V.9).

Le temps de corrélation  $\tau_c$  décroît avec la température. Il passe de  $0,92 \times 10^{-11}$  s (138 K) à  $0,57 \times 10^{-12}$  s (300 K) pour HB1 et de  $0,83 \times 10^{-11}$  s (138 K) à  $0,58 \times 10^{-12}$  s (300 K) pour HB2. Ce comportement traduit l'accélération du mécanisme de désordre avec l'augmentation de la température.

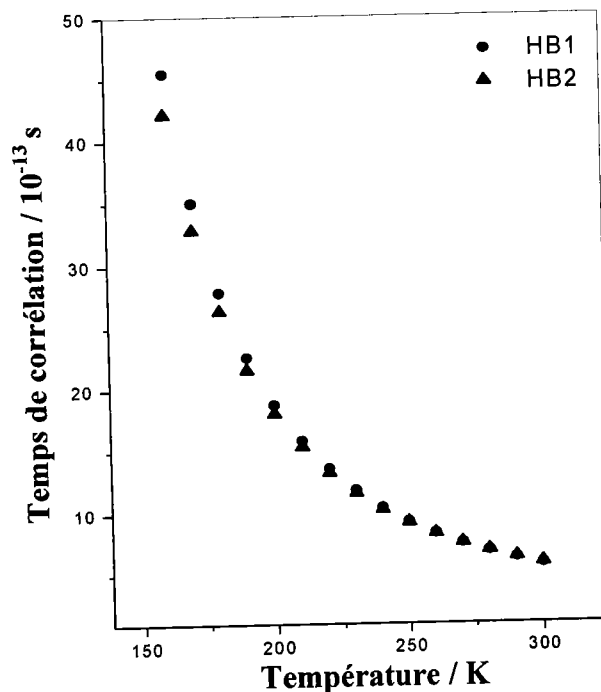


Fig. V.9 : Variation du temps de corrélation en fonction de la température.

### V.3.3- Analyse de l'évolution de l'intensité réduite en fonction de la température

Sur la figure (V.10), nous présentons l'évolution de l'intensité réduite en fonction de la température. Dans la partie correspondant à la phase désordonnée ( $T > T_c$ ), les points expérimentaux sont reproduits à l'aide de l'équation (IV.15). Cet ajustement est représenté par des lignes continues. L'évolution de l'intensité réduite confirme l'existence d'une anomalie au voisinage de la température de transition 138 K.

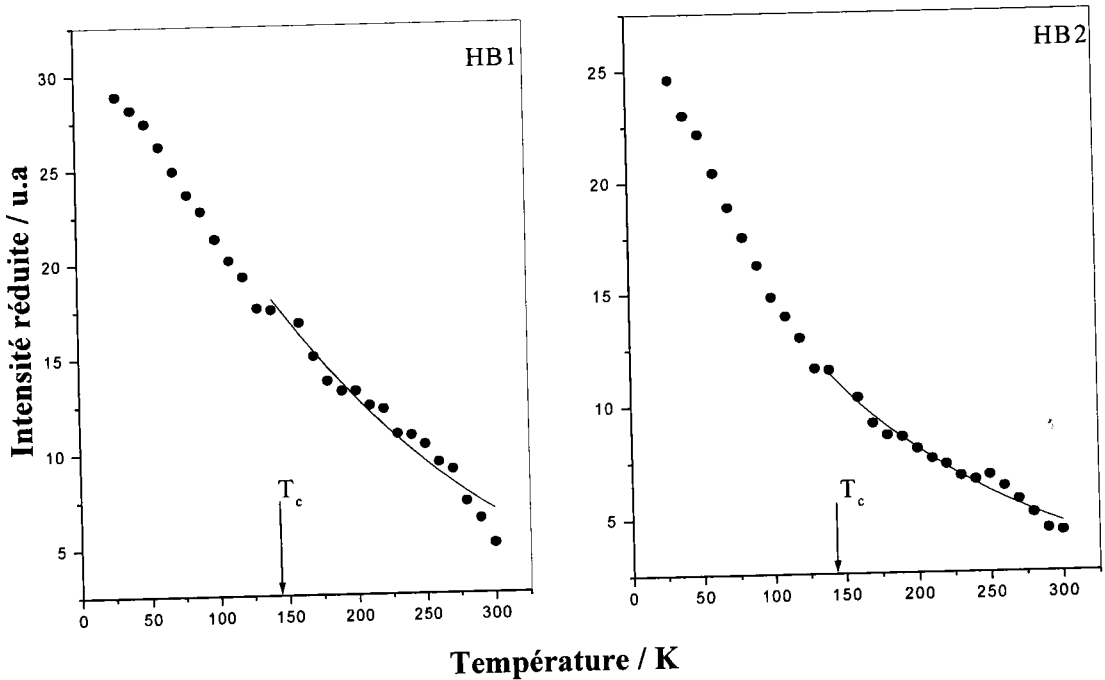


Fig. V. 10 : Evolution de l'intensité réduite des modes HB1 et HB2 . La ligne continue représente l'ajustement théorique à l'aide de l'eq. (IV.15).

Les paramètres calculés par cet ajustement sont rassemblés dans le tableau suivant :

mode	$q_0 \xi_0$	$\delta$
HB1	$1,9 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.1$
HB2	$2,1 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.1$

En remplaçant  $q_0$  par la valeur  $(\frac{2\pi}{\lambda})$  où  $\lambda$  représente la longueur d'onde de la lumière excitatrice (514,5 nm dans notre cas), nous avons estimé les longueurs de corrélation à chaque température en utilisant de l'équation (IV.16).

Nous reportons sur la figure (V.11), la variation de la longueur de corrélation pour les modes HB1 et HB2 en fonction de la température. Cette longueur est exprimée en fonction du nombre de cellules corrélées le long de l'axe cristallographique  $c$ . Naturellement, nous constatons que ces longueurs de corrélation présentent une même évolution en fonction de la température. Les longueurs de corrélations croissent lorsqu'on abaisse la température du cristal pour devenir très grandes au voisinage de la température de transition de phase (138K). Cette augmentation traduit une tendance vers une phase ordonnée. Les longueurs de corrélation  $\xi$  sont par exemple de l'ordre de 209  $c$  et 231  $c$  pour HB1 et HB2 respectivement lorsque le cristal est à une température de 300 K.

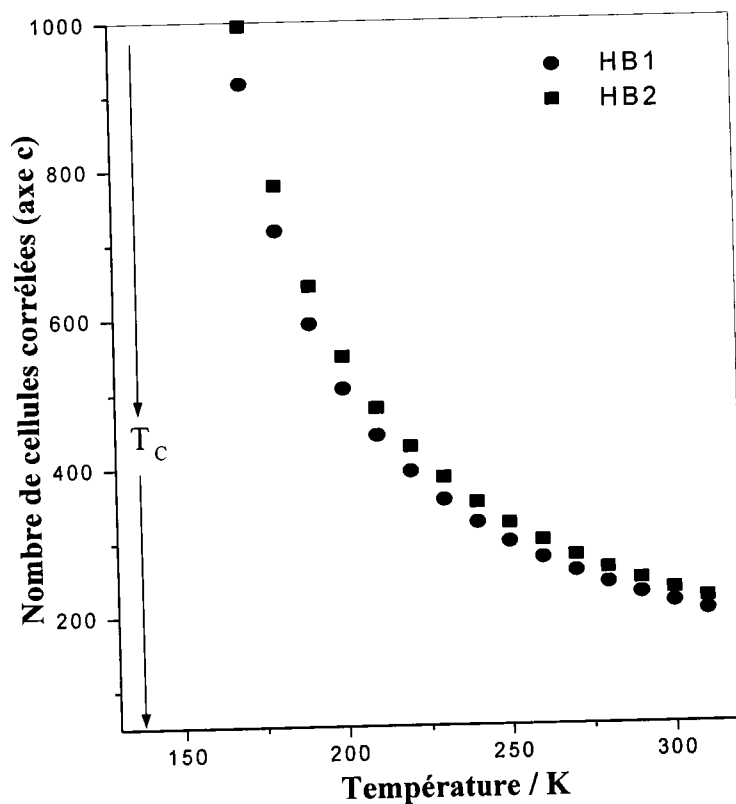


Fig.V.11 : Evolution de la longueur de la chaîne de corrélation  $\xi$  en fonction de la température.

Dans la phase ordonnée ( $T < T_c$ ), comme nous l'avons vu dans le chapitre (IV), l'expression de l'intensité réduite est donnée par:

$$I_r(\omega) = A_j + F_j + D_p$$

où  $D_p$  est l'intensité modifiée. Elle est proportionnelle au carré du paramètre d'ordre

$$\eta \propto (T_c - T)^\beta$$

$\beta$  étant l'exposant critique du paramètre d'ordre  $\eta$ . On aboutit à l'expression suivante pour l'intensité modifiée:

$$D_p \propto (T_c - T)^{2\beta}$$

La Figure (V.12) représente le résultat de l'ajustement de  $\text{Log}(D_p)$  en fonction de  $\text{Log}(T_c - T)$  dans la phase ordonnée qui nous permet de déduire la valeur du paramètre  $\beta$ . Cette valeur est de 0.33 pour le mode HB2 et de 0.24 pour le mode HB1, proche de celle connue universellement de 0.33 selon le modèle d'Ising.

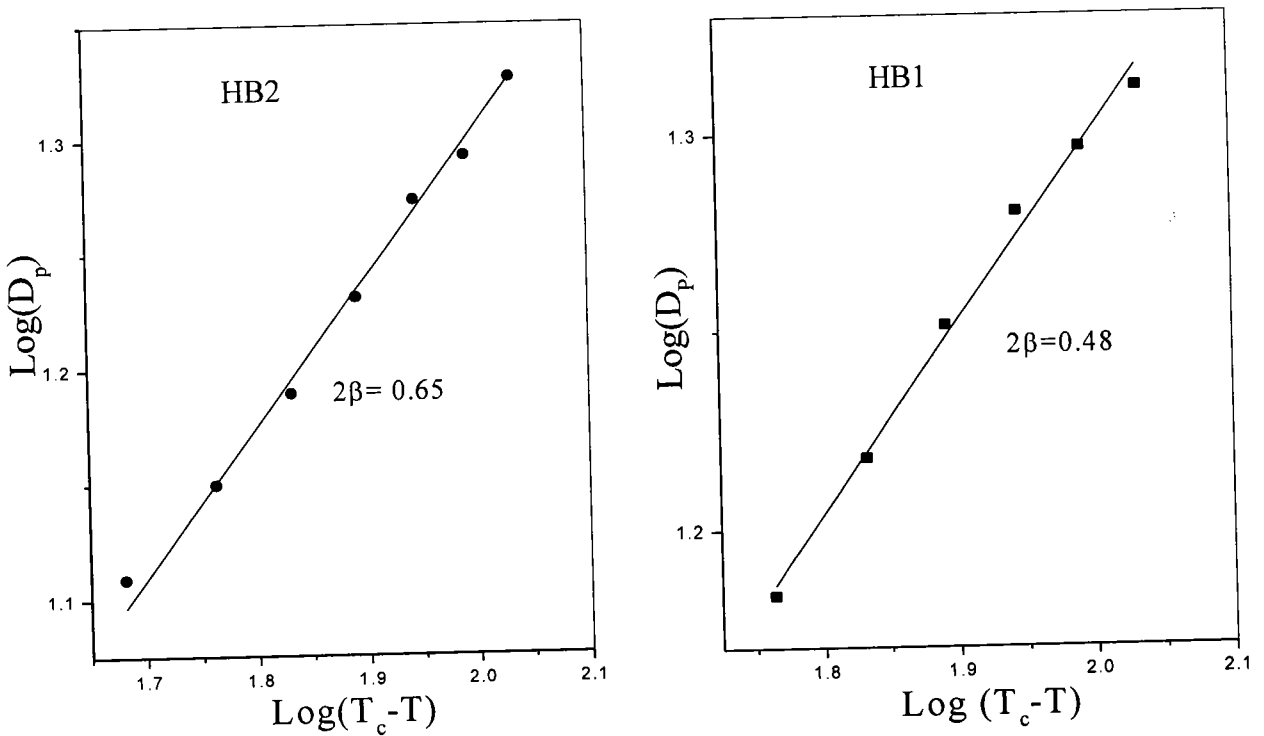


Fig.V.12 : Log des intensités réduites modifiées  $D_p$  des raies en fonction du  $\text{Log}(T_c - T)$ ; le trait plein représente le calcul théorique.

## Discussion et conclusion

Comme nous l'avons constaté dans l'étude à basse température des modes HB1 et HB2, l'évolution de l'ensemble des paramètres spectraux (nombre d'onde, amortissement et intensité) a mis en évidence une anomalie au voisinage de la température  $T_c = 138$  K correspondant à la température de transition de phase déjà mise en évidence dans les études précédentes. Ces évolutions indiquent que les liaisons «hydrogène» sont perturbées par le phénomène de désordre lié à l'occupation de deux positions équiprobables par l'ion  $\text{Na}^+$  et l'oxygène O(2) associé (voir chapitre (IV)). Nous allons donc essayer d'interpréter le phénomène observé dans le traitement des liaisons «hydrogène» en nous basant sur la structure cristallographique du matériau.

Comme les références [16,18] le montrent, l'ion  $\text{Na}^+$  est en liaison avec l'atome O(2) du groupement  $\text{NO}_2$ . La longueur de la liaison  $\text{Na-O}(2)$  est de  $2,320 \text{ \AA}$ . Cependant cet ion  $\text{Na}^+$  est également voisin de l'atome O(3) du groupement  $\text{NO}_2$  à une distance de  $2,664 \text{ \AA}$ . De plus, il est entouré par quatre atomes d'oxygène des molécules d'eau disposées deux à deux (à une distance de  $2,358 \text{ \AA}$  et  $2,398 \text{ \AA}$ ).

Nous schématisons cette situation ainsi que la position des liaisons «hydrogène» par rapport à l'ion  $\text{Na}^+$  sur la figure ci-dessous.

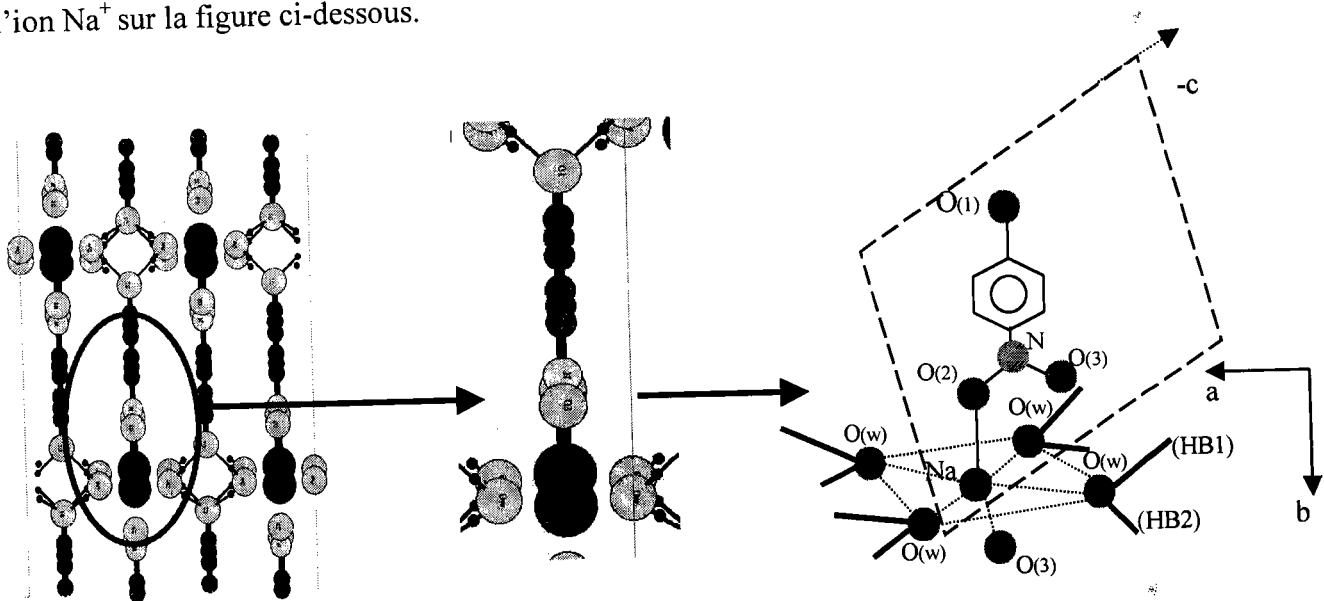


Fig. V.13 : Projection de la structure de NPNa dans le plan ab

L'ion  $\text{Na}^+$  existe donc dans une géométrie dans laquelle il est entouré par six atomes formant un octaèdre. Dans cet octaèdre, les quatre atomes d'oxygène des molécules d'eau définissent le plan équatorial (figure (V.13)). L'octaèdre peut subir une déformation suite au mouvements de saut de l'ion  $\text{Na}^+$  et de l'oxygène O(2) associés d'une position équivalente à l'autre. Cette déformation touche les liaisons «hydrogène» formées entre l'atome O(1) du cycle benzénique et l'atome O(w) de la molécule d'eau. En effet, les raies correspondant aux modes de vibrations HB1 et HB2 subissent un élargissement notable pour des températures supérieures à 138 K.

A priori, il n'y a aucune interaction entre les modes de vibration P3 et P4 d'une part et les deux modes de vibrations des liaisons «hydrogène» HB1 et HB2 d'autre part. Le seul élément qui leur est commun est la soumission aux perturbations provoquées par les déplacements thermiques de l'ion  $\text{Na}^+$  et de l'oxygène O(2) associé. On ne s'attend donc pas à ce que les longueurs des chaînes de corrélation, ou l'énergie d'activation, soient du même ordre de grandeur dans les deux cas. Ceci est bien vérifié par nos résultats qui montrent que l'ordre s'étend, à la température ambiante, sur plus de 200 mailles élémentaires le long de l'axe c pour les liaisons «hydrogène» contre environ 100 mailles élémentaires le long du même axe cristallographique pour les modes P3 et P4.

A une température donnée supérieure à  $T_c$ , l'importance quantitative des longueurs des chaînes de corrélations des modes HB1 et HB2 par rapport à celles des modes P3 et P4 montre que l'ordre se fait d'avantage, dans le cas des liaisons hydrogène. Il semble donc que les modes HB1 et HB2 sont moins sensibles aux influences des déplacements de l'ion  $\text{Na}^+$  que ne le sont pour les modes P3 et P4.

De plus, la forte corrélation des modes de vibration HB1 et HB2 conforte l'idée que les liaisons «hydrogène» maintiennent l'édifice cristallin par le biais d'une chaîne en zig-zag le long de l'axe cristallographique c.

## Références :

- [1] R. Sabbah and M. Gouali, "Energétique des liaisons hydrogène dans quelques dérivés phénoliques", *Thermochim. Acta*, **303**, 107 (1997).
- [2] J. Emsley, "Very strong hydrogen bonding", *Chem. Soc. Rev.* **9**, 91 (1980).
- [3] A. Novak, "Structure and bonding", **18**, 177 (1974).
- [4] A. Gaschel, «*Liaisons intermoléculaires*», (Inter Edition / CNRS Edition) (1994).
- [5] J. N. Murrell, "The hydrogen bond", *Chemistry Britain* **5**, 107 (1965).
- [6] E. Libowitzky, "Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals", *Monatsh. Chem.* **130**, 1047 (1999).
- [7] S. Bratos "Profiles of hydrogen stretching IR bands of molecules with hydrogen bonds: A stochastic theory. I. Weak and medium strength hydrogen bonds", *J. Chem. Phys.* **63** (8), 3499 (1975).
- [8] S. Bratos and H. Ratajczak, "Profiles of hydrogen stretching IR bands of molecules with hydrogen bonds: A stochastic theory. II. Strong hydrogen bonds", *J. Chem. Phys.* **76**(1), 77 (1982).
- [9] R. E. Rundle and M. Parasol, "O-H stretching frequencies in very short and possibly symmetrical hydrogen bonds", *J. Chem. Phys.* **20** (9), 1487 (1952).
- [10] R. C. Lord and R. E. Merrifield, "Strong hydrogen bonds in crystals", *J. Chem. Phys.* **21**, 166 (1953).
- [11] G. C. Pimentel and C. H. Sederholm, "Correlation of infrared stretching frequencies and hydrogen bond distances in crystals", *J. Chem. Phys.* **24** (4), 639 (1956).
- [12] K. Nakamoto, M. M. Margoshes and R. E. Rundle, "Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds", *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6480 (1955).
- [13] W. Mikenda, "Stretching frequency versus bond distance correlation of O-D(H)...Y (Y = N, O, S, Se, Cl, Br, I) hydrogen bonds in solid hydrates", *J. Mol. Struct.* **147**, 1 (1986).
- [14] R. Schroeder and E. R. Lippincott, "Potential function model of hydrogen bonds. II", *J. Chem. Phys.* **61**, 921 (1957).

- [15] E. R. Lippincott and R. Schroeder, "One-dimensional model of the hydrogen bond" J. Chem. Phys. 23 (6), 1099 (1955).
- [16] H. Minemoto, N. Sonoda and K. Miki, "Structure of Sodium *p*-Nitrophenolate Dihydrate", Acta Cryst. C48, 737 (1992).
- [17] W. Dultz, "Critical effects of the light scattering intensity at an order-disorder phase transition: KCN", J. Chem. Phys. 65 (7), 2812, (1976).
- [18] R. P. Sharma, S. Kumar, K. K. Bhasin and E. R. T. Tiekink, "Redetermination of the crystal structure of sodium *p*-nitrophenolate dihydrate,  $\{Na(O_2NC_6H_4-p)(H_2O)\}$ ", Z. Kristallogr. 212, 169 (1997).



## CHAPITRE VI

### CARACTERISATION OPTIQUE NON-LINEAIRE PAR METHODE « SHEW »

#### INTRODUCTION

La première expérience de génération de seconde harmonique a été effectuée par P. A. Franken [1] sur une lame de quartz. En 1968, Kurtz et Perry [2] ont proposé une technique simple permettant un test rapide des non-linéarités quadratiques des matériaux sous forme de poudre. Malgré les avantages qu'offre cette méthode, elle présente plusieurs inconvénients. Les résultats offerts par cette méthode sont sujets à caution.

En 1992 Kiguchi et al [3] ont proposé une autre méthode connue sous le nom «SHEW» (Seconde Harmonic Wave generated with Evanescent Wave). Cette nouvelle méthode vient pour combler les inconvénients de la méthode de Kurtz. Elle offre des résultats plus précis et elle permet aussi d'évaluer les non-linéarité des matériaux non-accordables en phase ou absorbants ce qui n'était pas possible par la méthode de Kurtz.

L'objectif de ce chapitre est de caractériser le NPNa sous forme de poudre par la technique «SHEW» qui est une technique fondée sur le principe de Génération de Seconde Harmonique par réflexion. Dans un premier temps un rappel et une analyse théorique de la méthode «SHEW» est donné. En suite, nous exposons les résultats obtenus pour le NPNa. Nous déterminons le coefficient non-linéaire effectif  $d_{\text{eff}}$  ainsi que les indices de réfraction de poudres de NPNa qui sont comparés aux valeurs relevées dans la littérature pour le cristal de NPNa.

## VI.1- Rappels fondamentaux sur l'optique non-linéaire quadratique

L'origine de la non-linéarité dans un matériau est la présence du terme de polarisation induite dans le matériau sous l'effet d'un champ électrique intense de la lumière excitatrice.

Ainsi, la polarisation totale du matériau peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{P} = \vec{P}^L + \vec{P}^{NL}$$

où  $\vec{P}^L$  est le terme exprimant la polarisation spontanée du milieu plus le terme de la polarisation linéaire. Le terme  $\vec{P}^{NL}$  est appelé polarisation non-linéaire.

$$P_i^{NL} = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) + \dots$$

C'est le premier terme de ce développement qui intervient dans l'optique non-linéaire quadratique. Dans le cas particulier où  $\omega_1$  est égale à  $\omega_2$  ( $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ ) et la polarisation non-linéaire possède une composante de pulsation  $2\omega$  ; on parle de génération de seconde harmonique.

La génération de seconde harmonique est donc un effet optique non-linéaire. Cet effet se produit lorsqu'un champ électrique intense de pulsation  $\omega$  parvient dans un milieu non-linéaire créant une polarisation non-linéaire qui génère une onde de pulsation  $2\omega$  c'est à dire une onde de fréquence nouvelle (onde harmonique). Seuls les matériaux non-centrosymétriques sont susceptibles de présenter cet effet.

L'intérêt que représente un matériau pour la génération de seconde harmonique dépend de la puissance transférée de l'onde fondamentale vers l'onde harmonique. Les éléments essentiels permettant de calculer cette puissance sont donnés dans la référence [4]. Pour ce faire, les auteurs partent de l'équation de propagation d'ondes électromagnétiques à travers un milieu non-linéaire et des solutions correspondantes. Ces solutions permettent d'avoir l'expression du champ de l'onde harmonique réfléchi par le milieu non linéaire, nécessaire au calcul de la puissance harmonique.

## VI.2- La technique «SHEW»

La technique «SHEW» repose sur le phénomène de génération du second harmonique. Il s'agit de l'apparition d'une onde de seconde harmonique au niveau de l'interface séparant un milieu linéaire d'un milieu non-linéaire.

Le substrat théorique de ce phénomène a été expliqué et décrit par N. Bloembergen et P. S. Pershan.[4]. Ils ont montré, en résolvant les équations de Maxwell, que deux ondes harmoniques de pulsation  $2\omega$  se créent à l'interface des deux milieux : une onde réfléchie vers le milieu linéaire, l'autre transmise vers le milieu non linéaire

Dans le cadre de la technique «SHEW», on s'intéresse qu'à l'onde harmonique réfléchie. L'onde fondamentale peut être polarisée soit par un champ électrique parallèle au plan d'incidence (onde TM) ou perpendiculaire à ce dernier (onde TE) et que l'onde harmonique réfléchie garde le même type de polarisation respectivement.

Nous avons utilisé une onde incidente polarisée perpendiculairement au plan d'incidence (TE). Par conséquent, elle génère une onde harmonique réfléchie polarisée TE que nous désirons analyser. En effet, seules l'expression de l'amplitude et de la puissance correspondante à l'onde polarisée TE sont abordées.

#### IV.2.1- Puissance réfléchie en polarisation TE

Dans le cadre de la technique «SHEW» on utilise un prisme comme milieu linéaire, le milieu non-linéaire est constitué par des poudres de NPNa. Le choix du matériau qui forme le prisme doit être judicieux. Les indices de réfraction du prisme doivent être relativement très élevés, provoquant une réflexion totale du signal fondamental pour des angles d'incidence faibles. Ainsi, nous disposons d'une grande plage angulaire de détection du signal «SHEW». D'autre part, le prisme doit être transparent aux fréquences fondamentale et harmonique et ne doit présenter aucune activité de génération harmonique.

Le cristal de rutile ( $\text{TiO}_2$ ), taillé sous forme d'un demi-cylindre, a été choisi pour former le milieu linéaire. Ses indices de réfraction sont élevés :

	1064 nm	532 nm
$n^o$	2.479	2.668
$n^e$	2.741	2.978

Les champs correspondant aux ondes harmoniques sont polarisés perpendiculairement au plan d'incidence. La figure (VI.1) traduit cette situation.

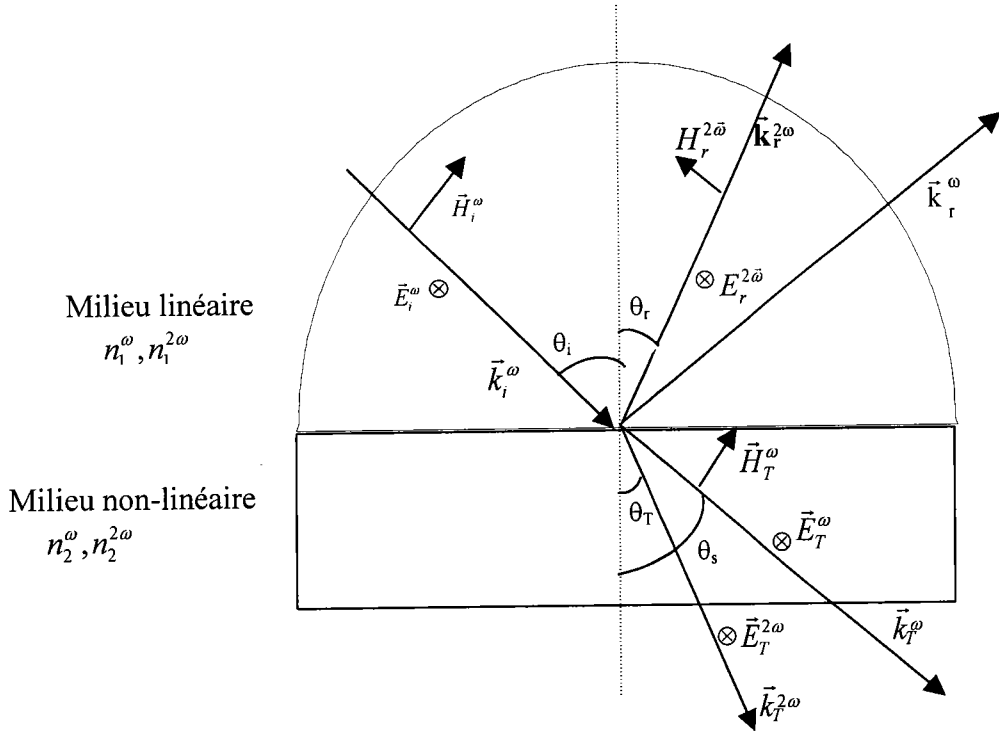


Fig. VI.1 : Ondes électromagnétiques harmoniques réfléchi et transmise en polarisation TE

Avec :

$n_1^\omega$  l'indice de réfraction du milieu linéaire à la fréquence  $\omega$

$n_2^{2\omega}, n_1^{2\omega}$  les indices de réfraction du milieu non-linéaire et du milieu linéaire respectivement, à la fréquence  $2\omega$ .

$\vec{k}_T^{2\omega} = \frac{2\omega n_2^{2\omega}}{c}$  le vecteur d'onde de l'onde harmonique transmise

$\vec{k}_r^{2\omega} = \frac{2\omega n_1^{2\omega}}{c}$  le vecteur d'onde de l'onde harmonique réfléchi

$\vec{E}_i^\omega$ ,  $\vec{E}_T^\omega$  et  $\vec{E}_r^\omega$  respectivement les vecteurs champ électrique de l'onde fondamentale incidente, transmise et réfléchi.

$\vec{E}_T^{2\omega}$  et  $\vec{E}_r^{2\omega}$  respectivement les vecteurs champ électrique de l'onde harmonique transmise et réfléchi.

Les expressions des amplitudes de ces champs sont donnés par N. Bloembergen et P. S. Pershan [4].

La puissance de la seconde harmonique réfléchie est fonction de l'angle d'incidence de l'onde fondamentale, son expression est donnée par [5-8] :

$$P^{2\omega} \propto \left| \frac{d_{\text{eff}} f_1}{f_2 \cdot f_3} \right|^2 \cdot f_4 \quad (\text{VI.1})$$

avec :

$$f_1 = \left[ \frac{2n_1^\omega \cos \theta_i}{n_1^\omega \cos \theta_i + \sqrt{(n_2^\omega)^2 - (n_1^\omega)^2 \sin^2 \theta_i}} \right]^2$$

$$f_2 = \left( \sqrt{(n_2^{2\omega})^2 - (n_1^\omega)^2 \sin^2 \theta_i} + \sqrt{(n_2^\omega)^2 - (n_1^\omega)^2 \sin^2 \theta_i} \right)$$

$$f_3 = \left( \sqrt{(n_1^{2\omega})^2 - (n_1^\omega)^2 \sin^2 \theta_i} + \sqrt{(n_2^{2\omega})^2 - (n_2^\omega)^2 \sin^2 \theta_i} \right)$$

$$f_4 = \frac{\cos \theta_r}{\cos \theta_i} = \frac{\sqrt{(n_1^{2\omega})^2 - (n_1^\omega)^2 \sin^2 \theta_i}}{n_1^{2\omega} \cos \theta_i}$$

D'après l'expression de la puissance, on constate deux angles particuliers à partir desquels, par valeurs supérieures, le terme en racine carré devient imaginaire. Ces angles limites sont notés  $\theta_{RTF}$  et  $\theta_{RTSH}$ , tels que :

$$\sin \theta_{RTF} = \frac{n_2^\omega}{n_1^\omega} \quad \text{et} \quad \sin \theta_{RTSH} = \frac{n_2^{2\omega}}{n_1^\omega}$$

Les angles  $\theta_{RTF}$  et  $\theta_{RTSH}$  correspondent aux angles d'incidences pour lesquelles on a réflexion totale du faisceau fondamental et réflexion totale de l'onde harmonique transmise, respectivement.

## VI.2.2- Le dispositif expérimental

Le banc expérimental que nous avons utilisé est automatisé et commandé par un micro-ordinateur. Le dispositif expérimental de la technique «SHEW» est représenté sur la figure (VI.4).

La longueur d'onde de la lumière excitatrice utilisé (onde fondamentale) est 1064 nm fourni par une source laser Nd:YAG (modèle 3450 Spectra Physics). Le refroidissement du barreau du YAG est assuré par la circulation d'eau. Un filtre centré à 1064 nm est utilisé afin d'éliminer toute lumière parasite pouvant perturber les mesures. Le dispositif peut fonctionner en deux modes :

- En mode continu avec une puissance moyenne de 6,6 W
- En mode pulsé avec une fréquence de répétition allant de 100 Hz jusqu'à 20 kHz. Nous avons travaillé à 3 kHz correspondant à une puissance de 6 kW pour une durée des impulsions de 250 ns.

Pour permettre un bon alignement des différents éléments optiques du banc un laser He-Ne est aligné sur le faisceau du YAG. Pour mesurer la puissance harmonique réfléchie, on utilise un photomultiplicateur (PM) sur le quel on focalise le faisceau harmonique réfléchi après avoir été filtré par un filtre centré à 532 nm. Ceci permet au PM de ne recevoir que le faisceau de fréquence  $2\omega$ . Les relevés de la puissance harmonique réfléchie sont effectués dans le bras de mesure. Le bras de référence, quant à lui, permet d'enregistrer la puissance du faisceau laser incident. Les rotations du prisme et du PM sont commandées par un moteur, la précision sur les angles de rotation est de  $0,01^\circ$ .

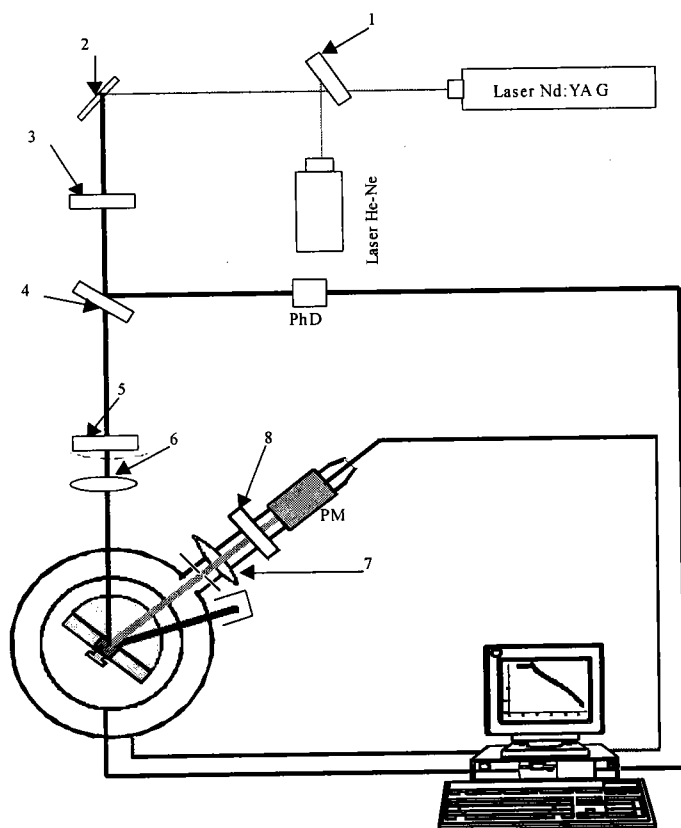


Fig.VI.2 : Dispositif expérimental de la technique SHEW

(1) et (4) lames séparatrices, (2) périscope, (3) filtre laser centré sur 1064 nm, (5) lame demi onde, (6) et (7) lentilles convergentes, (8) filtre laser centré sur 532nm, (PhD) photodiode, (PM) photomultiplicateur.

### VI.3- Résultats expérimentaux

Les premiers essais que nous avons effectués sur les poudres de NPNa montrent que ce dernier représente une bonne activité de la génération de seconde harmonique. Le faisceau harmonique se voit clairement à l'œil nu.

Nous avons enregistré l'évolution de la puissance de seconde harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_i$  sur la poudre de NPNa. Cette évolution est représentée sur la figure (VI.3).

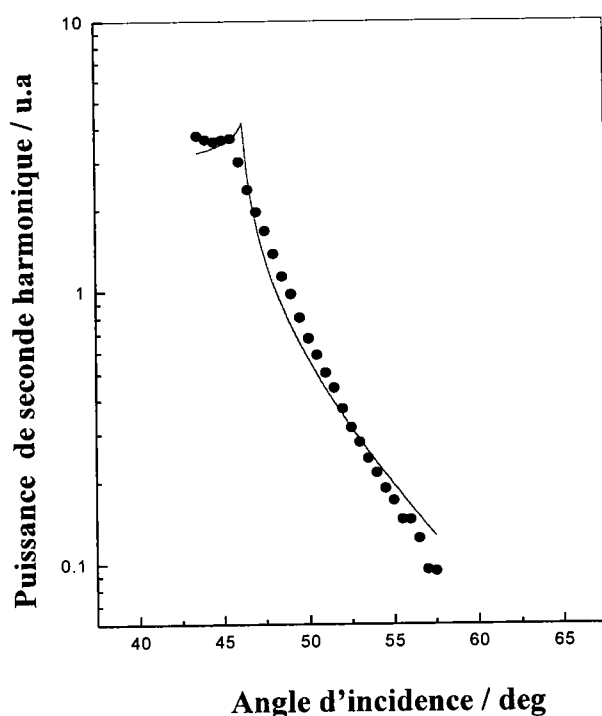


Fig. VI.3 : Puissance de seconde harmonique enregistré sur les poudres de NPNa pour différents angles d'incidence.

Les points expérimentaux sont parfaitement ajustés par l'expression théorique de l'équation (VI.1). Les données recherchées sont les valeurs de l'indice de réfraction de poudre de NPNa aux fréquences fondamentale et harmonique, dénotées  $n_2^\omega$  et  $n_2^{2\omega}$  respectivement (dans notre cas  $\omega$  correspond à une longueur d'onde  $\lambda=1064$  nm), ainsi que le coefficient effectif non-linéaire  $d_{\text{eff}}$ .

Les valeurs des indices de réfraction déduites par cet ajustement sont :

1064 nm	532 nm
$n_2^\omega = 1,849$	$n_2^{2\omega} = 1,980$

Tableau VI.1: Valeurs des indices de réfraction données par la méthode «SHEW»



Les indices de réfraction donnés dans la littérature [9] pour un cristal de NPNa sont regroupés dans le tableau (VI.2). Nous signalons que ces indices sont calculés à partir de l'équation de Sellmeier donnée dans le chapitre (I)

Indices de réfraction	
1064 nm	532 nm
$n_x = 1,4044$	$n_x = 1,4184$
$n_y = 1,8557$	$n_y = 2,1111$
$n_z = 1,5570$	$n_z = 1,5722$

Tableau VI.2 : Valeurs des indices de réfraction NPNa aux deux longueurs d'ondes caractéristique: 1064 nm et 532 nm [9]

On constate que les valeurs des indices de réfraction données par la technique «SHEW» pour le NPNa à 1064 nm et à 532 nm (tableau (VI.1)) sont proches des valeurs relevées dans la littérature. Ces indices sont particulièrement proches des indices de réfraction  $n_y$  pour ces deux longueurs d'ondes (tableau (VI.6)).

En général, les poudres sont orientées d'une façon aléatoire donc sans direction privilégiée. Mais on vient de voir que les valeurs des indices de réfraction mesurés par «SHEW» sont proches de  $n_y$ . Ce résultat peut s'expliquer par suite d'une compression, les grains s'orientent probablement de telle manière que l'orientation parallèle à l'axe y soit la plus probable au voisinage des parois.

La puissance de seconde harmonique utilisée dans l'ajustement (équation (VI.1)) est exprimée avec un facteur de proportionnalité dépendant des paramètres expérimentaux ; par conséquent, le  $d_{\text{eff}}$  déduit de l'ajustement en dépend également. Afin d'éliminer ce coefficient, il faut se servir d'une référence (mesures absolues), un matériau stable et connu.

Pour les poudres de NPNa, la valeur du coefficient effectif non-linéaire déduit de l'ajustement est :

$$d_{\text{eff}} \propto 3.7 \text{ pm/V.}$$

Malheureusement, on n'a pas pu déterminer le coefficient de proportionnalité à cause des problèmes rencontrés (problèmes de calibrage durant la manipulation sur le matériau référence). Cette valeur de  $d_{\text{eff}}$  n'est donc que relative en attendant un calibrage convenable.

A titre d'indication, pour un cristal massif de NPNa, le coefficient non-linéaire effectif est estimé à 5 pm/V pour l'accord de phase de type I [9-10]. Pour cette mesure l'accord de phase de type II du KDP ( $d_{\text{eff}}=0.4$  pm/V) a été pris comme référence.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les premiers résultats de la caractérisation du non-linéarité des poudres de NPNa, en utilisant la technique «SHEW». Ces premiers résultats sont encourageants; ils montrent que le NPNa produit un bon signal de seconde harmonique.

Nous avons pu évaluer l'indice de réfraction moyenne des poudres pour l'onde fondamentale (à 1064 nm) ainsi que pour l'onde harmonique (à 532 nm). Ces valeurs sont proches des valeurs relevées dans la littérature.

La technique «SHEW» nous a également permis d'évaluer le coefficient effectif non-linéaire du matériau. Il est déterminé à un coefficient de proportionnalité près; ceci est dû au problème de calibrage du banc de mesure. Un calibrage convenable et précis nous permettra de déduire  $d_{\text{eff}}$  avec une bonne précision à partir de cette valeur relative.

## Références

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, "Generation of optical harmonics", Phys. Rev. Letters, 7, 118 (1961).
- [2] S. K. Kurtz and T. T. Perry, "A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials", J. Appl. Phys. 39, 3798 (1968)
- [3] M. Kiguchi, M. Kato, M. Okunaka and Y. Taniguchi, "New method of measuring second harmonic generation efficiency using powder crystals", Appl. Phys. Lett. 60, 1933 (1992)
- [4] N. Bloembergen and P. S. Pershan, "Light Waves at the Boundary of Nonlinear Media", Phys. Rev., 128 (2), 606 (1962)
- [5] M. Kiguchi, M. Kato, N. Kumegawa and Y. Taniguchi, "Technique for evaluation second-order nonlinear optical materials in powder form", J. Appl. Phys. 75, 4432 (1994)
- [6] R. Kremer, A. Boudrioua, J.C Loulergue, "Effective non-linear coefficients of organic powders measured by second-harmonic generation in total reflection: numerical and experimental analysis", J. Opt. Soc. Am. B, 16, 83 (1999)
- [7] R. Kremer, A. Boudrioua, J.C Loulergue, "Characterization of the optical properties of crystals by the SHEW technique", Sensors and Actuators 74, 152 (1999)
- [8] R. Kremer, "Réalisation d'un banc automatisé pour la mesure des non-linéarités quadratiques par génération de seconde harmonique en réflexion totale : Application à la caractérisation de matériaux sous forme de poudres, de cristaux et de guides d'onde", Thèse de doctorat, Université de Metz, (1999)
- [9] H. Minemoto, Y. Ozaki, N. Sonoda, T. Sasaki, "Crystal growth and the nonlinear optical properties of 4-nitrophenol sodium dihydrate and its deuterated material", J. Appl. Phys. 76 (6), 3975 (1994)
- [10] H. Minemoto, Y. Ozaki, N. Sonoda and T. Sasaki, "Intracavity second-harmonic generation using a deuterated organic ionic crystal", Appl. Phys. Lett., 63 (26), 3565 (1993)

## CONCLUSION GENERALE

Nous avons synthétisé des monocristaux de p-nitrophénolate de sodium dihydraté de qualité et de tailles satisfaisantes, permettant leur étude par différentes techniques d'analyses (thermique, Raman, infrarouge, rayons X). Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés de la manière suivante :

- La diffraction des rayons X a confirmé que nos cristaux de NPNa cristallisent dans la structure attendue. Les paramètres de maille mesurés sont en bon accord avec ceux de la littérature.
- Les études thermiques, par les techniques DSC et TG, ont permis de préciser sa zone de stabilité. Elle montrent que ce composé est thermiquement stable entre la température ambiante et le début du processus de déshydratation (environ 90°C) ainsi qu'entre la déshydratation complète (environ 160°C) et la décomposition (environ 322°C) qui se fait sans fusion. Nous ne remarquons aucune anomalie dans ces différentes zones de températures, ce qui met en évidence l'absence de transition de phase structurale à haute température, en l'occurrence supérieure à 300 K.

Nous avons pu évaluer l'énergie globale nécessaire à la rupture des liaisons hydrogène correspondant à la perte des molécules d'eau du réseau cristallin par la détermination de l'aire du pic endothermique du thermogramme DSC.

- Les spectres infrarouge et Raman à différentes températures ont été mesurés pour la première fois. Une tentative d'attribution des différents modes observés est faite par spectroscopie infrarouge en transmission à température ambiante ainsi que par diffusion Raman à 300 K et à 20 K.

- Une transition de phase a pu être mise en évidence aux basses températures. Une étude approfondie a permis de qualifier cette transition de second-ordre et de type ordre-désordre. La température de transition a été fixée à 138 K. Cette transition est liée à l'ion  $\text{Na}^+$  et l'oxygène O(2) associé qui peuvent occuper deux positions équiprobables au passage de la température de transition; le passage d'une position à l'autre entraîne un désordre dans le cristal
  
- Après avoir mis en évidence une transition de phase caractéristique du matériau étudié, la nature et les mécanismes responsables de cette dernière ont été déterminés par analyse des paramètres spectraux (fréquence, intensité et largeur à mi-hauteur en fonction de la température) des deux modes de vibrations notés P3 et P4. Les modèles usuels basés sur le mécanisme ordre-désordre utilisés précédemment nous ont permis de déterminer les hauteurs de barrière du puits de potentiel, le temps et les longueurs de corrélations ainsi que les exposants critiques caractérisant cette transition. De plus, les valeurs des longueurs de corrélations montrent la prédominance de l'ordre à long portée aux basses températures, alors que celles de l'exposant critique  $\beta$  indiquent que le matériau se comporte conformément au modèle d'Ising.

Une étude détaillée des liaisons «hydrogène» O-H...O a été obtenue par spectroscopie infrarouge, micro-Raman et Raman. Les deux premières techniques nous ont permis d'identifier les fréquences de vibrations O-H des liaisons «hydrogène». Dans le spectre infrarouge, elles apparaissent sous forme d'une bande très large et dissymétrique où il est difficile d'identifier chacune des deux liaisons. Par contre, elles se manifestent sous forme de deux bandes larges mais parfaitement discernables dans le spectre micro-Raman.

Nous avons calculé les fréquences des vibrations O...O en nous basant sur le modèle de Lippincott; elles sont en parfait accord avec les fréquences observées sur les spectres Raman. Nous avons également réalisé une étude en fonction de la température des modes de vibration O...O des liaisons «hydrogène». L'analyse des variations des paramètres spectraux de ces modes montre que ces liaisons sont perturbées par le phénomène de désordre liée au mouvement de l'atome de sodium. Elle nous a permis de confirmer à nouveau que la transition de phase est de second ordre et d'estimer la hauteur des barrières de potentiel, les

longueurs des chaînes de corrélation, le temps de corrélation ainsi que les valeurs des exposant critiques.

Les fortes corrélation enregistrées pour les modes HB1 et HB2 est en accord avec la structure cristallographique de NPNa. En effet, les liaison hydrogène forment une chaîne le long de l'axe cristallographique c assurant ainsi la cohésion du cristal.

- Nous avons utilisé la technique «SHEW» pour évaluer la non-linéarité du NPNa sous forme de poudre. Les premiers résultats obtenus sont encourageants. Ils montrent que ce matériau est très attractif pour la génération de seconde harmonique.

### **Perspectives :**

Plusieurs études restent encore à réaliser sur ce matériau. Ces études concernent notamment la mesure des coefficients électro-optiques. Nous avons entamé une étude de la génération de seconde harmonique sur les poudres de NPNa qui a donné des résultats encourageants. Nous avons donc programmé des études plus approfondies.

Nous avons aussi entamé la synthèse des cristaux de NPNa dopés lithium afin d'étudier l'influence du dopage sur les propriétés vibrationnelles et sur les propriétés optiques non-linéaires. Consécutivement à ces études, il est envisagé de réaliser des guides d'onde en couches minces de NPNa et d'en étudier d'éventuelles applications techniques.