



HAL
open science

Cristallogenèse, étude structurale, thermique et spectroscopique des composés $M(TU)_3SO_4$ et $M(TU)_2Cl_2$ $M = Zn, Cd$; $Tu = Thiourée$: mise en évidence de transitions de phase et de non linéarités optiques

Mohamed Oussaid

► **To cite this version:**

Mohamed Oussaid. Cristallogenèse, étude structurale, thermique et spectroscopique des composés $M(TU)_3SO_4$ et $M(TU)_2Cl_2$ $M = Zn, Cd$; $Tu = Thiourée$: mise en évidence de transitions de phase et de non linéarités optiques. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1999. Français. NNT: 1999METZ055S. tel-01775771

HAL Id: tel-01775771

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775771>

Submitted on 24 Apr 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

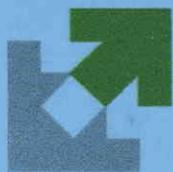
LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



UNIVERSITE DE METZ

S172 99/55

Laboratoire
Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques
Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides

Supélec

THESE

présentée

A L' UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ
(Spécialité : Physique)

par

Mohamed OUSSAID

**CRISTALLOGENESE, ETUDE STRUCTURALE, THERMIQUE ET
SPECTROSCOPIQUE DES COMPOSES $M(Tu)_3SO_4$ ET $M(Tu)_2Cl_2$
M= Zn, Cd ; Tu=Thiourée
MISE EN EVIDENCE DE TRANSITIONS DE PHASE ET DE NON
LINEARITES OPTIQUES**

soutenue le 12 février 1999 à l'Amphithéâtre de Supélec, devant la commission d'examen

B. PREVOT
D. SMITH
R. GERARDIN
B. WYNCKE
P. BECKER
C. CARABATOS-NEDELEC

Chargé de Recherche au CNRS de Strasbourg, rapporteur
Professeur du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, rapporteur
Professeur à l'Université Henry Poincaré - Nancy1, examinateur
Chargé de Recherche au CNRS de Nancy, président
Maître de Conférences à l'Université de Metz, co-directeur de thèse
Professeur à l'Université de Metz, co-directeur de thèse

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 318118 8

MOPS - CI
Tél.: +

METZ CEDEX 3
87 75 96 01

6 166724

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

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ
(spécialité : Physique des Matériaux)

par

Mohamed OUSSAÏD

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19991615
Cote	S/M ₂ 99/55
Loc	Maganin

**CRISTALLOGÉNÈSE, ÉTUDE STRUCTURALE, THERMIQUE ET
SPECTROSCOPIQUE DES COMPOSÉS $M(\text{Tu})_3\text{SO}_4$ ET $M(\text{Tu})_2\text{Cl}_2$
 $M=\text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{Tu}=\text{Thiourée}$
MISE EN EVIDENCE de TRANSITIONS de PHASE ET DE NON
LINÉARITÉS OPTIQUES**

soutenue le

1999 à l'Amphithéâtre de Supélec, devant la commission d'examen

B. PREVOT
D. SMITH
R. GERARDIN
B. WYNCKE
P. BECKER
C. CARABATOS-NÉDELEC

Chargé de Recherche au CNRS de Strasbourg, rapporteur
Professeur du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, rapporteur
Professeur à l'Université Henry Poincaré - Nancy I
Chargé de Recherche au CNRS de Nancy, examinateur
Maître de Conférences à l'Université de Metz, co-directeur de thèse
Professeur à l'Université de Metz, co-directeur de thèse

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques du Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides de l'Université de Metz et Supélec.

Je tiens à remercier les Professeurs G. Kugel, directeur de l'institut, et M. Fontana, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe.

Je remercie vivement Monsieur Smith, Professeur du Muséum National d'Histoire Naturelle (Paris) et Monsieur Prévot, chargé de recherche au CNRS (Strasbourg), pour avoir bien voulu juger ce travail et pour avoir accepté, malgré leurs nombreuses occupations, la tâche de rapporteurs.

J'exprime mes remerciements à Monsieur Wyncke, chargé de recherche au CNRS (Nancy) et à Monsieur Gérardin, Professeur à l'Université de Nancy pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du juré.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Paul Becker, Maître de Conférence, Docteur d'Etat de l'Université de Metz, codirecteur de thèse, pour avoir eu la patience de suivre ce travail, et pour m'avoir fait profiter de sa grande expérience dans la croissance et l'étude physico-chimique des cristaux. Un immense et sincère merci pour votre aide.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude et toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur C. Carabatos-Nédelec, codirecteur de thèse, pour m'avoir guidé tout au long de ce travail. Sa confiance, sa disponibilité et son esprit d'ouverture ont été pour moi une excellente école scientifique, humaine et morale. Je le remercie de m'avoir fait bénéficier de son expérience, de sa compétence et de son intégrité à l'égard de l'éthique scientifique. Je tiens à vous témoigner ici toute mon admiration.

Je remercie tous mes collègues et amis du laboratoire pour leur gentillesse et leur sympathie : j'ai passé avec eux d'agréables moments.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I

GENERALITES ET RESULTATS ANTERIEURS

I.1 - Rappels des travaux antérieurs et des résultats sur les composés du type $M[CS(NH_2)_2]_3SO_4$, $M= Zn, Cd$	2
1 - Rappels des travaux antérieurs et des résultats ZTS.....	2
2 - Rappels des travaux antérieurs et des résultats CTS.....	8
I.2 - Rappels des travaux antérieurs et des résultats sur les composés du type $M[CS(NH_2)_2]_2Cl_2$, $M= Zn, Cd$	9
1 - Rappels des travaux antérieurs et des résultats sur BTZC.....	9
2 - Rappels des travaux antérieurs et des résultats sur BTCC.....	10
Références.....	14

CHAPITRE II

PREPARATION DES CRISTAUX ET CARACTERISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES

II.A - Préparation des cristaux.....	16
II.A.1 - Introduction.....	16
II.A.2 - Croissance des cristaux en solution.....	16
a- Aspects fondamentaux des la croissance cristalline en solution.....	16
b- Technique de préparation.....	19
II.A.3 - Préparation des cristaux du type $M[CS(NH_2)_2]_3SO_4$	22
a- Préparation de ZTS.....	22
a.1- Synthèse.....	22
a.2- Morphologie.....	22
a.3- Structure.....	23
b- Préparation de CTS.....	26
b.1- Synthèse.....	26
b.2- Morphologie.....	26
b.3- Structure.....	27
II.A.4 - Préparation des cristaux du type $M[CS(NH_2)_2]_2Cl_2$	29
a- Préparation de BTZC.....	29
a.1- Synthèse.....	29
a.2- Morphologie.....	29
a.3- Structure.....	30
b- Préparation de BTCC.....	33

b.1- Synthèse.....	33
b.2- Morphologie.....	33
b.3- Structure.....	34
II.B - Etude de diffraction des rayons X.....	37
II.B.1 - Introduction.....	37
II.B.2 - Principe et appareillage.....	37
a- Production des rayons X.....	37
b- Chambre de précession.....	38
c- Réglage des cristaux.....	39
d- Méthode d'indexation des clichés.....	39
II.B.3 - Résultats expérimentaux.....	41
a- Résultats sur ZTS.....	41
b- Résultats sur CTS.....	44
c- Résultats sur BTZC.....	47
d- Résultats sur BTCC.....	49
II.C - Conclusion.....	51
Références.....	52

CHAPITRE III

ETUDES THERMIQUES ET DOMAINES DE STABILITE

Introduction.....	54
III.1 - Principe de mesures et dispositifs expérimentaux.....	55
1.1- L'analyse calorimétrique différentielle.....	55
1.2- L'analyse thermo-gravimétrique.....	56
III.2- Etudes thermiques des composés du type $M[SC(NH_2)_2]_3SO_4$	56
2.1- Etude thermique de ZTS.....	56
2.2- Etude thermique de CTS.....	62
III.3- Etudes thermiques des composés du type $M[SC(NH_2)_2]_2Cl_2$	65
3.1- Etude thermique de BTZC.....	65
3.1- Etude thermique de BTCC.....	67
III.4- Conclusion.....	71
Références.....	72

CHAPITRE IV

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES COMPOSES ZTS, CTS, BTZC, BTCC

IV - Etude par spectroscopie Raman des composés ZTS, CTS, BTZC, BTCC.....	74
IV.1 - Introduction.....	74
IV.2 - Principe de l'effet Raman et théorie des groupes.....	75
2.1 - L'effet Raman.....	75
a- Principe de base.....	75
b- L'émission Raman.....	75
2.2 - Conditions expérimentales.....	77

a- Géométrie de diffusion.....	77
b- dispositif expérimental.....	78
IV.3 - Etude des spectres Raman des composés du type $M[SC(NH_2)_2]_3SO_4$	80
3.1 - Etude des spectres Raman de ZTS à 10 K et 300 K.....	80
a- Analyse des modes de vibration par la théorie des groupes.....	80
b- Dénombrement des modes de vibration.....	81
c- tentative d'attribution des modes de vibration.....	82
3.2 - Etude des spectres Raman de CTS à 10 K et 300 K.....	88
a- Analyse des modes de vibration par la théorie des groupes.....	88
b- Dénombrement des modes de vibration.....	88
c- tentative d'attribution des modes de vibration.....	89
IV.4 - Etude des spectres Raman des composés du type $M[SC(NH_2)_2]_2Cl_2$	97
4.1 - Etude des spectres Raman de BTZC à 10 K et 300 K.....	97
a- Analyse des modes de vibration par la théorie des groupes.....	97
b- Dénombrement des modes de vibration.....	97
c- tentative d'attribution des modes de vibration.....	98
4.2 - Etude des spectres Raman de BTCC à 10 K et 300 K.....	102
a- Analyse des modes de vibration par la théorie des groupes.....	102
b- Dénombrement des modes de vibration.....	102
c- tentative d'attribution des modes de vibration.....	103
IV.5 - Conclusion.....	111
Références.....	112

CHAPITRE V

MISE EN EVIDENCE DE TRANSITIONS DE PHASES

A BASSES TEMPERATURES

V – Mise en évidence de transitions de phase à basses températures.....	115
V.1 – Introduction.....	115
V.2 - Etude des spectres Raman en fonction de la température.....	115
2.1 - Méthode d'analyse des spectres.....	115
2.2 - Etude parallèle des spectres Raman des composés du type $M[CS(NH_2)_2]_3SO_4$	117
2.2.1 - Description des spectres Raman de ZTS.....	117
2.2.2 - Description des spectres Raman de CTS.....	122
2.2.3 – Conclusion.....	126
2.2.4 - Analyse et traitement des spectres.....	127
2.2.4.a - Analyse et traitement de la fréquence.....	127
2.2.4.a.1 - Résultats de ZTS.....	128
2.2.4.a.2 - Résultats de CTS.....	130
2.2.4.b - Analyse et traitement de l'amortissement.....	132
2.2.4.b.1 - Résultats de ZTS.....	133
2.2.4.b.2 - Résultats de CTS.....	135
2.2.4.c - Analyse et traitement de l'intensité intégrée.....	138
2.2.4.c.1 : Résultats de ZTS.....	139
2.2.4.c.2 : Résultats de CTS.....	144
2.2.5 - Discussion et conclusion.....	147
2.2.6 – Conclusion.....	149

2.3 - Etude des spectres Raman des composés du type $M[CS(NH)_2]_2Cl_2$	150
2.3.1 - Description et analyse des spectres Raman de BTZC.....	150
2.3.1.a - Description et analyse de l'évolution de la fréquence.....	151
2.3.1.b - Description et analyse de l'évolution de la largeur à mi-hauteur.....	152
2.3.1.c - Description et analyse de l'évolution de l'intensité intégrée.....	153
2.3.2 - Discussion et conclusion.....	154
2.3.3 - Description et analyse des spectres Raman de BTCC.....	155
2.3.3.a - Description et analyse de l'évolution de la fréquence.....	156
2.3.3.b - Description et analyse de l'évolution de la largeur à mi-hauteur.....	157
2.3.3.c - Description et analyse de l'évolution de l'intensité intégrée.....	158
2.3.4 - Discussion et conclusion.....	159
Références.....	161
CONCLUSION GENERALE.....	162

INTRODUCTION

Depuis quelques années, la technologie optique connaît un important développement et engendre une forte demande en matériaux pour l'optique non linéaire. Cette évolution a posé toute une série de nouvelles exigences sur la qualité des cristaux utilisés. Pendant la dernière décennie un intérêt particulier a été porté sur le développement des matériaux mixtes organo-minéraux (organo-métalliques) destinés à l'optique non-linéaire, combinant la robustesse des charpentes minérales et la flexibilité structurelle des systèmes moléculaires. Ainsi, le greffage de molécules organiques fortement polarisables sur des matrices minérales conduit à des matériaux organo-minéraux très efficaces en optique non-linéaire. Ces matériaux essayent de cumuler les avantages d'une part de la composante inorganique actuellement utilisés tels que la résistance mécanique et thermique, la stabilité chimique et la large bande de transparence, et d'autre part, ceux des composantes organiques à savoir une forte polarisabilité, une bonne transparence dans le domaine visible, et une grande efficacité non-linéaire.

Partant de cette idée, en utilisant la thiourée $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ comme molécule organique, le sulfate de zinc ZnSO_4 , le sulfate de cadmium CdSO_4 , le chlorure de zinc ZnCl_2 et le chlorure de cadmium CdCl_2 , comme matrices inorganiques, nous avons synthétisé quatre monocristaux qui sont : Le sulfate de zinc tris (thiourée) ($\text{Zn}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3\text{SO}_4$, noté **ZTS**) le sulfate de cadmium tris (thiourée) ($\text{Cd}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3\text{SO}_4$, noté **CTS**), le chlorure de zinc bis(thiourée) ($\text{Zn}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}_2$, noté **BTZC**) et le chlorure de cadmium bis(thiourée) ($\text{Cd}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}_2$, noté **BTCC**).

Les composés **ZTS** et **BTCC** sont les seuls à avoir fait l'objet d'un début d'études ces dernières années (Génération du Second Harmonique, indices de réfraction, coefficients électro-optiques et Spectroscopie Raman à température ambiante). Ces récents travaux ont montré que ces composés sont de bons candidats pour

l'optique non-linéaire. Pour CTS et BTZC aucune étude spectroscopique ou thermique n'a été publiée. Malgré ces aspects prometteurs, la connaissance fondamentale de ces composés est encore matière à développement.

Ainsi, l'utilisation possible de ce type de matériaux dans le domaine de l'optique non-linéaire soulève plusieurs questions relatives à leurs propriétés tel que : la préparation des échantillons de qualité contrôlée, la nature des liaisons de cohésion des cristaux, leur stabilité thermique, la connaissance des différents modes de vibrations, le comportement des matériaux à différentes températures, l'existence de transitions de phases, leur nature, leur mécanismes, ect. Ce type de caractérisation est une étape préalable, indispensable avant toute étude des propriétés optiques linéaires et non linéaires à proprement parler ainsi que de leur éventuelle mise en œuvre dans les systèmes optiques.

Cette étude à pour but d'apporter quelques éléments de réponses à certaines de ces questions encore soulevées dans ces composés. Pour cela nous allons, dans ce qui suit, structurer notre travail autour des cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous donnons une synthèse des différents travaux peu nombreux, publiés sur les différents cristaux.

Le deuxième chapitre est composé de deux parties. La partie A est consacrée à la méthode de synthèse, à la description des monocristaux obtenus, ainsi qu'à la discussion de leurs structures cristallographiques ; la partie B est consacrée à la détermination des paramètres des mailles cristallines et à l'orientation des cristaux, par l'utilisation de la diffraction des rayons X (méthode de précession), première étape dès la fin de la croissance cristalline, avant d'éventuelles étapes de découpe et de polissage.

Dans le troisième chapitre, nous définissons à l'aide de l'analyse calorimétrique différentielle et thermo-gravimétrique, le domaine de stabilité et les limites d'utilisation de ces monocristaux. Nous tentons d'expliquer l'origine des liaisons responsables du début de fusion par le calcul des enthalpies correspondantes. Nous examinons le rôle des substitutions, de Zn par Cd et de SO_4 par Cl_2 dans les différents composés sur le domaine de stabilité et sur la température de fusion. Nous terminons ce chapitre par la recherche d'éventuelles transitions de phases à haute température.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude par spectroscopie Raman des différents composés. Pour chaque cristal, nous déduisons les propriétés de symétrie des modes de vibration à l'aide de la théorie des groupes et nous donnons une tentative d'attribution de ces modes à température ambiante et à 10 K, inexistantes pour les différents composés (seul ZTS a fait l'objet d'une étude Raman à température ambiante).

Dans le cinquième chapitre, nous présentons les résultats de l'étude par spectroscopie Raman à basses température (entre 10 K et 300 K). L'analyse de ces résultats permet de mettre en évidence l'éventuelle existence de transitions de phase dans les différents cristaux. Nous donnons ensuite une interprétation de l'évolution avec la température des paramètres spectraux de la diffusion Raman. Une analyse, à l'aide d'un modèle à la fois phénoménologique et microscopique, permet d'interpréter la nature des mécanismes liés aux transitions de phase observées.

Nous terminons cette étude par une conclusion générale reprenant les résultats nouveaux et les perspectives futures liées à cette famille de matériaux.

CHAPITRE I

GENERALITES ET RESULTATS ANTERIEURS
--

I.1 - Rappels des travaux antérieurs et des résultats sur les composés du type $M[CS(NH_2)_2]_3SO_4$, $M= Zn, Cd$

1 - Rappels des travaux antérieurs et des résultats sur le Sulfate de Zinc tris(Thiourée) (ZTS)

Les premiers cristaux de Sulfate de Zinc tris(Thiourée) (ZTS) ont été synthétisés par Nardelli et al. (1958) [1]. En 1967, Andretti et al. [2] ont déterminé la structure cristallographique complète par diffraction des rayons X. Nous présentons ici quelques résultats de leur étude.

La structure cristalline de ZTS a été décrite comme orthorhombique non-centrosymétrique, de groupe spatial C_{2v} - $Pca2_1$. La maille élémentaire contient quatre molécules de $Zn[SC(NH_2)_2]_3SO_4$; Ses paramètres sont :

$$a=11,126 \text{ \AA}, \quad b=7,773 \text{ \AA} \text{ et } c= 15,491 \text{ \AA}.$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

Le volume de la maille et la densité sont respectivement :

$$V=1339,7 \text{ \AA}^3 \text{ et } d=1,926 \text{ g.cm}^{-1}.$$

Les autres informations utiles sur les aspects géométriques ainsi que les différents types de liaisons présentes dans la structure sont discutés dans le chapitre II.

En 1995 Vankataramanan et al. [3] ont entrepris une nouvelle étude de la préparation de monocristaux de ZTS. Nous présentons sur la figure I.1 la courbe d'évolution de la solubilité de ZTS dans l'eau en fonction de la température ; on y observe une faible variation. Il en résulte que, pour obtenir des cristaux de ZTS, il n'est pas conseillé de dissoudre les matières premières à haute température. Cette évolution offre la

possibilité d'obtenir des cristaux à température constante en provoquant une évaporation contrôlée du solvant.

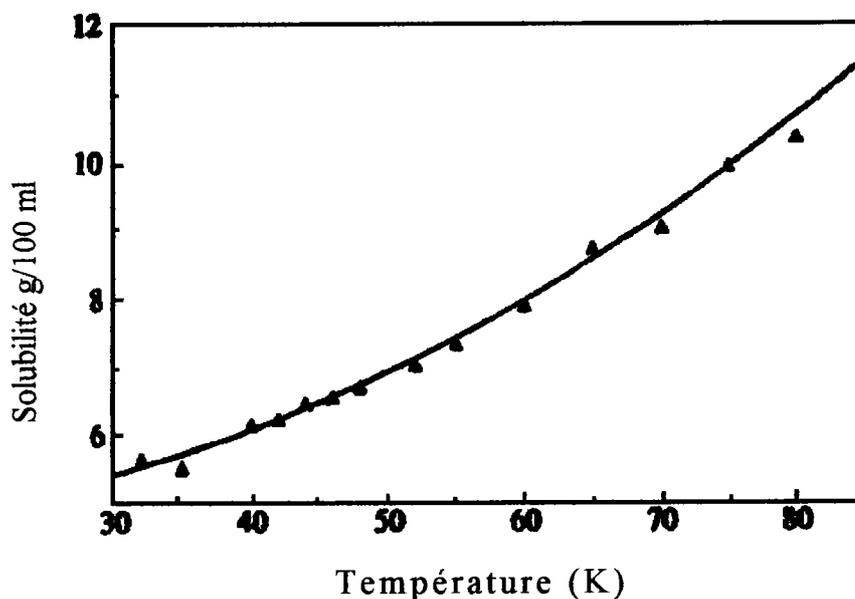


Figure I.1 : Courbe de solubilité de ZTS en fonction de la température [ref. 3]

Les courbes de dispersion des indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde, mesurés entre 0,420 μm et 1,200 μm , à température ambiante, obtenues par Marcy et al.[4], sont reproduits sur la figure I.2.

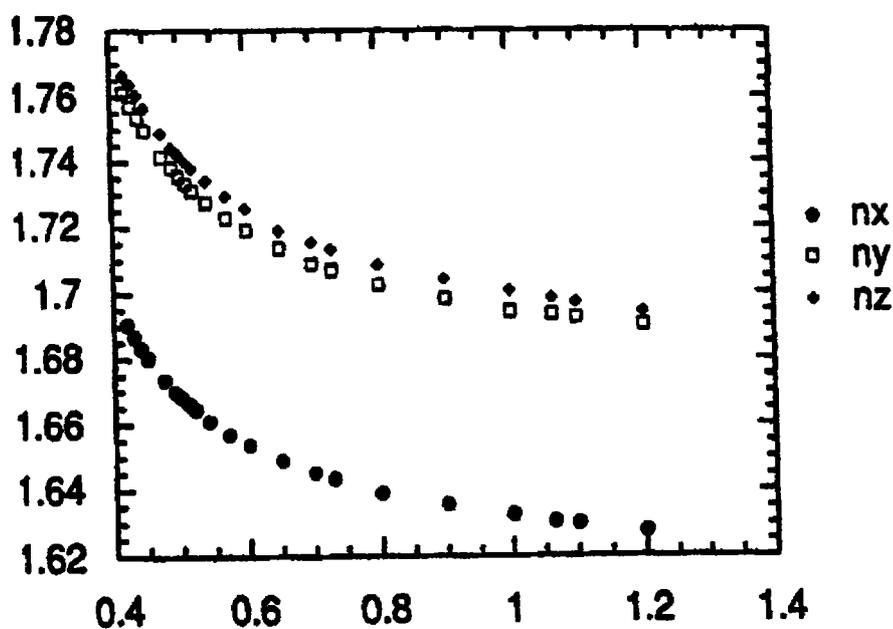


Figure I.2 : Dispersion des indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde

Le tableau I.1 regroupe les principales valeurs d'indice de réfraction obtenus aux longueurs d'ondes 0,420 μm , 0,532 μm et 1,064 μm .

Indices de réfraction	λ (μm)		
	1,064 μm	0,532	0,420 μm
n_x	1,6309	1,6625	1,6907
n_y	1,6933	1,7292	1,7613
n_z	1,6983	1,7357	1,7684

Tableau I.1 : Indices de réfraction de ZTS en fonction de la longueur d'onde mesurés à température ambiante

Le cristal présente une orientation des molécules polarisées (thiourée) dans la maille cristalline suivant l'axe c [7]. Ceci se traduit par une anisotropie qui se manifeste le long de l'axe polaire c dans les plans cristallographiques (ac) et (bc).

Comme le montre la figure I.3, les cristaux de ZTS possèdent un large domaine de transparence, variant de 230 nm à 1040 nm [4]. Ils sont donc intéressants pour des applications en optique non linéaire, comme par exemple la génération de second harmonique.

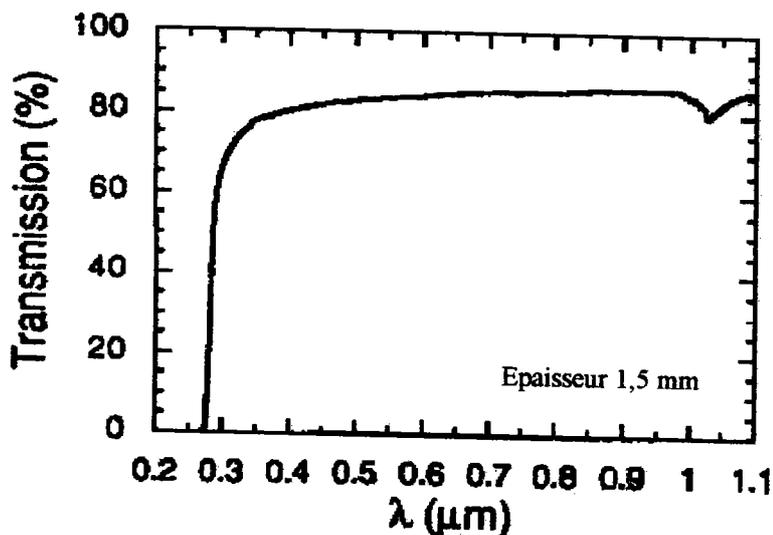


Figure I.3 : Courbe de transmission optique de ZTS

Dans le tableau I.2 sont résumés les résultats des mesures des coefficients électro-optiques, piézo-électriques et diélectriques de ZTS obtenus par Ramabadran et al.[5] et complétés par Marcy et al.[4]. Les valeurs des coefficients diélectriques présentés sont obtenus à une fréquence de 10 MHz.

Coef. électrooptiques (pm/V)		Coef. piézo-électriques (pm/V)		Constantes diélectriques	
r_{13}	2,60	d_{13}	0,65	ϵ_{11}	5,87
r_{23}	1,49	d_{23}	7,49	ϵ_{22}	5,35
r_{33}	1,52	d_{32}	0,35	ϵ_{33}	5,80
		d_{15}	0,31		
		d_{33}	0,23		

Tableau I.2 : Quelques propriétés physiques de ZTS d'après les références [4 et 5]

Les cristaux de ZTS présentent la propriété de bons doubleurs de fréquence, leur efficacité en génération de second harmonique est comparable à celle du Dihydrophosphate de potassium (KDP) [5]. Ils présentent aussi un seuil de dommage optique élevé*, de l'ordre de 40 GW/cm² en laser pulsé et de 7,8 GW/cm² en multipulsé [6]. A titre d'exemple, nous regroupons dans le tableau I.3 les valeurs du seuil de dommage optique, pour différents cristaux, données dans la littérature.

Cependant, nous ne connaissant pas les conditions expérimentales précises relatives à ces valeurs, nous ne pouvons pas comparer de façon sûre ces résultats. Toutefois ils confirment l'intérêt que présentent les cristaux de ZTS.

* limite supérieure de puissance par unité de surface que peut supporter un cristal

Dénomination du cristal	Seuil de destruction en (MW/cm ²)
Dihydrophosphate de potassium (KDP)	400
Dihydrophosphate d'ammonium (ADP)	500
Iodate de lithium (LiIO ₃)	60
Niobate de lithium (LiNbO ₃)	120
Formiate de lithium (LiCOOH.H ₂ O)	≥500

Tableau I.3 : Valeurs du seuil de dommage optique de quelques cristaux.

Le seuil de dommage optique peut être augmenté par deutération [4,6]. Ceci rend le matériau plus attractif pour la production d'harmoniques de rayonnement émis par des lasers pulsés de grande puissance ; en effet, ils exigent une forte résistance aux impulsions de lasers de haute intensité.

Plus récemment, Venkataramanan et al.[7] (1994) ont enregistré le premier spectre Raman d'un cristal orienté de ZTS, à température ambiante, entre (0-1700 cm⁻¹) et (3000-3600 cm⁻¹), avec une lumière excitatrice de longueur d'onde $\lambda = 514.5$ nm. Dans cette étude, ils ont proposé une tentative d'assignation des modes de vibration interne du cristal. Nous reprendrons et compléterons cette étude des spectres Raman dans le chapitre IV.

Les mêmes auteurs ont mesuré le spectre infrarouge de ZTS, illustré sur la figure I.4, dans une suspension de nujol, à température ambiante, entre (400-4000 cm⁻¹). Leur étude a permis d'observer une grande partie des fréquences internes de la molécule de la thiourée. Une attribution de plusieurs pics a été proposée.

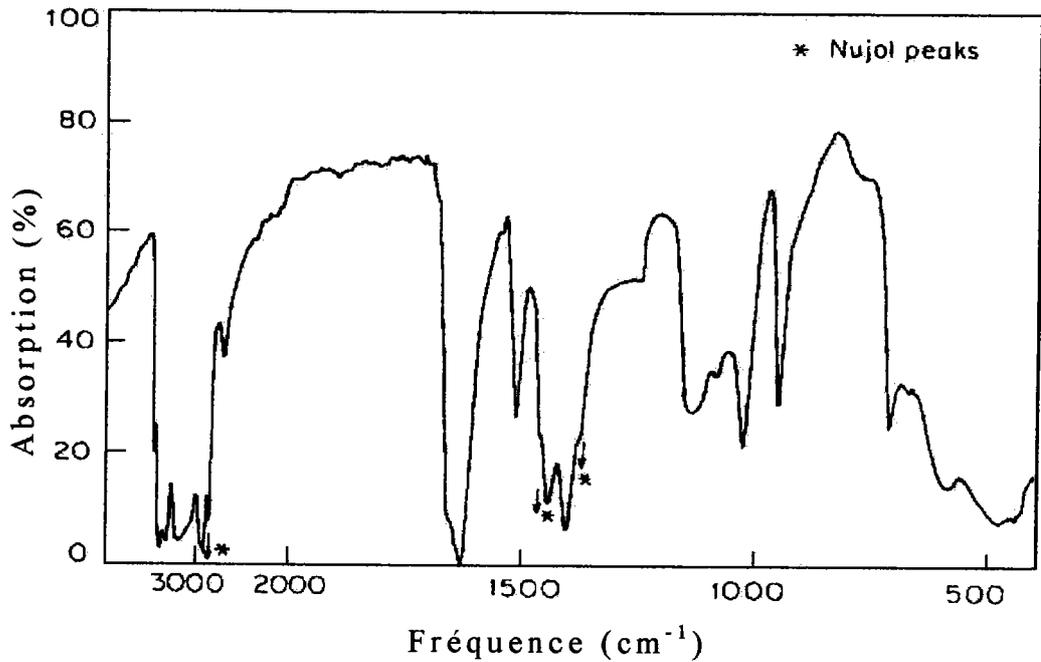


Figure I.4 : Spectre infrarouge de ZTS dans la région 400-4000 cm⁻¹

Cette courbe montre que les modes de vibration internes de ZTS s'étendent sur un large domaine de fréquences. Ainsi, la plus grande partie de vibrations de la thiourée est attendue dans la région comprise entre 450 cm⁻¹ et 1700 cm⁻¹. Alors que entre 3000 cm⁻¹ et 3500 cm⁻¹ seuls les vibrations des groupements NH₂ sont attendues. Ces travaux s'avèrent d'une grande importance dans le reste de notre étude pour l'assignation de modes des cristaux de CTS au chapitre IV.

2 - Rappels des travaux antérieurs et des résultats sur le Sulfate de Cadmium tris(Thiourée) (CTS)

Dans le cas de CTS, à notre connaissance la seule étude est celle de Nardelli et al.[8] datée de 1958. Ces auteurs donnent une description approximative de la structure cristalline (paramètres de maille et groupe d'espace). Ils ont déterminé que :

CTS cristallise dans le système triclinique. La maille élémentaire contient deux molécules $\text{Cd}[\text{SC}(\text{NH})_2]_3\text{SO}_4$.

Les paramètres de maille sont :

$$a = 8,70 \text{ \AA}, \quad b = 8,97 \text{ \AA}, \quad c = 9,79 \text{ \AA}$$
$$\alpha = 91^\circ 46', \quad \beta = 110^\circ 36', \quad \gamma = 95^\circ 41'.$$

Le volume de la maille et la densité sont respectivement :

$$V = 705 \text{ \AA}^3 \text{ et } d = 2,06 \text{ g.cm}^{-1}.$$

Dans leurs travaux ces auteurs n'ont pas précisé la présence ou l'absence d'un centre d'inversion. Cependant il nous a été possible de confirmer l'absence de centre de symétrie en comparant la spectroscopie Raman et infrarouge ; les résultats seront détaillés au chapitre II.

Depuis 1958, date de la détermination partielle de la structure cristallographique par Nardelli [8] à l'aide de la diffraction des rayons X, aucune mesure spectroscopique (Infrarouge, Raman ou neutron) ne fut tentée sur CTS, à la différence de ZTS.

I.2 - Rappels des travaux antérieurs et des résultats sur les composés du type $M[CS(NH_2)_2]_2Cl_2$, $M= Zn, Cd$

1 - Rappels des travaux antérieurs et des résultats sur le Chlorure de Zinc bis(thiourée) (BTZC)

A notre connaissance, les seules références disponibles concernant les cristaux du chlorure de zinc bis(thiourée) BTZC sont les articles de Nardelli et al. [9] et de Kuncher et al. [10] sur la détermination de la structure. Le composé cristallise dans le système orthorhombique ; les paramètres de maille sont :

$$a= 13,06 \text{ \AA}, \quad b= 12,72 \text{ \AA}, \quad c= 5,89 \text{ \AA}$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

Le volume de la maille et la densité sont respectivement :

$$V=978,92 \text{ \AA}^3 \text{ et } d=1,96 \text{ g.cm}^{-1}.$$

Les auteurs de l'article [9] ont proposé le groupe d'espace $Pnma-D_{2h}^{16}$ ou $Pn2_1a-C_{2v}^9$. Ceux de la référence [10] le groupe $Pnma-D_{2h}^{16}$. Nos mesures préliminaires de génération de second harmonique montrent l'absence de centre de symétrie, par conséquent la symétrie cristalline de BTZC est celle du groupe $Pn2_1a-C_{2v}^9$ comme nous l'avons mentionné dans la référence [11].

Ce groupe d'espace est compatible avec les conditions de réflexions systématiques observées sur nos clichés de diffraction des rayons X comme nous le verrons au chapitre II.

2 - Rappels des travaux antérieurs et des résultats sur le Chlorure de Cadmium bis(thiourée) (BTCC)

Les premiers travaux sur le chlorure de cadmium bis(thiourée) remontent à 1956. Nardelli et al. [12] ont entrepris la détermination de la structure cristallographique de BTCC.

La structure a été décrite comme orthorhombique de groupe spatial $Pm2_1n-C_{2v}^7$ avec les paramètres du réseau :

$$a = 13,07 \text{ \AA}, b = 6,48 \text{ \AA}, c = 5,80 \text{ \AA}.$$

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

Sur la figure I.5, nous présentons la courbe d'évolution de la solubilité de BTCC dans l'eau en fonction de la température donnée par Venkataramanan et al.[13].

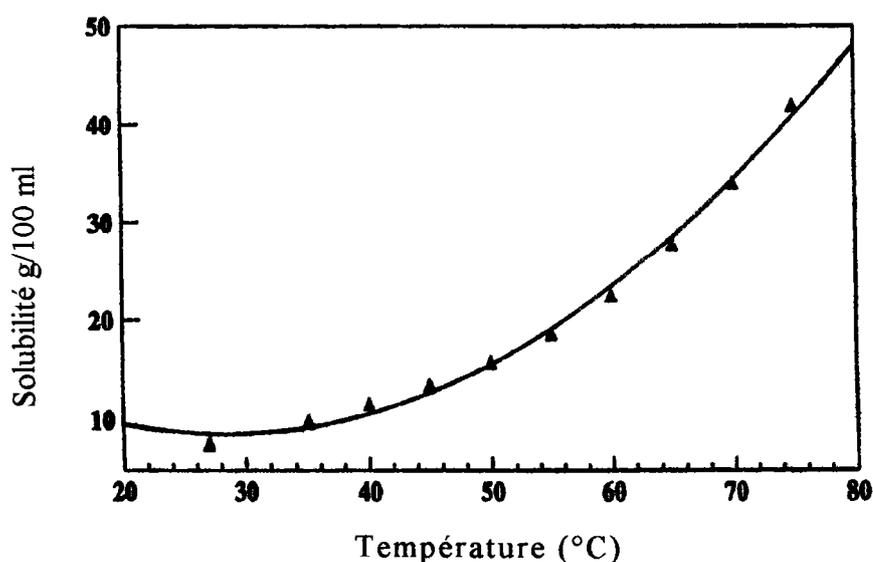


Figure I.5 : Courbe de solubilité de BTCC en fonction de la température.

L'examen de cette courbe montre une faible évolution de la solubilité en fonction de la température entre la température ambiante et 45 °C.

Au-delà de cette température la pente de la courbe devient plus accentuée. Il résulte que, pour obtenir des cristaux de BTCC, il est conseillé de dissoudre les matières premières à une température plus élevée que pour ZTS puis de procéder à une évaporation lente du solvant par abaissement contrôlé de la température comme nous le verrons dans le chapitre II.

La figure I.6 donne la dispersion des indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

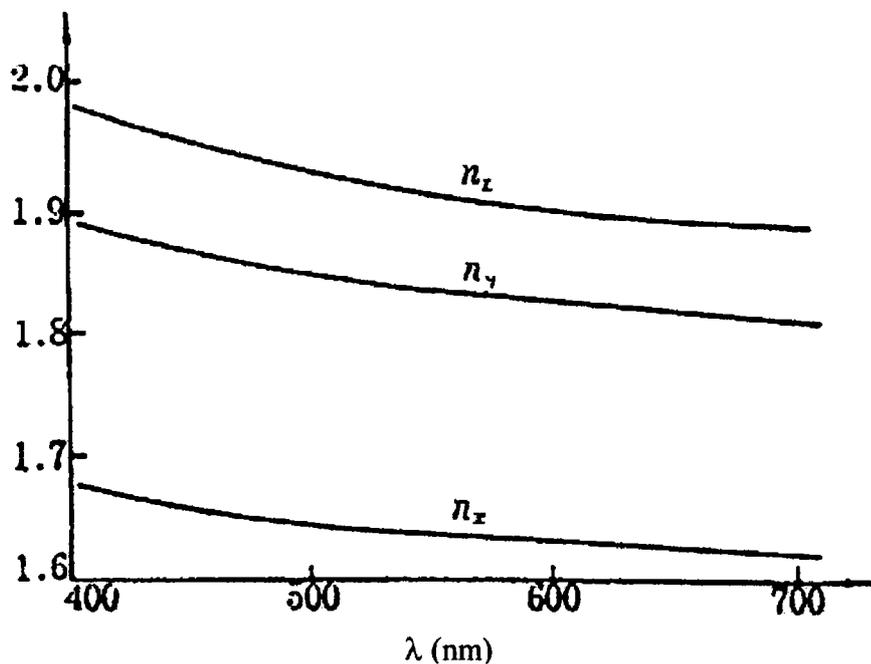


Figure I.6 : Dispersion des indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde dans BTCC

Dans le tableau I.3, nous résumons quelques valeurs de ces indices à température ambiante donnés par Guangcai et al.[14]. La différence importante entre les valeurs de ces indices montre que BTCC est caractérisé par une forte anisotropie.

Indices de réfraction	λ (μm)		
	0,706	0,532	0,404
n_x	1,6309	1,6382	1,6724
n_y	1,8135	1,8347	1,8829
n_z	1,8863	1,9173	1,9740

Tableau I.4 : Indices de réfraction de BTCC en fonction de la longueur d'onde mesurés à température ambiante

Le composé BTCC est un bon doubleur de fréquence. Comme pour les cristaux de ZTS. Il est caractérisé par un seuil de dommage optique élevé, de l'ordre de 32 GW/cm^2 en laser pulsé et de 6 GW/cm^2 en multipulsé [6].

Il présente également un large domaine de transparence qui s'étend de 190 nm à 2600 nm, comme le montre la figure I.7. Ceci le rend intéressant par exemple pour la génération de second harmonique.

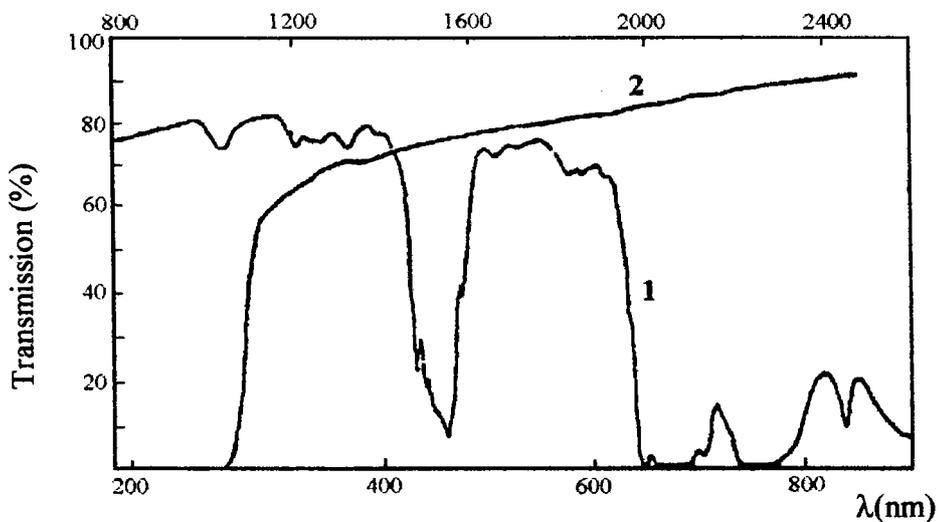


Figure I.7 : Courbe de transmission optique de BTCC
1) 800-2600 nm ; 2) 190-850 nm

Les valeurs des coefficients piezo-électriques des cristaux de BTCC sont respectivement $d_{11} = 4,4 \cdot 10^{-9}$ ues, $d_{13}=d_{35} = 4,3 \cdot 10^{-9}$ ues. Ces valeurs sont de l'ordre de 3,85 fois supérieures à d_{36} ($1,13 \cdot 10^{-9}$ esu) de KDP.

REFERENCES

- [1] M. Nardelli, and I. Chierici, *Ric. Sci.* **28**, 1016 (1958)
- [2] G. D. Andretti, L. C. Calva and A. Musatti, *Acta Cryst.* **B24**, 683 (1968)
- [3] V. Venkataramanan, G. Dhanaraj, V. K. Wadhawan, J. N Sherwood, and H. L. Bhat, *Journal of crystal growth* **154**, 92-97 (1995).
- [4] H. O. Marcy, L.F. Warren, M. S. Webb, C. A. Ebbers, S. P. Velsko, G. C. Kennedy, et G. C. Catella, *Applied Optics*, **31**, 5051 (1992)
- [5] U.B. Ramabadran, D.Z. Zelmon et G.C. Kennedy, *App. Phys. Lett.* **60**, 2589 (1992)
- [6] V. Venkataramanan, C. K. Subramanian, and H. L. Bhat, *J. Appl. Phys.* **77** (11) 6049 (1995).
- [7] V. Venkataramanan, M. R. Srinivasan, H. L. Bhat, *J. Raman Spectrosc.* **25**, 805-811 (1994).
- [8] M. Nardeli et I. Chierci, *Ric. Sci.* **28**, 1016 (1958)
- [9] M.Nardelli, L. Cavalca and A. Braibanti, *Gazzetta* **86**, 1037 (1956).
- [10] N. R. Kuncher and M.R. Truter, *J. Chem. Soc.* 3478 (1958)
- [11] M. Oussaid, P. Becker, and C. Carabatos-Nédelec, *Phys. Stat. Sol. (b)* **207**, 499 (1998).
- [12] M.Nardelli, L. Cavalca and A. Braibanti, *Gazz. Chim.* **87**, 137 (1957)
- [13] V. Venkataramanan, Ph.D. thesis, Indian Institut of Science, Aug. 1994.
- [14] X. Guangcai, J. Minhua, S. Zongshu, and X. Dong, *Chin. J. Lasers* **14**, 302 (1997)

CHAPITRE II

PREPARATION DES CRISTAUX ET CARACTERISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES

INTRODUCTION

Ce chapitre sera divisé en deux parties

Dans la première partie, nous présenterons quelques notions générales de la croissance cristalline en solutions aqueuses. Nous décrirons ensuite les différentes méthodes utilisées pour la croissance de nos monocristaux, nous terminerons par la présentation des faciès obtenus et par une discussion de la structure cristallographique.

La deuxième partie sera consacrée à la caractérisation et à la confirmation de la structure cristallographique à l'aide des rayons X. Nous donnerons une description générale de la méthode utilisée, ensuite nous présenterons une reproduction des différents clichés de précession obtenus ainsi que les résultats des mesures des différents paramètres.

II.A - PREPARATION DES CRISTAUX

II.A.1 - INTRODUCTION

Le mécanisme de croissance des cristaux "parfaits" n'est pas connu et de nombreuses théories ont été publiées à son sujet [1,2]. L'élaboration de cristaux parfaits est encore livrée à des procédés empiriques : pour chaque espèce cristalline il faut rechercher les conditions optimales nécessaires à sa croissance.

La croissance cristalline dépend de paramètres internes inhérents au cristal (structure, liaisons, défauts), et de paramètres externes relatifs au milieu de croissance (sursaturation, température, pH, additifs, ...). La combinaison de ces paramètres conduit à des mécanismes et à des cinétiques de croissance différents dont découlent des morphologies et des faciès différents.

II.A.2 - CROISSANCE DES CRISTAUX EN SOLUTION

a - Aspects fondamentaux de la croissance cristalline en solution

La croissance des cristaux en solution est fondée sur la connaissance précise de la variation de solubilité (concentration) des solutés utilisés avec la température. La figure II.A.1 montre un exemple typique d'une courbe de solubilité (concentration) en fonction de la température. Cette courbe est divisée en deux zones, une zone non saturée et une zone sursaturée séparées par une ligne représentant la concentration d'équilibre solution-soluté. La zone sursaturée se divise en deux zones, une zone métastable favorable à une croissance contrôlée des cristaux et l'autre dite labile où la croissance est spontanée et non contrôlée.

La sursaturation est définie par :

$$\Delta C = C_0 - C_{\text{éq}},$$

où C_0 représente la concentration de la solution, et $C_{\text{éq}}$ la concentration d'équilibre.

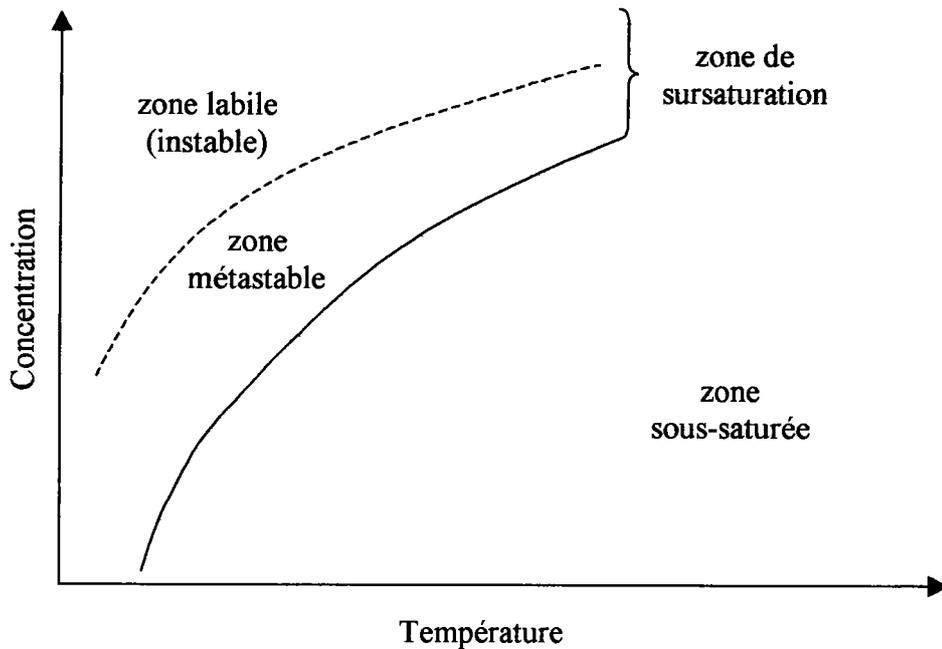


Figure II.A.1 : Croissance cristalline en solution
(d'après Petrov et al.[3])

Le processus de dissolution d'un solide A, est fonction de l'équilibre chimique décrit par la réaction :



où la constante d'équilibre est donnée par

$$k = \frac{[a]_{\text{équilibre}}}{[a]_{\text{solide}}}$$

où $[a]_{\text{équilibre}}$ et $[a]_{\text{solide}}$ sont des constantes d'activité dans la solution et dans le solide respectivement.

Cette dernière équation peut être utilisée pour obtenir l'énergie d'activation de germination, nécessaire à la formation de germes cristallins, futurs cristaux macroscopiques

$$\Delta G = RTL \ln \frac{[a]_{\text{équilibre}}}{[a]_0}$$

où T est la température.

Dans la pratique, les constantes d'activité sont souvent remplacées par les concentrations

$$\Delta G = RTL \ln \frac{C_{\text{équilibre}}}{C_0}$$

le rapport $\frac{C_{\text{équilibre}}}{C_0}$ est appelé degré de saturation.

Les concentrations s'expriment en fraction molaire, en molarité ou en molalité.

La cristallogénèse offre plusieurs méthodes de préparation des cristaux. Quelques essais préliminaires nous ont conduits à ne retenir que deux modes opératoires qui nous ont permis d'obtenir des monocristaux bien développés et de bonne qualité.

Nous avons donc obtenu des solutions sursaturées par :

- Evaporation lente et isotherme des solutions aqueuses
- Refroidissement lent des solutions aqueuses

Pour plus de détails sur les mécanismes de la croissance cristalline, se reporter à l'ouvrage de la référence [1].

b - Technique de préparation

1 - Appareillage

Pour la préparation de nos échantillons nous avons opéré dans une étuve de type "corps noir" (brevet CNRS n°79534) [4]. La figure II.A.2 représente une coupe verticale de cette étuve.

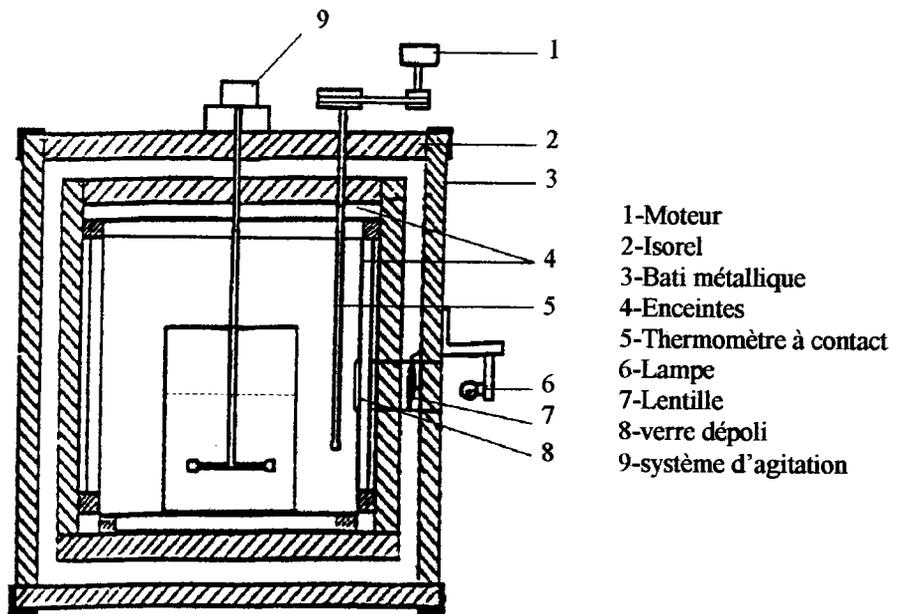


Figure II.A.2 : Coupe verticale de l'étuve au niveau du système d'éclairage

Les principales caractéristiques techniques de cette étuve sont :

- Echanges thermiques très rapides, grâce à une enceinte en cuivre rouge noirci, pour laquelle la conductivité, l'absorption et le rayonnement sont importants ; une telle enceinte fonctionne comme un corps noir.
- Le chauffage est assuré par de larges nappes de fil Nichrome montées sur panneaux amovibles, entre les deux enceintes ; la consommation est ainsi très faible compte tenu aussi des couches isolantes à l'extérieur de l'étuve.

- La régulation de la température est assurée par un thermomètre à contact, à descente programmée.
- L'observation à l'intérieur de l'étuve est assurée par une petite fenêtre placée dans le panneau avant ; un système lampe et lentille extérieur éclaire latéralement à l'intérieur par un verre dépoli afin de ne pas perturber les échanges thermiques lors de l'observation.

2 - Croissance cristalline

Dans le cas d'un corps soluble dans l'eau, il y a une courbe de saturation qui est la courbe d'équilibre entre la phase liquide et la phase solide du soluté. On peut obtenir des cristaux du soluté, soit en refroidissant lentement, soit en évaporant progressivement le solvant à une température constante [5].

Par refroidissement lent, on obtient la température t_0 correspondant à la courbe de saturation, puis la température t_1 ($t_1 < t_0$) où apparaît le premier cristal : ligne MRS figure II.A.3. Lorsqu'on fait varier t_0 , la température de cristallisation t_1 décrit une courbe dite courbe de sursaturation SF sur la figure. Toute l'expérience de cristallisation est basée sur la connaissance précise de cette zone de sursaturation.

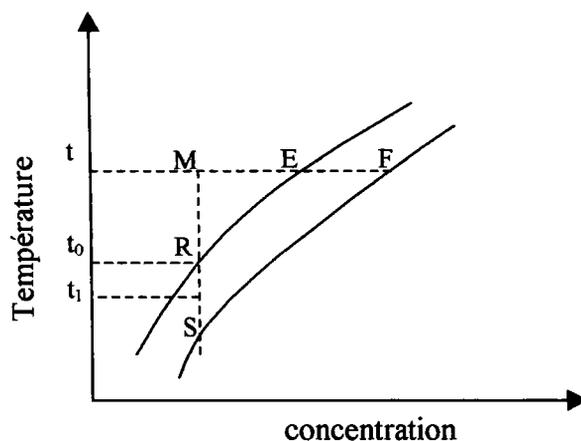


Figure II.A.3 : Courbe de sursaturation

Par évaporation isotherme, on peut atteindre la zone de saturation en suivant le tracé MEF sur la figure II.A.3. L'essentiel ici est de bien choisir la température constante à laquelle on évapore [6]. Si la température est trop élevée, le solvant s'évapore trop vite et le cristal n'a pas le temps de se former. Si elle est trop basse la matière ne se dissout pas dans le solvant et ne cristallise pas. L'évaporation du solvant crée près de la surface une zone de saturation, au niveau de laquelle s'opère la croissance cristalline [7].

Pour garder une température constante la croissance a été réalisée en étuve.

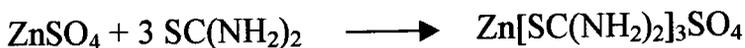
Pour la synthèse des monocristaux nous avons utilisé des cristallisoirs en Pyrex d'une contenance de 50 et 100 ml. Lorsque les creusets sont ouverts, nous avons constaté que le solvant s'évapore vite et la sursaturation limite est rapidement atteinte ; la cristallisation prend la forme d'une précipitation. Afin d'éviter toute sursaturation de la solution par évaporation rapide du solvant, nous avons recouvert les cristallisoirs de couvercles percés de trous de diamètres variables.

II.A.3 - PREPARATION DES CRISTAUX DU TYPE $M[SC(NH_2)_2]_3SO_4$

a - Préparation de ZTS

a.1) Synthèse

ZTS a été cristallisé par évaporation à température constante à partir de solutions aqueuses. Les matières premières utilisées sont le sulfate de zinc ($ZnSO_4$) et la thiourée [$CS(NH_2)_2$] sous forme de poudre. Les produits ont été dissous séparément à une température de 40 °C puis la température a été ramenée lentement et progressivement à 30 °C, température choisie pour la cristallisation. Le mélange était dans un rapport stœchiométrique égal à 1:3 (sulfate de zinc : thiourée) suivant la réaction :



a.2) Morphologie

La cristallogénèse de ZTS donne des faces naturelles correspondants aux trois principaux plans cristallographiques (100), (010) et (001). En général, le cristal présente les plans suivants dans leur ordre de développement, (010) > (100) > (001) > (021) > (102) > (110) > (121). Ces différentes faces sont représentées sur la figure II.A.4. Cette figure montre aussi la forme développée par les cristaux de ZTS ainsi que l'indexation des faces correspondantes.

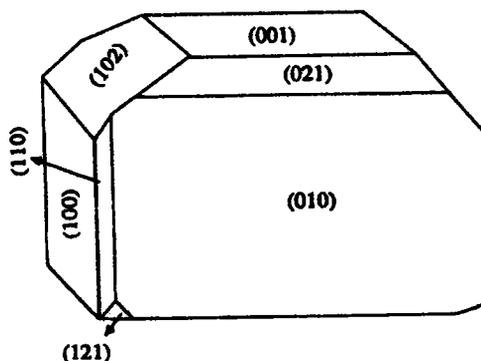


Figure II.A.4 : Faciès d'un cristal de ZTS [8]

a.3) Structure

Comme nous l'avons indiqué au chapitre I, le cristal de ZTS est orthorhombique de groupe spatial $Pca2_1$, le groupe ponctuel correspondant étant $mm2$. La maille élémentaire contient quatre molécules de $Zn[SC(NH_2)_2]_3SO_4$.

Nous représentons sur la figure II.A.5, d'après les tables internationales de cristallographie [9], les diagrammes des éléments de symétrie de la maille élémentaire du groupe $Pca2_1$, ainsi que le nombre de positions générales équivalentes. Cette figure indique aussi l'action de l'axe hélicoïdal parallèle à l'axe c sur les atomes en position générale (x, y, z) .

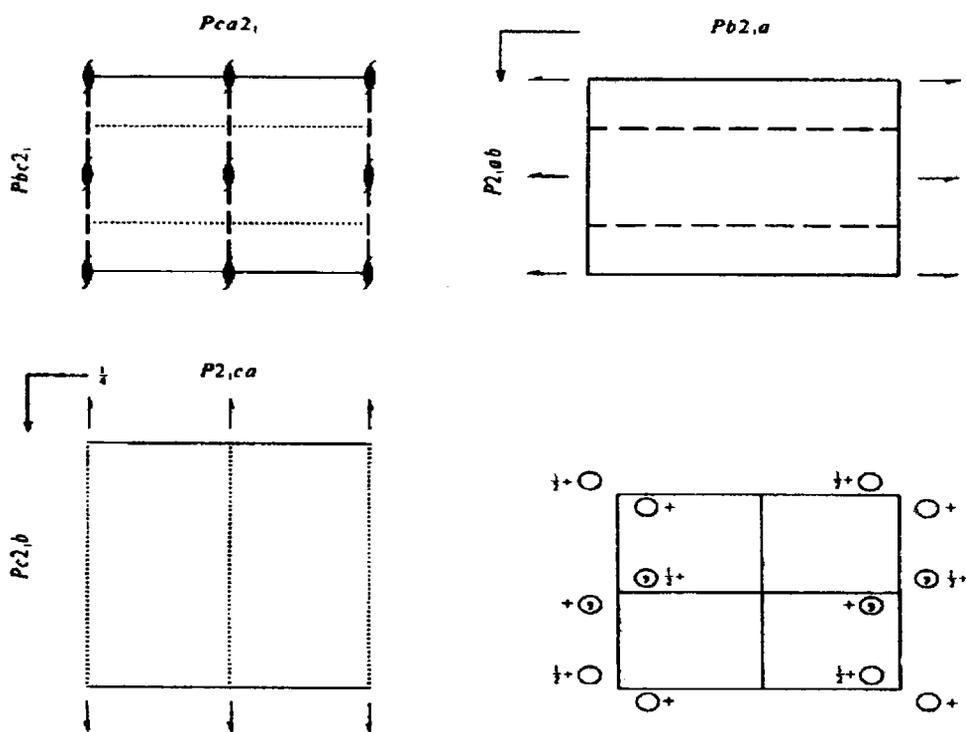


Figure II.A.5 : Groupe spatial $Pca2_1$

Les coordonnées des positions équivalentes d'après la même référence sont :

- (1) x, y, z (2) $\bar{x}, \bar{y}, z + 1/2$ (3) $x + 1/2, \bar{y}, z$ (4) $\bar{x} + 1/2, y, z + 1/2$

La structure de ZTS montre que chaque ion Zn^{2+} est tetracoordonné avec trois atomes de soufre appartenant à la molécule de thiourée et avec un atome d'oxygène provenant du groupement sulfate. Les distances $Zn-S$ entre l'atome de zinc et chaque atome de soufre varient entre 2,310 et 2,332 Å. La distance $Zn-O$ est de l'ordre de 1,975 Å et correspond aux longueurs trouvées dans le composé du zinc bis(thiourée) acétate [10]. Les trois molécules de la thiourée sont coplanaires. Elles sont inclinées en respectant la liaison $Zn-S$ par les angles $Zn-S(1)-C(1)$ de $101,9^\circ$, $Zn-S(2)-C(2)$ de $107,7^\circ$ et $Zn-S(3)-C(3)$ de $107,0^\circ$; les valeurs de ces angles sont comparables à ceux trouvés dans les autres complexes de la thiourée[11].

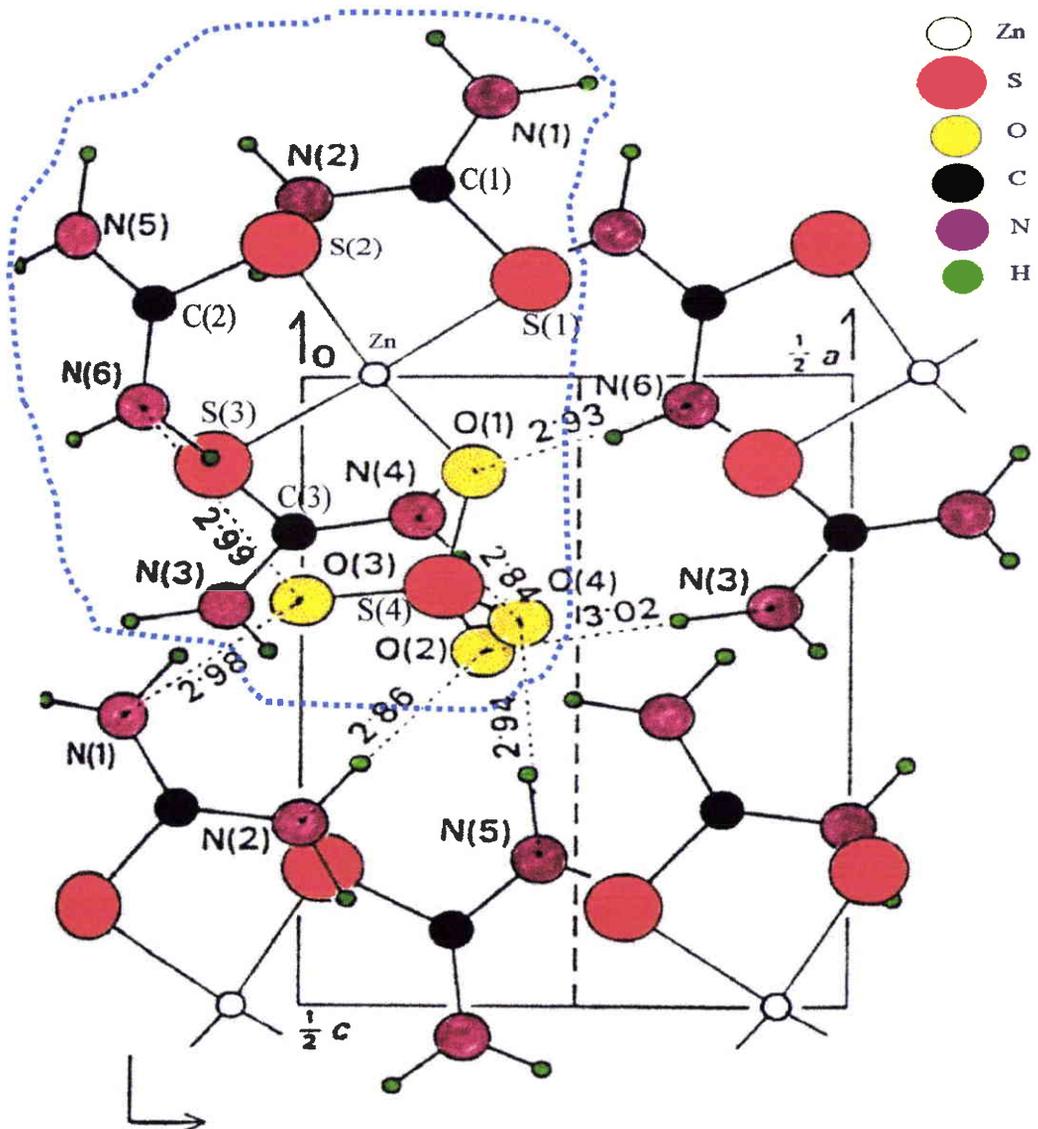


Figure II.A.6 : Projection de la structure de ZTS suivant [010] référence [12]

Le tableau II.A.1 rassemble les différentes longueurs, ainsi que les angles que forment les molécules de la thiourée dans la molécule $\text{Zn}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3\text{SO}_4$. Dans la dernière ligne du tableau sont données, à titre de comparaison, les valeurs des mêmes liaisons et angles retrouvés dans la molécule de la thiourée libre [13].

	atomes	S—C	C—N	S—C—N	N—C—N
tu(1)	S(1)C(1)N(1)N(2)	1,717	1,310 - 1,330	116,7 - 125,5	120,7
tu(2)	S(2)C(2)N(3)N(4)	1,731	1,326 - 1,305	117,0 - 123,7	119,3
tu(3)	S(3)C(3)N(5)N(6)	1,725	1,327 - 1,308	115,8 - 123,4	120,8
tu	molécule libre	1,720	1,340	120,5	119,0

Tableau II.A.1 : Longueurs des liaisons et angles correspondants dans ZTS et une molécule de thiourée libre.

tu(1), tu(2) et tu(3) représentent les trois molécules de thiourée dans ZTS.

On note, d'après le tableau II.A.1, une déformation des molécules de la thiourée dans ZTS. Cela se traduit par une diminution des longueurs C—N dans les trois molécules de la thiourée présentes dans ZTS par rapport à celles trouvées dans la thiourée libre. Les angles S—C—N perdent leur symétrie et passent de $120,5^\circ$ dans la thiourée libre aux environs de 116° et 125° dans ZTS.

La molécule de ZTS présente des liaisons hydrogène du type (N—H ··· O) inter et intra moléculaires entre l'oxygène du groupement sulfate et un hydrogène du groupe NH_2 de la thiourée. La cohérence des ensembles identiques est assurée par les liaisons hydrogènes intermoléculaires par l'intermédiaire des atomes d'oxygène du groupement sulfate.

Les longueurs des différentes liaisons hydrogènes ainsi que les angles correspondants sont regroupés dans le tableau suivant :

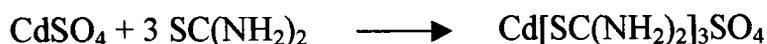
Liaisons/angles	N—H···O (Å)	H—N—O (°)
N(6)—H(12)···O(1)	2,93	8,4
N(2)—H(4)···O(2)	2,86	17,5
N(3)—H(6)···O(2)	3,02	7,5
N(6)—H(11)···O(3)	2,99	1,6
N(1)—H(2)···O(3)	2,98	17,5
N(5)—H(10)···O(4)	2,94	8,1
N(4)—H(7)···O(4)	2,84	8,9

Tableau II.A.2 : Longueurs des liaisons hydrogène et angles correspondants dans ZTS

b - Préparation de CTS

b.1) Synthèse

Dans la préparation des monocristaux de CTS, les produits utilisés sont le sulfate de cadmium et la thiourée sous forme de poudre. Le mélange s'est fait dans les mêmes conditions que pour ZTS. La cristallisation s'est faite à une température constante de 35°C. Le rapport stœchiométrique était de 1:3 (sulfate de cadmium : thiourée) selon la réaction :



b.2) Morphologie

La morphologie des cristaux obtenus nous a conduit à prendre comme repères des axes de la maille les directions développées par les faces naturelles du cristal. L'étude cristallographique a confirmé le choix d'une direction d'axes.

Sur la figure II.A.7, nous schématisons la morphologie du cristal obtenu, ainsi que la face naturelle qu'il présente correspondant au plan (100), identifiée à l'aide de la diffraction des rayons X. La face (010) est obtenue en découpant le cristal suivant un plan faisant un angle de 89° par rapport à la face précédente. La coupe a été faite à l'aide d'une scie à fil de tungstène munie d'une tête goniométrique dont la précision avoisine un degré. La troisième face n'a pu être identifiée en raison de la mauvaise qualité des clichés obtenus.

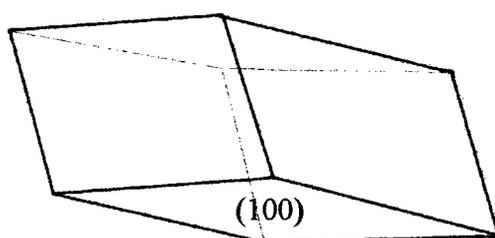


Figure II.A.7 : Faciès d'un cristal de CTS

b.3) Structure

En l'absence de références sur le composé CTS, nous avons effectué quelques mesures complémentaires pour confirmer et compléter la structure indiquée au chapitre I.

L'absence d'effets de polarisation sur les spectres Raman indique que le CTS cristallise dans le système triclinique.

L'étude par spectroscopie infrarouge et Raman des modes de vibration du cristal nous a permis de choisir le groupe d'espace C_1 (non centro-symétrique). Cette étude est donnée dans la partie B de ce chapitre.

La figure II.A.8 représente, d'après les tables internationales de cristallographie [9], la maille élémentaire du groupe C_1 , ainsi que le nombre de positions générales équivalentes du même groupe.

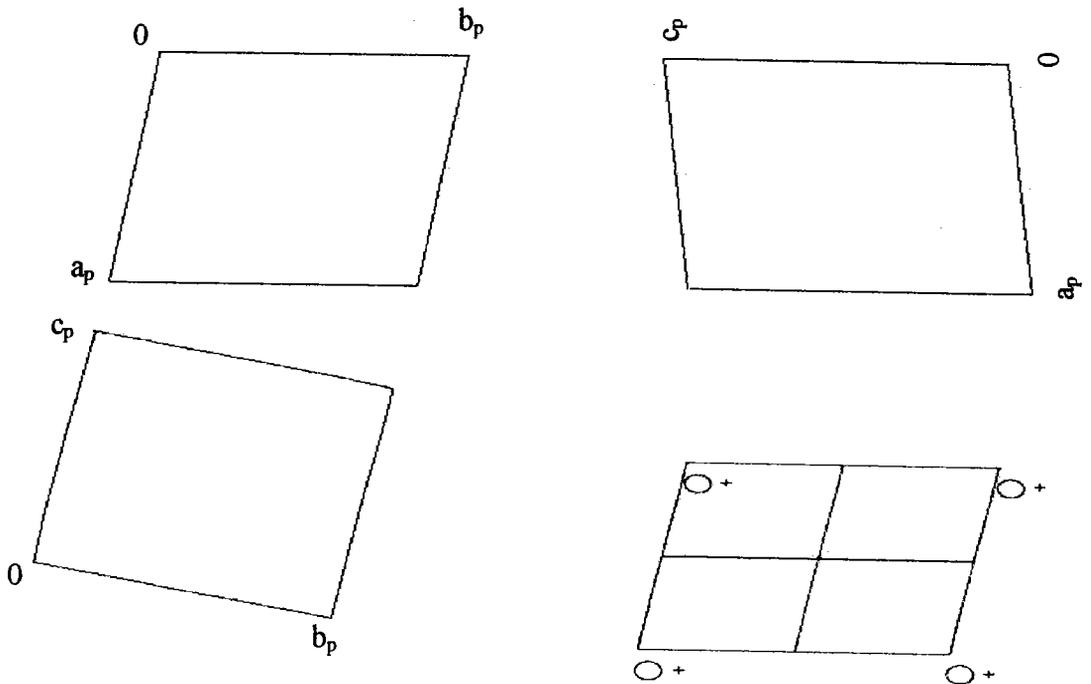


Figure II.A.8 : Groupe spatial $P1-C_1^1$

La même référence donne les coordonnées des points équivalents suivant :

(1) x, y, z

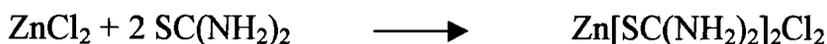
II.A.4 - PREPARATION DES CRISTAUX DU TYPE $M[SC(NH_2)_2]_2Cl_2$

a - Préparation de BTZC

a.1) Synthèse

Les cristaux de BTZC sont obtenus de la même manière que ZTS et CTS par évaporation lente. Nous avons utilisé comme produits de départ le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et la thiourée dans un rapport stœchiométrique de 1:2 (chlorure de zinc : thiourée). La température de cristallisation est maintenue constante à 30 °C.

La réaction chimique conduisant à la synthèse des monocristaux est la suivante :



a.2) Morphologie

Les cristaux de BTZC obtenus présentent deux faces naturelles qui correspondent aux plans (100) et (001) identifiés à l'aide de la diffraction des rayons X. L'axe b correspond à la direction de croissance privilégiée. La troisième direction cristallographique (010) est obtenue en coupant le cristal perpendiculairement au plan (100).

Sur la figure II.A.9 nous schématisons la morphologie de nos cristaux obtenus ainsi que les deux faces identifiées correspondantes.

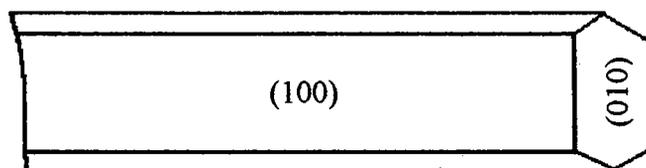


Figure II.A.9 : Faciès d'un cristal de BTZC

a.3) Structure

Comme nous l'avons vu au chapitre I, le cristal de BTZC est orthorhombique de groupe spatial $Pn2_1a$, le groupe ponctuel correspondant étant $mm2$. La maille élémentaire contient quatre molécules de $Zn[SC(NH_2)_2]_2Cl_2$.

Nous représentons sur la figure II.A.9, d'après les tables internationales de cristallographie [9], la maille élémentaire du groupe $Pn2_1a$, ainsi que le nombre de positions générales équivalentes.

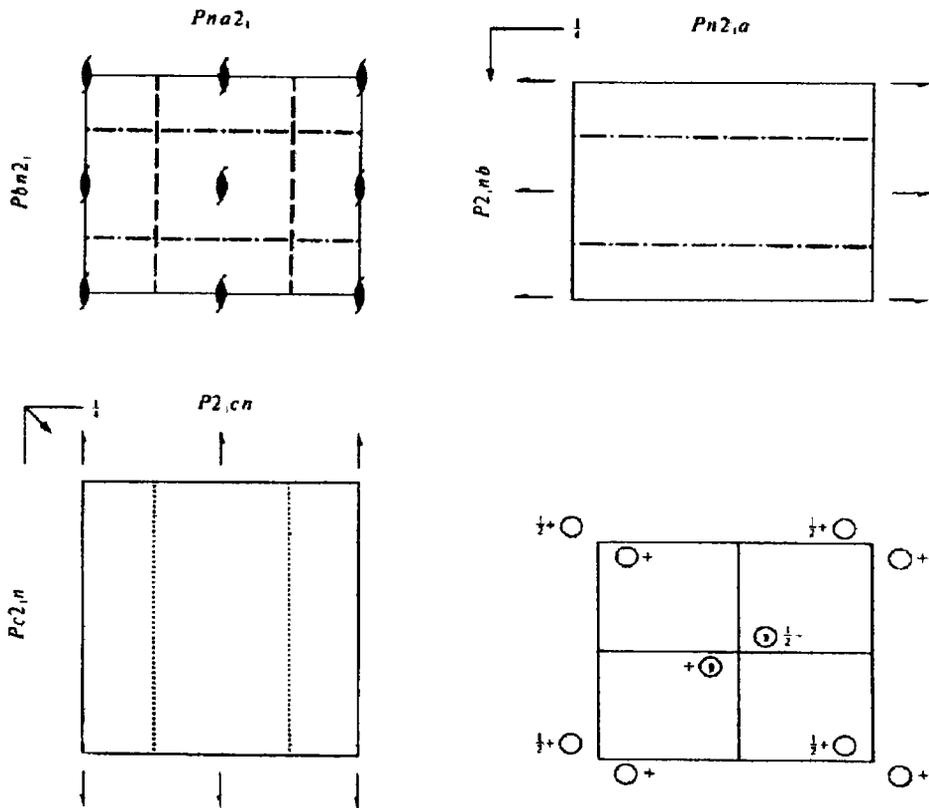


Figure II.A.10 : Groupe spatial $Pn2_1a-C_{2v}^9$

Les coordonnées des points équivalents sont :

- (1) x, y, z , (2) $\bar{x}, \bar{y}, z+1/2$, (3) $x+1/2, \bar{y}+1/2, z$, (4) $\bar{x}+1/2, y+1/2, z+1/2$

Dans la molécule de BTZC, l'ion Zn^{2+} est lié à deux atomes de chlore et aux deux atomes de soufre de la thiourée [14]. La distance entre l'atome de zinc et les deux atomes de chlore qui l'entourent est de 2,32 Å. La longueur Zn—S est de 2,35 Å. Il est à noter que la thiourée conserve sa structure coplanaire dans le composé de BTZC. Les liaisons C—N sont raccourcies et passent de 1,34 Å dans la molécule de thiourée libre à respectivement 1,26 et 1,30 Å dans BTZC. La distance C—S subit une augmentation et passe de 1,71 Å à 1,79 Å. Les angles S—C—N(1) et S—C—N(2) perdent leur symétrie, on les retrouve dans BTZC à 121° et 116°.

On note l'absence de toutes d'informations sur la nature des liaisons intermoléculaires entre les groupements moléculaires de BTZC distincts. Néanmoins, la présence de l'atome Cl, fortement négatif, au voisinage des atomes d'hydrogène (la distance entre N(1) et Cl(2) est de 3,23 Å, les atomes d'hydrogène ne sont pas localisés sur l'atome de l'azote), laisse soupçonner l'existence de liaisons du type hydrogène N—H • • • Cl, le long de l'axe **b**, entre l'atome du chlore (2) d'un groupement moléculaire de BTZC et un atome d'hydrogène provenant du groupe N(1)H₂ situé sur l'extrémité de la molécule voisine (figure II.A.11). A titre de comparaison, les distances entre les atomes d'azote N et du chlore Cl dans les composés contenant ce type de liaisons et de l'ordre de 3,20 Å [15].

De fortes interrogations subsistent encore quant à la nature des autres liaisons intermoléculaires selon la direction **a** sur la figure ci-dessous. Nous ne pourrions donc pas discuter ici les éventuelles interactions qui peuvent exister entre les atomes d'une molécule et ceux des molécules environnantes.

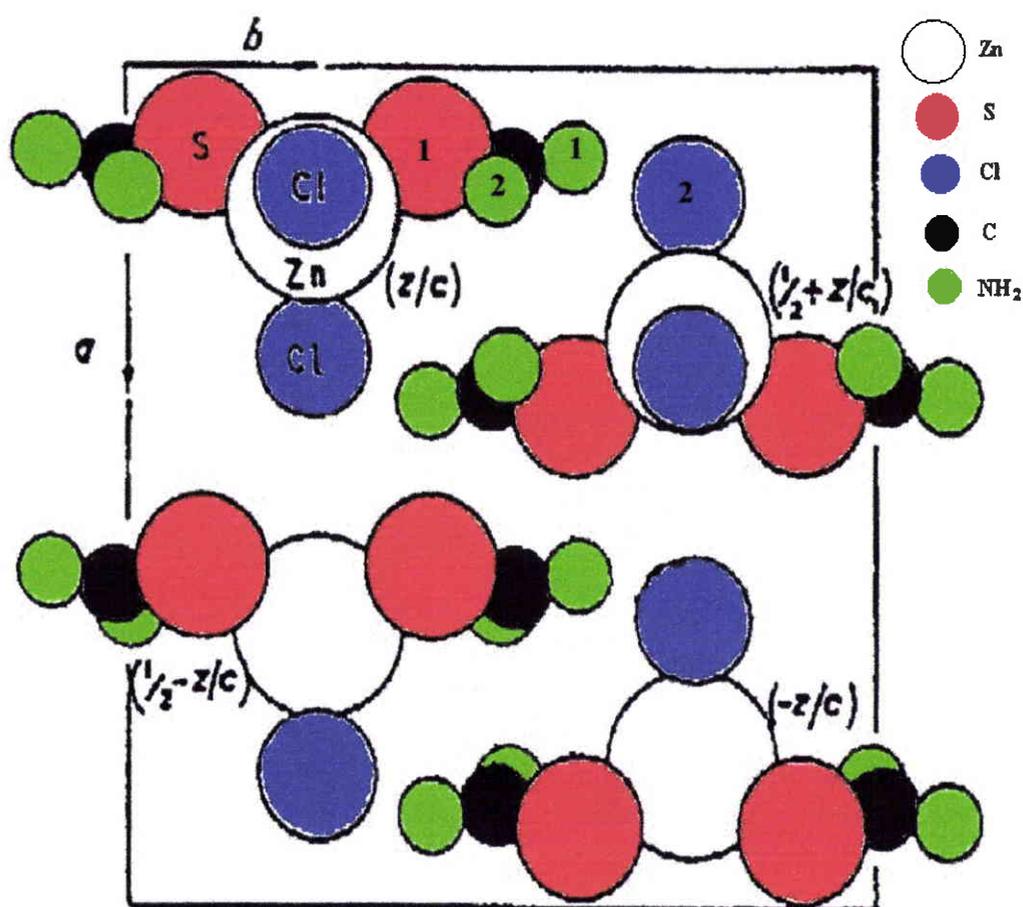


Figure II.A.11 : Projection de la structure de BTZC suivant [001]

Dans le tableau II.A.2, nous donnons une comparaison entre quelques longueurs de liaisons ainsi que des mesures d'angles de la molécule de la thiourée dans BTZC et celles de la molécule de la thiourée libre.

	atomes	S—C	C—N(1) C—N(2)	S—C—N(1) S—C—N(2)	N(1)—C—N(2)
tu	S(1)C(1)N(1)N(2)	1,79	1,30 - 1,26	121,2 - 116,1	122,6
tu	molécule libre	1,72	1,34	120,5	119,0

Tableau II.A.2 : Longueur des liaisons et angles dans la thiourée libre et dans BTZC

b - Préparation de BTCC

b.1) Synthèse

Préparation par refroidissement lent et recristallisation.

Par évaporation à température constante, nous avons obtenu de petits cristaux présentant quelques défauts de croissance. Pour remédier à cela et compte tenu de la courbe de solubilité de BTCC donnée au chapitre I, figure I.5, nous avons opté pour une préparation par refroidissement lent. Cette technique a donné de meilleurs résultats, néanmoins des cristaux de bonne taille restent toujours difficile à obtenir. Les mêmes problèmes de cristallogénèse ont été rencontrés par Vankataramanan [16] dans la préparation des mêmes cristaux

Les matières premières utilisées pour la préparation de BTCC sont le chlorure de cadmium (CdCl_2) et la thiourée ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) dans le rapport stœchiométrique de 1:2 (chlorure de cadmium : thiourée). Le mélange des produits s'est fait à la température de 60 °C. La température a été par la suite abaissée jusqu'à 25 °C à raison de 1°C par 48 heures. Les premiers cristaux obtenus sont dissous et la solution purifiée à l'aide d'un banc de filtrage à vide. Le procédé de croissance est ainsi répété jusqu'à l'obtention de cristaux de qualité optique satisfaisante.

La réaction conduisant à la synthèse des cristaux de BTCC est la suivante :



b.2) Morphologie

Les cristaux de BTCC obtenus présentent les plans cristallographiques suivants, classés par ordre d'importance : (010) > (100) > (101) > (110). La figure II.A.12 (a) présente un cristal de BTCC avec les faces nommées ci-dessus. Sur la figure II.A.12 (b) nous présentons la morphologie modifiée des cristaux de BTCC de qualité optique supérieure obtenus après plusieurs cycles de recristallisation.

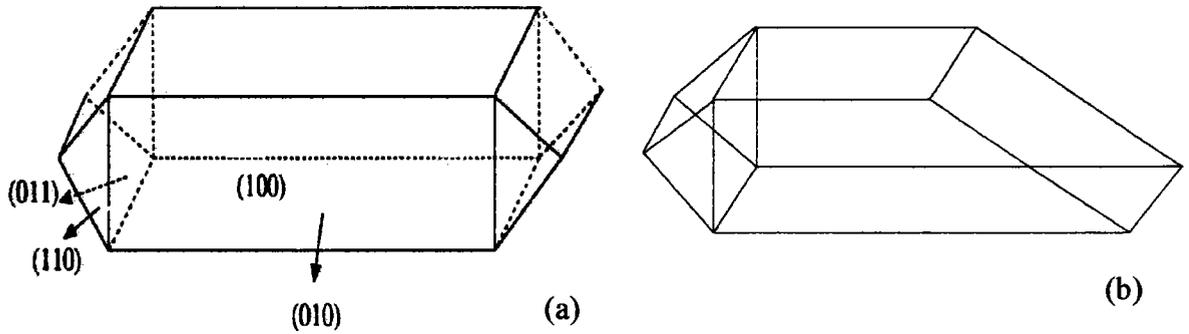


Figure II.A.12 : Faciès d'un cristal de BTCC [14]

b.3) Structure

Le composé BTCC cristallise dans le système orthorhombique, avec quatre molécules par maille. Le groupe spatial est $Pmn2_1$, son groupe ponctuel est $mm2$. Les tables internationales de cristallographie [9] (figure II.A.13) donnent les diagrammes des éléments de symétrie de la maille élémentaire du groupe $Pmn2_1$, ainsi que le nombre de positions générales équivalentes. Cette figure indique également l'action de l'axe hélicoïdal parallèle à l'axe c sur les atomes en position générale (x, y, z) .

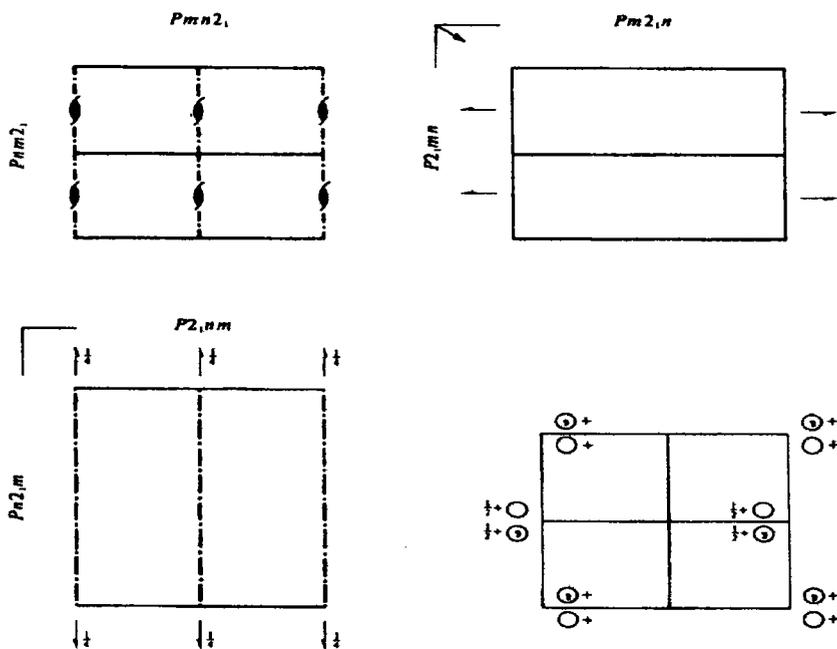


Figure II.A.13 : Groupe spatial $Pmn2_1-C_{2v}^7$

Les coordonnées des positions équivalentes données par la même référence sont :

(1) x, y, z (2) $\bar{x}+1/2, \bar{y}, z+1/2$ (3) $x+1/2, \bar{y}, z+1/2, z+1/2$ (4) \bar{x}, y, z

Dans la molécule de BTCC, figure II.A.14, l'ion cadmium est tetracoordonné à deux atomes de soufre appartenant aux deux molécules de thiourée et à deux atomes de chlore. Les distances Cd—S sont de l'ordre de 2,45 Å, celles entre Cd—Cl sont d'environ 2,50 Å. Ces valeurs sont comparables à celles observées dans les composés où l'atome de cadmium est tetracoordonné. Les distances S—C sont raccourcies et passent de 1,72 Å dans la thiourée à 1,64 Å dans BTCC. Les deux angles S—Cd—Cl(1) et S—Cd—Cl(2) sont très proches respectivement 105° et 106°.

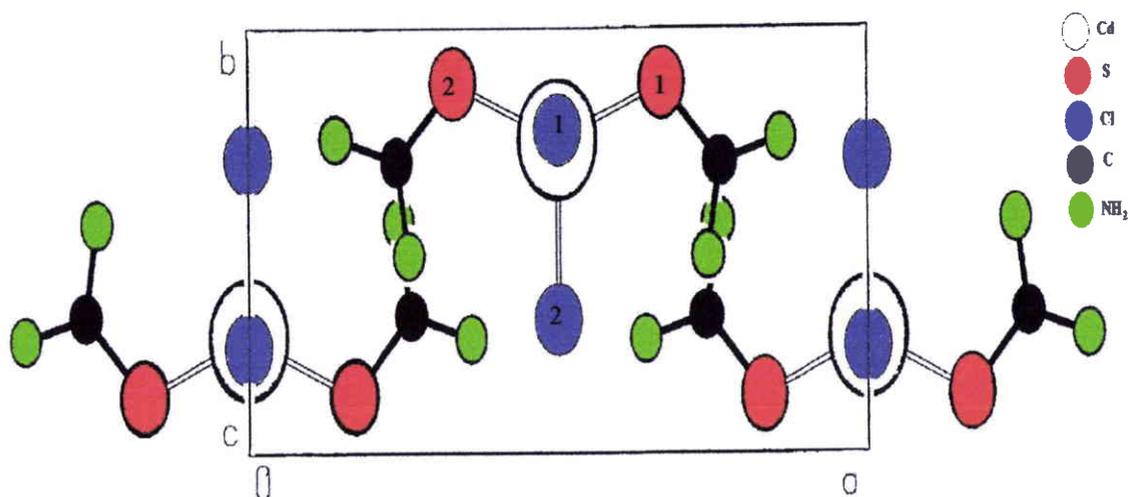


Figure II.A.14 : Projection des molécules BTCC suivant [001]

Comme dans le cas de BTZC, l'absence d'informations relatives à la nature des liaisons intermoléculaires entre chaque entité de BTCC, nous laisse envisager la présence des liaisons du type hydrogène N—H • • • Cl entre l'atome d'hydrogène du groupe NH₂ de la thiourée et l'atome du chlore voisin. Il est à noter que ce type de liaisons implique uniquement les atomes d'hydrogène qui ont tendance à se polariser positivement, permettant ainsi une interaction assez intense avec les

atomes du chlore électro-négatifs voisins, créant une liaison efficace entre ces atomes. La distance entre un atome d'azote et l'atome de chlore voisin est de l'ordre de 3,29 Å.

Dans le tableau II.A.3, nous donnons une comparaison entre des longueurs des liaisons et des mesures d'angles de la molécule de la thiourée dans BTCC et ceux de la molécule de la thiourée libre.

	atomes	S—C	C—N(1) C—N(2)	S—C—N(1) S—C—N(1)	N(1)—C—N(2)
tu	S(1)C(1)N(1)N(2)	1,64	1,32 - 1,33	123 - 122	115
tu	molécule libre	1,72	1,34	120,5	119,0

Tableau II.A.3 : Longueur des liaisons dans la thiourée libre et dans BTCC

II.B - ETUDE DE DIFFRACTION DES RAYONS X

II.B.1 - INTRODUCTION

La diffraction des rayons X est l'une des techniques les plus indiquées pour la caractérisation cristallographique des monocristaux. Par la mesure des positions des taches de diffractions on peut déterminer les paramètres de maille. De plus la mesure de l'intensité des réflexions permet d'identifier le groupe de symétrie et de décrire la structure du cristal.

Afin de nous assurer que les monocristaux préparés cristallisent dans les systèmes attendus, nous avons eu recours à la méthode de précession pour le calcul des paramètres cristallographiques et la confirmation du groupe de symétrie spatial. Nous exposons dans cette partie le principe de cette méthode ainsi que les résultats obtenus.

II.B.2 - PRINCIPE ET APPAREILLAGE

a - Production des rayons X

Le dispositif utilisé pour la production des rayons X comprend un générateur de haute tension et un tube de rayons X de type FR 590 d'ENRAF NONIUS. Il se compose d'un canon à électrons et d'un bloc de métal placés dans une chambre sous vide poussé. Une haute tension de 60 KV appliquée entre la cathode et l'anode accélère les électrons.

Nous avons utilisé pour nos expériences une anticathode de cuivre dont les raies d'émission ont les longueurs caractéristiques :

$$\text{Cu}_{k\alpha 1, \alpha 2} = 1,5418 \text{ \AA} \text{ et } \text{Cu}_{k\beta} = 1,39223 \text{ \AA}.$$

Un rayon monochromatique est obtenu en éliminant la raie $\text{Cu}_{k\beta}$ par l'utilisation d'un filtre de nickel qui réduit l'intensité de la raie $\text{Cu}_{k\beta}$ à 1/600 ème de celle de la raie $\text{Cu}_{k\alpha}$.

b - Chambre de précession

La chambre de précession donne (sans constructions annexes) une image non déformée d'un plan réciproque. Ceci permet une détermination immédiate des paramètres de la maille.

La chambre de précession utilisée est de modèle RF 504 d'ENRAF NONIUS. Cette chambre est constituée d'un ensemble mobile comprenant un porte film, un écran à fente circulaire permettant la sélection du cône de diffraction, ainsi qu'un porte échantillon fixé sur une tête goniométrique à double berceau. Une lunette et un miroir permettent le réglage du cristal par rapport aux rayons X incidents.

L'ensemble cristal-fente-film est animé d'un mouvement de précession d'angle μ autour de la direction des rayons X incidents.

Dans cette méthode, on maintient parallèle le plan étudié du réseau réciproque et le plan du film. La distance entre le réseau réciproque et l'image sur le film est maintenue constante. Pour obtenir un rayon diffracté, il est nécessaire d'amener les nœuds du réseau réciproque en position de réflexion sur la sphère d'Ewald en faisant effectuer au cristal un mouvement de précession autour d'un axe normal au faisceau incident. La rotation du cristal engendre la rotation du réseau réciproque.

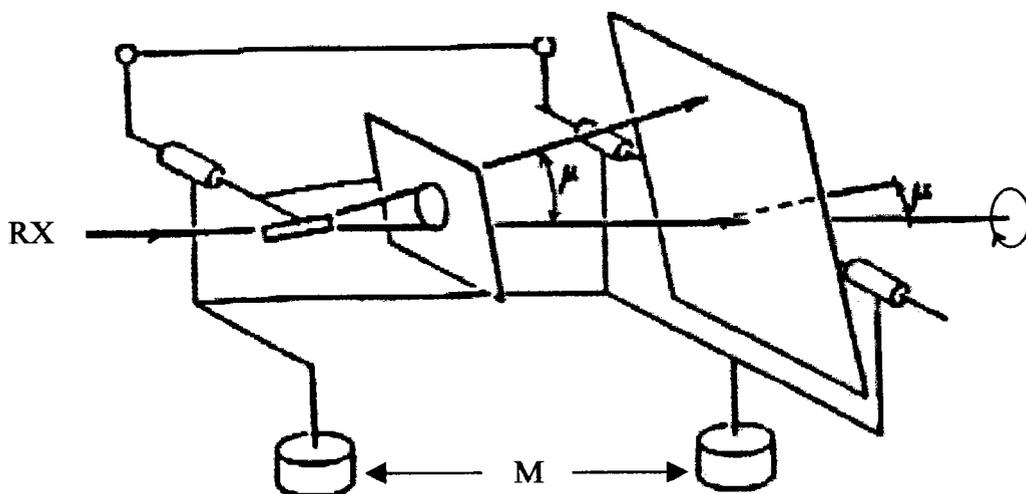


Figure II.1 : Représentation schématique de la chambre de précession

c - Réglage du cristal

La croissance cristalline de nos monocristaux s'est effectuée de telle sorte que les arêtes du cristal correspondent généralement à des rangées réticulaires de notations simples. Nous avons réglé le cristal de façon à ce que cette rangée réticulaire soit rigoureusement confondue avec l'axe de rotation de la tête goniométrique supportant le cristal. Si le cristal présente une direction d'allongement, on choisit généralement en premier lieu cette direction comme axe de rotation.

d - Méthode d'indexation des clichés de précession

Le cliché de précession est une image homothétique non déformée des plans du réseau réciproque du cristal diffracteur. Le réseau réciproque sera caractérisé par sa maille dont les paramètres sont désignés par : a^* , b^* , c^* et α^* , β^* , γ^* .

Par mesure directe sur le cliché de précession, on obtient les distances d_{hkl}^* entre les plans réticulaires ainsi que la distance X_{hkl}^* entre deux nœuds d'une rangée du réseau réciproque. Ces grandeurs sont mesurées à l'échelle du cliché en mm et le facteur d'homothétie permettant de revenir aux dimensions réelles du réseau réciproque est égal à $\lambda.M$, avec :

λ : longueur d'onde des rayons X

M : Distance cristal-film

Une translation du réseau direct se déduit de la mesure de la distance interréticulaire d_{hkl}^* par la relation :

$$X_{hkl}^* = \frac{\lambda.M}{d_{hkl}^*}$$

Les angles α^* , β^* , γ^* entre les axes du réseau réciproque sont également mesurés directement sur les clichés obtenus.

La détermination complète des paramètres de maille nécessite trois clichés correspondant à trois orientations différentes du cristal, tableau II.B.1.

Le tableau II.B.1 donne les configurations de mesure pour un cliché d'ordre zéro.

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

Tableau II.B.1 : Configuration de mesure pour les clichés de précession.

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

$$a = X_{100} = \frac{\lambda.M}{d^*_{100}} \quad b = X_{010} = \frac{\lambda.M}{d^*_{010}} \quad c = X_{001} = \frac{\lambda.M}{d^*_{001}} \quad (1)$$

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

$$\alpha = 180 - \alpha^* \quad \beta = 180 - \beta^* \quad \gamma = 180 - \gamma^* \quad (2)$$

La recherche sur les films des taches absentes permet de déterminer sans ambiguïté les extinctions systématiques et la détermination du groupe d'espace.

Les conditions expérimentales utilisées pour nos cristaux étaient les suivantes :

- Longueur d'onde des rayons X $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$
- Angle de précession $\mu = 25^\circ$
- Distance cristal-film $M = 60 \text{ mm}$
- Distance cristal-écran $L = 32,2 \text{ mm}$
- Ecran annulaire $\Delta = 3 \text{ mm}$; $r = 15 \text{ mm}$
- Puissance $P = 0,9 \text{ kW}$
- Temps d'exposition varie de 3 à 8 heures, selon l'absorption et les dimensions de l'échantillon

II.B.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

a - Résultats de ZTS

Plusieurs clichés de diffraction ont été réalisés, à température ambiante, sur des cristaux de ZTS. Comme indiqué plus haut, trois orientations différentes sont nécessaires à la détermination des paramètres de maille.

L'observation expérimentale d'extinctions systématiques permet de remonter au groupe spatial.

Les tables internationales de cristallographie donnent les conditions de réflexion des groupes spatiaux [9].

Les réflexions systématiques observées sur nos clichés de précession sont du type:

$$h00 : h = 2n$$

$$00l : l = 2n$$

$$0kl : l = 2n$$

$$h0l : h = 2n$$

$$hk0 : \text{pas de conditions}$$

Les réflexions du type (00l) indiquent la présence d'un axe hélicoïdal 2_1 parallèle à l'axe c.

Ces résultats sont conformes avec l'appartenance de ZTS au groupe spatial $Pca2_1-C_{2v}^5$ et de groupe ponctuel $mm2$ [12].

Nous représentons sur les figures II.B.2 les reproductions des clichés de précession correspondant aux trois orientations (001), (010) et (100).

Les résultats de l'analyse des clichés de précession d'après les relations (1) et (2) donnent les paramètres de maille suivant :

$$a = 11,228 \text{ \AA}$$

$$b = 7,712 \text{ \AA}$$

$$c = 15,409 \text{ \AA}$$

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

Les valeurs des ces paramètres déduites des diagrammes de rayons X, sont en bon accord avec les données de Andretti et al. [12].

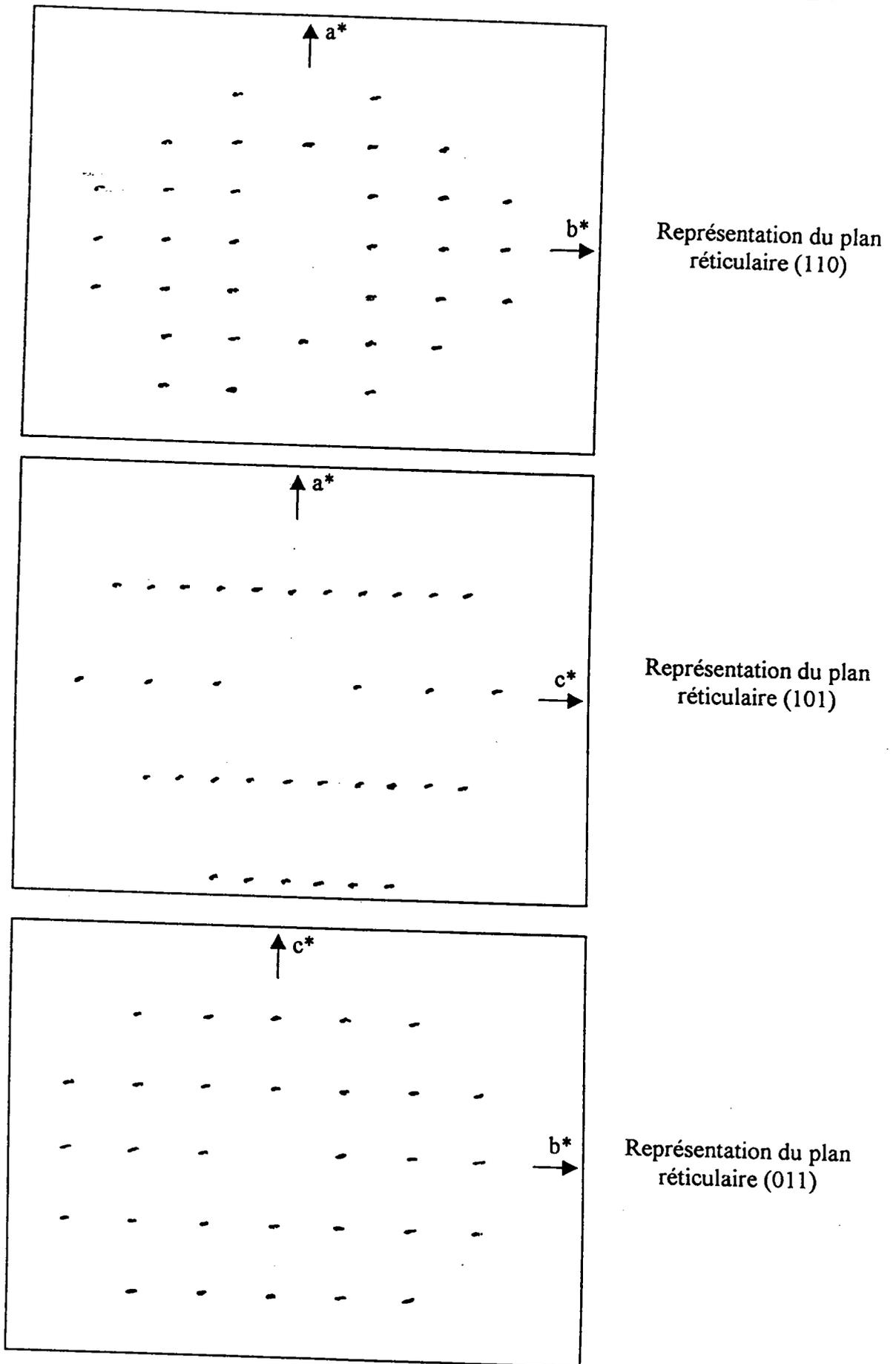


Figure II.B.2 : Clichés de précession sur ZTS

b - Résultats de CTS

Les clichés de CTS sont représentés sur la figure II.B.3 Ils correspondent respectivement aux orientations (010) et (001). La mauvaise qualité des clichés de précession et la difficulté d'obtenir une bonne orientation du cristal ne nous ont pas permis de représenter la face (100).

Les mesures des paramètres de maille déduites à partir des relations (1) et (2) selon la même méthode que pour ZTS donnent les résultats :

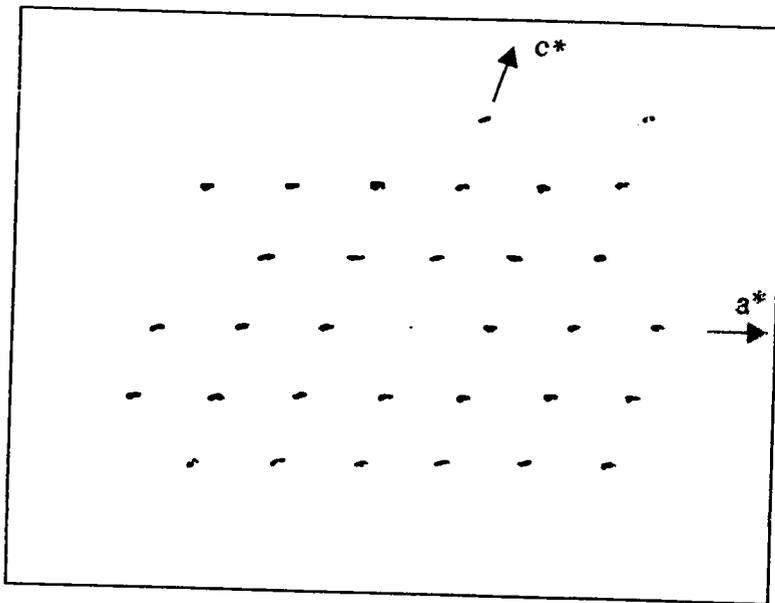
$$\begin{array}{lll} a = 8,67 \text{ \AA} & b = 8,71 \text{ \AA} & c = 9,75 \text{ \AA}, \\ \alpha = 91^\circ & & \beta = 110^\circ \end{array}$$

Aucune condition d'extinction n'a été observée. Ce résultat indique bien que le système est triclinique. Les mesures des paramètres de maille sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [17].

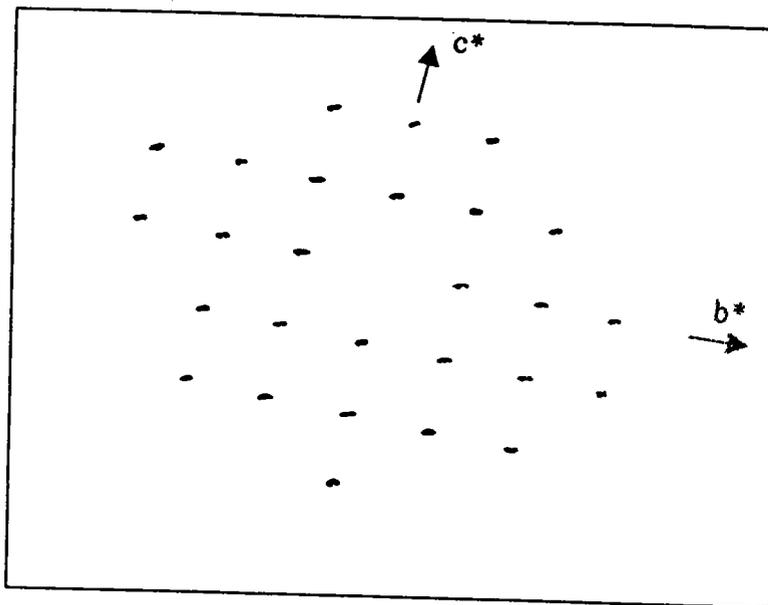
La maille triclinique de CTS conduit à deux groupes d'espace possibles. Le groupe centrosymétrique C_i et le groupe non centrosymétrique C_1 . A notre connaissance le seul travail sur CTS disponible en littérature ne mentionne aucun groupe d'espace.

Afin de préciser la présence ou l'absence d'un centre de symétrie, nous avons mesuré les spectres Raman et infrarouge de CTS.

La figure II.B.4 représente les spectres Raman et infrarouge obtenus sur un cristal de CTS entre 400 et 1700 cm^{-1} , sur le tableau II.B.2 est donnée une comparaison des fréquences observées.



Représentation du plan réticulaire (101)



Représentation du plan réticulaire (011)

Figure II.B.3 : Clichés de précession sur CTS

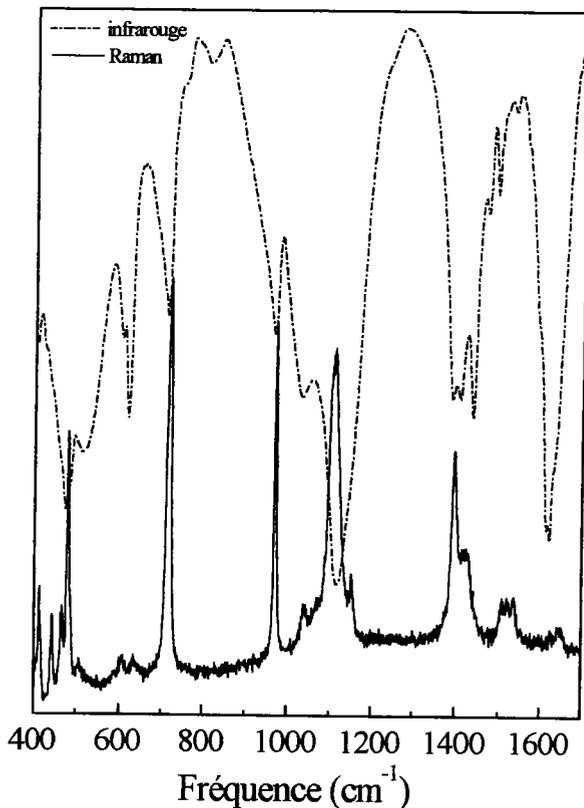


Figure II.B.4 : Spectres Raman et infrarouge de CTS

Fréquences (cm ⁻¹)	
Raman	infrarouge
413	415
444	441
467	473
480	484
508	513
609	605
634	621
720	713
972	967
1038	1033
1111	1115
1397	1390
1509	1495
1521	1529
1537	1534

Tableau II.B.2 : Fréquences Raman et infrarouge de CTS

La comparaison des deux spectres nous permet de constater que toutes les raies observées en spectroscopie Raman sont présentes en infrarouge. Or, d'après les règles de sélection en spectroscopie Raman et infrarouge, dans toute molécule ou cristal possédant un centre de symétrie, aucune fréquence fondamentale ne peut être active à la fois en infrarouge et en Raman. Par conséquent le groupe spatial attribué au cristal de CTS est le groupe C_1 non centrosymétrique.

c - Résultats de BTZC

Les clichés de précession obtenus sur les cristaux de BTZC sont représentés sur la figure II.B.5. Ils correspondent aux trois orientations nécessaires à la détermination des paramètres de maille, qui sont respectivement (001), (010) et (100) :

Les résultats de l'analyse des clichés de précession d'après les relations (1) et (2) sont :

$$\begin{aligned} a &= 13,209 \text{ \AA} & b &= 12,750 \text{ \AA} & c &= 5,875 \text{ \AA} \\ \alpha &= \beta = \gamma = 90^\circ \end{aligned}$$

Les réflexions systématiques obtenues sur les clichés de précession sont du type :

$$h00 : h = 2n$$

$$00l : l = 2n$$

$$0kl : k+l = 2n$$

$$hk0 : h = 2n$$

$$hk0 : \text{pas de conditions.}$$

Ces résultats montrent que BTZC cristallise dans le système orthorhombique et les valeurs des paramètres calculés sont très proches de celle trouvées dans la littérature [14]. L'étude des extinctions systématiques sur les clichés de précession conduit aux groupes d'espace possibles $Pn2_1a-C_{2v}^9$ et $Pnma-D_{2h}^{16}$ donnés par Kuncher et al. [14]. Cependant une étude préliminaire en SHG sur nos cristaux a mis en évidence un doublement de fréquence, indiquant l'absence d'un centre de symétrie. Par conséquent, le groupe d'espace choisi comme nous l'avons mentionné dans l'article [18] est $Pn2_1a-C_{2v}^9$.

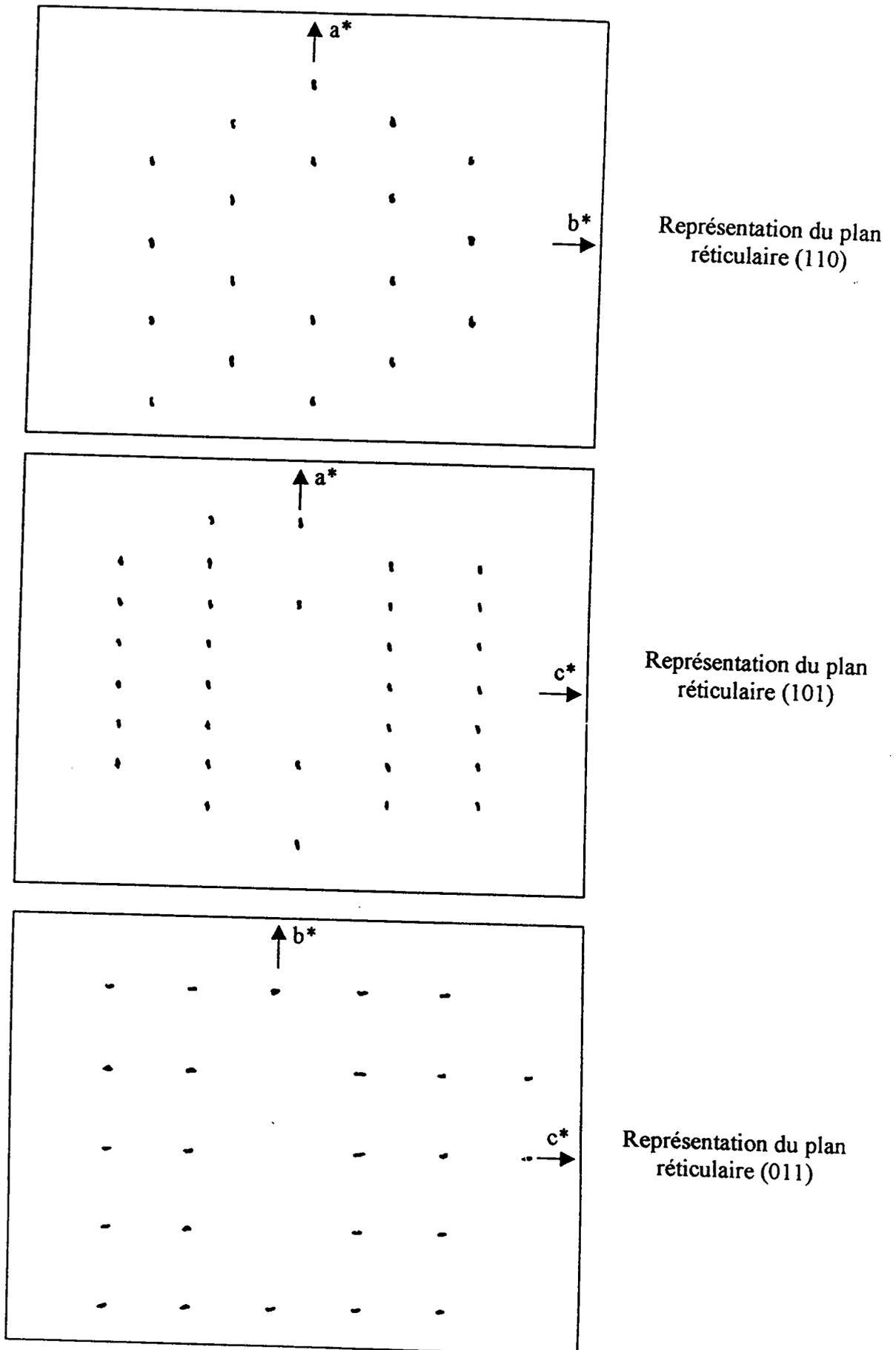


Figure II.B.5 : Clichés de précession sur BTZC

d - Résultats de BTCC

Les clichés de précession obtenus sur les cristaux de BTCC sont donnés sur la figure II.B.6 et correspondent respectivement aux orientations (001), (010) et (100).

Les résultats de l'analyse des diagrammes des rayons X sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 13,06 \text{ \AA} & b &= 6,50 \text{ \AA} & c &= 5,83 \text{ \AA} \\ \alpha &= \beta = \gamma = 90^\circ \end{aligned}$$

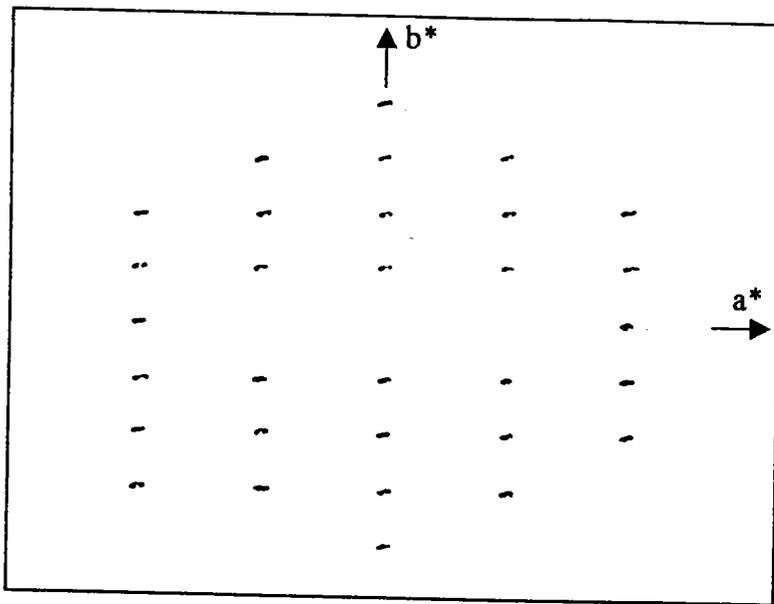
Ces résultats sont en bon accord avec ceux donnés dans la littérature [19].

L'étude des réflexions systématiques sur nos clichés de précession donne les résultats de types suivants :

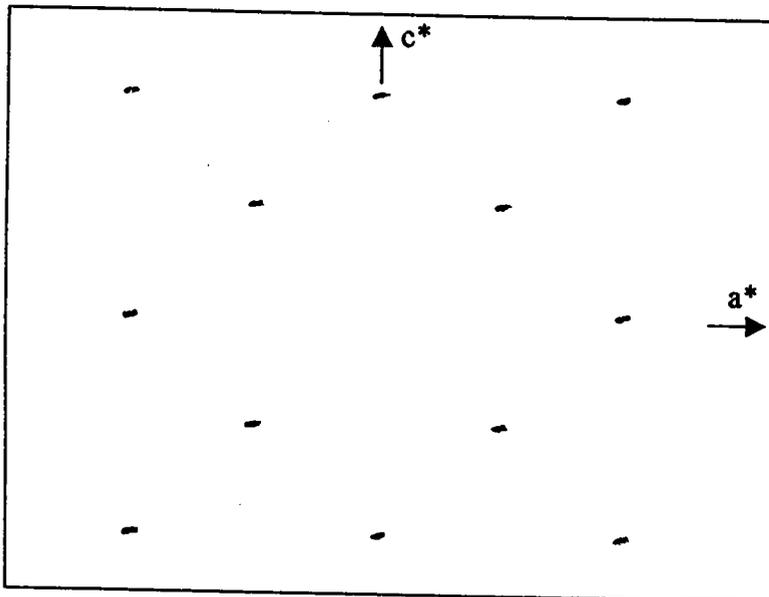
$$\begin{aligned} h00 &: h = 2n \\ 0k0 &: k = 2n \\ hk0 &: h+k=2n \\ 0kl &: \text{pas de conditions} \\ hk0 &: \text{pas de conditions} \end{aligned}$$

Les réflexions du type (010) observées sur nos clichés indiquent la présence d'un axe hélicoïdal parallèle à l'axe **b**.

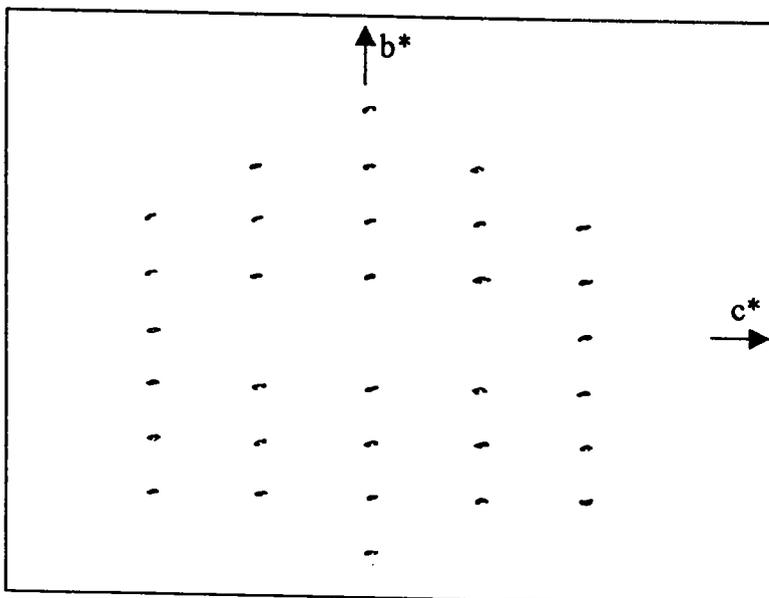
Ces résultats caractérisent l'appartenance de BTCC au groupe spatial $Pm2_1n$ de BTCC [19].



Représentation du plan réticulaire (110)



Représentation du plan réticulaire (101)



Représentation du plan réticulaire (011)

Figure II.B.6 : Clichés de précession sur BTCC

II.C - Conclusion

La croissance des cristaux en solution aqueuse nous a permis d'obtenir des cristaux en général de bonne qualité. La méthode par évaporation à température constante pour ZTS, CTS et BTZC, par refroidissement lent et recristallisations pour BTCC ont permis d'améliorer la qualité optique et les dimensions des monocristaux. Les cristaux obtenus ne présentent pas de caractère hygroscopique et se conservent très bien à l'air ambiant. La diffraction des rayons X nous a permis de confirmer la structure cristallographique et d'orienter correctement les cristaux pour l'étude Raman. Le choix du groupe spatial de CTS a nécessité une analyse complémentaire par utilisation de la spectroscopie Raman et infrarouge. Le groupe spatial de BTZC a été possible par une étude préliminaire de génération de second harmonique en accord avec par les clichés de précession.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W.T. Read, Jr Dislocations in crystals, McGraw-Hill New York (1953)
- [2] W. T. Read and W. Schokley, *Phy. Rev.* **78** 275 (1956)
- [3] T. G. Petrov, E. B. Treivus, et A. P. Ksatkin (1969). "Growing crystal from Solution" pp.8-9. Consultants Bureau, New York.
- [4] A. M. Vergnoux, J. Giordano et L. Ribet, *Journal of crystal growth* **1**, 110-111 (1967).
- [5] H. E. Buckley, J. Wiley éd., 10 (1951)
- [6] W. H. Grodkiewicz, et D. J. Nitti, *J. Amer. Cerm. Soc.*, **49**, 10, 576 (1966)
- [7] J. P. Suchet, "Croissance de Composés Minéraux Monocristallins" n°2 (1967-68).
- [8] H. O. Marcy, L.F. Warren, M. S. Webb, C. A. Ebbers, S. P. Velsko, G. C. Kennedy, et G. C. Catella, *Applied Optics*, **31**, 5051 (1992)
- [9] international tables for crystallography, **vol A**, Space group symmetry, Kluwer academic Publichers (1989), New York
- [10] L. Cavalca, G. F. Gasparri, G.D Andretti, and P. Domiano, **22**, 90 (1967)
- [11] R. C. Bott, G. A. Bowmaker, C. A. Davis, G. A. Hope and B. E. Jones, *Inorg. Chem.* **37**, 651 (1998).
- [12] G. D. Andretti, L. C. Calva and A. Musatti, *Acta Cryst.* **B24**, 683 (1968)
- [13] M. L. Elcombe and J. C. Taylor, *Acta Cryst.* **A24**, 410 (1968)
- [14] N. R. Kunchur and M.R Truter *J. Chem. Soc.* 3478 (1958)
- [15] T. Manfredini, G. C. Pellacani, L. P. Battaglia, A. Bouamartini-Corradi, A. Motori and F. Setrolini, *Mater. Chem. And Phys.* **20**, 215 (1988)

[16] V. Venkataramanan, PhD, thesis, Indian Institute of Science, Bangalore, India (1994)

[17] M. Nardelli et I. Chierci, Ric. Sci. 28, 1016 (1958)

[18] M. Oussaid, P. Becker, and C. Carabatos-Nédelèc, Phys. Stat. Sol. (b) 207, 499 (1998)

[19] M. Nardelli, L. Cavalca and A. Braibanti, Gazz. Chim. 87, 137 (1957).

CHAPITRE III

ETUDES THERMIQUES ET DOMAINES DE STABILITE

INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous tenterons d'éclairer et de préciser quelques propriétés physiques des composés ZTS, CTS, BTZC, BTCC, qui n'ont pas encore fait l'objet d'études à haute température ; nous utiliserons des techniques d'analyse thermique calorimétrique (DSC) et thermo-gravimétrique (ATG). Nous préciserons les domaines de stabilité de chaque composé, nous étudierons le processus de décomposition, l'influence sur la température de fusion des substitutions des sulfates par le chlore et du zinc par le cadmium. Nous tenterons également d'expliquer par le calcul des entropies correspondantes, la nature des liaisons touchées en premier lieu au début de la fusion. Nous chercherons enfin d'éventuelles transitions de phase à haute température.

III.1 - PRINCIPE DE MESURES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

1.1 - L'analyse calorimétrique différentielle DSC (Differential Scanning Calorimetry)

L'analyse calorimétrique différentielle, plus connue sous la dénomination DSC, est une méthode qui consiste à mesurer les changements enthalpiques en fonction de la température entre un échantillon dont on étudie les transformations thermiques et un matériau de référence thermiquement inerte. Ces corps sont placés dans deux cellules distinctes, dont on varie linéairement la température par chauffage des cellules. Des thermocouples placés sous chacune de ces cellules permettent de mesurer la différence de température et d'en déduire la différence de flux thermique entre les deux cellules.

L'appareil utilisé est du type SETARAM DSC 92 (figure III.1) pouvant fonctionner sur une gamme de températures allant de la température ambiante à 550 °C. Sa limite de détection est de l'ordre de 15 μ W. L'appareil comprend un calorimètre, un contrôleur qui gère les transferts thermiques et un micro-ordinateur qui pilote l'ensemble de l'appareillage et permet de gérer l'acquisition et le traitement des données.

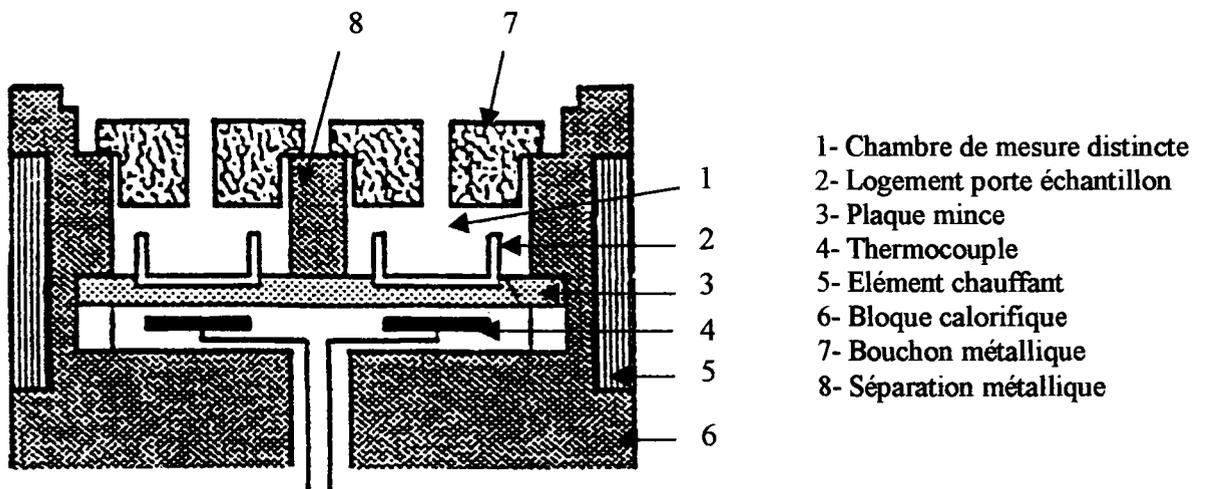


Figure III.1 : Cellule d'étude DSC (Document Setaram)

Lorsque l'échantillon subit une transformation particulière (fusion, cristallisation, changement de phase, ect.), dans le domaine de températures fixé, l'enregistrement des changements enthalpiques en fonction de la température donne un thermogramme qui fait apparaître un pic (endothermique ou exothermique) caractéristique du phénomène thermique observé. La mesure de l'aire du pic permet ainsi de calculer la quantité de chaleur mise en jeu.

1.2 - L'analyse thermo-gravimétrique ATG

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG) est une méthode dont le principe consiste à mesurer la perte de masse d'un produit au cours du temps et en fonction de la température. On obtient des informations sur le comportement et la stabilité thermique d'un échantillon, ainsi que sur la perte de masse qu'il peut subir lors des transformations de phases ou lors de sa décomposition et sa fusion.

L'appareil utilisé pour nos mesures est du type SETARAM TGA 92. Il est constitué d'une thermobalance comprenant une balance de précession, protégée par une cloche, ainsi qu'un four pouvant fonctionner sous atmosphère contrôlée, d'un contrôleur qui gère les transferts thermiques et d'un ordinateur reliés à un micro-ordinateur équipé d'un logiciel permettant de gérer les différentes opérations. La sensibilité de cet appareil permet de détecter des variations de masse allant jusqu'à 1 µg.

III.2 - ETUDES THERMIQUES DES COMPOSES DU TYPE $M[CS(NH_2)]_3SO_4$

2.1 - Etude thermique de ZTS

Les thermogrammes DSC et ATG de ZTS ont été mesurés entre 300 K et 650 K sur des échantillons d'une masse de 10 mg. La vitesse de montée en température a été fixée à trois degrés par minute ; cette vitesse, relativement faible, a été choisie afin d'obtenir une bonne précession dans l'évolution des courbes DSC et ATG.

La figure III.2 présente les diagrammes ATG et DSC obtenus lors de la montée en température du composé ZTS.

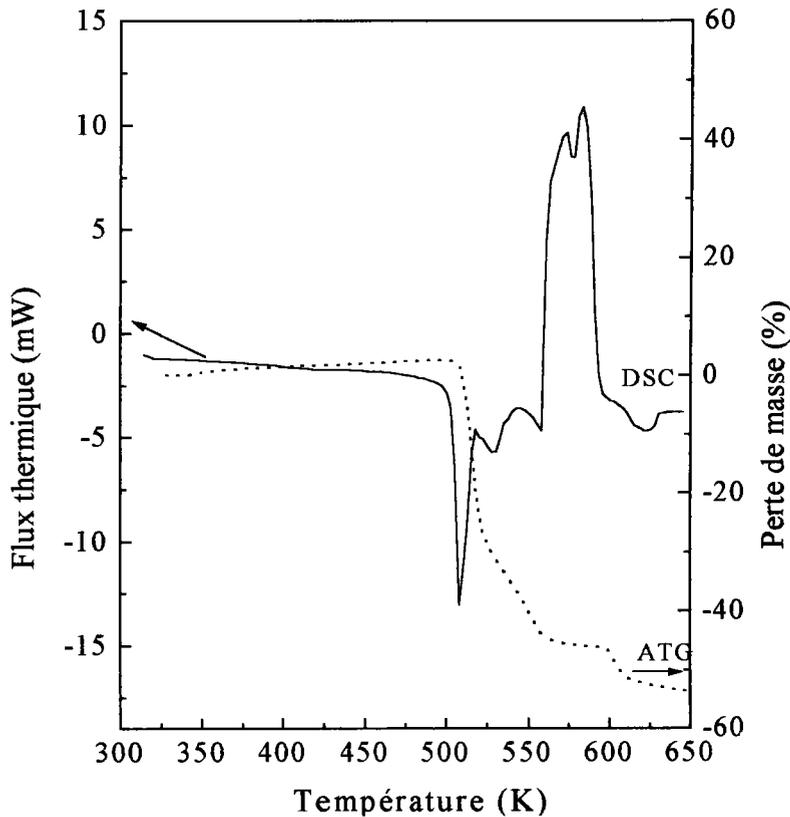


Figure III.2 : Thermogrammes DSC et ATG de ZTS

L'analyse des deux courbes montre l'absence d'anomalie thermique et de perte de masse entre la température ambiante et 498 K.

L'examen du thermogramme ATG montre que le processus de perte de masse de ZTS se fait en plusieurs étapes non séparées par des paliers.

Le thermogramme DSC fait apparaître deux pics endothermiques dans l'intervalle [505 – 550] K, dont les minima se situent à environ 504 K pour le plus important et à 526 K pour le second. A chaque pic correspond une perte de masse brusque, enregistrée sur le thermogramme ATG, de 30 % entre 506 K et 523 K pour le pic situé à 504 K, et de 20 % entre 523 et 570 K pour celui à 525 K, par rapport à la masse initiale à température ambiante.

Les deux dernières étapes sont plus lentes et se caractérisent par une perte de masse de 5 % entre 570 et 610 K et de 3 % entre 610 et 650 K, correspondant au large pic exothermique.

Pour expliquer cette diminution, ainsi que l'origine du pic exothermique, nous avons enregistré les thermogrammes DSC et ATG de la molécule de thiourée pure présentés sur la figure III.3.

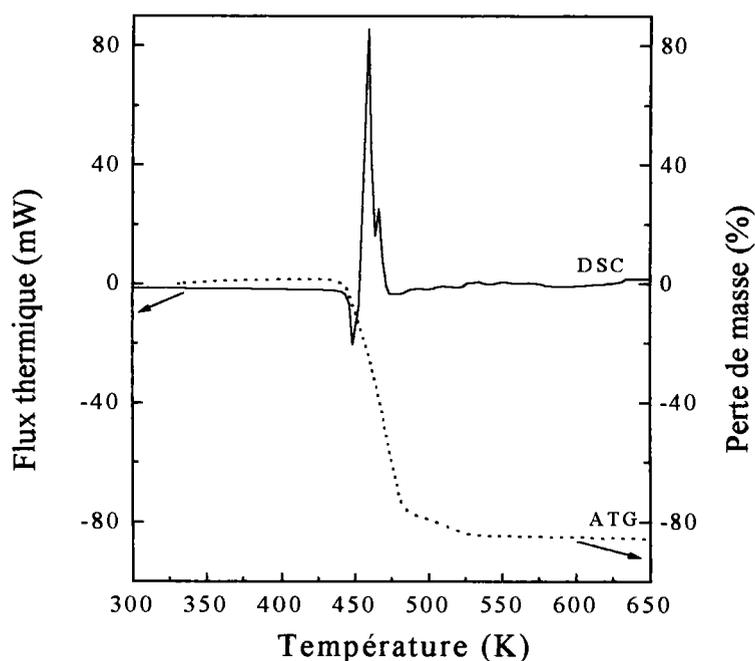


Figure III.3 : Thermogrammes DSC et ATG de la thiourée

L'examen de ces courbes montre que le processus de décomposition de la thiourée, entre la température ambiante et le début de perte de masse, est semblable à celui observé dans le composé ZTS. En effet, la thiourée ne présente aucune anomalie entre la température ambiante et 444 K ; elle présente un pic endothermique à 449 K correspondant à la fusion, suivi d'un pic exothermique attribué au dégagement gazeux ($\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{NO} + \text{NO}_2$) dû à la décomposition engendrée durant la combustion [1]. Ce processus s'accompagne d'une chute brutale de la masse correspondant à 90 % du poids initial.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, l'édifice cristallin de ZTS est maintenu par des liaisons hydrogène du type N-H...O [2]. La rupture de ces liaisons suivie d'une décomposition totale des molécules de la thiourée ainsi que l'évaporation des atomes de soufre du groupement SO_4 sont à l'origine d'une perte de masse de 55 % observée entre 490 K et 550 K. Le pic exothermique est attribué au dégagement gazeux résultant de ces différentes réactions.

Dans la suite, nous essayons d'évaluer les énergies mises en jeu lors des ruptures des liaisons intermoléculaires qui peuvent se produire avant la décomposition du cristal.

La figure III.4 représente une partie du domaine de températures où se situent les pics endothermiques correspondant éventuellement à des ruptures de liaisons avant la décomposition totale du cristal. Cette courbe a été inversée pour faciliter le calcul.

La figure montre cinq pics dont les maxima se situent respectivement à 500 K, 504,3 K, 508,6 K, 515,8 K et 525,2 K.

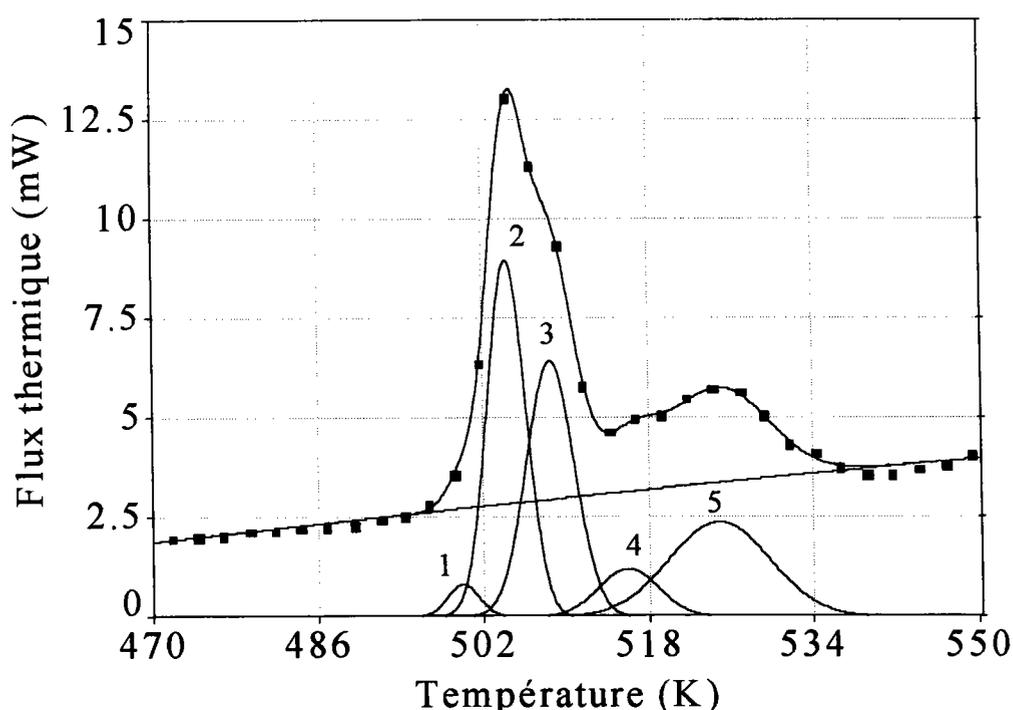


Figure III.4 : Résultat de l'ajustement de la courbe DSC de ZTS

Nous allons donc, dans ce qui suit, limiter notre étude à l'intervalle de températures dans lequel le composé ZTS entame sa fusion, c'est à dire les températures inférieures à la température du début de la perte de masse estimée à 506 K sur le thermogramme ATG de ZTS. Ce domaine est représenté par les deux pics centrés autour de 500 K pour le pic 1 et 504,3 K pour le pic 2. Les courbes des thermogrammes DSC ont été ajustées par des fonctions Gaussiennes. Le calcul d'aire nous a permis d'évaluer les différentes énergies mises en jeu en utilisant l'expression suivante de l'enthalpie :

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

où ΔH représente les variations d'enthalpie entre deux températures T_1 et T_2 et C_p la capacité calorifique à pression constante ; elle est donnée par la relation suivante :

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

où $\frac{dH}{dt}$ représente le signal DSC (Watt), $\frac{dT}{dt}$ la vitesse de montée en température (K.s^{-1}), M la masse molaire du composé et m la masse de l'échantillon (g).

Le résultat du calcul d'aires correspondant aux enthalpies mises en jeu pour les deux pics donne 0,80 kcal/mole pour le pic 1 et 12,84 kcal/mole pour le pic 2. Ces énergies peuvent correspondre à la rupture des différentes liaisons hydrogène intermoléculaires, au nombre de sept [2], existant dans ZTS.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous les comparons à celles du tableau III.1 dans lequel nous résumons l'ensemble des liaisons hydrogène intermoléculaires existant dans ZTS ainsi que leurs énergies déduites à partir des courbes des

références [3,4,5]. Où elles sont calculées à partir de leurs longueurs (modèle de Lippincott).

Longueurs des liaisons N-H...O dans ZTS (Å)	2,93	2,86	3,02	2,99	2,98	2,94	2,84	
Energie des liaisons (kcal/mol)	1,8	2,29	1,47	1,54	1,5	1,73	2,4	Total 12,73

Comme nous pouvons le constater, la somme des énergies des sept liaisons hydrogène de ZTS est égale à 12,73 kcal/mole. La somme des énergies obtenues par le calcul de l'aire de la courbe DSC pour les pics 1 et 2 donne 13,64 kcal/mole. La comparaison de ces énergies donne un bon accord.

Ceci laisse donc penser que l'énergie mise en jeu au début du processus de fusion dans ZTS est liée à la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires.

Dans cette hypothèse, les pics 3, 4 et 5 correspondraient au début de la fusion d'un caractère plutôt complexe.

2.2 - Etude thermique de CTS

La figure III.5 présente les thermogrammes DSC et ATG enregistrés sur un échantillon de CTS de masse $m=10,0$ mg dans la gamme de températures comprises entre 300 K et 650 K, avec une vitesse de montée en température de trois degrés par minute.

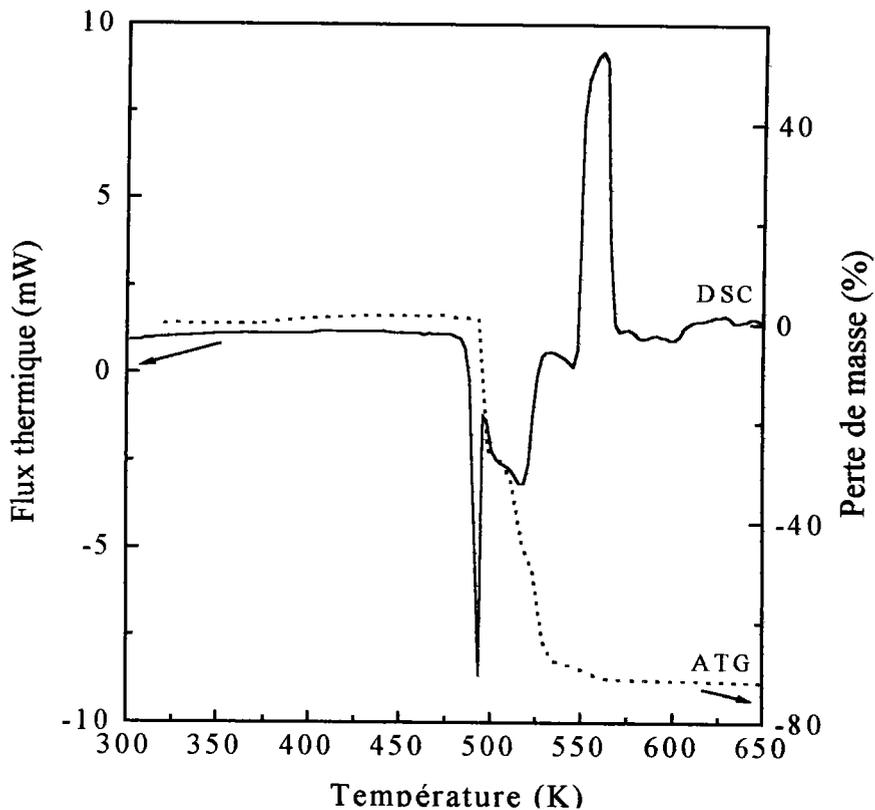


Figure III.5 : Thermogrammes DSC et ATG de CTS

Les courbes DSC et ATG ne présentent aucune anomalie thermique entre la température ambiante et le début de fusion de l'échantillon. Le flux thermique commence à subir des variations à partir de 480 K et présente deux pics à caractère endothermique dont le plus important se situe à 491,2 K suivi immédiatement d'un second pic large est faible situé à environ 515 K. Le thermogramme ATG présente un début de perte de masse vers 494,5 K. Cette perte de masse est brusque et rapide entre 494,5 K et 534 K. Dans cet intervalle de températures le cristal perd environ 65 % de sa masse par rapport au poids

initial. Au-delà de cet intervalle, le signal DSC présente un troisième pic à caractère exothermique dont le maximum se situe à 559 K ; il est associé à une perte de masse de 3 %.

En l'absence d'études sur la structure de CTS et pour expliquer son comportement thermique, nous nous sommes appuyé sur les résultats relatifs au composé ZTS, ainsi que sur la nature des liaisons intermoléculaires du sulfate de cadmium mono(thiourée) dihydraté [6].

Nous constatons que les thermogrammes DSC et ATG de ZTS et CTS présentent une très grande similitude dans l'évolution thermique, il est donc intéressant de les comparer. En effet, nous constatons que le processus de fusion des deux composés s'étale sur une même gamme de températures égale à 64 K : de 490 K à 554 K pour ZTS et 481 K à 545 K pour CTS. Les pertes de masse totales sont de 60 % et de 68 % respectivement. Cette comparaison laisse à penser que le processus de fusion de CTS est le même que celui de ZTS.

Comme dans le cas de ZTS, nous reportons sur la figure III.6 l'ajustement à l'aide des fonctions Gaussiennes, de la partie du thermogramme DSC où sont observées les pics endothermiques correspondants au début du processus de fusion du composé CTS. Cette courbe présente quatre pics dont les maxima se situent respectivement à 488 K, 491,2 K, 502,5 K et 516,3 K. A l'aide des thermogramme de ATG nous avons fixé la température du début du processus de perte de masse à 494 K. Par conséquent, nous ne nous intéressons qu'aux enthalpies mises en jeu avant le début de ce mécanisme, c'est à dire à celle des pics à 488 K (pic 1) et 491,2 K (pic 2)

L'énergie obtenue par le calcul de l'aire des pics 1 et 2 donne respectivement 1,07 kcal/mole et 9,74 kcal/mole. Ainsi, dans la même hypothèse que pour ZTS, la somme des énergies pouvant être attribuées à la rupture des liaisons intermoléculaires dans CTS est de l'ordre de 10,81 kcal/mole.

On peut donc admettre que la substitution du zinc par le cadmium n'affecte pas le nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires dans les cristaux de CTS synthétisés, comme c'est ainsi le cas BTZC et BTCC comme nous le verrons

plus loin. De même que pour ZTS, sept liaisons hydrogène sont attendues dans CTS. La comparaison de la valeur totale des énergies de ces liaisons avec la valeur des énergies correspondantes de ZTS donnée dans le tableau III.1 (12,73 kcal/mole) permet donc de conclure que l'énergie mise en jeu au début du processus de fusion de CTS correspond également à la rupture de liaisons hydrogène. La faible différence entre les deux énergies peut être expliquée par la présence de quelques liaisons hydrogène de longueurs légèrement supérieures dans CTS à celles dans ZTS. L'apparition des pics DSC dans CTS à des températures légèrement inférieures à celles de ZTS est en accord avec cette hypothèse. Nous tenterons également de confirmer cette description lors de l'étude des spectres Raman en fonction de la température.

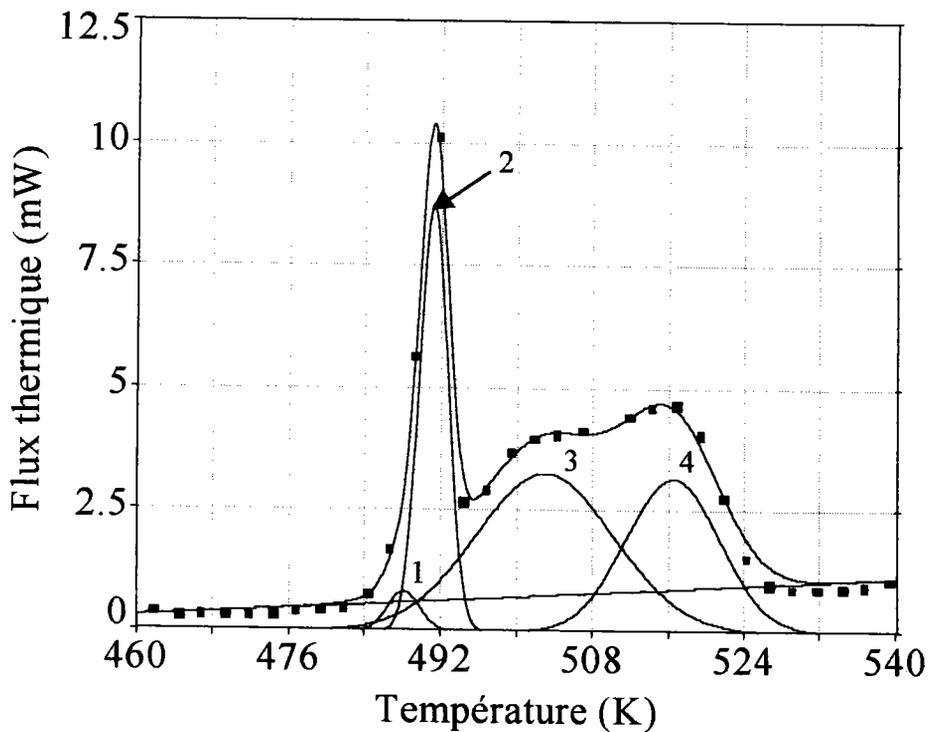


Figure III.6 : Résultat de l'ajustement de la courbe DSC de CTS

Comme nous l'avons vu pour ZTS, la chaleur mise en jeu lors de la rupture des liaisons intermoléculaires est déterminée par le calcul de l'aire du pic correspondant.

Ainsi nous pouvons attribuer les pics endothermiques à la rupture des liaisons hydrogène du type N–H...O qui maintiennent l'édifice cristallin de CTS, suivi d'une décomposition de la molécule de thiourée et du groupement SO₄ donnant un dégagement gazeux correspondant au pic exothermique.

Il est à noter que la substitution du zinc du composé ZTS par le cadmium dans le composé CTS fait abaisser la température du début de décomposition de 504,3 dans ZTS à 491,2 K dans CTS.

III.3 - ETUDES THERMIQUES DES COMPOSES DU TYPE $M[CS(NH_2)_2]_2Cl_2$

4.1 - Etude thermique de BTZC

Les mesures DSC et ATG ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour ZTS et CTS : un échantillon de masse $m=10$ mg, une température comprise entre 300 et 650 K et une vitesse de montée en température de trois degrés par minute. Les thermogrammes obtenus sont représentés sur la figure III.7.

L'analyse des thermogrammes DSC et ATG montre que le composé est thermiquement stable de la température ambiante jusqu'à environ 445 K. La température du début du processus de fusion est située au voisinage de 458 K. L'intervalle de fusion totale et de décomposition du composé s'étale sur une largeur estimée à 30 K. Sur cet intervalle la perte de poids se déroule en une seule étape et représente environ 50 % de perte de masse par rapport à la masse initiale. Cette perte de poids intervient immédiatement après la rupture des liaisons maintenant l'édifice cristallin. Nous l'avons attribuée au départ des molécules de la thiourée qui représentent 53 % de la masse initiale de BTZC, suivi d'environ 60 % d'atome de chlore, par rapport à leur masse initiale dans le composé, suite à la rupture des liaisons Zn–Cl.

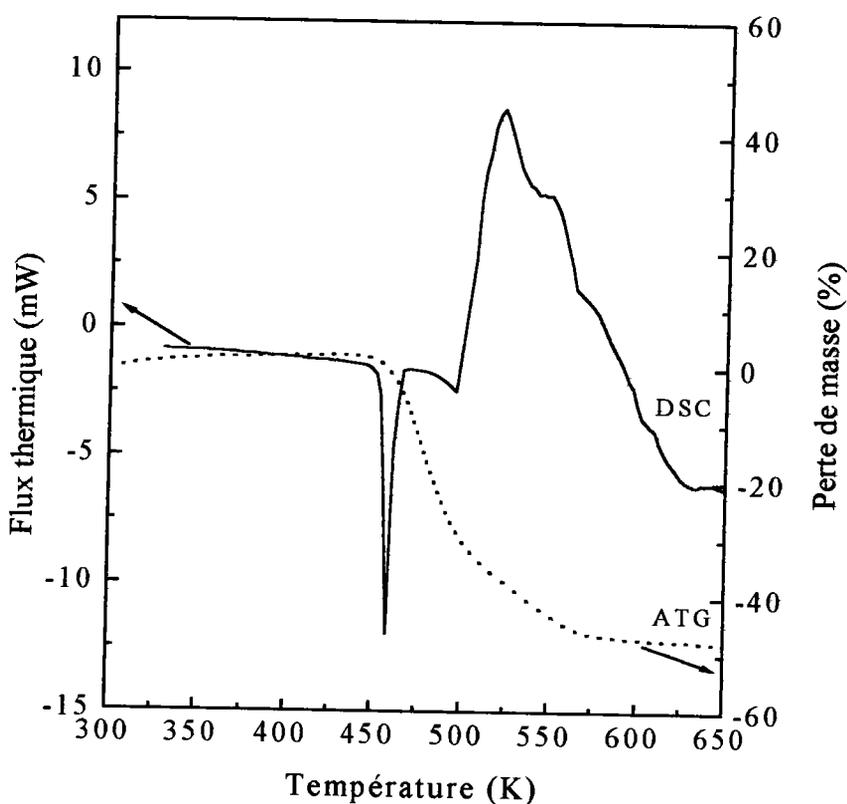


Figure III.7 : Thermogrammes DSC et ATG de BTZC

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédant, la présence d'atomes de chlore aux voisinages des groupements NH_2 de la thiourée suppose l'existence de liaisons de type hydrogène $\text{N-H}\dots\text{Cl}$ intermoléculaire dans le composé BTZC. Rappelons que Kunchur et al.[7] ont estimé en moyenne la longueur de cette liaison à environ 3,65 Å. Connaissant la longueur de cette liaison, nous avons déduit, à partir des références [3,4,5] donnant l'énergie des liaisons type hydrogène à partir de leurs longueurs, que l'énergie de celle-ci est de l'ordre de 0,76 kcal. Il s'ensuit que la somme totale des six liaisons type hydrogène existant dans BTZC correspond à une énergie de 4,56 kcal/mole.

L'ajustement de la partie endothermique de la courbe de BTZC donne trois pics situés à 445,5 K, 458 K et 461,5 K, comme le montre la figure III.8. La température du début de perte de masse déduite du thermogramme ATG donne une température 460 K. Par conséquent, nous ne nous intéressons qu'aux pics

dont la valeur de la température est située en dessous de la température de décomposition, c'est à dire le pic 1 (445,5 K) et le pic 2 (458 K). Le calcul de l'aire donne une enthalpie de 0,82 kcal/mole pour le pic 1 et 4,51 kcal/mole pour le pic 2 ; l'enthalpie totale mise en jeu est donc de 5,33 kcal/mole. La comparaison de la somme totale des deux énergies donne un accord satisfaisant avec la valeur déduite dans le paragraphe précédent. Par conséquent, nous attribuons le début du processus de fusion de BTZC à la rupture des liaisons du type hydrogène intermoléculaires N-H...Cl.

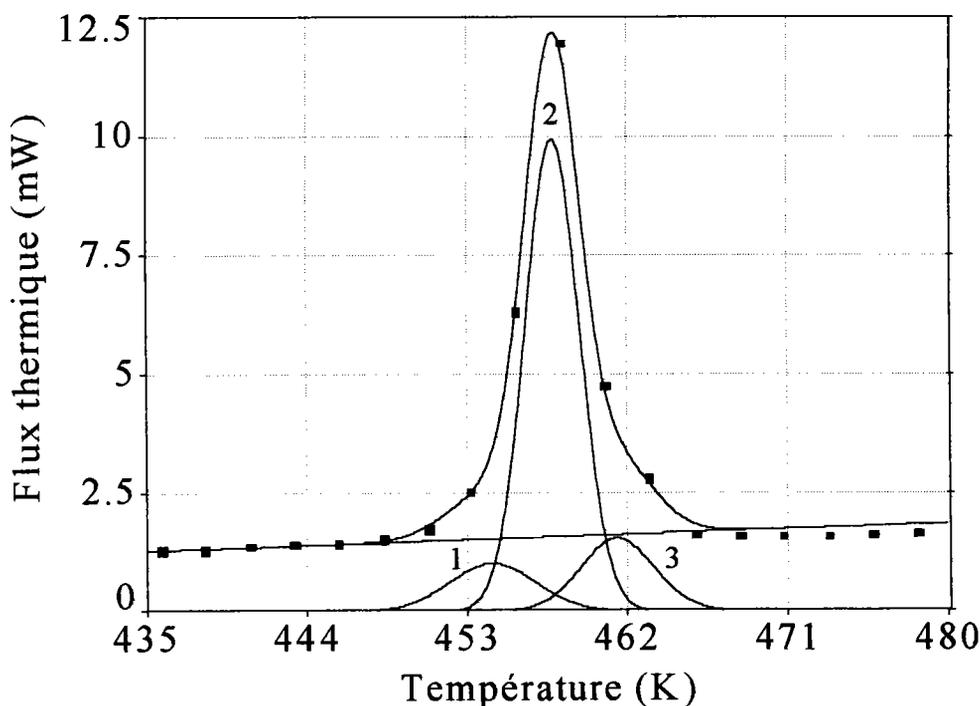


Figure III.8 : Résultat de l'ajustement de la courbe DSC de BTZC

3.2 - Etude thermique de BTCC

Nous avons mesuré les thermogrammes DSC et ATG de BTCC entre 300 K et 650 K d'un échantillon de masse de 10 mg. La vitesse de montée en température a été fixée à trois degrés par minute.

La figure III.9 présente les thermogrammes ATG et DSC obtenus lors de la montée en température. L'analyse de ces courbes montre que le composé BTCC est thermiquement stable de la température ambiante à 456 K.

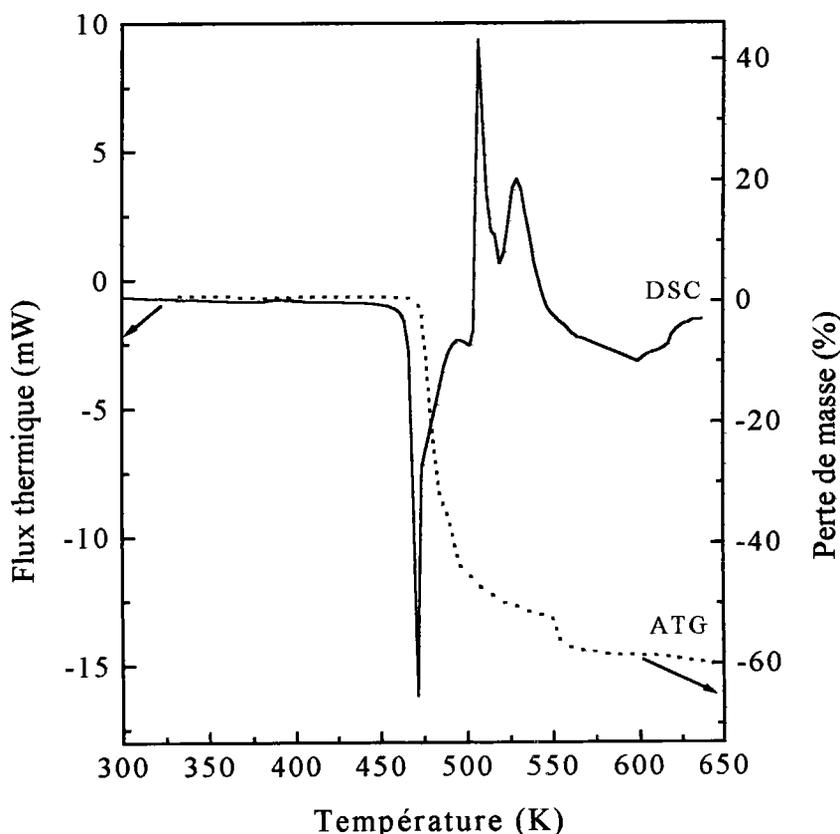


Figure III.9 : Thermogrammes DSC et ATG de BTCC

Le thermogramme DSC fait apparaître un pic endothermique important entre 456 et 500 K, dont le minimum est situé à 471 K.

Le thermogramme ATG montre que la perte de masse se fait d'une manière brusque et quasiment continue entre 472 K et 500 K où elle atteint environ 48 % de la masse initiale. Cette perte est associée au pic endothermique correspondant à la rupture des liaisons maintenant l'édifice cristallin suivi de la fusion, observé en DSC. Au-delà de cet intervalle la perte est moins importante, elle correspond au large pic exothermique attribué en grande partie au dégagement gazeux engendré lors de la décomposition de la thiourée (figure III.3) et des atomes de

chlore présents dans l'édifice cristallin de BTCC. Cette perte est estimée à environ 12 %. La perte totale entre 456 et 650 K et de l'ordre de 60 %.

Comme précédemment, nous allons nous intéresser uniquement aux pics endothermiques et plus particulièrement aux températures correspondant aux ruptures des liaisons intermoléculaires avant perte de masse.

La figure III.10 représente l'ajustement par des fonctions Gaussiennes des pics endothermiques observés en DSC de BTCC. Nous rappelons que cette courbe a été inversée pour faciliter le calcul.

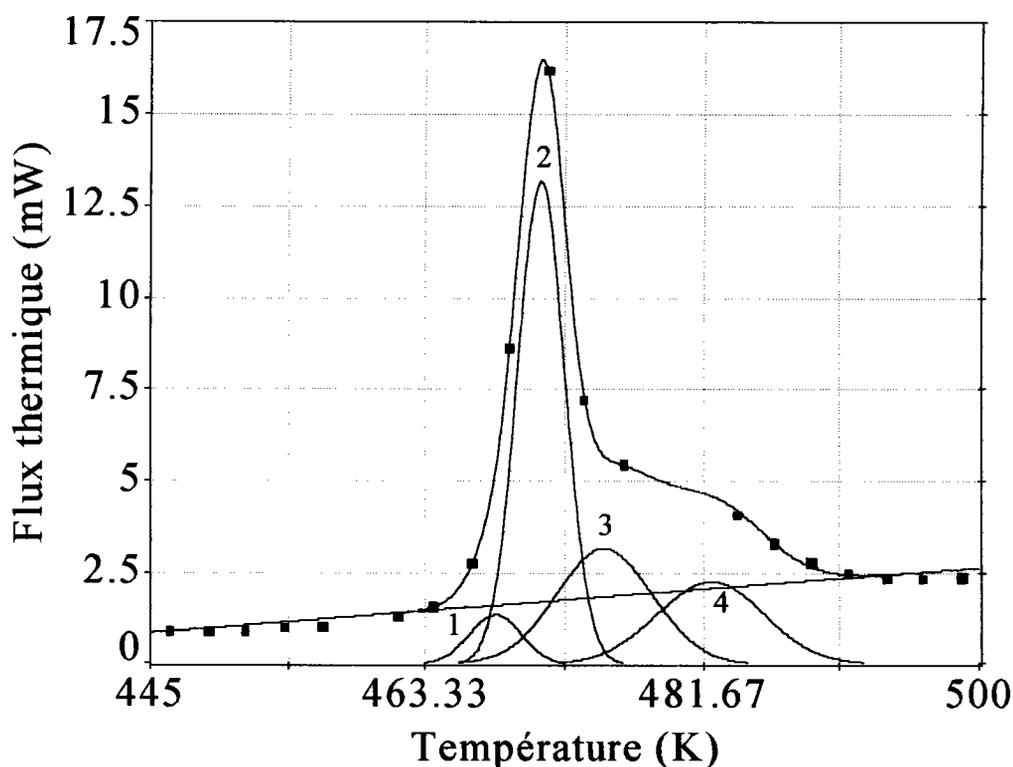


Figure III.10 : Résultat de l'ajustement de la courbe DSC de BTCC

La figure montre quatre pics dont les maxima se situent à 467,8 K, 471 K, 475 K et 482,2 K. La température du début de perte de masse observée sur le thermogramme ATG a été estimée à 473,2 K. Comme nous l'avons expliqué pour les autres cristaux, nous limiterons notre étude aux températures inférieures à la température du début de perte de masse, c'est à dire au pic 1 (467,8 K) et au

pic 2 (471 K) qui correspondent à la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires.

Les auteurs de l'article [8] estiment que la moyenne des longueurs des six liaisons du type hydrogène N-H...Cl présentes dans le composé BTCC est de l'ordre de 3,29 Å. Ainsi, d'après les références [3,4,5] donnant l'énergie des liaisons type hydrogènes à partir de leurs longueurs, nous estimons l'énergie moyenne de cette liaison à 0,98 kcal. La somme totale des enthalpies correspondant aux liaisons type hydrogène est de l'ordre de 5,88 kcal/mole. Le calcul de l'aire déduit de l'ajustement de la figure III.10 donne une enthalpie de 0,80 kcal/mole pour le pic 1 et 6,3 kcal/mole pour le pic 2, la valeur globale est de 6,83 kcal/mole. Ce résultat présente un accord satisfaisant avec la valeur déduite des références précédentes.

On peut donc finalement attribuer ces deux pics à la rupture des liaisons type N-H...Cl, comme dans le cas de BTZC.

On note aussi, et à l'opposé de ce qui se passe pour ZTS et CTS, que la substitution du zinc du composé BTZC par le cadmium dans celui de BTCC augmente la température de fusion de 458 K dans les cristaux de BTZC à 471 K dans ceux de BTCC.

III.4 - CONCLUSION

- Les thermogrammes DSC et ATG montrent que les composés ZTS, CTS, BTZC et BTCC sont thermiquement stables jusqu'à la température de fusion et ils se décomposent après fusion.
- Nous avons admis et consolidé l'hypothèse selon laquelle la température du début du processus de fusion correspond à la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires.
- La stabilité des liaisons est liée à la présence de liaisons hydrogène ou de type hydrogène qui maintiennent l'édifice cristallin. Le changement de la nature des liaisons hydrogène intermoléculaires par la substitution des sulfates dans ZTS et CTS par des atomes de chlore dans BTZC et BTCC fait baisser d'une manière importante la température de fusion de ces cristaux. Ainsi, on passe d'une température de fusion de l'ordre de 504,3 K dans ZTS à 458 K dans BTZC, et de 491 K dans CTS à 471 K dans BTCC. Les liaisons hydrogène intermoléculaires sont donc globalement plus fortes dans les composés ZTS et CTS que dans BTZC et BTCC.
- La substitution du zinc dans ZTS et BTZC par le cadmium dans respectivement CTS et BTCC, semble influencer dans une moindre mesure le domaine de stabilité thermique : on passe de 504,3 K dans ZTS à 491,2 K dans CTS et de 458 K dans BTZC à 471 K dans BTCC.
- les thermogrammes ATG et DSC des quatre cristaux ne présentent aucune anomalie thermique entre 300 K et la température de début de fusion. Nous en déduisons qu'aucune transition de phase n'a lieu à haute température dans ces matériaux.

REFERENCES

- [1] The Sigma Aldrich Library of Chemical Safety Data, Ed.II, **2**, 3338 (1988).
- [2] G. D. Andreotti, L. Cavalca and A. Musatti, *Acta Crystallogr., Sect. B* **24**, 683 (1968).
- [3] E. R. Lippincott and R. Schroeder, *J. Chem ; Phys.* **23**, 1099 (1955)
- [4] G. C. Pimentel and C. H. Sederholm, *J. Chem. Phys.* **24**, 639 (1956)
- [5] K. Nakamoto, M. Margoshes and R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6480 (1955)
- [6] L. Cavalca, P. Domiano, G. F. Gasparri and P. Boldrini, *Acta Cryst.* **22**, 878 (1967)
- [7] N. R. Kunchur and M.R. Truter, *J. Chem. Soc.* 3478 (1958)
- [8] M. Nardelli, L. Cavalca and A. Braibanti, *Gazz. Chim.* **87**, 137 (1957)

CHAPITRE IV

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES COMPOSES ZTS, CTS, BTZC, BTCC

INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous rappelons brièvement les éléments théoriques nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des spectres Raman. Nous présenterons nos résultats du dénombrement des modes de vibration par la théorie des groupes. Nous proposerons ensuite une tentative d'attribution de ces modes à température ambiante et à 10 K, jusqu'ici inexistantes pour les composés CTS, BTZC, BTCC. Seul ZTS a fait l'objet d'une étude à température ambiante. Nous mettrons l'accent sur le comportement de quelques raies pouvant révéler d'éventuelles transitions de phases.

IV - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES COMPOSES

ZTS, CTS, BTZC, BTCC

IV. 1 - Introduction

Toute étude ou recherche de transitions de phase passe par une bonne compréhension des spectres de vibration, c'est à dire par l'attribution si possible de l'ensemble des fréquences observées aux différents modes de vibrations attendus. C'est pourquoi il nous est apparu important de commencer par une tentative d'attribution des modes de vibration de nos cristaux en fonction de la température. Nous ne donnerons ici que les résultats à température ambiante et à basse température (10 K). L'étude à 10 K permet en général d'observer les mêmes modes de vibration qu'à la température ambiante avec une meilleure résolution, elle donne aussi la possibilité d'observer d'éventuelles modifications dans l'intensité, la fréquence ou la largeur à mi-hauteur, ainsi que l'apparition de nouvelles raies.

A notre connaissance, les spectres Raman de BTZC et CTS n'ont jamais été mesurés. Le spectre Raman de BTCC mesuré par Venkataramanan à température ambiante en 1998 n'a pas encore fait l'objet d'une publication. Seul le spectre Raman de ZTS a fait l'objet d'une étude à température ambiante [1]. Dans la suite de ce travail nous donnerons une description des modes de vibrations que nous jugerons importants pour chaque cristal, les autres modes avec leur assignation seront regroupés dans des tableaux à la fin de chaque partie de ce chapitre.

IV. 2 - PRINCIPE DE L'EFFET RAMAN ET THEORIE DES GROUPES

2.1- L'effet Raman

a- Principe de base

L'analyse de la diffusion de la lumière par les matériaux est une des principales techniques expérimentales utilisées pour étudier les excitations élémentaires de la matière telles que les vibrations des réseaux cristallins.

La diffusion inélastique par les phonons optiques (ou effet Raman) correspond à un transfert de fréquence de l'ordre de 10 à 3000 cm^{-1} . Nous rappelons ici les éléments théoriques nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des spectres Raman.

b - L'émission Raman

Lorsqu'on envoie un faisceau de lumière de fréquence ω_0 sur une molécule, une partie de ce faisceau est diffusée et les radiations diffusées comportent en général, outre la fréquence incidente ω_0 (diffusion Rayleigh), des fréquences de la forme $\omega_0 + \omega_i$, où ω_i est une fréquence fondamentale de la molécule.

Le faisceau incident induit dans la molécule un moment dipolaire \mathbf{M} dont les composantes sont reliées à celle du champ électrique \mathbf{E} associés à la radiation incidente, par les relations linéaires suivantes, écrites sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (1)$$

$[\alpha_{ij}]$ représente le tenseur de polarisabilité. Notons $[\alpha]$ ce tenseur ; on peut écrire la relation (1) sous produit forme de tensoriel contracté :

$$\mathbf{M} = [\alpha] \mathbf{E} = [\alpha] \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t \quad (2)$$

Dans les molécules, les composantes α_{ij} du tenseur de polarisabilité sont modulées par les vibrations de la molécule. Notons $[\alpha_0]$ le tenseur de polarisabilité lorsque tous les atomes sont à leur position d'équilibre et développons $[\alpha]$ en série de Taylor limitée au premier ordre :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \sum_i [\alpha']_b Q_i \quad \text{avec} \quad [\alpha']_b = \left[\frac{\partial [\alpha]}{\partial Q_i} \right]_0 \quad (3)$$

et où les Q_i sont les coordonnées normales. Ces dernières effectuent des oscillations de fréquence ω_i telles que :

$$Q_i = Q_i^0 \cos \omega_i t \quad (4)$$

Reportant l'expression (3) de $[\alpha]$ et (4) de Q_i dans la relation (2), il vient :

$$\mathbf{M} = \left\{ [\alpha_0] + \sum_i [\alpha']_b Q_i^0 \cos \omega_i t \right\} \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t \quad (5)$$

Transformant le produit de cosinus en somme, il vient :

$$\mathbf{M} = [\alpha_0] \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t + \sum [\alpha']_b Q_i^0 \mathbf{E}_0 [\cos(\omega_0 + \omega_i)t + \cos(\omega_0 - \omega_i)t] \quad (6)$$

Les derniers termes de (6) correspondent à la diffusion Raman ; pour chaque coordonnée normale Q_i , il y a émission de deux radiations de fréquence respective $(\omega_0 - \omega_i)$, appelée Stokes, et $(\omega_0 + \omega_i)$, raie anti-Stokes. L'intensité des raies anti-Stockes est très inférieure à celle des raies Stockes.

La probabilité pour que le spectre Raman contienne des radiations $(\omega_0 - \omega_i)$ dépend de la valeur du moment de transition :

$$\mathbf{M}_t = \int \psi_i \mathbf{M} \psi_0 dQ \quad (7)$$

Où \mathbf{M} est le moment dipolaire ; ψ_0 , l'état fondamental et ψ_i une fonction d'onde correspondant au niveau simplement excité de fréquence ω_0 .

L'intégrale de forme (7), comporte des intégrales de la forme :

$$\int \psi_i \alpha_{jk} \psi_0 dQ \quad (8)$$

où $j, k = 1, 2, 3$. Pour que ω_i soit active en Raman, il faut que l'une au moins des intégrales (8) soit nulle. Cela se déduit des règles de sélection imposées par les symétries de la molécule.

Pour avoir une vue complète sur la théorie classique décrivant les principes de la diffusion Raman, on peut consulter les références [2,3,4].

2.2 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

a - Géométrie de diffusion

Dans l'étude expérimentale des spectres Raman, les directions des faisceaux lumineux et leur polarisations sont repérées par rapport aux axes cristallographiques du cristal. Ainsi dans l'exemple de la figure ci-dessous, X, Y, Z représentent les axes cristallographiques du cristal, e_{1X} , e_{1Y} indiquent la direction de polarisation de la lumière incidente, e_{2X} , e_{2Z} la direction du

rayonnement diffusé. Pour sélectionner un élément des tenseurs de diffusion Raman, il faut choisir une géométrie de diffusion précise.

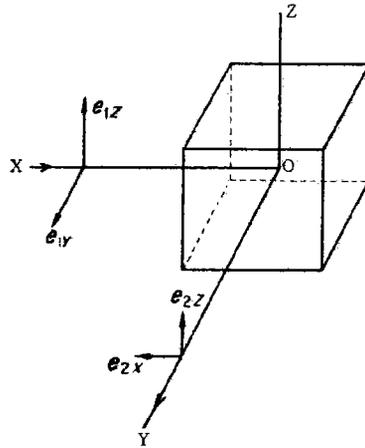


Figure IV. 1: Géométrie de diffusion

Ainsi la notation $X(e_{1z}, e_{2x})Y$ indique que le rayon incident est parallèle à X, polarisé rectilignement suivant Z, le faisceau diffusé à 90° se propage le long de Y en étant polarisé rectilignement suivant X. On adoptera par la suite la notation $X(ZX)Y$. Dans ce cas, l'élément ZX du tenseur de diffusion Raman est sélectionné, ce qui permet d'observer, par exemple, les modes de symétrie B_1 dans le cas du cristal de ZTS.

b - Dispositif expérimental

Pour exciter l'échantillon on utilise généralement la raie verte d'un laser à argon ($\lambda=5145\text{\AA}$) dans une gamme de puissance comprise entre quelques mW et 400 mW.

Le spectromètre à double monochromateur Spex 1400 est équipé d'un compteur de photons avec un photomultiplicateur (RCA31034) refroidi par effet Peltier. L'acquisition des données est assurée par un microprocesseur "Datamate" et par un micro-ordinateur-PC. Pour les mesures à basse température (de 10 K à 300

K), l'échantillon est placé dans un cryostat ("Air-Product-Displex") asservi par un contrôleur de température automatique. Pour les hautes températures l'échantillon est placé dans un four où la température peut varier de 20 °C à 800°C.

La figure IV. 2 représente le dispositif expérimental de spectroscopie Raman utilisé.

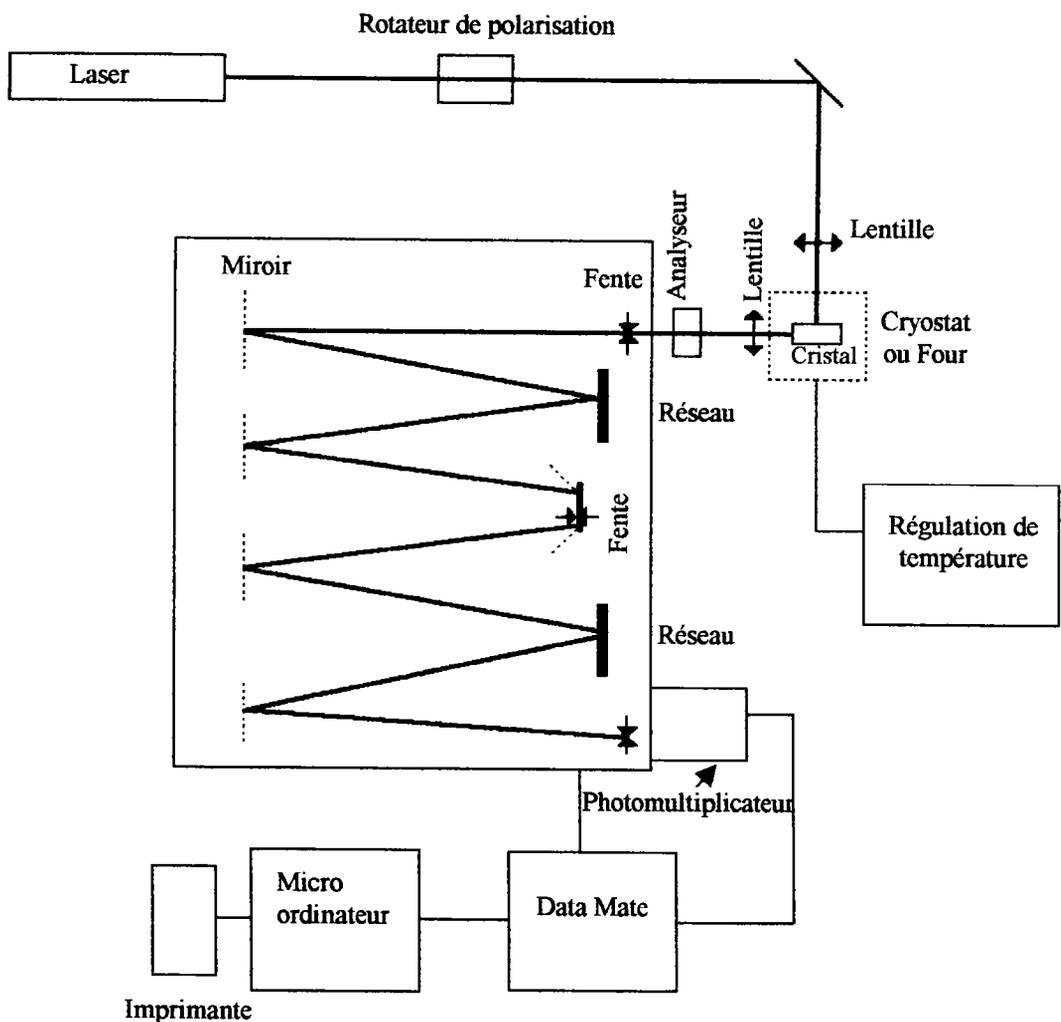


Figure IV. 2: Dispositif expérimental de spectroscopie Raman

**IV. 3 - ETUDE DES SPECTRES RAMAN DES COMPOSES DE TYPE
M[CS(NH₂)₂]₃SO₄**

3.1 - Etude des spectres Raman de ZTS à 10 K et 300 K

a - Analyse des modes de vibration par la théorie des groupes

Comme nous l'avons vu aux chapitres I et II, ZTS cristallise dans un système orthorhombique de groupe spatial C_{2v}^s-Pca2₁. Le groupe ponctuel est mm2 et la maille élémentaire contient quatre molécules.

Pour l'orientation et l'observation des différents modes de vibrations, nous avons adopté la configuration décrite au paragraphe 2.2.a. Ainsi, pour le choix des orientations des axes, nous reproduisons dans le tableau IV.1 la table de caractères du groupe C_{2v} associé à ZTS.

C _{2v}	E	C _{2v}	σ _y	σ _x		
A ₁	1	1	1	1	xx, yy, zz, T _z	R, IR
A ₂	1	1	-1	-1	xy, R _z	R
B ₁	1	-1	1	-1	zx, T _x , R _y	R, IR
B ₂	1	-1	-1	1	yz, T _y , R _x	R, IR

Tableau IV.1. Table de caractères du groupe C_{2v}

Les tenseurs de diffusion Raman associés aux quatre vibrations A₁, A₂, B₁, B₂, ont les formes suivantes :

$$A_1(Z) = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad A_2 = \begin{pmatrix} 0 & \alpha_{xy} & 0 \\ \alpha_{yx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$B_1(X) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \alpha_{xz} \\ 0 & 0 & 0 \\ \alpha_{zx} & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad B_2(Y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{yz} \\ 0 & \alpha_{zy} & 0 \end{pmatrix}$$

Les modes associés aux vibrations du type A_1 , B_1 , B_2 sont simultanément actifs en Raman et en infrarouge, alors que ceux associés aux vibrations du type A_2 sont actifs uniquement en Raman.

Le tenseur de polarisabilité est un tenseur symétrique, c'est-à-dire tel que $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. On a donc que six composantes indépendantes : α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , α_{xy} , α_{xz} , α_{yz} qui caractérise la polarisabilité de la molécule. Nous donnerons ici les quatre tenseurs de polarisabilité permettant de voir tous les modes de vibration du groupe C_{2v} .

b - Dénombrement des modes de vibration

Comme il a été indiqué précédemment, ZTS cristallise dans le système orthorhombique, de groupe spatial C_{2v}^5 , le groupe ponctuel du cristal est $mm2$. La cellule élémentaire contient quatre molécules de $Zn[CS(NH_2)_2]_3SO_4$. Le nombre total d'atomes est de 120 par maille élémentaire, tous en position générale. Ceci donne naissance à 360 modes de vibration. La décomposition des modes de vibrations au centre de zone suivant les représentations irréductibles donne les résultats suivants :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 90A_1^{(\text{IR,R})}(z; x^2, y^2, z^2) + 90A_2^{(\text{R})}(xy) + 90B_1^{(\text{IR,R})}(x; zx) + 90B_2^{(\text{IR,R})}(y; yz)$$

desquels il faut retrancher les modes acoustiques qui correspondent à $A_1+B_1+B_2$. On rappelle que tous les différents modes sont actifs en Raman et que seuls les modes A_1 , B_1 , B_2 sont actif en infrarouge.

Les 357 modes actifs en diffusion Raman sont divisés en 105 modes de vibrations externes (translations et rotations) et 252 modes de vibrations internes. La répartition des ces modes est la suivante :

$$\Gamma_{\text{trans.opt}} = 14 A_1 + 15 A_2 + 14 B_1 + 14 B_2$$

$$\Gamma_{\text{rot.opt}} = 12 A_1 + 12 A_2 + 12 B_1 + 12 B_2$$

$$\Gamma_{\text{int.opt}} = 63 A_1 + 63 A_2 + 63 B_1 + 63 B_2$$

Les modes de vibration acoustiques ont la répartition suivante :

$$\Gamma_{\text{acous}} = A_1 + B_1 + B_2$$

Dans le tableau IV.2, nous résumons les résultats de la répartition des modes de vibrations donnés ci-dessus :

Mode	$A_1(\text{xx}, \text{yy}, \text{zz}, z)$	$A_2(xy)$	$B_1(zx, x)$	$B_2(yz, z)$
	R, IR	R	R, IR	R, IR
Translations	14	15	14	14
Rotations	12	12	12	12
Modes internes	63	63	63	63
Modes acoustiques	1	0	1	1
Total	90	90	90	90

Tableau IV.2 : Répartition des modes de vibration de ZTS

c- Tentative d'attribution des modes de vibration

Les spectres Raman de ZTS ont été enregistrés à différentes températures comprises entre 10 K et 300 K, dans le domaine spectral [0 - 1700 cm^{-1}] et [3000 - 3600 cm^{-1}]. Différentes géométries de diffusion ont été utilisées, permettant l'observation de tous les éléments des tenseurs Raman donnés précédemment. Pour plus de clarté, nous avons divisé le domaine spectral [0 - 1700 cm^{-1}] en deux parties [0 - 350 cm^{-1}] où sont attendus les modes de vibrations externes et

[350 – 1700 cm^{-1}] pour une partie des modes de vibrations internes. Sur les figures ci-dessous nous ne donnerons que les spectres à 10 K et à température ambiante.

Nous proposons ensuite une tentative d'assignation des ces modes de vibration.

Vibrations externes

Les vibrations externes, constituées par le mouvement d'ensemble des molécules ou des ions rigides (translations et rotations), sont attendues dans la région basses fréquences (0-300 cm^{-1}). Ces mouvements correspondent aux translations ou rotations (librations) des molécules de la thiourée, du groupement sulfate ainsi que de l'ion Zn^{+} .

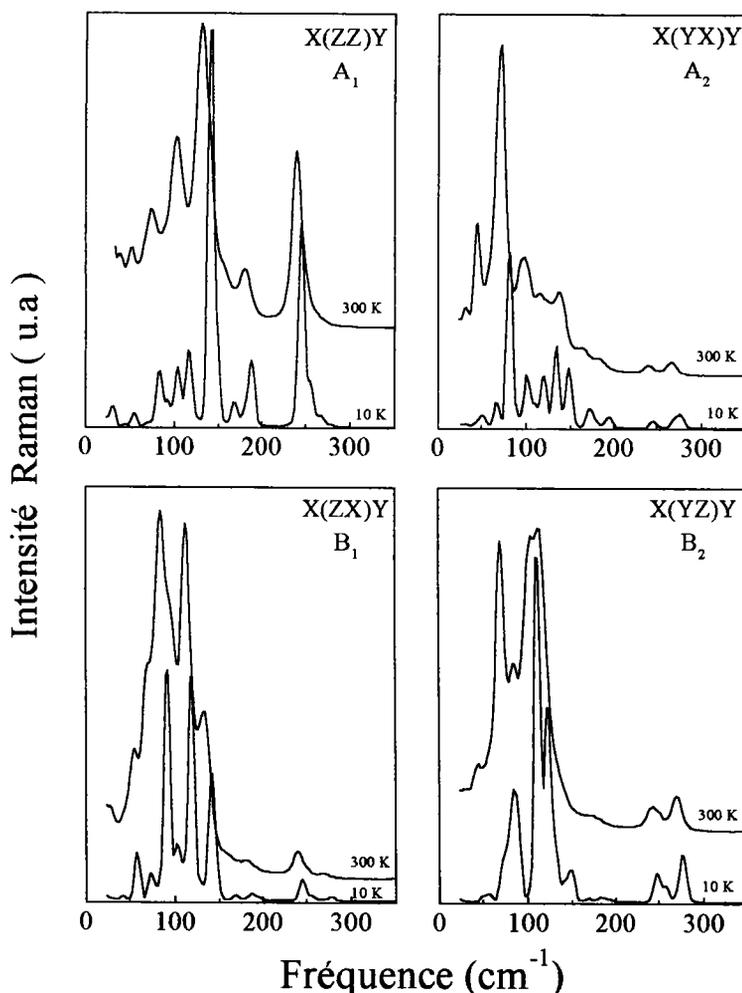


Figure IV. 3 : Spectres Raman de ZTS à température ambiante et 10 K

Sur la figure IV.3, nous présentons les spectres Raman 10 K et 300 K basses fréquences ($0-350\text{cm}^{-1}$) de ZTS obtenus pour les géométries X(YX)Y, X(ZX)Y, X(YZ)Y, X(ZZ)Y correspondant respectivement aux symétries A_1 , A_2 , B_1 , B_2 .

L'assignation des modes du réseau est délicate. Néanmoins, en nous référant sur les spectres Raman de la thiourée obtenus par Kim et al.[5], Bandy et al. [6] ainsi que sur les spectres Raman obtenus sur nos cristaux ZTS, CTS, BTZC, BTCC, nous proposons une tentative d'assignation de quelques modes de vibrations observés.

Les raies observées sous forme de larges bandes à environ 54, 74, 99, et 132 cm^{-1} à 300 K, sont présentes dans tous les cristaux cités précédemment. Nous les faisons correspondre aux vibrations des molécules de la thiourée et plus particulièrement aux mouvements de translations pour les fréquences situées à 54, 74 et 99 cm^{-1} et aux mouvements de rotation pour celle trouvée à 132 cm^{-1} . Par abaissement de la température à 10 K, aucune modification importante n'est observée sur les différents spectres de ZTS si ce n'est un affinement continu et un gain en intensité effet généralement dû au refroidissement. Ces raies sont composées de plusieurs pics sous forme d'épaulements qui subissent un affinement très important à 10 K donnant naissance à six raies bien résolues.

La raie observée à température ambiante à 270 cm^{-1} dans les configuration X(YX)Y et X(YZ)Y est attribuée à la vibration de valence de Zn—S [1] ; on la retrouve à environs 276 cm^{-1} à 10 K.

Vibrations internes

Les vibrations de la thiourée et du groupe sulfate composent la majeure partie des modes internes du cristal de ZTS. Les modes de vibration internes de ZTS s'étalent sur une large gamme de fréquence comprise entre 350 et 1700 cm^{-1} (figure IV.4) et 3000 et 3500 cm^{-1} (figure IV.5).

A l'état libre le groupement SO_4 présente la symétrie T_d ; on y dénombre neuf modes internes $A_1 + E + 2F_2$. Ces quatre vibrations, actives en spectroscopie Raman, notées ν_1 (A_1), ν_2 (E), ν_3 (F_2) et ν_4 (F_2) présentent des fréquences de vibrations situées à 980, 450, 1105 et 615 cm^{-1} respectivement. On les retrouve dans le composé ZTS situés à 954, 434, 1112 et 606 cm^{-1} respectivement. Ils subissent peu l'influence de la température et sont situés respectivement aux environs de 960 cm^{-1} pour la vibration ν_1 (A_1), 436 cm^{-1} pour ν_2 (E), 1116 et 1126 cm^{-1} pour ν_3 (F_2) et 603, 610, 634 cm^{-1} pour ν_4 (F_2) à 10 K. Ces fréquences sont très proches de celles observées dans les composés contenant les groupements sulfates [7,8,9]. Il est à noter que dans ZTS la symétrie du groupement SO_4 est distordue ce qui provoque le glissement en fréquence observé [1].

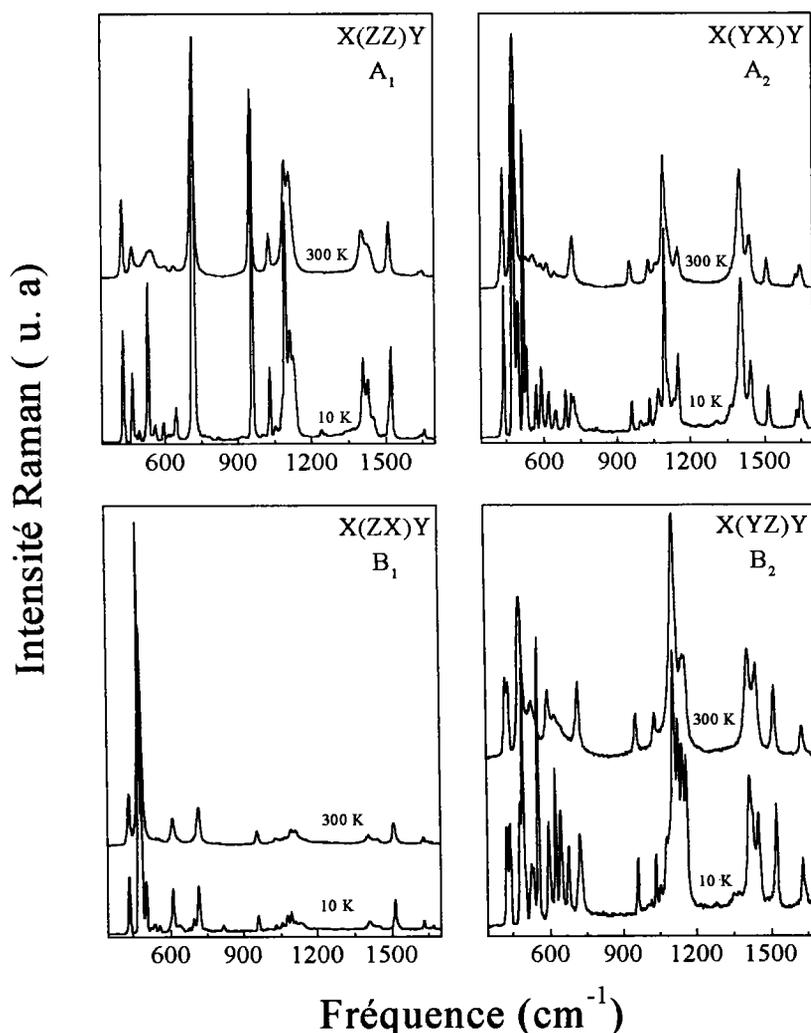


Figure IV. 4 : Spectres Raman de ZTS à température ambiante et 10 K

A 10 K, le groupe amine NH_2 de la thiourée présente trois raies de faible intensité, observées dans la configuration X(YX)Y . Ces raies sont caractéristiques d'une déformation angulaire de NH_2 . Nous les attribuons aux déformations angulaires dans le plan pour la raie à 1632 cm^{-1} , en dehors du plan pour celles observées à 1648 et 1668 cm^{-1} [10].

Notons que la raie intense observée à 520 cm^{-1} à 10 K est totalement absente à température ambiante, nous l'avons attribué aux mouvements d'élongation des liaisons du groupe NH_2 .

A température ambiante, les groupements NH_2 donnent aussi naissance à des bandes assez larges, de faible intensité, dans la région $3000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$. Cette largeur atteint 180 cm^{-1} dans la polarisation X(YZ)Y , 140 cm^{-1} dans la polarisation X(ZZ)Y . Ces spectres subissent un affinement important à 10 K.

Les raies correspondantes sont attribuées aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des liaisons N-H des groupes NH_2 . On compte deux raies larges dont les maxima se situent aux environs de 3214 et 3338 cm^{-1} dans la polarisation X(ZZ)Y . Ces raies sont composées de plusieurs pics sous forme d'épaulements qui subissent un affinement très important à 10 K donnant naissance à dix raies bien résolues (figure IV.5). La présence d'un nombre important des modes de vibration de NH_2 à des fréquences inférieures à 3400 cm^{-1} est caractéristique des amines associées par liaison de type hydrogène [11,12].

Il convient de constater que, pour les températures étudiées, les spectres des configurations X(YX)Y , X(ZX)Y , X(YZ)Y présentent un faible effet de polarisation sur les intensités des spectres Raman. L'intensité de la configuration X(ZZ)Y est supérieure à celles citées précédemment d'environ 2 fois, mesurée dans les mêmes conditions expérimentales. Cette forte anisotropie est liée à la présence du moment dipolaire net le long de l'axe cristallographique c [13].

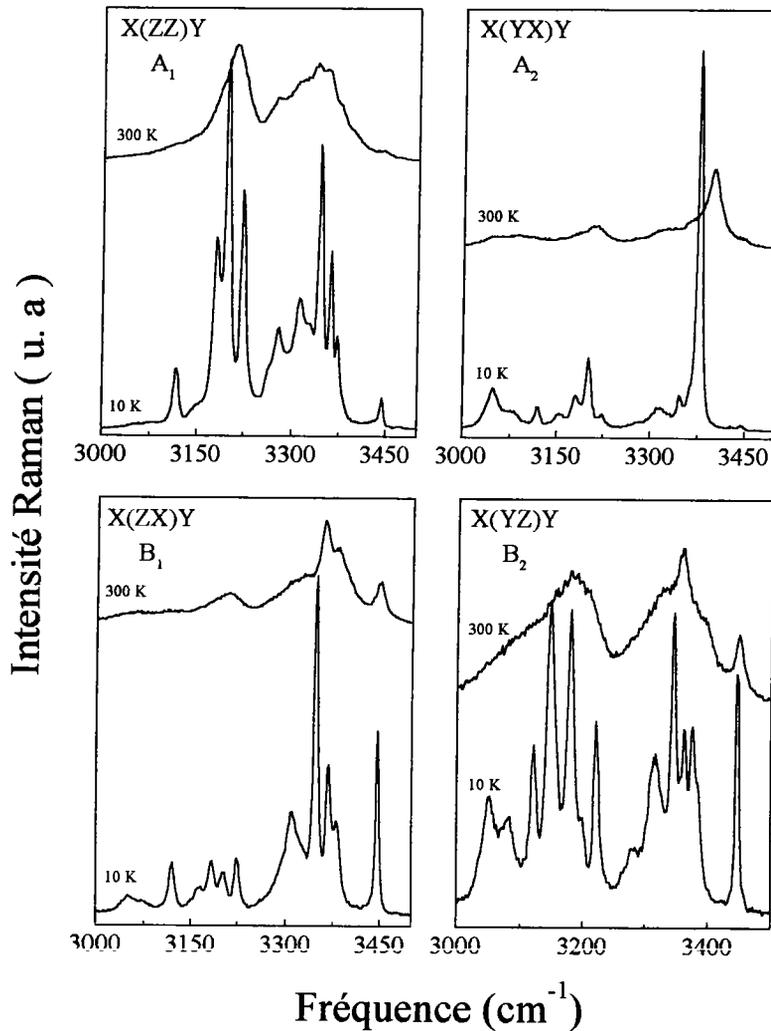


Figure IV. 5 : Spectres Raman de ZTS à température ambiante et 10 K

Les tableaux IV.5, IV.6.a, IV.6.b et IV.7 résument et complètent les différentes fréquences observées ainsi que les tentatives d'attributions des modes correspondants.

3.2 - Etude des spectres Raman de CTS à 10 K et 300 K

a - Analyse des modes de vibration par la théorie des groupes

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre II, CTS cristallise dans le système triclinique non-centrosymétrique de groupe spatial C_1 . La théorie des groupes n'impose aucune condition aux composantes du tenseur Raman et infrarouge. Par conséquent tous les modes observés sont actifs en spectroscopie Raman et infrarouge.

Nous donnons ci-dessous la table de caractères du groupe C_1 :

C_1	E
A	1

Tableau IV. 3. Table de caractères du groupe C_1

b - Dénombrement des modes de vibration

CTS cristallise dans le système triclinique, de groupe spatial C_1 . La cellule élémentaire contient deux molécules de $Cd[CS(NH_2)_2]_3SO_4$. Le nombre total d'atomes est de 60 par maille élémentaire. Ceci donne naissance à 180 modes de vibration, desquels il faut retrancher les trois modes acoustiques. Ainsi, 177 modes sont attendus, notés A, tous actifs en Raman et infrarouge.

Les 177 modes sont divisés en 51 modes de vibrations externes (translations et rotations) et 126 modes de vibrations internes. La répartition de ces modes, ainsi que les modes acoustiques est donnée dans le tableau IV.4.

Mode	A
	R, IR
Translations	27
Rotations	24
Modes internes	126
Modes acoustiques	3
Total	180

Tableau IV. 4. Répartition des modes de vibration de CTS

c - Tentative d'attribution des modes de vibration

Vibrations externes

Les spectres Raman enregistrés à 10 K et 300 K sur un cristal de CTS, entre 0 et 350 cm^{-1} , sont présentés sur la figure IV. 6. Le spectre à 10 K semble présenter un aspect assez différent par rapport au spectre mesuré à 300 K et comporte un grand nombre de raies. Néanmoins, l'examen comparatif avec le spectre à température ambiante montre en fait que les différents modes observés à basse température sont normalement issus des raies à 300 K. Ces raies sont, dans l'ensemble, voisines de celles observées dans ZTS, elles peuvent être attribuées par comparaison avec ces dernières.

En effet, les modes cités dans ZTS apparaissent à des fréquences très proches dans le composé de CTS, on retrouve les modes attribués aux translations de l'ensemble de la molécule de thiourée à $43, 82$ et 95 cm^{-1} et celui attribué au mode de rotation à 126 cm^{-1} à température ambiante.

Les fréquences des modes de Cd—S peuvent être estimées en considérant que le rapport des carrés des fréquences de ce mode dans ZTS et ZnS sur celles observées dans CTS varie comme le rapport inverse des masses molaires de l'ion Zn et de l'ion Cd. Ce calcul donne des fréquences de $206, 220$ et 226 cm^{-1} . Nous attribuons donc les raies situées à $209, 223$ et 230 cm^{-1} à 300 K à la liaison Cd—

S, et plus particulièrement aux modes de vibration d'élongation de la liaison Cd—S. On les retrouve à 10 K à 209, 226 et 238 cm^{-1} respectivement. Ces modes seront observés à des fréquences très proches dans le cristal de BTCC comme nous le verrons plus loin.

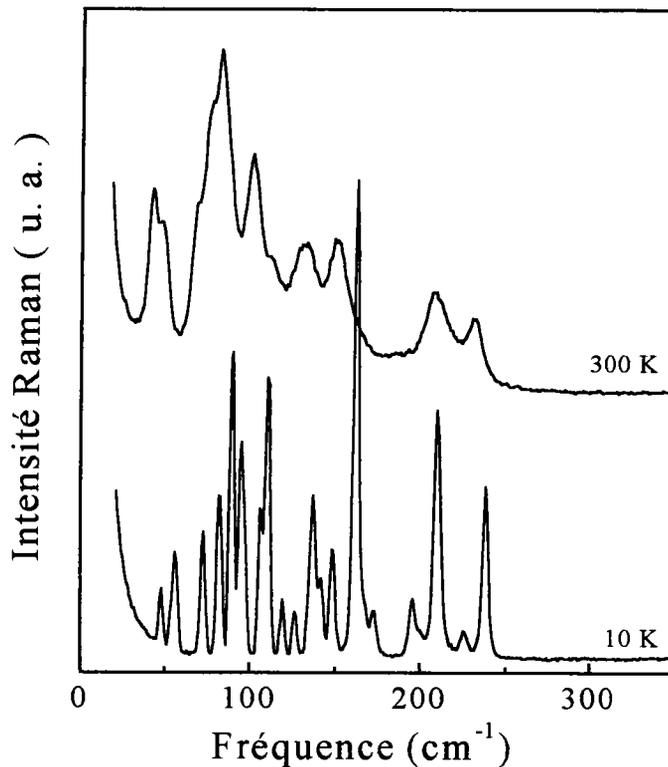


Figure IV. 6 : Spectres Raman de CTS à température ambiante et 10 K

Vibrations internes

L'étude du composé ZTS ainsi que la référence [7] situent les modes de vibrations du groupement SO_4 aux fréquences données au paragraphe 3.1.c. L'examen des spectres de CTS laisse apparaître des modes aux fréquences, 417, 444, 609, 634, 960 et 1111 cm^{-1} à température ambiante. On peut donc les assigner par comparaisons avec les spectres de ZTS aux liaisons de valence de SO_4 . Ainsi le mode ν_1 (A_1) est associé à la vibration située à 960 cm^{-1} , ν_2 (E) à 417 et 444 cm^{-1} , ν_3 (F_2) à 1111 cm^{-1} , ν_4 (F_2) à 609 et 634 cm^{-1} . Les fréquences de

ces modes ne présentent pas de différences notables avec celles de ZTS, ce qui laisse supposer que l'octaèdre SO_4 du composé CTS subit une distorsion semblable à celle rencontrée dans la molécule de ZTS.

La raie observée dans ZTS à 520 cm^{-1} à 10 K est retrouvée dans CTS à la fréquence de 528 cm^{-1} à la même température (figure IV.7). Elle présente un comportement semblable et tend à disparaître à la température ambiante. On peut donc attribuer ce mode à la vibration d'élongation des liaisons du groupe NH_2 .

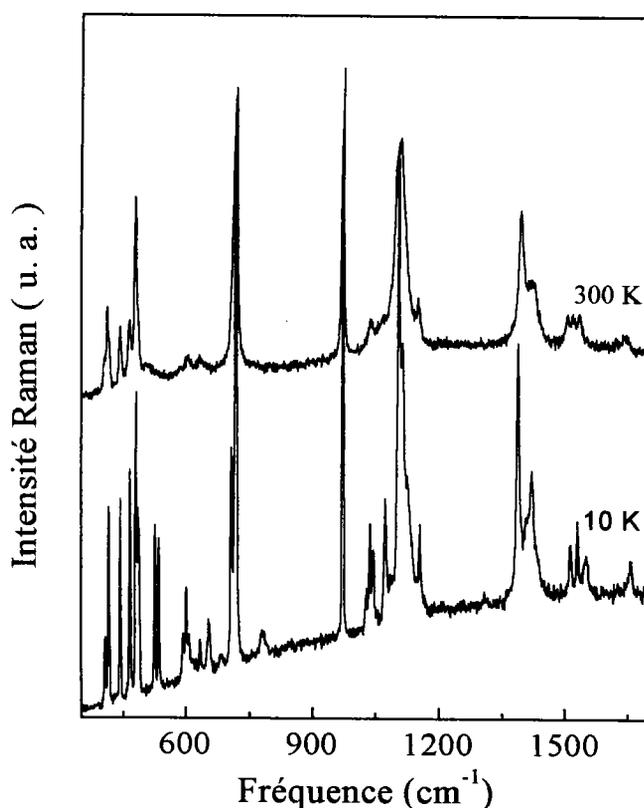


Figure IV. 7 : Spectres Raman de CTS à température ambiante et 10 K

Dans la région des vibrations d'élongation des liaisons correspondant au groupe NH_2 ($3000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$), figure IV.8, six bandes peuvent être observées à 10 K, cinq à température ambiante.

La bande située à 3079 cm^{-1} à 10 K peut être attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons symétriques de NH_2 . Elle subit un élargissement notable

et un déplacement en fréquence assez important, on la retrouve à 3050 cm^{-1} à température ambiante. Les bandes à 3300 , 3322 , 3346 et 3379 cm^{-1} à 10 K , peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons antisymétriques, on les retrouve à 300 K sous forme de larges pics dont les maxima sont situés aux environ de 3327 , 3381 et 3418 cm^{-1} .

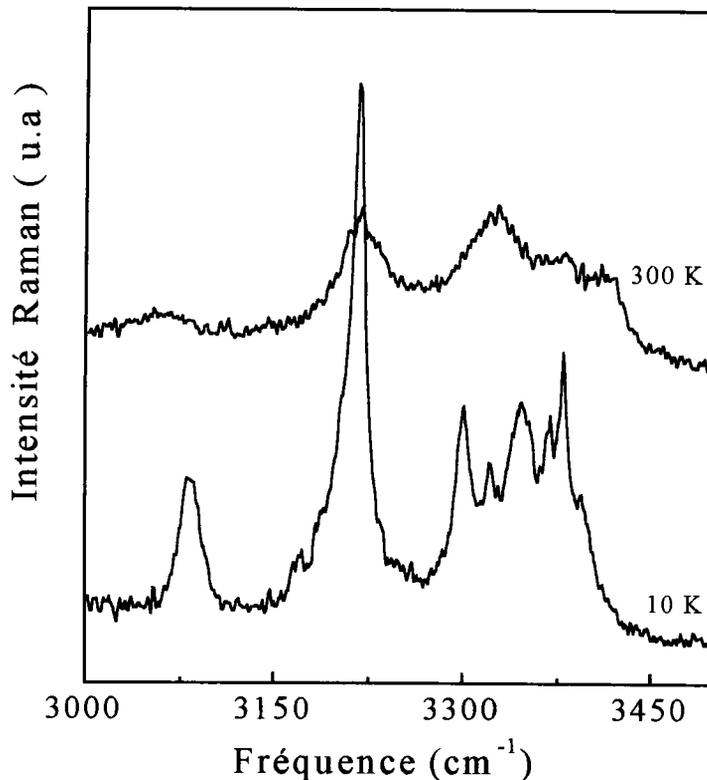


Figure IV. 8 : Spectres Raman de CTS à température ambiante et 10 K

Les différentes fréquences observées dans CTS à 10 K et à 300 K , dans le domaine spectral [$0\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ et $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$], ainsi qu'une tentative d'assignation des modes de vibrations correspondants sont résumés et complétés dans les tableaux IV.5, IV.6.a, IV.6.b, IV.7.

ZTS				CTS		Attributions
X(ZZ)Y		X(YX)Y		10 K	300 K	
10 K	300 K	10 K	300 K			
56 f	54 f	55 f	49 m	55 m	43 ép,l	Translation Thiourée
81 F	74 m	82 m	72 F	73 F	82 F,l	Translation Thiourée
111 F	99 F	102 m	98 F,l	101 F	95 F	Translation Thiourée
140 ttF	132 tF,l	147 m	139 f,l	131 m	126 m,l	Rotation Thiourée
188 F	180 m,l	175 m,l	168 f,tl	172 ép,f		
				209 F	209 m,l	v(Cd-S)
				226 f	223 tf,ép	v(Cd-S)
				238 F	230 m,l	v(Cd-S)
		276 m	270 f			v(Zn-S)

Tableau IV.5 : Attribution de quelques fréquences observées en Raman de ZTS et CTS à 10 K et 300 K entre 0 et 300 cm^{-1}

Attributions des intensités relatives des pics :

ttF, très très Forte ; tF, très Forte ; F, Forte ; m, moyen ; f, faible ; tf, très faible
tl, très large ; l, large ; ép, épaulement

Attributions des modes de vibration :

v, valence symétrique ou asymétrique ; v_s , valence symétrique ; v_{as} , valence asymétrique ; δ , déformation ; ω , agitation ; ρ , balancement

ZTS								CTS		Attributions
X(ZZ)Y		X(YX)Y		X(ZX)Y		X(YZ)Y		10 K	300 K	
10 K	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K	
								408 tf		$\nu(\text{Cd-O})$
436 F	434 F			436 m	436 m	426 m	426 m,ép	416 f	413 f	$\nu_2(\text{SO}_4)$
		442 m	438 F			442 m	438 m,ép	444 f	444 f	$\delta(\text{NCN})$
								468 f	467 f	$\nu(\text{Cd-O})$
474 m	472 m	480 tF	480 tF	474 tF	478 tF	480 m,ép	484 f	481 m	480 m	$\delta(\text{NCN})$
498 f		494 m		502 m		490 tF		489 f		$\delta(\text{SCN})$
		520 F		522 tf		524 tf,ép		528 f		$\delta(\text{NH}_2), \nu(\text{NH}_2)$
532 F		530 f		536 tf		532 tf,ép	528 f,ép	537 f		$\delta(\text{NH}_2), \nu(\text{NH}_2)$
		552 tf		556 tf	542 tf,l	552 tF				$\delta(\text{NH}_2)$
557 f	548 f,l	565 tf	558 tf							$\delta(\text{NH}_2)$
591 f		588 f				591 m	595 m			$\nu(\text{Zn-O})$
				608 f	608 f			603 tf		$\nu_4(\text{SO}_4)$
616 tf	602 tf,ep	620 tf	614 tf			622 m	622 f,ép	610 tf,ép	609 tf,l	$\nu_4(\text{SO}_4)$
646 f	638 tf	646 tf	646 tf,l	640 tf		642 m		637 tf	634 tf,l	$\nu_4(\text{SO}_4)$
		688 tf		678 tf		676 f		686 tf		$\nu(\text{CS})$
				694 tf				709 f		$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$
714 tF	716 fF	712 tf,l	718 f	714 m	714 f	722 m	718 m	718 F	720 F	$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$
720 fF,ep.		732 tf,l								$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$

Tableau IV.6.a : Attribution des fréquences observées en Raman de ZTS et CTS à 10 K et 300 K entre 400 800 cm^{-1}

ZTS								CTS		Attributions
X(ZZ)Y		X(YX)Y		X(ZX)Y		X(YZ)Y		10 K	300 K	
10 K	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K			
820 tf		812 tf		816 tf						w(NH)
960 tF	954 tF	960 tf	954 tf	960 tf	956 tf	960 tf	956 f	973 m		$\nu_1(\text{SO}_4)$
1002 tf		996 tf		1002 tf		1014 tf				
1032 m	1030 m	1032 tf	1032 tf	1034 tf	1032 tf	1034 f	1032 f	1039 f	1038	S-C-N
1056 tf		1068 tf	1062 tf,ép,l	1056 tf		1052 tf		1047 f		S-C-N
				1078 tf				1076 f		$\rho(\text{NH}_2)$
1094 tF	1092 F	1096 F	1096 F	1094 tf	1094 tf,ép			1105 F		$\rho(\text{NH}_2)$
1116 F,ép	1114 F,ép	1108 f,ép		1116 tf,l	1112 tf,ép	1110 tF	1114 tF	1116 m,ép	1111	$\nu_3(\text{SO}_4)$
1126 F,ép		1132 tf,ép		1132 tf,l		1128 F,ép		1128 f,ép		$\nu_3(\text{SO}_4)$
		1152 f	1152 f			1146 F,ép		1156 f	1152	S-C-N
						1162 F,ép	1152 m			S-C-N
								1389 m	1397	$\nu(\text{CN})$
1408 F	1402 m	1408 m	1404 m	1406 tf	1406 tf	1414 m	1410 F	1414 f,ép	1420	$\nu_{as}(\text{CS})$
1430 m,ép	1426 m,ép,l	1444 f	1444 f	1450 tf,l	1445 tf,l	1450 m	1444 m	1423 f		$\nu_{as}(\text{CS})$
1522 F	1514 m	1516 f	1512 tf	1514 f	1508 f	1524 m	1518 m	1516 tf	1509	$\nu(\text{CN})$
								1532 tf	1521	$\nu(\text{CN})$
								1555 tf		$\nu(\text{CN})$
1644 tf,ép		1632 tf,ép	1632 tf,ép	1632 tf	1630 f	1630 f	1630 tf			$\delta(\text{NH}_2)$
1656 f	1652 tf	1648 f	1650 tf					1660 tf	1652	$\delta(\text{NH}_2)$
		1668 tf,ép		1670 tf						$\delta(\text{NH}_2)$

Tableau IV.6.b : Attribution des fréquences observées en Raman de ZTS et CTS à 10 K et 300 K entre 800 1700 cm^{-1}

ZTS								CTS		Attributions
X(ZZ)Y		X(YX)Y		X(ZX)Y		X(YZ)Y		10 K	300 K	
10 K	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K			
		3048 f,l		3050 tf,l	3060 tf,tl	3052 f				$\nu(\text{NH}_2)$
		3078ép,l	3074 f,tl			3082 tf,l	3075 ép,tl	3079 tf,l	3050 tf, tl	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3118 f	3115 tl,ep	3120 f		3120 f	3112 tf,tl	3122 f				$\nu_s(\text{NH}_2)$
		3154 f		3166 tf,ép	3210ép,tl	3148 m				$\nu_s(\text{NH}_2)$
3180 m,ép		3180 tf		3184 f		3180 m	3176 f,tl			$\nu(\text{NH}_2)$
3198 F		3200 f		3200 tf						$\nu(\text{NH}_2)$
3222 m	3210 m,tl	3224 tf	3212 f, tl	3224 f		3222 m,ép		3216 f,l	3210 f,tl	$\nu(\text{NH}_2)$
3280 f,l	3274 ép,tl					3280 ép,l		3300 f,l		$\nu(\text{NH}_2)$
3312 m,l	3310 ép,tl	3314 tf,l		3310 f,l	3306 é,tl	3318 f		3322 tf,l		$\nu(\text{NH}_2)$
3344 F	3338 f,tl	3346 tf	3330 ép,tl	3348 F		3346 m	3330 ép,tl	3346 tf,tl	3327 f,tl	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$
3362 m		3376 F		3368 m	3360 f,l	3362 f	3357 f,tl		3381 f,tl	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$
3374 f,ép				3380 f,ép	3378 ép,l	3376 f		3379 f,tl	3418 f,tl	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$
3444 tf	3440 ép,tl	3444 tf,l	3400 m,l	3446 m	3445 f,l	3446 m	3443 f,l			$\nu_{as}(\text{NH}_2)$

Tableau IV.7 : Attribution des fréquences observées en Raman de ZTS et CTS à 10 K et 300 K entre 3000 et 3500 cm^{-1}

IV. 4 - ETUDES DES SPECTRES RAMAN DES COMPOSES DE TYPE M[CS(NH₂)₂]₂Cl₂

4.1 - Etude des spectres Raman de BTZC

a - Analyse des modes de vibration par la théorie des groupes

BTZC cristallise dans le système orthorhombique, de groupe spatial C_{2v}^9 -Pn2₁a et de groupe ponctuel mm2. La table de caractères ainsi que les tenseurs de diffusion Raman associés aux quatre vibrations du groupe C_{2v} sont donnés au paragraphe VI.3.1.a. correspondant au cristal ZTS.

b - Dénombrement des modes de vibration

La cellule élémentaire de BTZC contient quatre molécules de Zn[CS(NH₂)₂]₂Cl₂ [14]. La maille élémentaire contient 76 atomes, tous en position générale. Ceci donne naissance à 228 modes de vibration. La décomposition des modes de vibrations au centre de zone suivant les représentations irréductibles donne les résultats suivants :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 57A_1^{(\text{IR,R})}(z; x^2, y^2, z^2) + 57A_2^{(\text{R})}(xy) + 57B_1^{(\text{IR,R})}(x; zx) + 57B_2^{(\text{IR,R})}(y; yz)$$

desquels il faut retrancher les modes acoustiques qui correspondent $A_1+B_1+B_2$. On rappelle que les modes A_1 , B_1 , B_2 sont actifs en Raman et infrarouge, A_2 sont actifs uniquement spectroscopie Raman.

Les 228 modes actifs en diffusion Raman sont divisés en 69 modes de vibrations externes (translations et rotations) et 156 modes de vibrations internes. La répartition des ces modes est la suivante :

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

$$\Gamma_{\text{rot.opt}} = 6 A_1 + 6 A_2 + 6 B_1 + 6 B_2$$

$$\Gamma_{\text{int er.opt}} = 39 A_1 + 39 A_2 + 39 B_1 + 39 B_2$$

Les modes de vibration acoustiques ont la répartition suivante :

$$\Gamma_{\text{acous}} = A_1 + B_1 + B_2$$

Le tableau IV.8, résume les résultats de la répartition des modes de vibration donnés ci-dessus :

Mode	$A_1(\text{xx, yy, zz; z})$ R, IR	$A_2(\text{xy})$ R	$B_1(\text{zx; x})$ R, IR	$B_2(\text{yz; z})$ R, IR
Translations	11	12	11	11
Rotations	6	6	6	6
Modes internes	39	39	39	39
Modes acoustiques	1	0	1	1
Total	57	57	57	57

Tableau IV.8 : Répartition des modes de vibration de BTZC

c - Tentative d'attribution des modes de vibration

Vibrations externes

On note dans BTZC une légère diminution des fréquences correspondant aux mouvements de translations et de rotations de la molécule de thiourée par rapport à ceux observés dans ZTS et CTS. Ainsi la substitution des groupements sulfates par le chlore provoque un glissement des modes cités vers les basses fréquences. On retrouve les modes attribués aux mouvements de translations des molécules de la thiourée à 36, 54, 83 cm^{-1} respectivement et celui de rotation à 115 cm^{-1} , à température ambiante. Ceci peut être interprété comme provenant du changement de la nature des liaisons entre les groupements moléculaires des différents composés, et plus particulièrement aux liaisons hydrogène ou type hydrogène intermoléculaires associés à la thiourée et au groupement sulfate dans ZTS et CTS et aux atomes de chlore dans BTZC et BTCC comme on le verra plus loin.

Les modes de vibration attribués aux mouvements de valence Zn—Cl, se présentent sous de larges raies centrées à 165 cm^{-1} dans la polarisation X(YX)Y et 237 cm^{-1} dans la polarisation X(ZZ)Y. Ces raies s'affinent par abaissement de température donnant naissance chacune à deux modes bien résolus à 10 K, dont les fréquences se situent respectivement à 160 et 169 cm^{-1} pour la première raie et à 246 et 234 cm^{-1} pour la seconde raie.

Le mode à 273 cm^{-1} à 10 K (271 cm^{-1} à 300 K) peut être attribué à la vibration d'élongation des liaisons Zn—S [15]. On le retrouve pratiquement à la même fréquence dans ZTS (270 cm^{-1}).

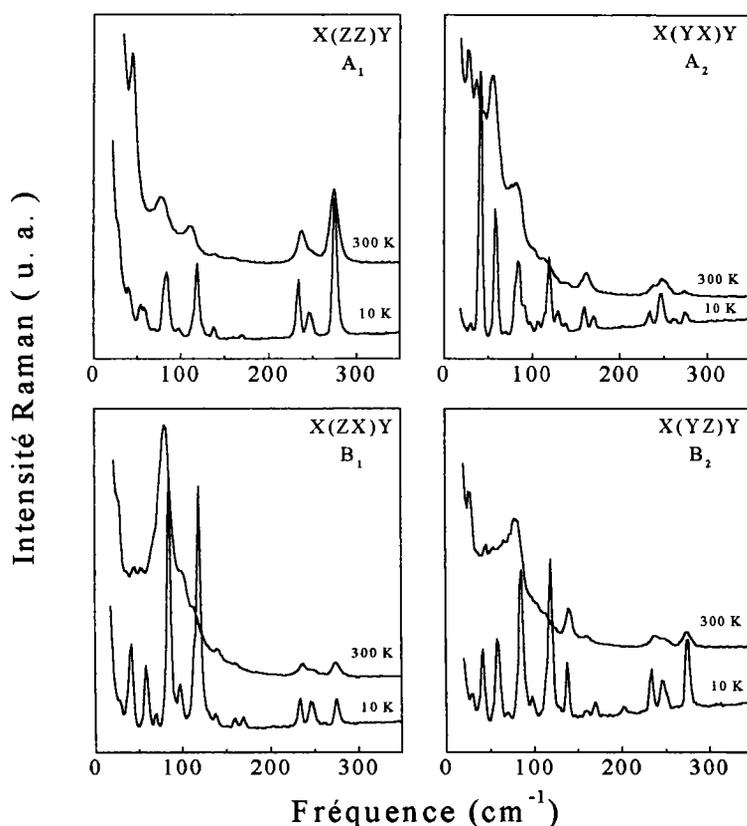


Figure IV. 9 : Spectres Raman de BTZC à température ambiante et 10 K

Vibrations internes

Les modes de vibration internes de BTZC s'étalent sur une large gamme de fréquence comprise entre 350 et 1700 cm^{-1} (figure IV.10) et entre 3000 et 3500 cm^{-1} (figure IV.11).

Ce spectre est caractérisé par le comportement de la raie situé à 430 cm^{-1} à température ambiante. La comparaison des spectres de BTZC avec les composés similaires à base de ZnCl_2 [16] conduit à assigner cette vibration aux mouvements d'élongation de la liaison $\text{Zn}-\text{Cl}$. A 10 K, ce mode présente un comportement différent de celui de la référence [16] ZTS. Dans le composé de BTZC, il se divise en donnant naissance à deux modes de vibration situés à 422 et 432 cm^{-1} .

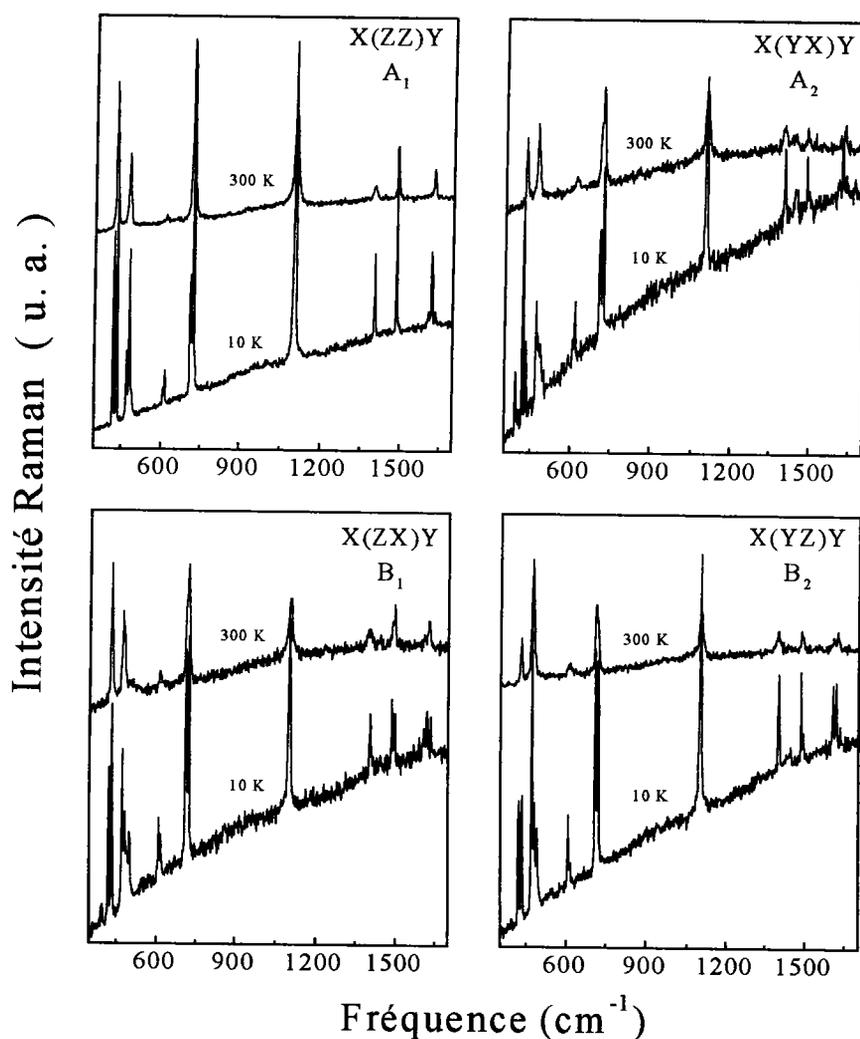


Figure IV. 10 : Spectres Raman de BTZC à température ambiante et 10 K

Il est à noter la présence d'une large bande de luminescence à 10 K sur les spectres Raman de BTZC de la figure IV.10. Cette bande, très accentuée dans la polarisation $\text{X}(\text{YX})\text{Y}$, se présente sous la forme d'un arc de cercle dont le centre

se situe à la fréquence de 1700 cm^{-1} . Nous ne connaissons pas actuellement l'origine de cette luminescence.

Dans l'intervalle $[3000 - 3500\text{ cm}^{-1}]$, sont attendus les modes de vibrations de valence du groupe NH_2 de la thiourée. Ainsi, les raies observées 3200 et 3340 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de valence symétriques de NH_2 , celles à 3366 et 3440 cm^{-1} aux vibrations de valence asymétriques du même groupe [17].

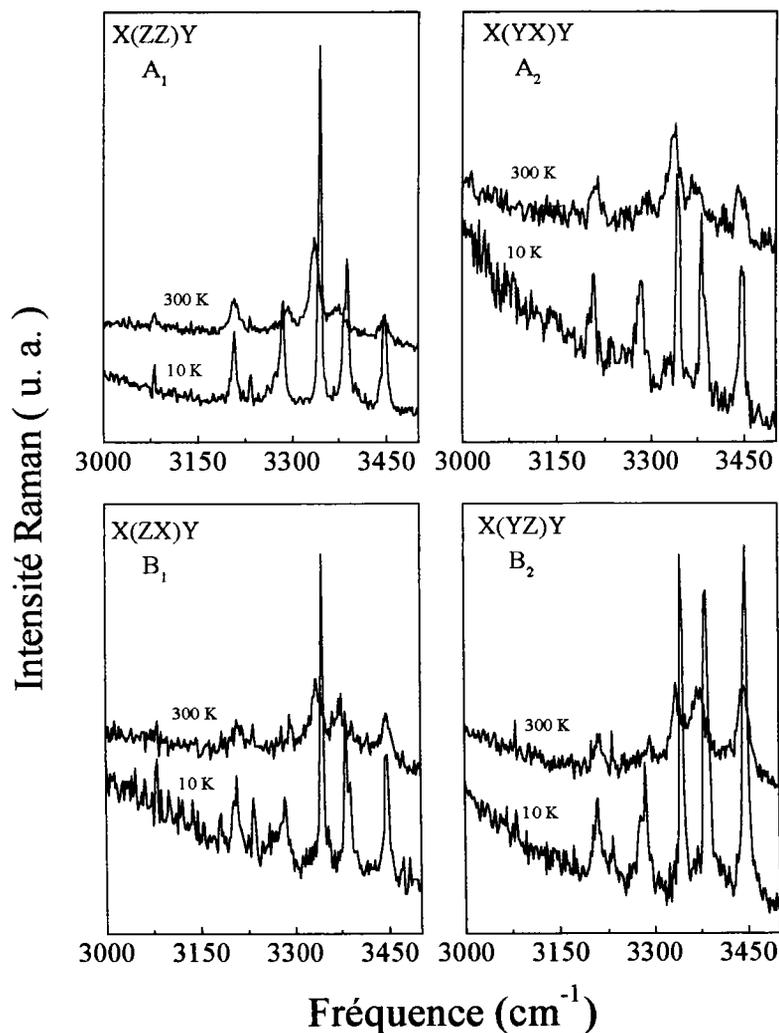


Figure IV. 11 : Spectres Raman de BTZC à température ambiante et 10 K

Les autres fréquences observées dans les cristaux de BTZC, ainsi qu'une tentative d'assignation sont données dans les tableaux IV.10, IV.11, IV.12.

4. 1 - Etude des spectres Raman de BTCC à 10 K et 300 K

a - Analyse des modes de vibration par la théorie des groupes

BTCC cristallise dans le système orthorhombique, de groupe spatial C_{2v}^7 -Pm2₁n, le groupe ponctuel étant mm2. Il possède la même table de caractères que ZTS et BTZC. Les tenseurs de diffusion Raman associés aux quatre vibrations du groupe C_{2v} sont donnés au paragraphe VI.3.1.a. correspondant au cristal ZTS.

b - Dénombrement des modes de vibration

Dans BTCC, on dénombre quatre molécules de $Cd[CS(NH_2)_2]_2Cl_2$ par maille. La cellule élémentaire contient 76 atomes, tous en position générale. Ceci donne naissance à 228 modes de vibration. La décomposition de ces modes au centre de zone suivant les représentations irréductibles donne les résultats suivants :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 57A_1^{(\text{IR,R})}(z; x^2, y^2, z^2) + 57A_2^{(\text{R})}(xy) + 57B_1^{(\text{IR,R})}(x; zx) + 57B_2^{(\text{IR,R})}(y; yz)$$

Les modes A_1 , B_1 , B_2 sont actifs en Raman et infrarouge, A_2 sont actifs en infrarouge.

Les 228 modes actifs en diffusion Raman, aux quels il faut retrancher les trois modes acoustiques $A_1+B_1+B_2$, se divisent en 69 modes de vibrations externes (translations et rotations) et 156 modes de vibrations internes. La répartition des ces modes est la suivante :

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

$$\Gamma_{\text{rot.opt}} = 6 A_1 + 6 A_2 + 6 B_1 + 6 B_2$$

$$\Gamma_{\text{int.opt}} = 39 A_1 + 39 A_2 + 39 B_1 + 39 B_2$$

Les modes de vibration acoustiques ont la répartition suivante :

$$\Gamma_{\text{acous}} = A_1 + B_1 + B_2$$

Le tableau IV. 9, résume les résultats de la répartition des modes de vibrations de BTCC donnés ci-dessus :

Mode	A ₁ (xx, yy, zz, z)	A ₂ (xy)	B ₁ (zx; x)	B ₂ (yz; z)
	R, IR	R	R, IR	R, IR
Translations	11	12	11	11
Rotations	6	6	6	6
Modes internes	39	39	39	39
Modes acoustiques	1	0	1	1
Total	57	57	57	57

Tableau IV.9 : Répartition des modes de vibration de BTCC

c - tentative d'attribution des modes de vibrations

Vibrations externes

La figure IV.12 montre les spectres Raman, correspondant aux modes A₁, A₂, B₁, B₂, obtenus sur les cristaux de BTCC à température ambiante et 10 K, entre 0 et 350 cm⁻¹. On remarque sur ces spectres que la plupart des modes de réseau sont situés dans la zone 0-200 cm⁻¹. Ces modes de vibration correspondent aux modes de translations et de rotations des édifices moléculaires. Les raies obtenues présentent quelques similitudes avec celle observées dans BTZC et plus particulièrement les raies attribuées aux vibrations de la molécule de thiourée.

Ainsi les modes attribués aux mouvements de translation de la molécule de la thiourée observés à 36, 54 et 83 cm⁻¹ dans BTZC se retrouvent dans BTCC à 45, 60, 84 cm⁻¹ respectivement, alors que la raie attribuée aux mouvements de rotation de la thiourée se situe à la fréquence 110 cm⁻¹ sous forme d'un large épaulement.

Les modes de vibration attribués aux mouvements d'élongation des liaisons Cd—Cl, correspondent aux raies situées à 138, 148 et 170 cm⁻¹ à la température

ambiante, se retrouvent respectivement à 139, 153, et 192 cm^{-1} à 10 K. Le dernier mode à 192 cm^{-1} semble être très sensible à la température et présente une variation de fréquence de l'ordre de 22 cm^{-1} dans l'intervalle de température indiqué.

Les vibrations à 204 et 224 cm^{-1} sont attribuées aux modes impliquant essentiellement les mouvements d'élongation des liaisons Cd—S, on les retrouve dans CTS aux fréquences 209 et 230 cm^{-1} . Ils ne présentent pas de variations notables en fonctions de la température ; ils sont présents dans le spectre à 10 K respectivement à 206 et 226 cm^{-1} .

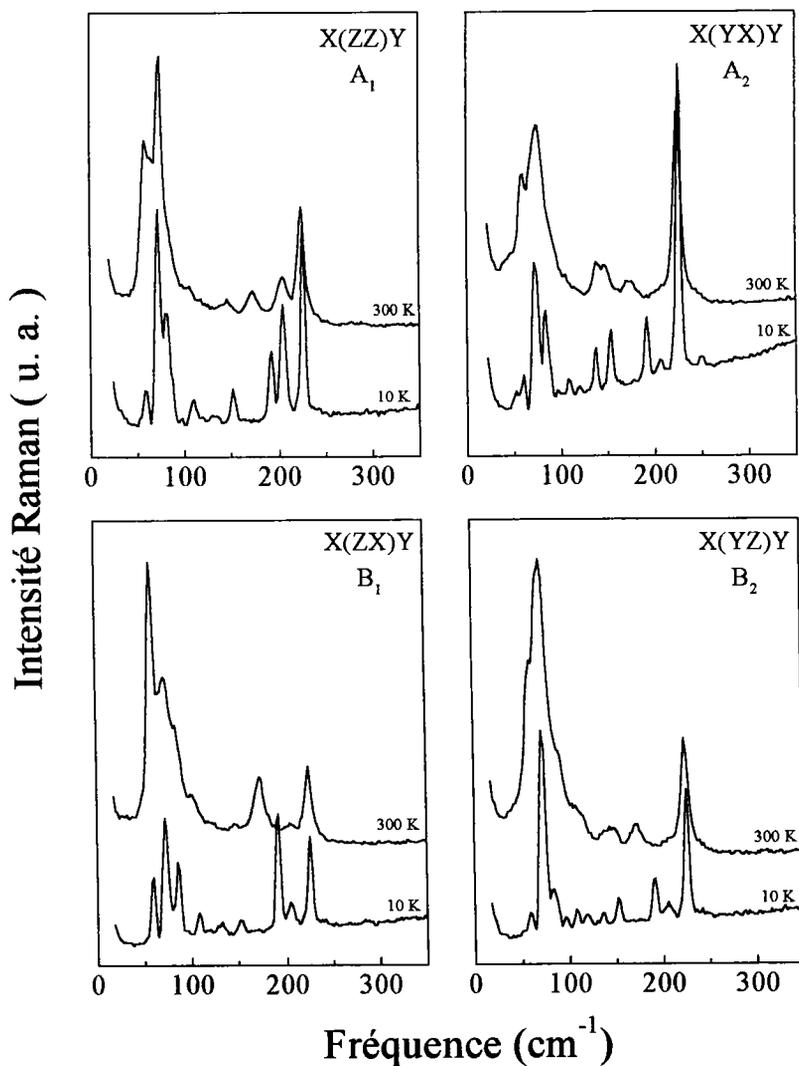


Figure IV. 12 : Spectres Raman de BTCC à température ambiante et 10 K

Vibration internes

Comme nous l'avons vu, les mouvements internes de la molécule de thiourée se répartissent dans l'intervalle $[400 - 1700] \text{ cm}^{-1}$ et $[3000 - 3500] \text{ cm}^{-1}$. Les spectres Raman correspondant sont donnés sur les figures IV.13 et IV.14.

Tous les modes de vibration internes de la thiourée observés dans BTZC sont présents dans les spectres de BTCC.

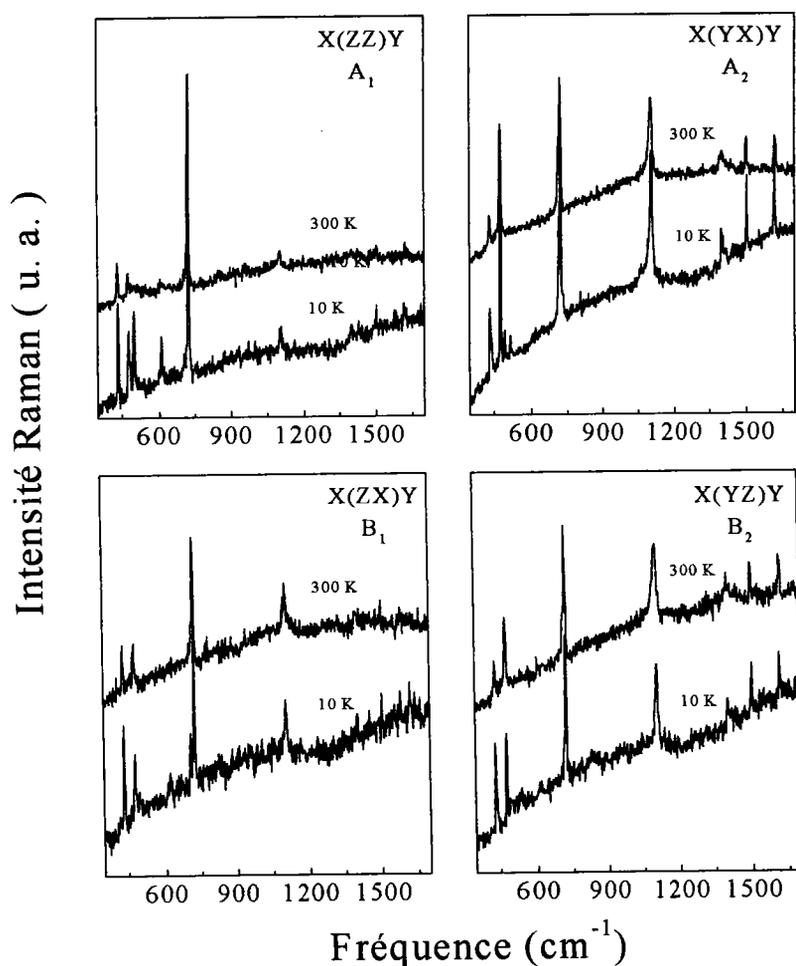


Figure IV. 13 : Spectres Raman de BTCC à température ambiante et 10 K

Il est à noter aussi, comme dans le cas de BTZC, que les spectres Raman du composé BTCC présentent aussi une bande de luminescence sous forme d'un arc de cercle centré autour de la fréquence de 1700 cm^{-1} , dont l'origine reste inconnue.

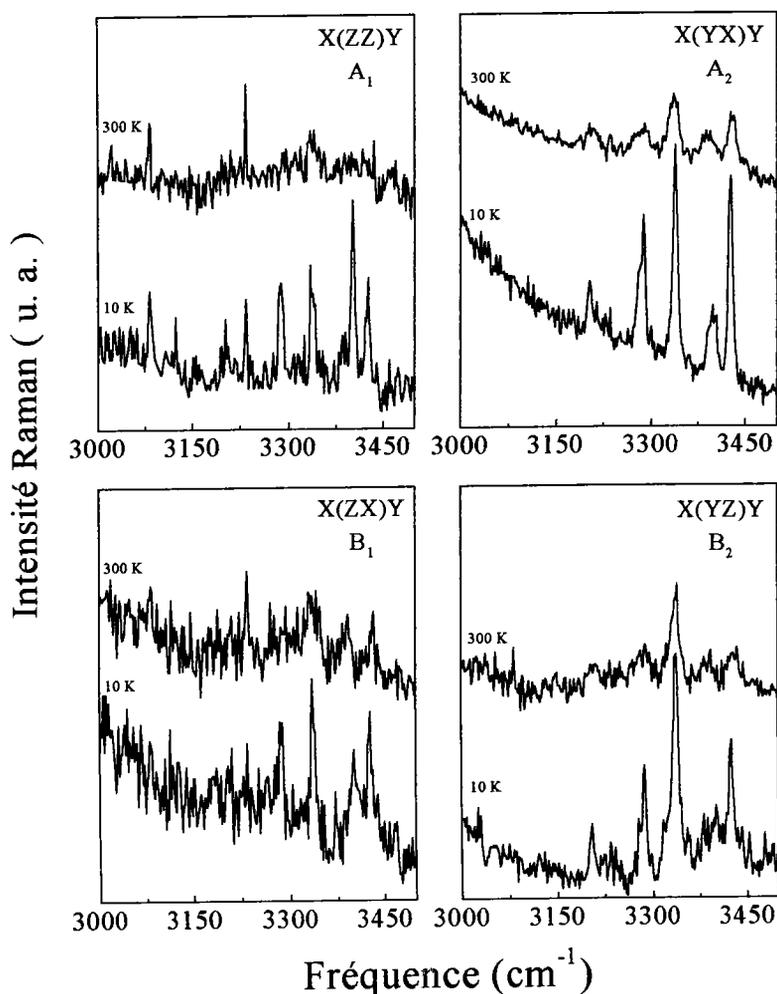


Figure IV. 14 : Spectres Raman de BTCC à température ambiante et 10 K

Les groupements NH_2 donnent naissance à des bandes de faible intensité dans le composé de BTCC dans la région $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ à température ambiante. On retrouve dans cette région du spectre tous les modes observés dans BTZC (figure IV.14).

Ainsi, les raies correspondantes sont attribuées aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des liaisons N—H des groupes NH_2 . On compte le même nombre de raies à température ambiante et à 10 K. Dans la polarisation X(YX)Y , les vibrations d'élongation des liaisons symétriques sont assignées aux modes situés à 3204 , 3280 et 3336 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation des liaisons

antisymétriques correspondent aux modes situés à 3388 et 3426 cm^{-1} . Aucun effet de température important n'est à signaler dans les quatre polarisations étudiées.

La présence d'un nombre important de modes attribués aux vibrations de NH_2 à des fréquences inférieures à 3400 cm^{-1} conforte l'hypothèse que nous avons émise au chapitre II, c'est-à-dire la présence de liaisons du type hydrogène entre les groupements NH_2 de la thiourée et les atomes du chlore présents dans les molécules de BTCC et BTZC [18,19].

Les tableaux IV.10, IV.11, IV.12 regroupent et complètent les fréquences et les assignations des modes observés dans BTCC.

BTZC				BTCC				Attributions
X(YX)Y		X(YZ)Y		X(YX)Y		X(YZ)Y		
10 K	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K	
40 tF	36 m, ép	42 m	35 m,ép			50 tf	58 f,ép	Translation Thiourée
58 F	54 m	58 m	49 l,ép	58 f	50 f,ép	62 f	60 tf,ép	Translation Thiourée
84 m	82m,l,ép	86 F	83 m	84m	76 F,l	86 f	84 f,ép	Translation Thiourée
						102 f	98 f,ép	
120 m	113 ép,l	120 F	115 ép,l	120 tf		120 f	110 f,l,ép	Rotation Thiourée
				139 m	135 m,l			v(Cd-Cl)
				154 m	148 m,l			v(Cd-Cl)
160,169 f	165	170f	164tf,l					v(Zn-Cl)
				192 m	170 m,l	192 m	172 m,l	v(Cd-Cl)
				206 f		206 f	204 f,l	v(Cd-S)
				226 F	224 F	226 m	224 m	v(Cd-S)
273 f	271 f	276 m	274 m					v(Zn-S)

Tableau IV.10 : Attribution de quelques fréquences observées en Raman de BTZC et BTCC à 10 K et 300 K entre 0 et 300 cm^{-1}

Attributions des intensités relatives des pics :

ttF, très très Forte ; tF, très Forte ; F, Forte ; m, moyen ; f, faible ; tf, très faible
tl, très large ; l, large ; ép, épaulement

Attributions des modes de vibration :

v, valence symétrique ou asymétrique ; v_s , valence symétrique ; v_{as} , valence asymétrique ; δ , déformation ; ω , agitation ; ρ , balancement

BTZC				BTCC				Attributions
X(YX)Y		X(YZ)Y		X(YX)Y		X(YZ)Y		
10 K	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K	
422 m		422 m	436 m					Zn-Cl
432 m	430 m	434 m		435 f	432 f	432 m	432 f	$\nu(\text{CS})$
				442 tf,ép				$\delta(\text{NCN})$
472 f,l		472 tF	474 F					$\delta(\text{NCN})$
484 ép,l	474 m	482 m		478 F	476 m	478 m	476 f	$\delta(\text{SCN})$
		494 m,ép						$\delta(\text{SCN})$
				496 tf				$\delta(\text{SCN})$
				518 tf				$\delta(\text{NH}_2)$
						540 tf,l		$\delta(\text{NH}_2)$
625 f	622 tf	610 f	610 f,l					$\nu(\text{CN})$
714 m		714 F		716 m,ép	716 m,ép			$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$
726 m	728 m	724 F	716 m	724 F	722 F	724 F	722 m	$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$
1104 F	1110 m,l	1104 tF	1104 m	1106 m,l	1104 m,l	1108 m,l	1106 m,l	$\rho(\text{NH}_2)$
1404 f	1409 tf	1404 m	1401 f,l	1400 f,l	1396 tf,l	1402 tf,l	1402 tf,l	$\nu(\text{CS})$
1452 tf,l	1449 tf,l		1442 tf					$\nu_{\text{as}}(\text{CS})$
1498 tf	1496 tf	1488 m	1490 f,l	1505 f,l	1500 f,l	1502 tf	1500 tf	$\nu_{\text{s}}(\text{CN})$
1622 tf	1615 tf,ép	1622 f	1613 tf,ép	1618 f,l	1615 tf	1616 tf	1620 tf	$\delta(\text{NH}_2)$
		1608 f						$\delta(\text{NH}_2)$
	1634 tf		1630 tf					$\delta(\text{NH}_2)$
							1678 tf,l	$\delta(\text{NH}_2)$

Tableau IV.11 : Attribution des fréquences observées en Raman de BTZC et BTCC à 10 K et 300 K entre 400 et 1700 cm^{-1}

BTZC				BTCC				Attributions
X(YX)Y		X(YZ)Y		X(YX)Y		X(YZ)Y		
10 K	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K	
3208 f	3200 tf,l	3220	3215	3204 f	3204 tf,l	3206 tf	3200 tf,l	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3284 f		3299	3297	3288 f	3280 tf,l	3288 tf	3288 tf,l	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3342 m	3340 f	3344	3341	3338 m	3336 f,l	3340 m	3340 f,l	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$
3382 m	3366 tf,l	3386	3377	3398 f,l	3388 tf,l	3402 tf,l	3389 tf,l	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$
3446 f	3440 tf	3448	3446	3426 m	3426 f,l	3426 f	3430 f,l	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$

Tableau IV.12 : Attribution des fréquences observées en Raman de BTZC et BTCC à 10 K et 300 K entre 3000 et 3500 cm^{-1}

IV.5 - Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude par spectroscopie Raman nous a permis de tirer les conclusions suivantes qui constituent des résultats nouveaux :

- Nous avons pu donner une tentative d'attribution des modes de vibrations des composés CTS, BTZC et BTCC à température ambiante et à 10 K, ainsi que de ZTS à 10 K.
- Nous avons mis en évidence l'apparition d'un nouveau mode intense à 10 K dans ZTS et CTS. Ce mode, attribué aux mouvements d'élongation des liaisons du groupe NH_2 dans ZTS et CTS subit des déplacements en fréquence non négligeable et tend à s'annuler à température ambiante.
- Le mode d'élongation de la liaison Zn—Cl de BTZC est sensible à la variation de la température. Cela se traduit par l'apparition d'un doublet à 10 K.
- La liaison Cd—Cl dans BTCC est très sensible au changement de température. Elle présente un déplacement en fréquence de l'ordre de 20 cm^{-1} entre 10 K et la température ambiante.
- De cette étude spectroscopique, il apparaît que les régions les plus intéressantes à étudier en fonction de la température sont celles qui correspondent aux fréquences de vibrations des modes cités précédemment. Afin de comprendre et d'interpréter le comportement de ces raies, nous présentons dans le chapitre suivant une étude complète en fonction de la température de l'évolution des différents paramètres de ces modes.

REFERENCES

- [1] V. Venkataramanan, . M. R. Srinivasan, H. L. Bhat, *J. Raman Spectrosc.* **25**, 805 (1994)
- [2] H. Poulet et J.P. Mathieu, *Spectres de vibration et symétrie des cristaux*, Gordon and Breach, Paris (1970)
- [3] B. Prévot, Thèse Strasbourg (1974)
- [4] S.P.S. Porto, "Light Scattering Spectra of Solids", *Proceedings of the International Conference on Light Scattering of Solids*. Springer Verlag (1969)
- [5] K. T. Kim and J. J. Kim, *ferroelectrics*, **105**, 243 (1990)
- [6] A. Bandy, G. L. Cessac and E.R. Lippincott, *Spectrochim. Acta*, **28A**, 1807 (1972)
- [7] J. P. Srivastava, A. Kulshreshtha, W. Kullmann and H. Rauh, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **21**, 4669 (1988)
- [8] R. C. Bott, G. A. Bowmaker, C. A. Davis, G. A. Hope and B. E. Jones, *Inorg. Chem.* **37**, 651 (1998).
- [9] P. A. Bazhulin, T. P. Myasnikova and A. V. Rakov, *Sov. Phys.-Solid State* **5**, 1299 (1964).
- [10] R. M. Silverstein, G. B. Basler, T. C. Morill, *identification spectrométrique de composés organiques*, 5^e édition, De Boeck université (1998)
- [11] M. Davies, H. E. Hallam, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1170 (1951)
- [12] J. F. Grove, H. A. Willis, *J. Chem. Soc.*, 877 (1951)

- [13] H.O. Marcy, L. F. Warren, M. S. Webb, C. A. Ebbers, S.P. Velsko, G. C. Kennedy, and G. C. Catella, *applied Optics*, **31**, No.24, 5051 (1992)
- [14] M. Nardelli, M.Cavalca, and A. Braibanti, *Gazz. Chim. Ital.* **86**, 1037 (1956)
- [15] C. A. Arguello, D. L. Rousseau and S. P. S. Porto, *Phys. Rev.* **181**, 1351 (1969).
- [16] V. Venkataramanan, PhD, Thesis, Indian Institute of Sciences, Bagalore, India (1994)
- [17] S. Abraham and G. Aruldas, *Spectrochim. Acta* **51A**, n°1, 79 (1995)
- [18] M. Tsuboi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **22**, 215 (1949).
- [19] Z. Yoshida, *Tetrahedron Letters*, **32**, 2757 (1962).

CHAPITRE V

<p>MISE EN EVIDENCE DE TRANSITIONS DE PHASE A BASSES TEMPERATURES</p>
--

V – Mise en évidence de transitions de phase à basses températures

V.1 - Introduction

Dans le but de détecter par la spectroscopie Raman d'éventuelles transitions de phase dans les matériaux étudiés, nous limiterons notre étude seulement aux régions spectrales contenant des pics dont l'évolution présente des variations notables en fonction de la température. Nous donnerons une brève description de l'évolution des paramètres correspondants, nous proposerons ensuite un traitement plus détaillé des résultats expérimentaux.

V.2 - Etude des spectres Raman en fonction de la température

Nous nous proposons de suivre le comportement des pics observés à basse température dans la gamme de fréquence comprise entre 400 et 600 cm^{-1} et plus particulièrement les modes à 520 cm^{-1} (10K) dans ZTS et 526 cm^{-1} (10 K) dans CTS, lorsqu'on augmente la température de 10 K à 300 K.

2.1 - Méthode d'analyse des spectres

Pour le traitement des spectres de diffusion Raman, nous considérons que la seule contribution qui régit le comportement dynamique du réseau cristallin est celle des phonons décrits dans l'approximation quasi-harmonique. Dans le modèle de l'oscillateur harmonique amorti, l'intensité Raman diffusée par un oscillateur d'un cristal est donnée par la relation :

$$I(\omega) = A_p(T) \frac{\omega_p \Gamma_p \omega}{(\omega_p^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_p^2 \omega^2} + B(T) \quad (1)$$

où $I(\omega)$ est l'intensité de diffusion Raman, ω_p la fréquence propre de l'oscillateur, $\Gamma_p(T)$ sa constante d'amortissement, $A_p(T)$ représente l'amplitude et $B(T)$ l'intensité du bruit de fond.

Pour nous dégager de la dépendance en température du facteur de population, nous définissons une intensité intégrée par :

$$I_p(T) = \left[\frac{\omega_p}{\bar{n}(\omega) + 1} \right] A_p(T) \quad (2)$$

où $\bar{n}(\omega)$ représente le facteur de population de Bose-Einstein

2.2 - Etude parallèle des spectres Raman des composés du type $M[CS(NH)_2]_3SO_4$

2.2.1 - Description de l'évolution des paramètres des spectres Raman de ZTS

Nous avons mesuré les spectres Raman à basse température entre 10 K et 300 K dans une gamme de fréquence comprise entre 0 et 3000 cm^{-1} . Les spectres ont été enregistrés dans les géométries de diffusions $X(YX)Y$, $X(ZX)Y$, $X(YZ)Y$, $X(ZZ)Y$, $Z(YX)X$, $Z(XX)Y$. Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, les raies situées à des fréquences inférieures à 350 cm^{-1} et supérieures à 800 cm^{-1} ne présentaient pas de changements notables avec la température. L'étude en fonction de la température a prouvé clairement ce fait ; par conséquent nous ne présenteront pas les spectres correspondants dans ce travail. Nous avons focalisé notre attention sur la région spectrale comprise entre 400 cm^{-1} et 600 cm^{-1} correspondant à une partie des vibrations internes de la molécule de la thiourée.

La figure V.1.a présente l'évolution du spectre Raman en fonction de la température entre 10 K et 300 K des raies correspondant à la région 400 cm^{-1} à 600 cm^{-1} . Plus particulièrement nous nous sommes intéressés à l'évolution du pic observé à 520 cm^{-1} à 10 K attribué aux vibrations d'élongation des liaisons du groupement NH_2 de la thiourée dans la polarisation $X(YX)Y$, noté mode K. La figure V.1.b représente un agrandissement de ce mode.

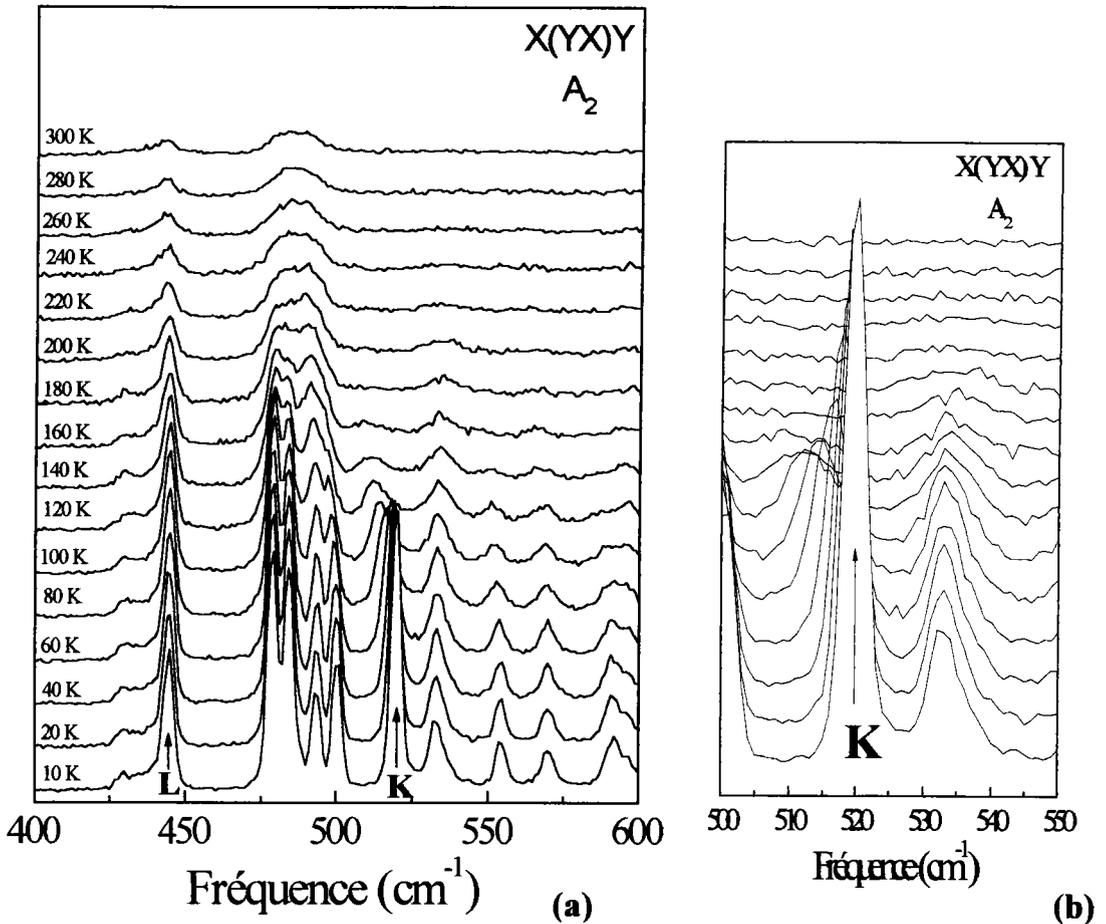


Figure V.1 : Spectres Raman de ZTS en fonction de la température
(a) [400-600 cm⁻¹], (b) [500-550 cm⁻¹]

Description des spectres

Afin d'étudier le comportement du spectre Raman en fonction de la température du mode K, nous reportons sur les figures ci-dessous respectivement l'évolution de la fréquence, de la largeur à mi-hauteur et de l'intensité intégrée de ce mode en fonction de la température. L'évolution des paramètres du pic observé à 445 cm⁻¹ à 10 K, noté mode L, est prise à titre de comparaison.

L'évolution de ces paramètres est donnée respectivement sur les figures V.2, V.3, V.4.

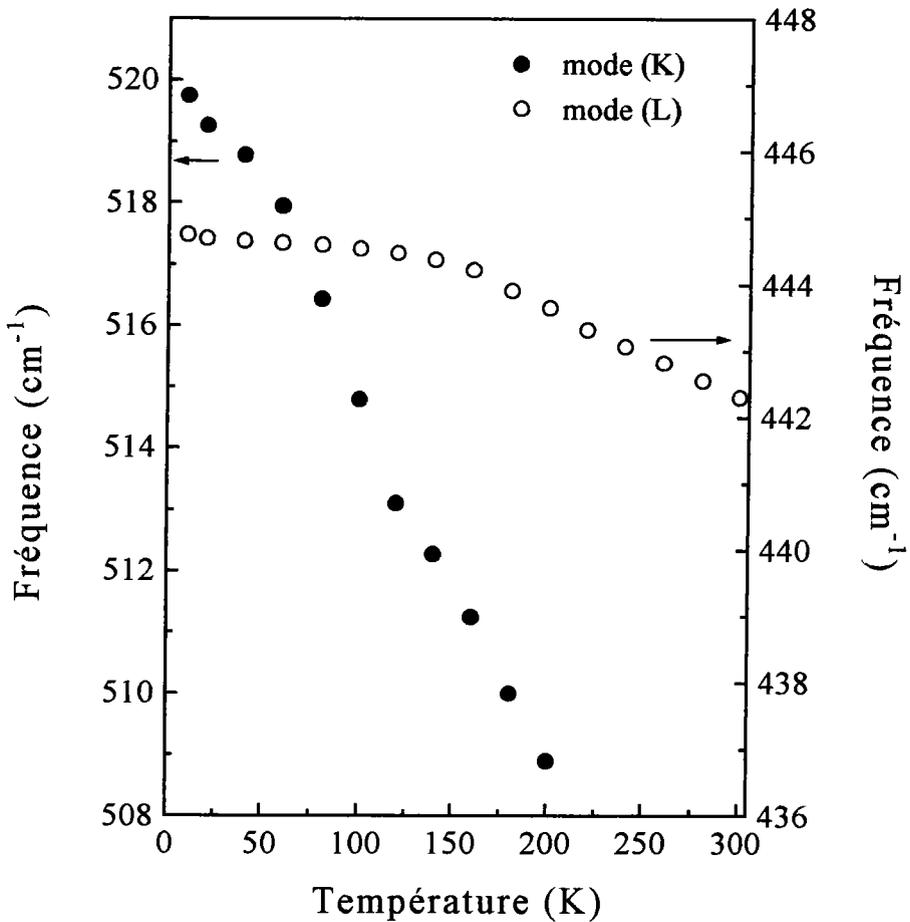


Figure V.2 : Variation en température de la fréquence des modes K et L de ZTS

Sur la figure V.2, nous reportons l'évolution de la fréquence en fonction de la température des modes K et L. Nous voyons que la raie correspondant au mode K est très sensible à la variation de la température et présente de fortes déviations à la linéarité de part et d'autre de deux températures estimées respectivement à 60K et 120 K. Ce mode présente une diminution plus importante de sa fréquence comparée à celle du mode L. En effet, lorsqu'on augmente la température, on observe un déplacement très important en fréquence qui passe de 520 cm^{-1} (10 K) à 509 cm^{-1} (200 K). L'intensité du mode s'annule pratiquement à 200 K (figure V.4). A titre de comparaison le mode L voit sa fréquence passer de 445 cm^{-1} (10K) à 443 cm^{-1} (200 K) avec une perte d'intensité de l'ordre 50 % (figure V.8).

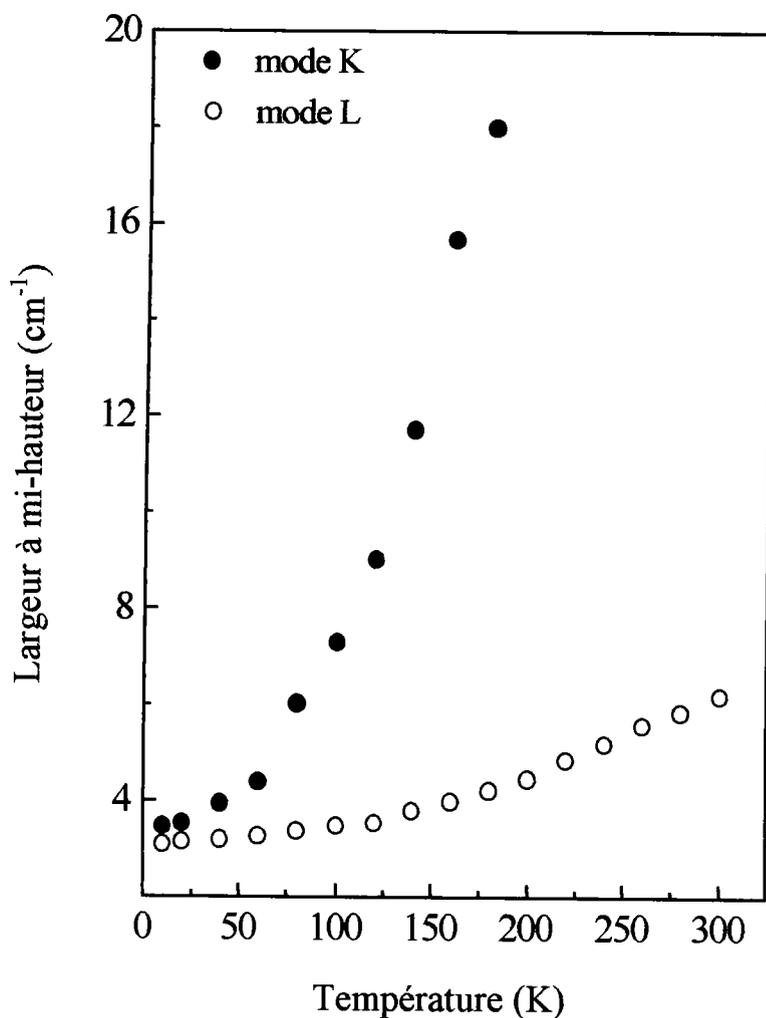


Figure V.3 : Variation en température de la largeur à mi-hauteur des modes K et L de ZTS

Sur la figure V.3 nous représentons le comportement de l'amortissement du mode K et L en fonction de la température. Dans le cas du mode K, on constate un élargissement notable de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température. En effet, cette largeur augmente de 16 cm^{-1} entre 10 et 180 K. Cette augmentation est caractérisée par deux changements brusque de la pente à environ 60 K et 120 K. Cet élargissement est probablement lié à l'apparition d'un désordre autour de ces températures. Quant au mode L, l'évolution de son amortissement est faible et monotone. Elle est de l'ordre de $1,5 \text{ cm}^{-1}$ dans le même intervalle de température.

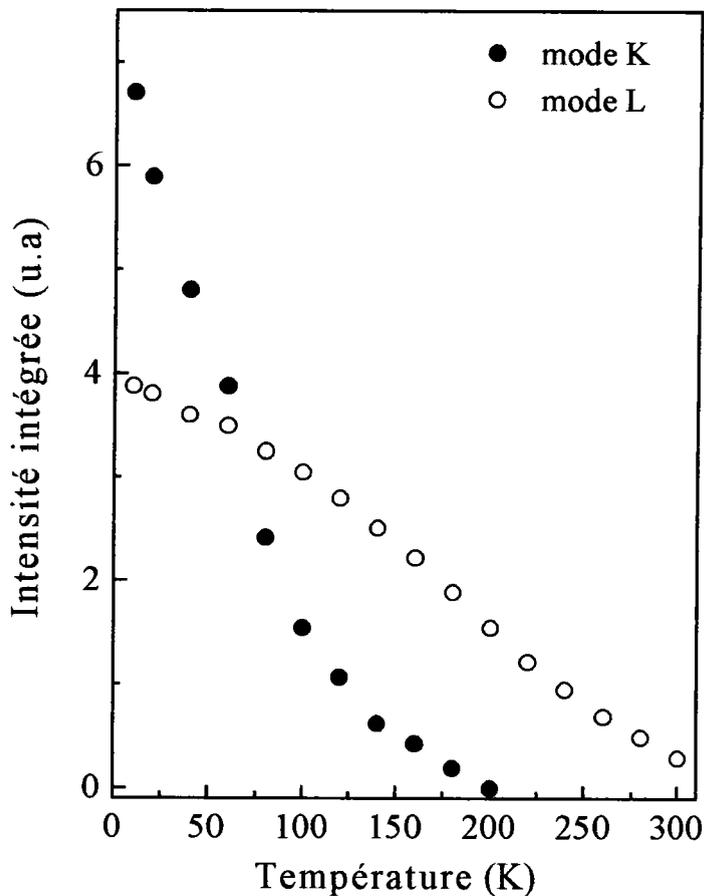


Figure V.4 : Variation en température de l'intensité intégrée des modes K et L de ZTS

L'évolution de l'intensité intégrée des modes K et L en fonction de la température est illustrée sur la figure V.4. La première caractéristique observée est la diminution rapide de l'intensité intégrée du mode K. En effet, ce mode présente une première diminution nette entre 10 et 65 K. Cette diminution est caractérisée par un changement de pente à une température située dans l'intervalle $[55 - 65] \text{ cm}^{-1}$.

Une deuxième diminution est observée entre 60 K et 120 K. Au-delà de 120 K, la perte en intensité semble moins accentuée. Cette intensité s'annule à partir de 200 K. L'intensité intégrée du mode L varie peu avec la température d'une manière quasiment linéaire. Par conséquent, aucune anomalie n'est constatée sur l'évolution de ce mode.

2.2.2 - Description de l'évolution des paramètres des spectres Raman de CTS

Les spectres Raman de CTS ont été mesurés dans les mêmes conditions : le même intervalle de température entre 10 K et 300 K et la même gamme de fréquence [0 - 3000 cm^{-1}].

Nous présentons ici, comme dans le cas de ZTS, la partie comprise entre 400 cm^{-1} et 600 cm^{-1} où nous avons constaté un changement notable dans l'évolution du pic observé à 526 cm^{-1} à 10 K, qu'on notera mode M, attribué aux mêmes mouvements d'élongation des liaisons du groupement NH_2 de la thiourée.

Sur la figure V.5.a, nous donnons le spectre Raman mesuré entre 10 K et 300 K. Pour plus de clarté, un agrandissement du mode M est représenté sur la figure V.5.b.

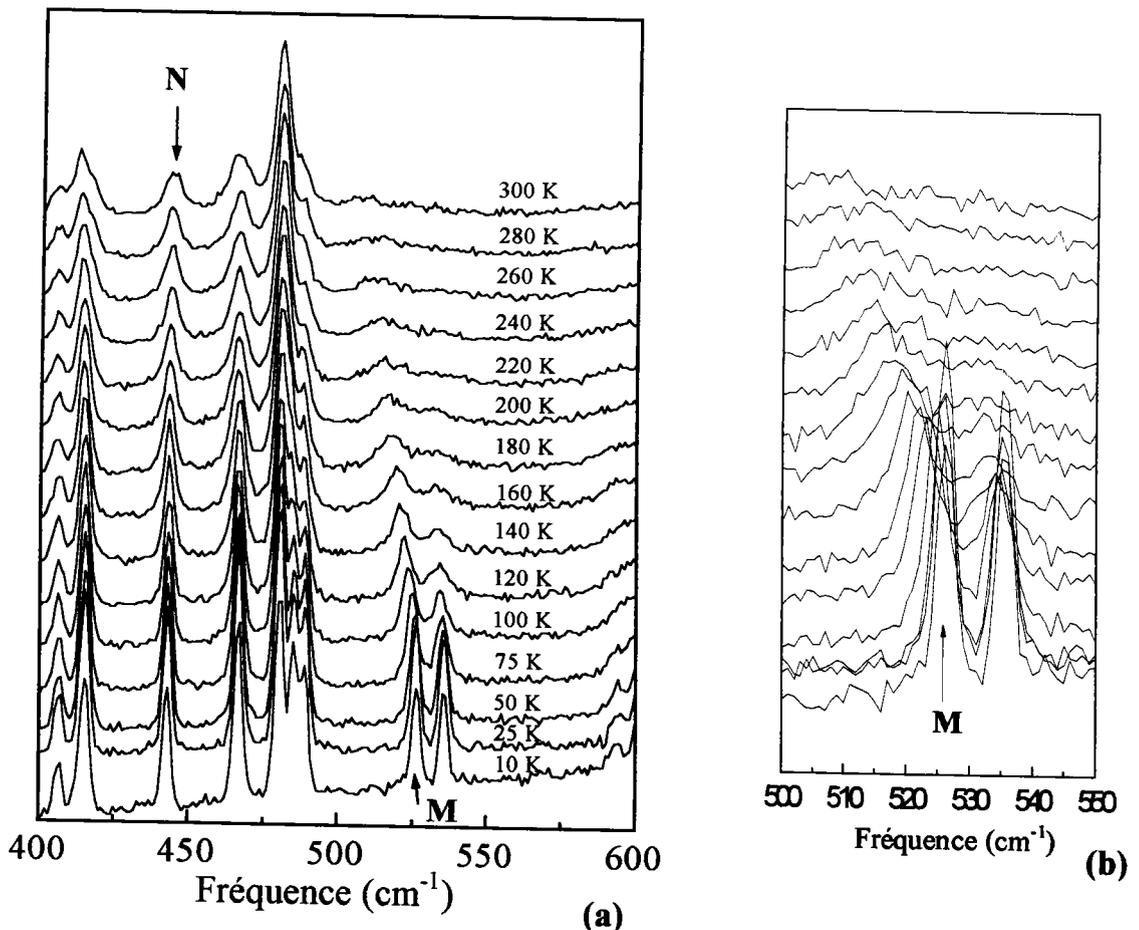


Figure V.5.a : Spectres Raman de CTS en fonction de la température
(a) [400-600 cm^{-1}], (b) [500-550 cm^{-1}]

Description des spectres

Afin de mettre en évidence l'évolution du mode M en fonction de la température, nous reportons sur les figures qui suivent respectivement l'évolution de la fréquence, de la largeur à mi-hauteur ainsi que de l'intensité intégrée. A titre de comparaison, nous reportons sur les mêmes figures l'évolution en fonction de la température des paramètres du pic observé à 443 cm^{-1} à 10 K, noté mode N.

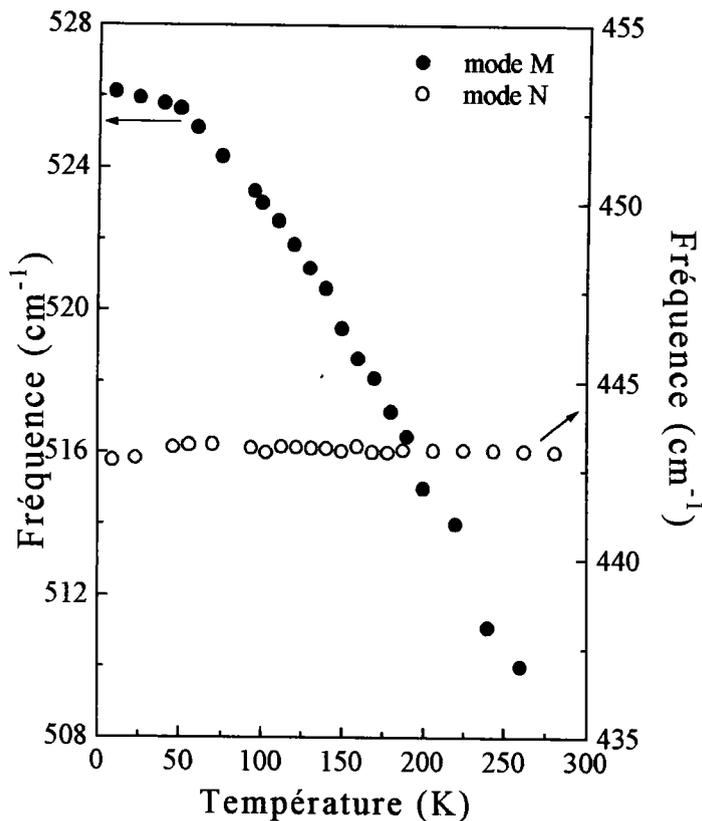


Figure V.6 : Variation en température de la fréquence des modes M et N de CTS

Sur la figure V.6, on présente l'évolution des modes M et N de CTS en fonction de la température. Le mode M présente des variations importantes en fréquence dans une gamme de température comprise entre 10 K et 260 K et atteint environ 18 cm^{-1} . Cette variation est distinguée par deux changements de pente aux voisinages de 50 K et 130 K. En ce qui concerne le mode N, on n'observe aucun

déplacement appréciable des raies Raman en fréquence. Son évolution est pratiquement linéaire et ne présente aucune anomalie notable.

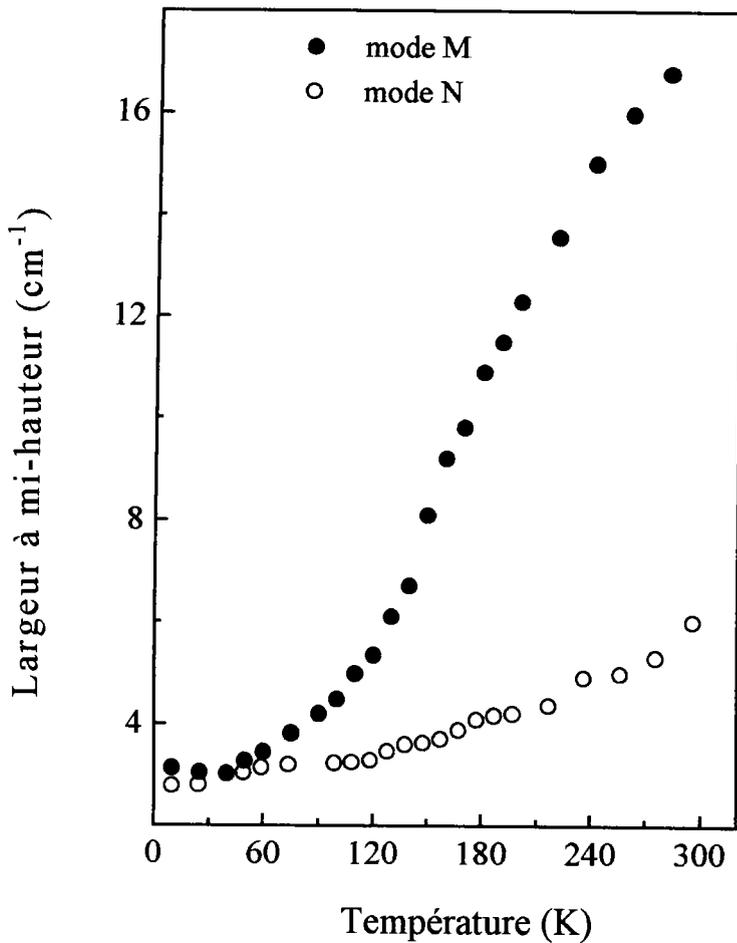


Figure V.7 : Variation en température de l'intensité intégrée des modes M et N de CTS

La figure V.7 présente l'évolution de la largeur à mi-hauteur du mode M et N de CTS. L'effet de la température sur ce mode est notable et se traduit par un élargissement très important de la largeur à mi-hauteur. La valeur de cette largeur passe de 3 cm^{-1} à 50 K à 17 cm^{-1} à 260 K. L'évolution de ce mode se traduit par deux anomalies, distinguées par des changements de pente aux environs des mêmes températures citées précédemment. La largeur à mi-hauteur du mode N,

pris à titre de comparaison, subit une faible variation et passe de $2,8 \text{ cm}^{-1}$ à 50 K à 6 cm^{-1} à 260 K.

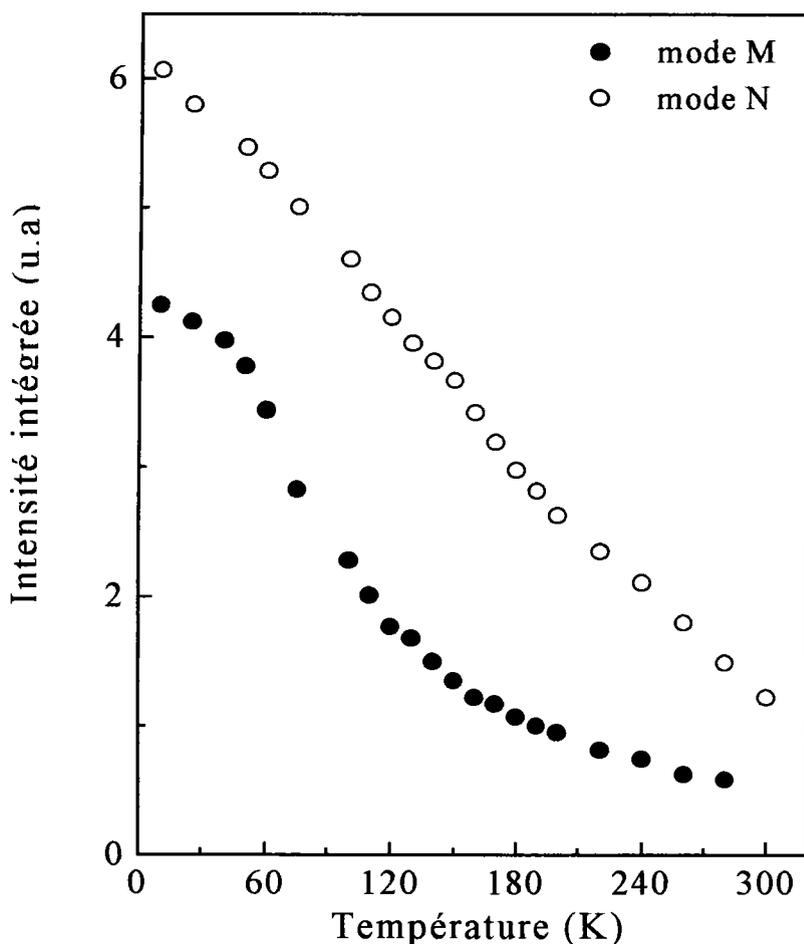


Figure V.8 : Variation en température de la largeur à mi-hauteur des modes M et N de CTS

La figure V.8 montre l'évolution de l'intensité intégrée du mode M et N de CTS en fonction de la température. L'évolution du mode M est semblable à celle de mode K de ZTS. Cette évolution se distingue par deux anomalies aux alentours des températures citées précédemment, c'est à dire 50 K et 130 K. A l'opposé du mode K de ZTS, l'intensité du mode M tend à s'annuler à une température plus élevée, située au voisinage de la température ambiante. Quant au mode N, il subit une diminution pratiquement linéaire et son évolution ne présente pas d'anomalie notable.

2.2.3 - Conclusion

Comme nous l'avons vu précédemment, il existe une similitude dans l'évolution des modes K, M et L, N des spectres Raman de ZTS et CTS. Le comportement en température des paramètres du mode K et M met en évidence des anomalies à des températures particulières. Ces anomalies indiquent la présence d'un désordre de part et d'autre de ces températures. Ce désordre est caractéristique des transitions de phases. Le changement de phase se fait sans cycle d'hystérésis thermique et d'une manière continue. Les transitions de phase semblent donc être du type second ordre. Les modes K et M attribués aux mouvements d'élongation des liaisons des groupements NH_2 de la thiourée reflètent d'une manière importante les transitions de phase observées. Il nous a semblé donc intéressant d'étudier et d'analyser l'évolution des différents paramètres de ces modes en fonction de la température, à l'aide des modèles décrits ci-dessous.

2.2.4 - Analyse et traitement des spectres

2.2.4.a - Analyse et traitement de la fréquence

Andrade et Porto [1] ont proposé de déduire, à partir du modèle simple du potentiel d'un oscillateur harmonique, un lien entre l'énergie d'activation et la fréquence du mode observé. Nous allons décrire ci-dessous les points clefs de cette interprétation.

Le potentiel d'un oscillateur harmonique est donné par :

$$V = \left(\frac{\alpha}{2}\right)\omega^2\delta^2 \quad (3)$$

où δ représente la distance à laquelle l'énergie d'activation U est égale à la barrière de potentiel V , ω est la fréquence de vibration et α la masse effective de l'oscillateur harmonique.

Si le potentiel varie avec la température, il en est de même pour la fréquence du mode.

Si l'on considère une faible variation de V

$$\Delta V = \frac{\alpha}{2}\delta^2 2\omega\Delta\omega \quad (4)$$

où δ^2 est supposée constante avec la température. On obtient :

$$\frac{\Delta V}{V} = 2\left(\frac{\Delta\omega}{\omega}\right) = 2\left(\frac{\Delta v}{v}\right) \quad (5)$$

Il a été montré expérimentalement [2] que la dépendance en température du potentiel V peut être exprimée par une loi de variation thermique linéaire :

$$V = V_0[1 + \gamma(T - T_0)] \quad (6)$$

V_0 étant la hauteur de la barrière de potentiel à T_c et γ est le coefficient thermique.

La combinaison des équations (5) et (6) donne l'expression de la dépendance en température de la fréquence

$$\omega^2 = \omega_0^2 [1 + \gamma(T - T_c)] \quad (7)$$

ω_0 est appelée la "fréquence dure" à T_c .

Généralement les valeurs de γ sont très faibles et l'équation (7) peut s'écrire :

$$\omega = \omega_0 [1 + \gamma'(T - T_c)] \quad (8)$$

avec $\gamma' = \frac{\gamma}{2}$

2.2.4.a.1 - Résultats de ZTS

Sur la figure V.9 nous présentons le résultat de l'adaptation de cette formule à l'évolution de la fréquence en fonction de la température, appliquée au mode K. Ce résultat nous indique clairement la présence d'un comportement différent de part et d'autre de deux températures que nous avons estimées à 60 K et 122 K. Par conséquent, ces températures sont caractéristiques des transitions de phases, qu'on notera respectivement T_{c1} et T_{c2} . Les valeurs des fréquences "dures" correspondant à ces températures sont respectivement $\omega_{01} = 518 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_{02} = 513 \text{ cm}^{-1}$.

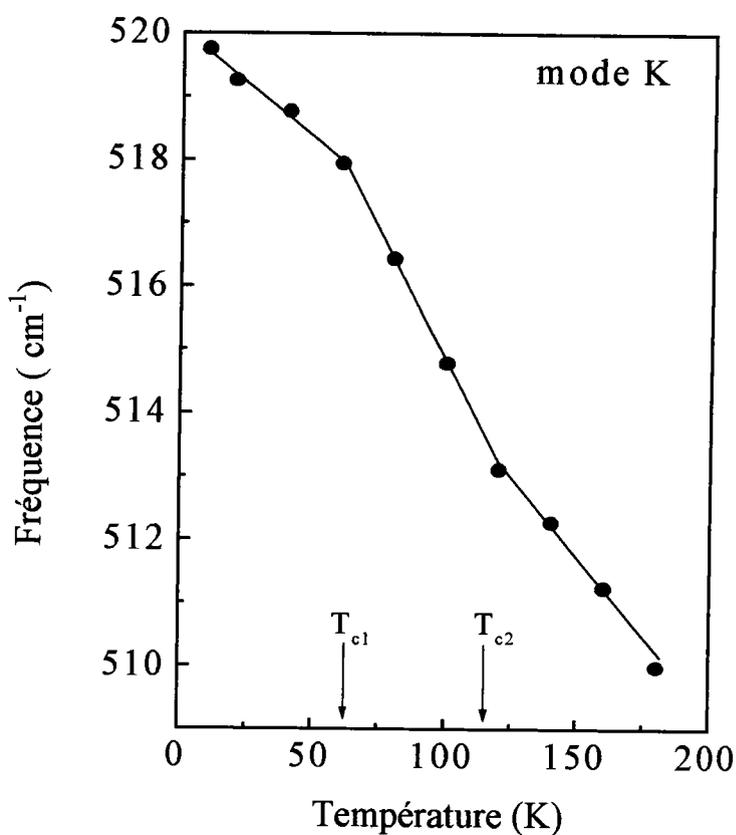


Figure V.9 : Variation en température de la fréquence du mode K de ZTS.
Les lignes continues représentent le fit théorique.

Dans le tableau ci-dessous, nous résumons les valeurs des coefficients thermiques obtenus de part et d'autre de chaque température de transition :

Intervalle de température (K)		Coefficient thermique (K ⁻¹)
60 K	$T < T_{c1}$	$\gamma = - 0,72 \times 10^{-4}$
	$T > T_{c1}$	$\gamma = - 1.56 \times 10^{-4}$
122 K	$T < T_{c2}$	$\gamma = - 1.57 \times 10^{-4}$
	$T > T_{c2}$	$\gamma = - 1.01 \times 10^{-4}$

Ainsi, nous en déduisons que les fréquences du mode des mouvements d'élongations des groupements NH₂, diminuent d'environ 1 cm⁻¹ lorsque la

température augmente de 10 K traduisant un affaiblissement important de la barrière de potentiel correspondant à ce mode.

2.2.4.a.2 - Résultats de CTS

La figure V.10 montre le résultat de l'adaptation de la formule 8 à la fréquence du mode M de CTS en fonction de la température à l'aide de l'équation (8). Les résultats déduits de cette adaptation sont les suivant : $T_{c1} = 55$ K , $T_{c2} = 134$ K, les valeurs des fréquences "dures" correspondant à ces températures sont respectivement $\omega_{01} = 520,6$ cm^{-1} et $\omega_{02} = 525,7$ cm^{-1} .

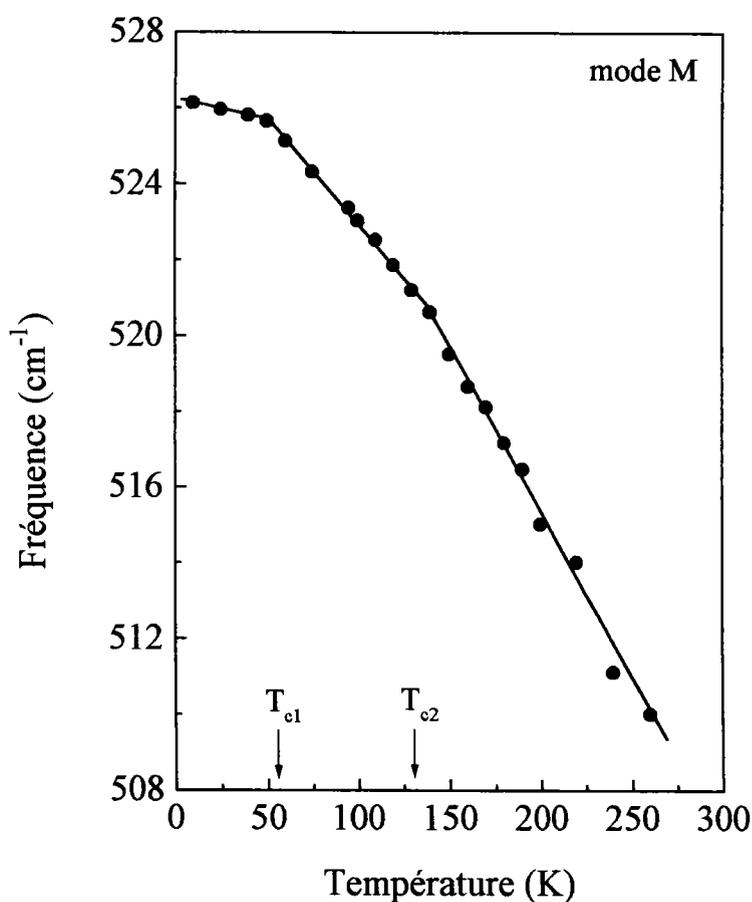


Figure V.10 : Variation en température de la fréquence du mode M de CTS. Les lignes continues représentent le fit théorique.

Dans le tableau ci-dessous sont résumés les valeurs des coefficients thermiques obtenus.

Intervalle de température (K)		Coefficient thermique (K^{-1})
55 K	$T < T_{c1}$	$\gamma = - 0,28 \times 10^{-4}$
	$T > T_{c1}$	$\gamma = - 2.10 \times 10^{-4}$
134 K	$T < T_{c2}$	$\gamma = - 2,12 \times 10^{-4}$
	$T > T_{c2}$	$\gamma = - 3,50 \times 10^{-4}$

La valeur de la fréquence du mode de vibration d'élongation des liaisons N—H diminue d'environ $1,8 \text{ cm}^{-1}$ lorsque la température croit de 10 K. Cette diminution importante de la fréquence indique un affaiblissement important de la barrière de potentiel dans CTS.

2.2.4.b - Analyse et traitement de l'amortissement

Le comportement de l'amortissement en fonction de la température, associé aux mécanismes de désordre, peut être interpréter par le modèle macroscopique de self-diffusion.

La forme et l'analyse de l'amortissement en fonction de la température sont donnés par l'équation de Langevin généralisée. Nous donnons cette relation sans démonstration. Pour plus amples détails, on pourra consulter les références citées en bibliographie [3,4,5,6,7] :

$$\Gamma = (a + bT) + C \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (9)$$

où ω est la fréquence du phonon associé au processus de sel-diffusion, τ_c le temps de corrélation, $(a+bT)$ caractérise l'influence de l'anharmonicité, $C \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}$ caractérise le processus thermique orientationnel de nature diffuse.

Pour les températures $T > T_c$, nous considérons que l'amortissement varie d'une manière exponentielle ; le temps de corrélation en fonction de la température est donné alors par :

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

D'après le modèle du double puits potentiel, U représente la hauteur de barrière de potentiel. Le temps de corrélation caractérise les sauts d'une particule d'une position d'équilibre à une autre. Par conséquent, il définit le caractère aléatoire du comportement statistique de ces sauts par-dessus la hauteur de la barrière de potentiel. τ_0 représente la valeur de τ_c à haute température, il est donné par la relation d'Eyring :

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

où k_B est la constante de Boltzmann, et $T_{\text{moy}} = \frac{(U_{300} + U_0)/2}{k_B}$

Généralement $\omega^2 \tau_c^2 \gg 1$ et l'équation (9) devient :

$$\Gamma = (a + bT) + C'v_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (12)$$

$$\text{avec } C' = \frac{C}{(2\pi)^2 v_0^3 \tau_0}$$

Comme l'ont montré SEO et al.[8] la hauteur de la barrière de potentiel U peut être exprimée par une loi de variation thermique linéaire :

$$U = U_0 [1 + \gamma(T - T_c)] \quad (13)$$

U_0 est la hauteur de barrière de potentiel à T_c , γ le coefficient thermique.

En combinant les équations (12) et (13) on obtient la relation finale :

$$\Gamma = (a + bT) + C'v_0 \exp\left(-\frac{U_0 [1 + \gamma(T - T_c)]}{k_B T}\right) \quad (14)$$

où a , b , C' et U_0 sont des paramètres phénoménologiques résultant de l'ajustement de l'équation (14) ; v_0 est la fréquence du mode lié au désordre.

2.2.4.b.1 - Résultats de ZTS

Sur la figure (V.11) nous présentons les résultats d'ajustement des points expérimentaux à l'aide de l'équation (14), en utilisant les valeurs de ω_0 , γ et T_c

trouvées en 2.2.4.a.2, pour des valeurs de $T > T_{c1}$ (60K) et $T > T_{c2}$ (122K). Cette figure montre un accord satisfaisant du résultat de l'ajustement.

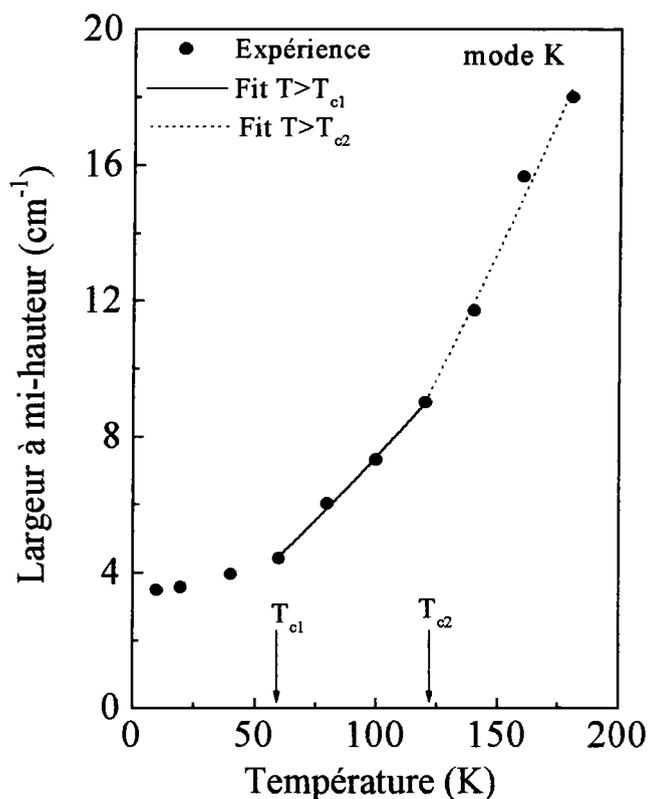


Figure V.11 : Variation en température de la largeur à mi-hauteur du mode K de ZTS. Les lignes continues et discontinues représentent le calcul théorique.

Dans le tableau suivant, nous regroupons les valeurs estimées des paramètres phénoménologiques déduites du calcul. Dans la dernière colonne de ce tableau nous reportons également les valeurs de la hauteur de la barrière de potentiel U calculées à 300 K.

Température (K)	a (cm ⁻¹)	b (cm ⁻¹ K ⁻¹)	C'	Barrière de potentiel (U ₀) (kcal mol ⁻¹)	Barrière de potentiel U(300 K) (kcal mol ⁻¹)
$T > T_{c1}$	3,37	0.012	0,020	0,47	0,45
$T > T_{c2}$	3,59	0.002	0.073	0,52	0,51

Au vu des résultats du tableau précédent on remarque que :

- L'ordre de grandeur de la barrière de potentiel obtenue est supérieure à l'énergie d'activation kT . Ceci permet de confirmer la nature ordre-désordre des transitions de phase.
- Les faibles valeurs de la pente b indiquent que la dynamique associée à ce mode de vibration est caractérisée par une faible anharmonicité.

En utilisant les valeurs de la barrière de potentiel, nous avons calculé, à l'aide du modèle du double potentiel, le temps de corrélation pour les deux températures de transitions.

Ainsi pour $T_{c1} = 60$ K et en prenant $T_{moy} = 236$ K, on trouve $\tau_{01} = 2,03 \times 10^{-13}$ s. Le temps de corrélation déduit de l'équation (10), décroît de la valeur $\tau_{c1} = 1,05 \times 10^{-11}$ à T_{c1} (60 K) à la valeur $0,43 \times 10^{-12}$ à 300 K.

Pour $T_{c2} = 122$ K et en prenant $T_{moy} = 262$ K, on trouve $\tau_{02} = 1,83 \times 10^{-13}$ s. Le temps de corrélation calculé décroît de la valeur $\tau_{c1} = 0,16 \times 10^{-11}$ à T_{c2} (122 K) à la valeur $0,43 \times 10^{-12}$ à 300 K.

Les valeurs du temps de corrélations trouvées illustrent une accélération du mécanisme du désordre dans ZTS avec l'augmentation de la température.

2.2.4.b.2 - Résultats de CTS

Sur la figure V.12, comme pour ZTS, nous représentons les résultats de l'adaptation de l'équation (14) aux points expérimentaux de l'équation (14) dans les phases désordonnées, pour des valeurs de $T > T_{c1}$ (55K) et $T > T_{c2}$ (134 K), en utilisant les valeurs de ω , γ et T_c trouvées pour CTS.

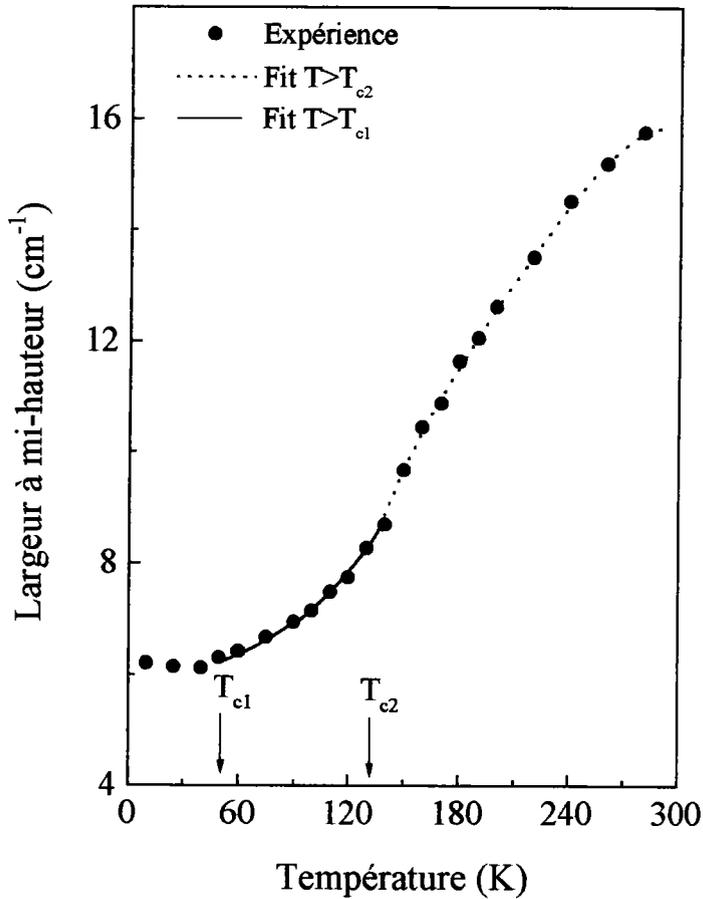


Figure V.12 : Variation en température de la largeur à mi-hauteur du mode K de CTS. Les lignes continues et discontinues représentent le fit théorique.

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs des paramètres de l'adaptation de la largeur à mi-hauteur de CTS pour des valeurs de $T > T_{c1}$ et $T > T_{c2}$. Dans la dernière colonne sont données les valeurs de la barrière de potentiel calculées à 300 K.

Température (K)	a (cm ⁻¹)	b (cm ⁻¹ K ⁻¹)	C'	Barrière de potentiel (U ₀) (kcal mol ⁻¹)	Barrière de potentiel U(300 K) (kcal mol ⁻¹)
$T > T_{c1}$	3,18	0.002	0,075	0,57	0,54
$T > T_{c2}$	4,39	0.002	0,086	0,66	0,63

L'examen des résultats donnés dans le tableau précédant fait apparaître des conclusions comparables à celles de ZTS, à savoir :

- Une valeur de la hauteur de la barrière de potentiel supérieur à kT , indiquant la nature ordre-désordre des transitions de phase.
- Une faible valeur de la pente b indiquant le caractère faiblement anharmonique du mode de vibration associé.

Pour calculer le temps de corrélation pour les deux températures de transitions de CTS, nous avons procédé de la même manière que pour ZTS.

Ainsi, pour $T_{c1} = 55$ K, en prenant $T_{moy} = 288$ K, le calcul à l'aide de l'équation (11) donne $\tau_{c01} = 1,61 \times 10^{-13}$ s. Le temps de corrélation déduit de l'équation (10) décroît donc de la valeur $\tau_{c1} = 3,04 \times 10^{-11}$ s trouvée à T_{c1} à la valeur $3,98 \times 10^{-13}$ à température ambiante.

Pour $T_{c2} = 134$ K, avec une valeur de $T_{moy} = 337$ K on trouve $\tau_{c02} = 1,42 \times 10^{-13}$ s. Le temps de corrélation a pour valeur $\tau_{c2} = 1,61 \times 10^{-11}$ s à T_{c1} et $4,08 \times 10^{-13}$ s à température ambiante.

Les valeurs du temps de corrélation trouvées illustrent de la même façon que pour ZTS une accélération du mécanisme du désordre dans CTS avec l'augmentation de la température.

2.2.4.c - Analyse et traitement de l'intensité intégrée

Les observations expérimentales indiquent que les intensités des raies Raman décroissent lorsque la température augmente. Inversement, en approchant la température critique T_C par valeurs supérieures, l'intensité diffusée par les différents modes se renforce par l'accroissement des ordonnés et fluctuants dans une phase partiellement désordonnée.

La décroissance rapide de l'intensité, du mode K et M aux voisinages des températures mentionnées ci-dessus pour ZTS et CTS, indique l'existence de deux régimes de comportement différents de part et d'autre des températures en question. Par conséquent, ces températures caractérisent des transitions de phases. Ces transitions de phase pourraient être attribuées aux fluctuations du paramètre d'ordre [9,10].

Dultz [11] a proposé que la forte dépendance de l'intensité en température est directement liée à celle de la longueur de corrélation dans la phase désordonnée suivant la relation :

En partant de l'équation bien connue donnant l'intensité d'une raie Raman dans un processus du premier ordre :

$$I_p(\omega) = \frac{\omega_0^4}{2\pi c^3} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \gamma,\lambda}} n_\alpha n_\beta I_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(\omega) E_\gamma E_\lambda \quad (15)$$

avec

$$I_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega t) \langle P_{\beta\lambda}(t) P_{\alpha\gamma}^*(t) \rangle dt \quad (16)$$

et $P_{\beta\lambda}(t)$ les composantes du tenseur de polarisabilité du cristal, à l'aide du modèle d'Ising et dans l'approximation d'Ornstein-Zernicke pour la fonction de corrélation spatiale [11], on peut exprimer la dernière équation sous la forme :

T > T_c :

$$I_p(\omega) = \frac{\bar{n}(\omega)+1}{\omega} \sum_j \rho_j(\omega) \cdot \left\{ a_{\beta\lambda}^{(\alpha\gamma)} Q_j + b_{\beta\lambda}^{(\alpha\gamma)} Q_j \cdot \left[1 - (q_0 \xi)^{-1} \arctan(q_0 \xi) \right] \right\} \quad (16)$$

ou

$$I_p(\omega) = \frac{\omega_p}{\bar{n}(\omega)+1} I_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(\omega) \propto a_j + b_j \cdot \left[1 - (q_0 \xi)^{-1} \arctan(q_0 \xi) \right] \quad (17)$$

où ξ est la longueur de corrélation, q_0 le rayon d'une région sphérique dans l'espace des vecteurs d'onde autour du nombre d'onde $\omega(q)$ et $\sum_j \rho_j(\omega) a_j$, $\sum_j \rho_j(\omega) b_j$ sont des paramètres phénoménologiques indépendants de la température.

Nous avons analysé la variation de l'intensité du mode K de ZTS et du mode M de CTS selon l'équation (17), en utilisant la relation définissant la longueur de corrélation ci-dessous :

$$\xi = \xi_0 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\delta} \quad (18)$$

où ξ_0 est la valeur de ξ pour des températures éloignées de la région critique, δ l'exposant critique.

Nous avons ainsi calculé la longueur de corrélation et le paramètre d'ordre δ en utilisant l'expression (16).

2.2.4.c.1 - Résultats de ZTS

Nous représentons sur la figure V.13, les résultats du calcul de l'intensité intégrée de ZTS dans la phase désordonnée c'est à dire pour des valeurs de

température $T > T_{c1}$ et $T > T_{c2}$ à l'aide de l'équation (17). Les courbes obtenues correspondent à des ajustements effectués, pour chaque température, sur l'évolution des différents paramètres de cette équation.

L'ajustement de la courbe permet d'obtenir les valeurs des paramètres $q_0\xi_0$ et δ . Nous constatons le bon accord avec les points expérimentaux.

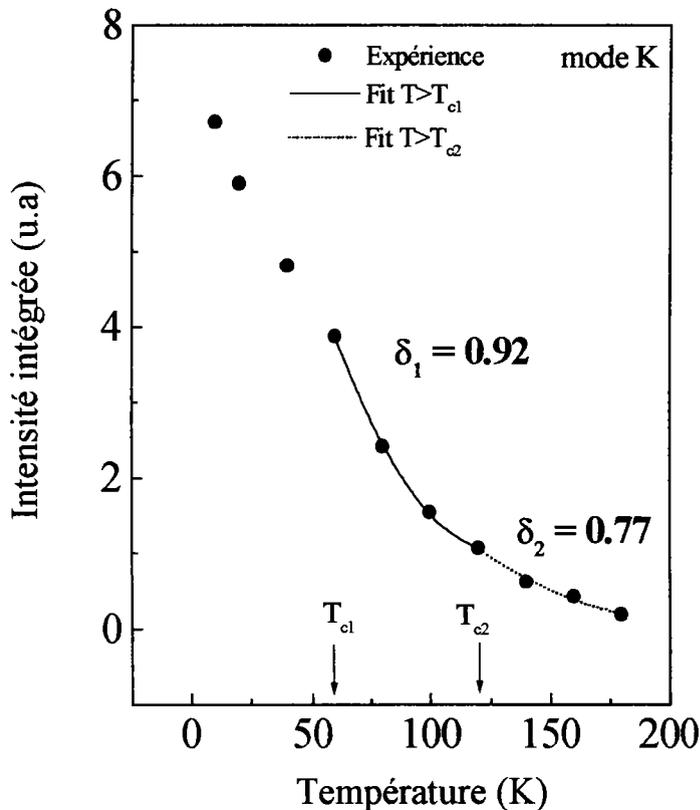


Figure V.13 : Variation en fonction de la température de l'intensité intégrée du mode K de ZTS. Les lignes continues et discontinues représentent le calcul théorique.

Les paramètres issus de cet ajustement sont les suivants :

Pour T_{c1} (60 K), $q_0\xi_{01} = 0,66 \pm 0,02$ et $\delta_1 = 0,92 \pm 0,05$.

Pour T_{c2} (122 K), $q_0\xi_{02} = 0,62 \pm 0,02$ et $\delta_2 = 0,77 \pm 0,05$.

En remplaçant q_0 par la valeur $\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)$, où λ représente la longueur d'onde de la lumière excitatrice (514,5 nm), nous avons estimé les longueurs de corrélation

$\xi_{01} = 35 \text{ c}$ et $\xi_{02} = 33 \text{ c}$ respectivement, c étant le paramètre de la maille cristalline de ZTS.

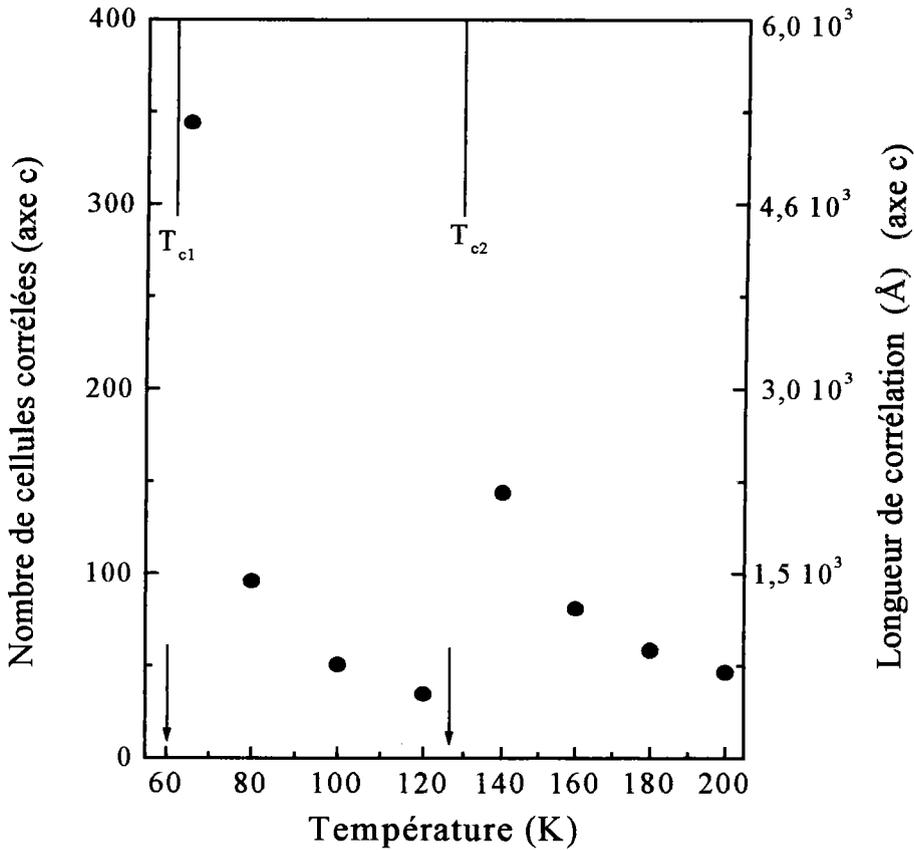


Figure V.14 : Evolution de la longueur de corrélation en fonction de la température du cristal ZTS.

Sur la figure V.14, nous reportons la variation en température de la longueur de corrélation (en Å et le nombre de cellules corrélées en prenant comme direction cristallographique l'axe c) de ZTS pour les températures supérieures à T_{c1} et T_{c2} . Nous pouvons constater que ces longueurs de corrélation présentent une évolution semblable en fonction de la température. Lorsqu'on abaisse la température du cristal, les corrélations croissent, et à l'approche des températures critiques T_{C1} et T_{C2} , les longueurs de corrélation deviennent très grandes, c'est-à-dire l'ordre s'étend à plusieurs cellules élémentaires ; dans le cas d'une tendance à l'ordre, les cristaux s'ordonnent à grande distance. Lorsqu'on élève la température les distances de corrélation décroissent et la structure devient de plus en plus désordonnée. Pour estimer le nombre de cellules corrélées à 300 K, nous

remplaçons dans l'équation (16) ξ_0 et δ par leurs valeurs, nous obtenons ainsi, les valeurs de ξ , respectivement $\xi_1(300\text{ K}) = 10\text{ c}$ et $\xi_2(300\text{ K}) = 25\text{ c}$.

Ces longueurs de corrélation représentent la distance à laquelle la position dans le double puits de potentiel en un site peut influencer celle en un autre site. Autrement dit, elles représentent la longueur au-delà de laquelle une perturbation locale ne se fait plus ressentir. Ainsi, la longueur de corrélation à température ambiante est de l'ordre de 10 cellules élémentaires pour la première température de transition et 25 cellules élémentaires pour la seconde température de transition le long de la direction cristallographique c .

$T < T_c$:

Dans la phase ordonnée ($T < T_c$) la dépendance de l'intensité réduite avec la température est due essentiellement aux interactions de longue portées. On peut exprimer l'équation (16) sous la forme :

$$I_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(\omega) = \frac{\bar{n}(\omega)+1}{\omega} \sum_j \rho_j(\omega) \cdot [C_{\beta\lambda}^{(\alpha\gamma)} Q_j] \eta^2 + f_{\beta\lambda}^{(\alpha\gamma)} Q_j + a_{\beta\lambda}^{(\alpha\gamma)} Q_j \quad (19)$$

ou

$$I_p(\omega) = \frac{\omega_p}{\bar{n}(\omega)+1} I_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(\omega) = A_j + F_j + C_j \eta^2 = A_j + F_j + D_p \quad (20)$$

où η est le paramètre d'ordre, le terme $f_{\beta\lambda}^{(\alpha\gamma)} Q_j$ correspond à la diminution des fluctuations dans la phase basse température et le terme $a_{\beta\lambda}^{(\alpha\gamma)} Q_j$ ne dépend pas de la température et correspond à la diffusion Raman à $q = 0$.

Cette diminution est donc proportionnelle au paramètre d'ordre de l'équation (20) η .

Pour déterminer la dépendance en température du paramètre d'ordre η , nous reportons le tracé en coordonnées log-log de l'intensité modifiée D_p en fonction des températures $(T_{c1}-T)$ et $(T_{c2}-T)$ où $T_{c1} = 60\text{ K}$ et $T_{c2} = 122\text{ K}$. D_p est proportionnel à η^2 qui est proportionnel à la différence de température (T_c-T)

élevée à la puissance β . On aboutit ainsi, à la relation $D_p \propto (T_c - T)^{2\beta}$, β étant l'exposant critique du paramètre d'ordre η .

Sur la figure V.15, nous donnons les résultats du fit de $\log(D_p)$ en fonction de $\log(D_p)$ dans la phase ordonnée, où T_c représente les températures de transition du mode K, respectivement 60 K et 122 K, D_p les valeurs des intensités modifiées correspondantes.

On obtient des droites qui fournissent la valeur 2β . Le paramètre β caractérise les transitions de phases. Dans les phases ordonnées, la forte variation de l'intensité réduite modifiée avec la température est essentiellement due aux interactions de longue portée. D'après ces résultats, le paramètre β prend deux valeurs très proches des valeurs universellement connues 0.33 (modèle d'Ising) et 0.5 (champs moyen) [12].

La figure V.15 représente le résultat obtenu.

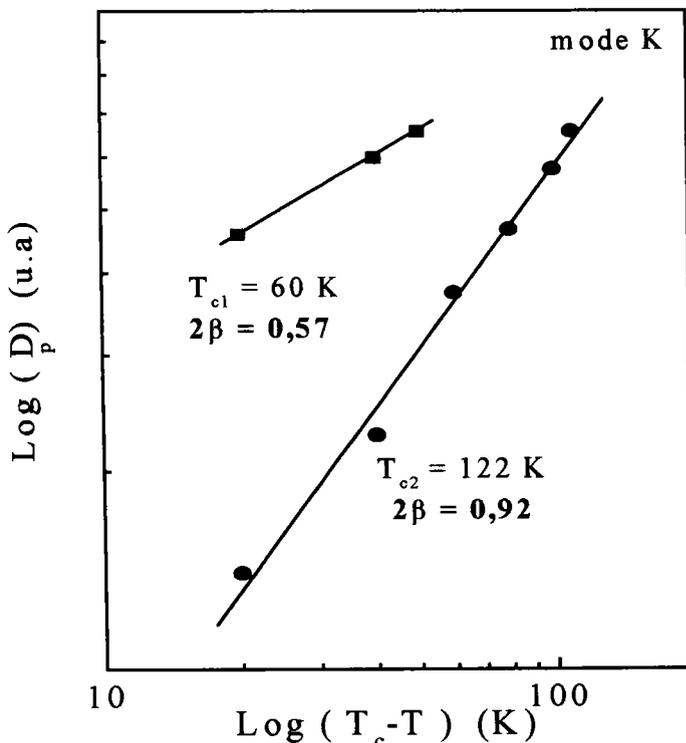


Figure V.15 : Variation logarithmique ajustée de l'intensité modifiée du mode K de ZTS

2.2.4.c.2 - Résultats de CTS

Nous donnons sur la figure V.16, les résultats du calcul de l'intensité intégrée de CTS dans la phase désordonnée ($T > T_{c1}$ et $T > T_{c2}$) à l'aide de l'équation (15). Les courbes obtenues correspondent à des ajustements effectués, pour chaque température, sur l'évolution des différents paramètres de cette équation.

L'ajustement de la courbe permet d'obtenir des valeurs pour les paramètres $q_0\xi_0$ et δ . Sur cette figure nous constatons, comme dans le cas de ZTS, le bon accord avec les points expérimentaux.

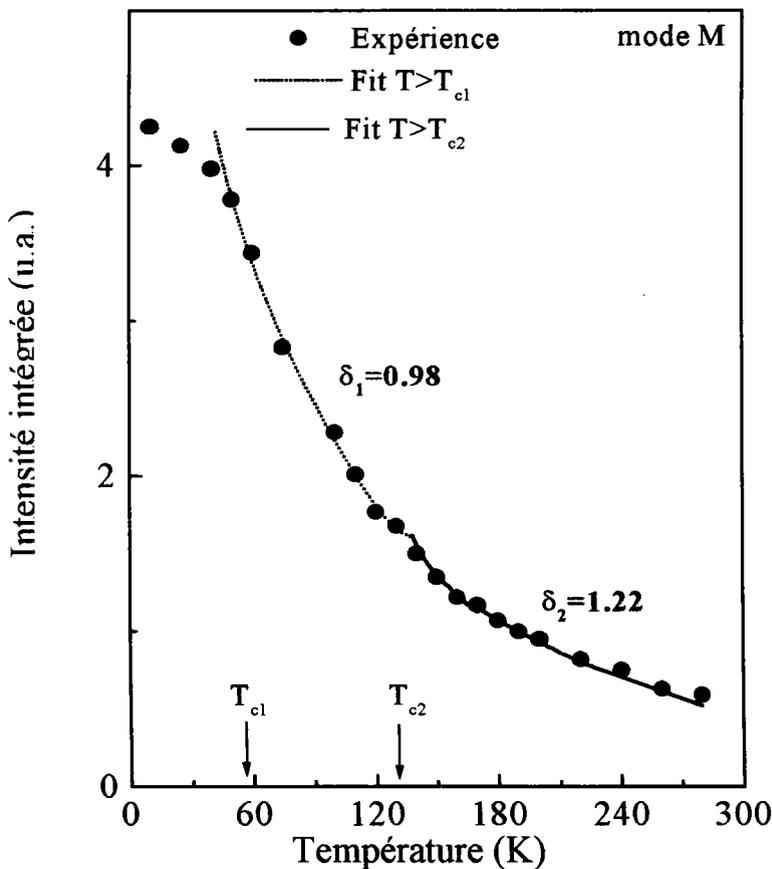


Figure V.15 : Variation en température de l'intensité intégrée du mode M de CTS. Les lignes continues et discontinues représentent le fit théorique.

Les paramètres issus de cet ajustement sont les suivants :

Pour T_{c1} (55 K), $q_0\xi_{01} = 0,86 \pm 0,02$ et $\delta_1 = 0,98 \pm 0,05$.

Pour T_{c2} (134 K), $q_0\xi_{02} = 0,81 \pm 0,02$ et $\delta_2 = 0,95 \pm 0,05$.

En remplaçant q_0 par sa valeur, nous avons évalué les longueurs de corrélation ξ_{01} à 72 c et ξ_{02} à 67 c respectivement, c étant le paramètre de la maille cristalline de CTS. En remplaçant dans l'équation (16) ξ_0 et δ , nous estimons la longueur de corrélation à 17 mailles élémentaires pour T_{c1} et 58 mailles élémentaires pour T_{c2} suivant la direction cristallographique c, à température ambiante.

Sur la figure V.17, nous donnons le résultat du fit à l'aide de l'équation (16) de l'évolution de la longueur de corrélation (en Å et nombre de cellules corrélées selon la direction cristallographique c) en fonction de la température pour les deux températures de transition.

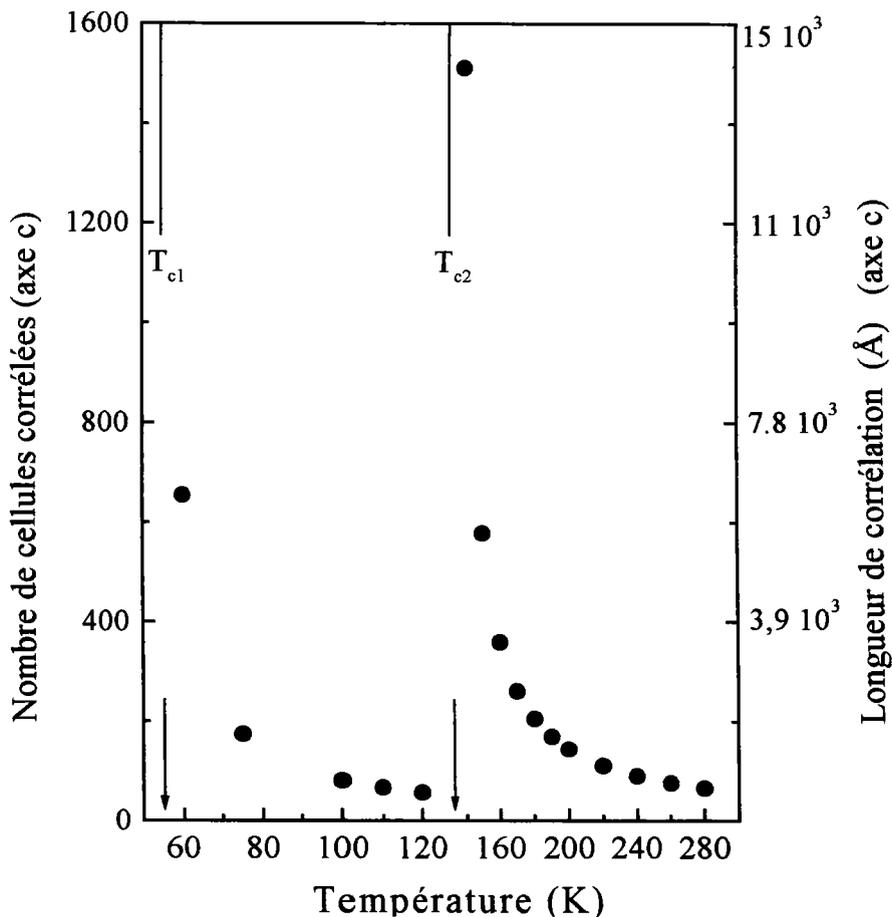


Figure V.17 : Evolution de la longueur de corrélation en fonction de la température du cristal CTS.

Pour déterminer la dépendance en température du paramètre d'ordre η dans la phase ordonnée ($T < T_c$), nous avons tracé en coordonnées log-log l'intensité modifiée D_p en fonction des températures $(T_{c1}-T)$ et $(T_{c2}-T)$ où $T_{c1} = 55$ K et $T_{c2} = 134$ K. D_p est donné par la relation : $D_p \propto (T_c - T)^{2\beta}$, β étant l'exposant critique du paramètre d'ordre η . Le résultat du calcul est représenté sur la figure V.18.

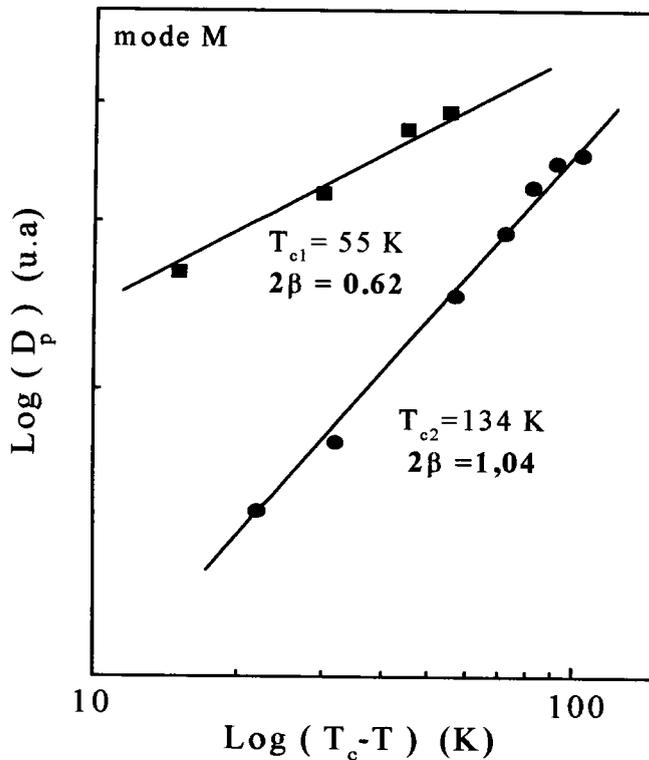


Figure V.18 : Variation logarithmique ajustée de l'intensité modifiée du mode M de CTS

Le paramètre β caractérise les transitions de phases. La valeur de β correspondant à première transition est de 0,31, celle correspondant à la deuxième transition est de 0,52. Ces valeurs sont très proches de celles connues universellement qui sont 0.33 et 0.5.

2.2.5 - Discussions et conclusion

Il s'agit à présent d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus sur les cristaux de ZTS et CTS et tenter d'établir le lien avec le mécanisme de transitions de phase.

Comme nous l'avons vu plus haut, nous avons attribué les deux transitions de phases aux mouvements d'élongations des groupements NH_2 de la thiourée. Pour expliquer le mécanisme de transition nous envisageons les deux hypothèses suivantes :

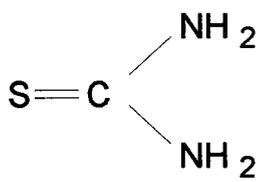
Première possibilité : comme cela il a été décrit dans les chapitres I et II, la stabilité de la molécule de ZTS est due aux liaisons hydrogènes que forme un atome d'hydrogène de chaque groupement NH_2 de la molécule de la thiourée avec un atome d'oxygène provenant du groupement sulfate SO_4 . Nous schématisons sur la figure suivante la forme de cette liaison :



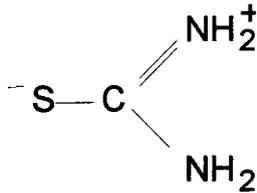
Le groupe NH_2 possède un atome d'hydrogène non lié par liaison hydrogène (nlh). Cet atome (nlh) possède deux positions d'équilibre qu'il occupe avec une probabilité égale dans la phase haute température. Cette occupation se fait par le jeu du saut, au dessus de la barrière de potentiel, d'une position équivalente à une autre. Le désordre observé dans la maille cristalline résulte donc de l'équiprobabilité d'occupation de ces deux configurations.

La seconde possibilité est liée à la présence de l'atome du zinc (dans ZTS) ou de l'atome du cadmium (dans CTS). Dans le cas de ces métaux, la molécule de

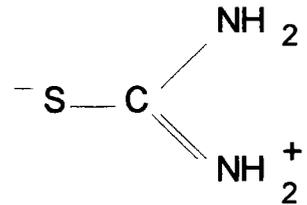
thiourée libre (a) donne naissance à deux structures fortement polarisées (b) et (c) [13,14]. Le passage d'une structure résonante à une autre crée un désordre électronique dans le cristal.



(a)



(b)



(c)

Pour d'autres métaux, les liaisons atomiques entre l'ion métal et la thiourée se font par l'intermédiaire de l'atome d'azote provoque une diminution de la contribution des structures polarisées (a) et (b) [14,15]. Ceci fait perdre à la thiourée son caractère fortement polarisable.

A partir des énergies d'activation trouvées, nous avons attribué ces transitions de phase de la manière suivante :

Nous considérons que le saut de l'atome d'hydrogène d'un site à un autre requiert une faible énergie d'activation pour surmonter la barrière d'énergie potentielle. Nous avons donc attribué la première transition de phase à 60 K dans ZTS et à 55 K dans CTS aux sauts de l'atome d'hydrogène non associé par liaison hydrogène, d'une position équivalente à une autre.

La deuxième transition de phase peut être attribuée au passage de l'une à l'autre des structures résonnantes (b) ou (c) de la thiourée.

V.3 - Conclusion

De cette étude nous pouvons tirer plusieurs conclusions :

- L'évolution des spectres Raman en fonction de température a clairement mis en évidence l'existence de deux transitions de phase dans les cristaux de ZTS et CTS.
- Tous les résultats indiquent que l'apparition de ces transitions de phase sont fortement liées à la molécule de la thiourée et plus particulièrement aux mouvements d'élongations des groupements NH_2 . Ces groupements semblent présenter des comportements similaires en fonction de la température dans ZTS et CTS.
- L'évolution continue des paramètres spectraux, l'absence de cycles d'hystérésis thermique ainsi, que les valeurs des exposants critiques indiquent que les transitions sont de second ordre et du type ordre-désordre. Les valeurs des longueurs de corrélations caractérisent la prédominance de l'ordre à longue portée.
- Les températures de transitions de phase T_{C1} de ZTS et CTS ne varient pas sensiblement. Néanmoins, l'écart en température observé est lié à la nature des forces de liaisons présentes dans les deux monocristaux.
- La température de la transition de phase, attribuée aux deux formes résonantes de la thiourée, est sensible à la substitution du zinc par le cadmium et passe de 122 K dans ZTS à 134 K dans CTS
- Les modèles ordre-désordre que nous avons utilisés semblent donc décrire ce type de transitions d'une manière satisfaisante.

2.3 - ETUDE DES SPECTRES RAMAN DES COMPOSES DU TYPE $M[CS(NH)_2]_2Cl_2$

2.3.1 - Description et analyse des spectres Raman de BTZC

Les spectres Raman de BTZC ont été mesurés entre 10 K et 300 K dans une gamme de fréquences comprises entre 0 et 3000 cm^{-1} . Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, les raies situées à des fréquences inférieures à 350 cm^{-1} et supérieures à 600 cm^{-1} ne présentaient pas de changements notables avec la température. Par conséquent, nous ne nous intéressons qu'à la région spectrale comprise entre 350 et 600 cm^{-1} dans laquelle l'évolution de la raie située à environ 430 cm^{-1} à 300 K dans la configuration X(ZX)Y (notée mode P), attribuée aux mouvements d'élongation de la liaison Zn—Cl, présente un comportement sensible à la variation de la température. A 10 K, le mode P se divise en donnant naissance à deux modes bien distincts qu'on notera P1 et P2, comme le montre la figure V.19.

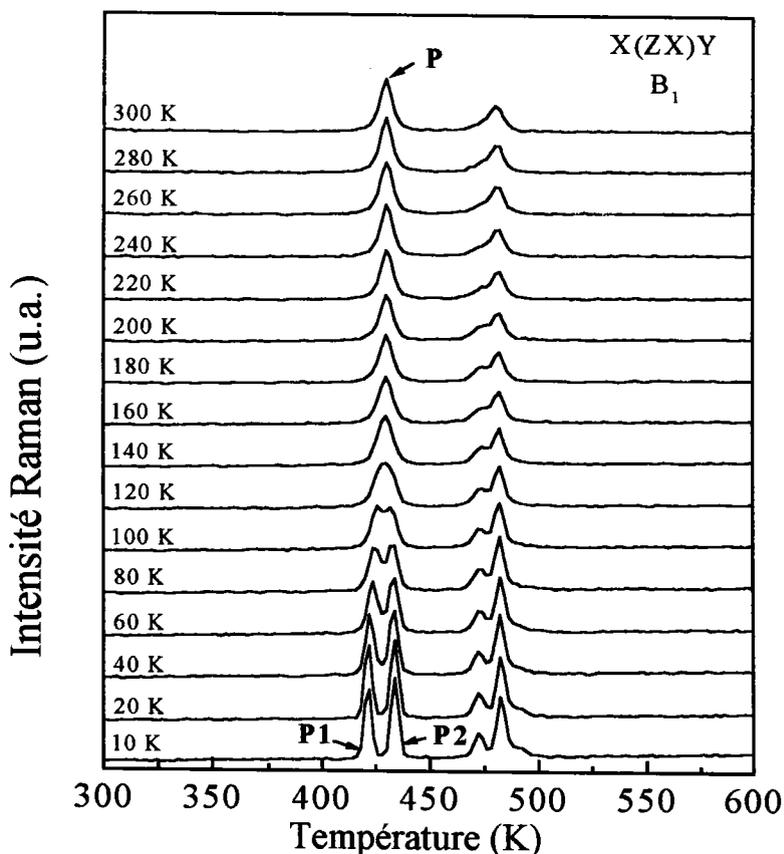


Figure V.19 : Spectres Raman de BTZC en fonction de la température entre 300 et 600 cm^{-1}

Afin de mettre en évidence le comportement des différents paramètres de ce mode, nous reportons respectivement sur les figures V.20, V.21, V.22 l'évolution en fonction de la température de la fréquence, la largeur à mi-hauteur ainsi que l'intensité intégrée.

2.3.1.a - Description et analyse de l'évolution de la fréquence

La figure V.20 montre l'évolution de la fréquence en fonction de la température du mode de vibration d'élongation de la liaison Zn—Cl.

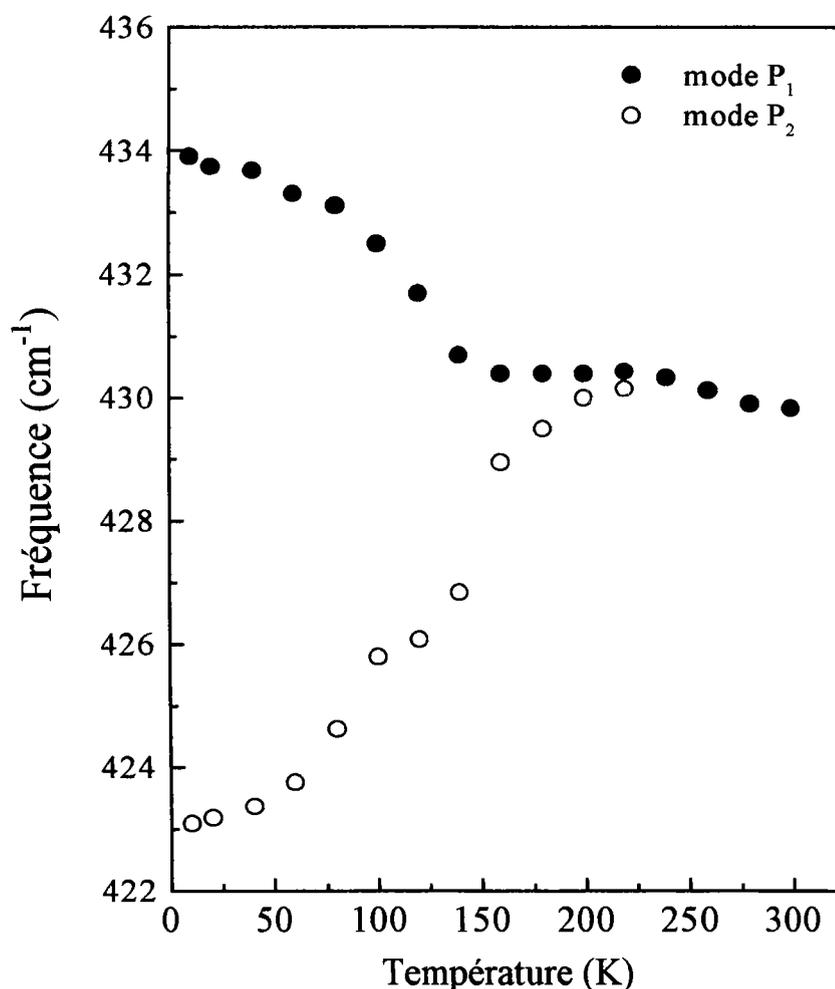


Figure V.20 : Variation en température de la fréquence des modes P1 et P2 de BTZC

L'analyse des courbes de la figure V.20 montre que les modes P1 et P2 présentent un comportement opposé à basse température entre 10 K et 180 K. En effet, le mode P1 présente une évolution décroissante de sa fréquence avec l'augmentation de la température. Par contre, la fréquence du mode P2 subit une augmentation et se déplace progressivement vers celle de P1. Elle passe ainsi de 423 cm^{-1} (10 K) à $429,5 \text{ cm}^{-1}$ (180 K). A partir de 200 K les deux modes fusionnent en un seul mode P.

2.3.1.b - Description et analyse de l'évolution de la largeur à mi-hauteur

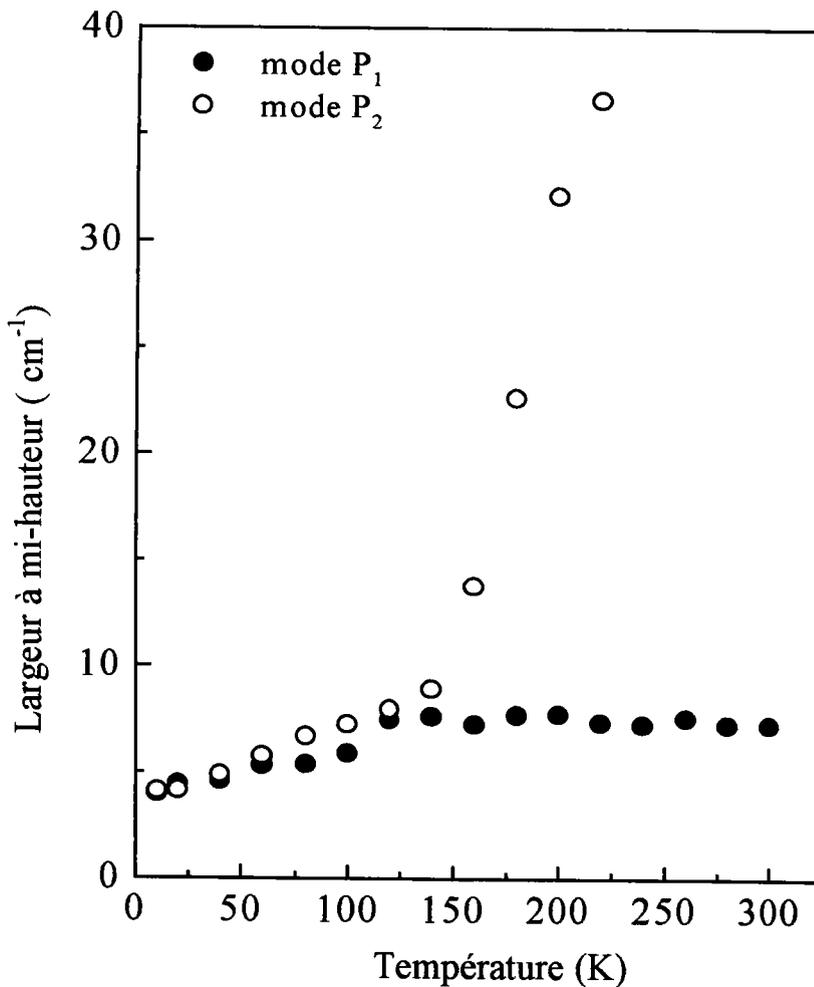


Figure V.21 : Variation en température de la largeur à mi-hauteur des modes P1 et P2 de BTZC

La figure V.21 présente les variations de la largeur à mi-hauteur des modes P1 et P2 (10 K) ou P (300 K). Cette variation est pratiquement linéaire et semblable pour les deux modes lors de l'élévation de la température entre 10 K et 145 K. Elle est de l'ordre de $4,8 \text{ cm}^{-1}$. A partir d'environ 145 K, le mode P1 montre une augmentation très prononcée sous l'effet de l'élévation de la température; sa valeur atteint 36 cm^{-1} à 220 K, alors que l'évolution de la largeur à mi-hauteur du mode P2 reste pratiquement constante jusqu'à la température ambiante.

2.3.1.c - Description et analyse de l'évolution de l'intensité intégrée

Sur la figure V.22, nous donnons l'évolution de l'intensité intégrée des modes P1 et P2 en fonction de la température.

Ces deux modes subissent une diminution importante de leur intensité intégrée. Ainsi, le mode P1 présente une diminution de l'ordre de 95 % de son intensité entre 10 K et 145 K.

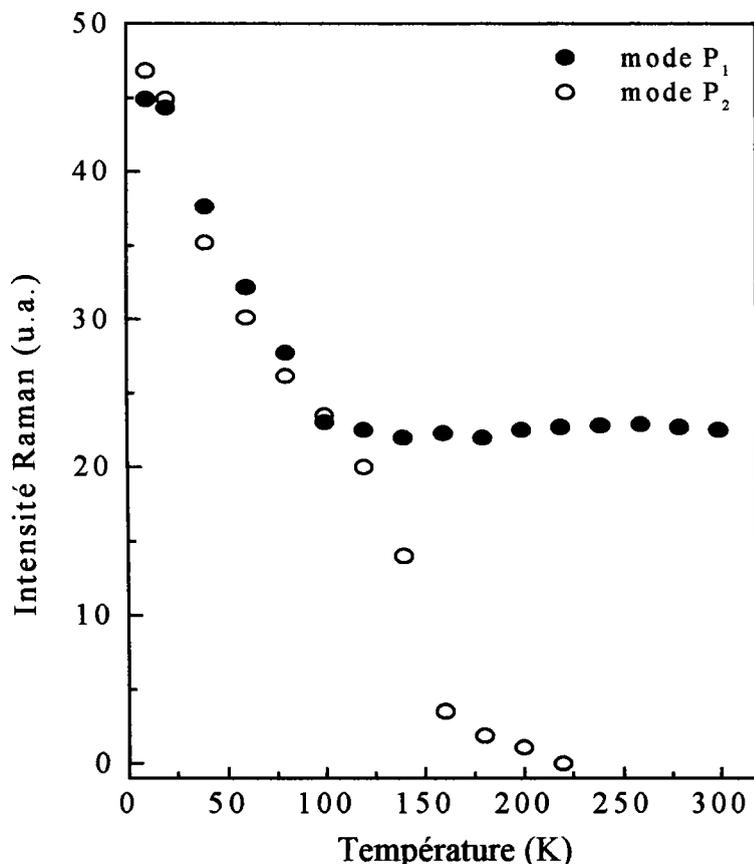


Figure V.22 : Variation en température de l'intensité intégrée des modes P1 et P2 de BTZC

Au-delà de 145 K, son intensité devient pratiquement constante jusqu'à la température ambiante. En ce qui concerne le mode P2, il perd 70 % de son intensité dans l'intervalle [10–145] K. A partir de 145 K son intensité reste pratiquement constante jusqu'à 200 K.

2.3.2 - DISCUSSIONS ET CONCLUSION

Comme on a pu le constater dans cette étude Raman à basses températures, le comportement de l'ensemble des paramètres du mode attribué aux vibrations d'élongation des liaisons Zn—Cl, mettent en évidence une anomalie à une température particulière estimée à environ 145 K. Ce résultat indique la présence d'une transition de phase. Afin de cerner le plus précisément possible le mécanisme transitionnel, nous allons nous intéresser à la nature des liaisons entourant les atomes de zinc et de chlore.

L'examen de la structure d'une molécule de BTZC [16] montre que l'atome de zinc est lié avec deux atomes de chlore formant deux liaisons de type Zn—Cl. Ces deux liaisons occupent les bases du tétraèdre Zn Cl₁ Cl₂ S. La séparation du mode P de Zn—Cl en deux modes P1 et P2 est probablement dû à la distorsion de ce tétraèdre. Cette déformation est influencée par la nature des liaisons type hydrogène N-H...Cl que peut former chaque atome de chlore avec les deux groupements NH₂ voisins. Ainsi, pour des températures supérieures à environ 145 K, chacun des deux atomes de chlore peut former, une liaison de type N-H...Cl avec une probabilité égale avec l'un ou l'autre des deux groupements NH₂ provenant des deux molécules voisines. Ceci se traduit par l'apparition mode P. A basse température une seule liaison avec un groupement NH₂ est favorisée, donnant ainsi deux modes distincts P1 et P2, traduisant ainsi une distorsion du tétraèdre.

L'évolution continue des paramètres du mode de vibration de Zn—Cl indique que la transition est du second ordre, de nature ordre-désordre.

Ne connaissant pas exactement le mécanisme de la transition de phase, nous n'entreprendrons pas une analyse analogue fondée sur les modèles appliqués à ZTS et à CTS.

2.3.3 - Description et analyse des spectres Raman de BTCC

La figure V.23.a présente l'évolution du spectre Raman en fonction de la température entre 10 K et 300 K dans la région 10 cm^{-1} à 250 cm^{-1} , plus particulièrement le mode attribué aux mouvements d'élongation des liaisons Cd—Cl observé à 191 cm^{-1} à 10 K, noté mode R. Le mode observé à 224 cm^{-1} à la même température, décrivant les mouvements d'élongations des liaisons Cd—S, est pris à titre de comparaison. La figure V.23.b est un agrandissement de la figure V.23.a dans la région $160\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$.

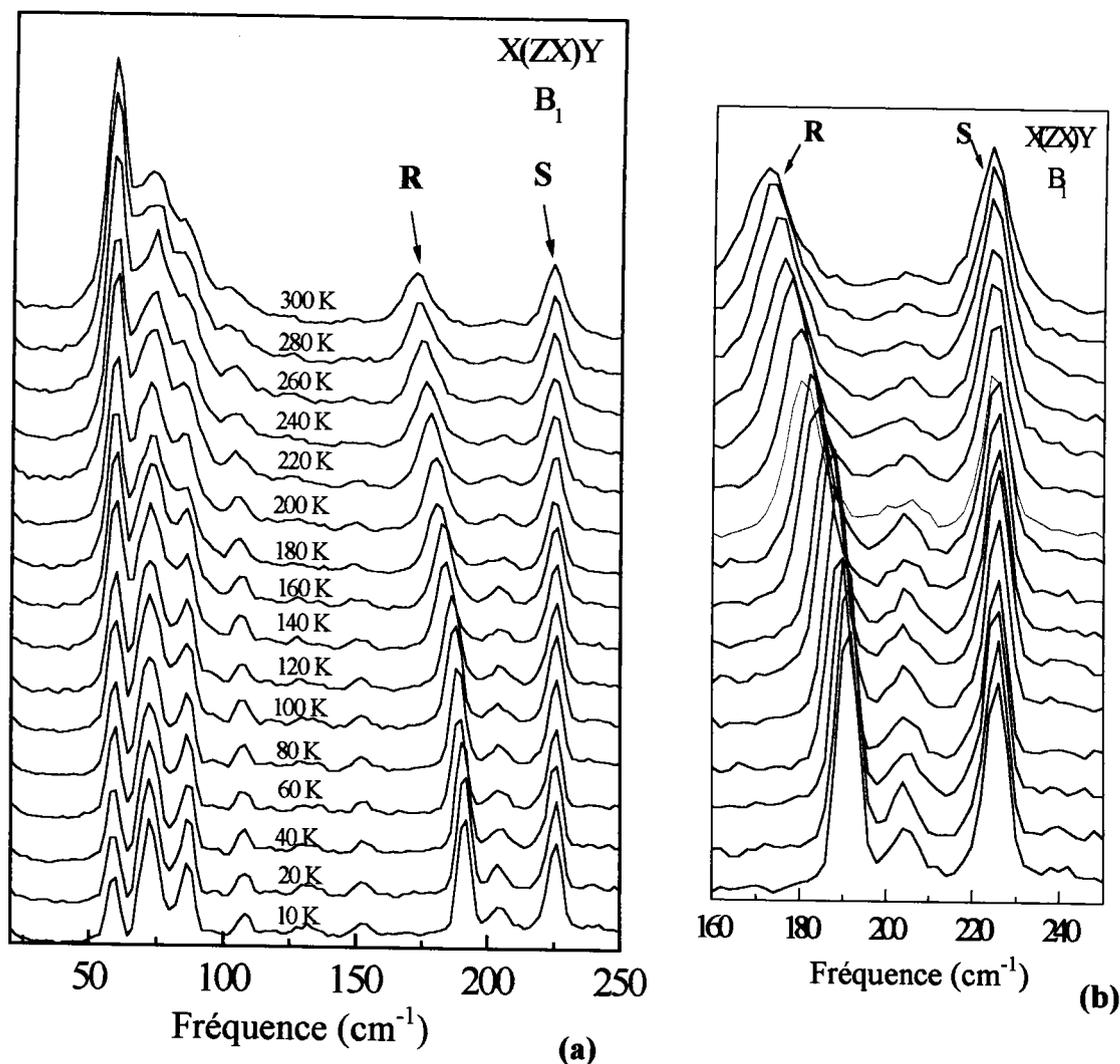


Figure V.23 : Spectres Raman de BTCC en fonction de la température
(a) [$10\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$], (b) [$160\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$]

Afin d'étudier le comportement du spectre Raman en fonction de la température des modes R et S, nous reportons sur les figures ci-dessous l'évolution de la fréquence, de la largeur à mi-hauteur et de l'intensité intégrée de ces modes en fonction de la température.

L'évolution de ces paramètres est donnée respectivement sur les figures V.24, V25 et V.26.

2.3.2.a - Description et analyse de l'évolution de la fréquence

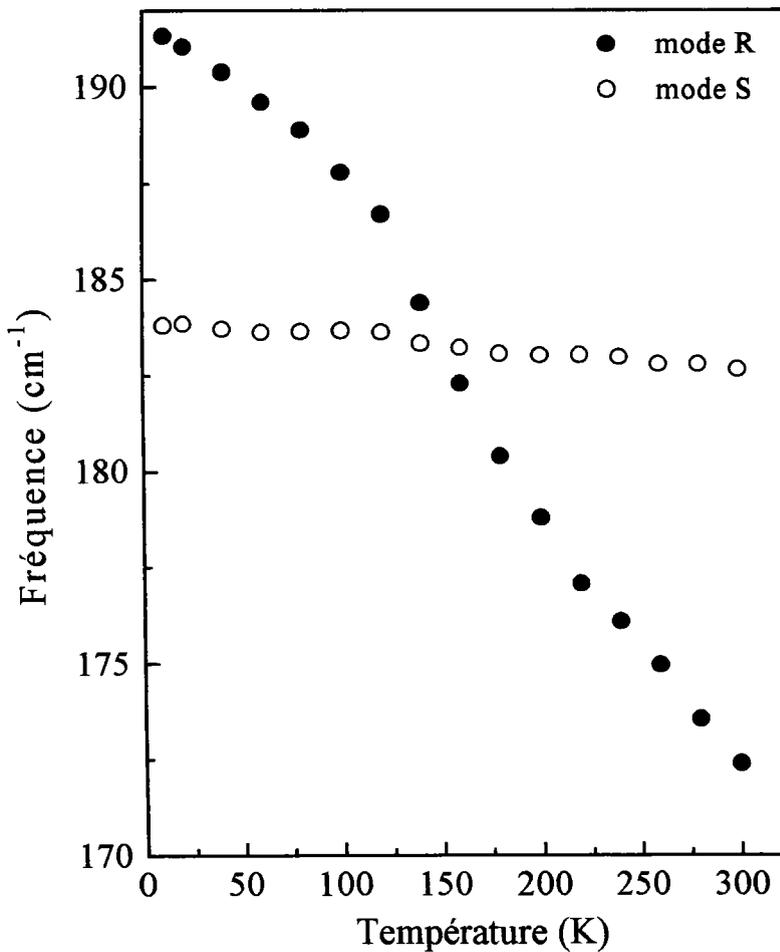


Figure V.24 : Variation en température de la fréquence des modes R et S de BTCC

Sur la figure V.24, nous représentons l'évolution de la fréquence en fonction de la température des modes R et S. Nous constatons que le mode R est très sensible à la

température et présente une diminution importante de sa fréquence comparée à celle du mode S. En effet, lorsqu'on augmente la température, on observe un déplacement très important en fréquence qui passe de 191 cm^{-1} (10 K) à 172 cm^{-1} (300 K) ; le rythme de cette diminution semble se modifier lorsqu'on traverse la température de 150 K. La courbe présente une anomalie du type point d'inflexion à la température d'environ 145 K. Quant au mode S, il voit sa fréquence passer de 225 cm^{-1} (10 K) à 224 cm^{-1} (300 K) en présentant un léger point d'inflexion à la même température de 145 K.

2.3.3.b - Description et analyse de l'évolution de la largeur à mi-hauteur

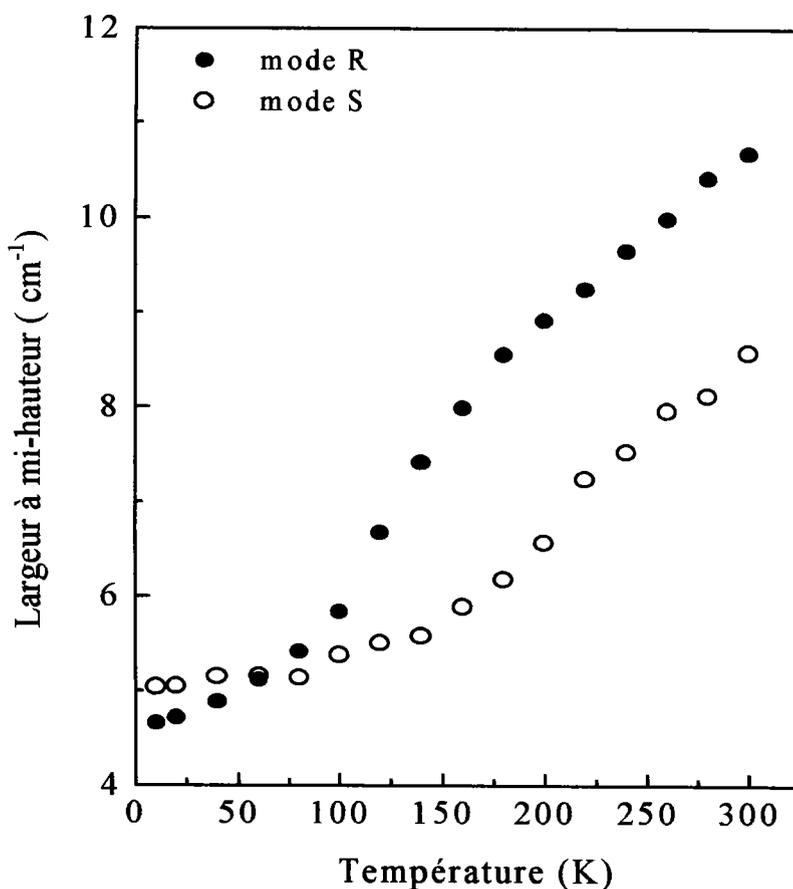


Figure V.25 : Variation en température de la largeur à mi-hauteur des modes R et S de BTCC

Sur la figure V.25 est donnée le comportement de la largeur à mi-hauteur des modes R et S en fonction de la température. Le mode R présente un élargissement notable

de son amortissement dans le domaine de températures étudié ; ce comportement est caractérisé par un point d'inflexion entre 140 K et 150 K. Cet élargissement est probablement lié à l'apparition d'un désordre autour de cette température. Quant au mode S, son évolution est moins importante, néanmoins elle présente un changement de pente entre 140 K et 150 K.

L'évolution des largeurs à mi-hauteur des modes S et R en fonction de la température nous permet donc de constater également un point d'inflexion situé à environ 145 K et de confirmer la présence d'une transition de phase au voisinage de cette température.

2.3.3.c - Description et analyse de l'évolution de l'intensité intégrée

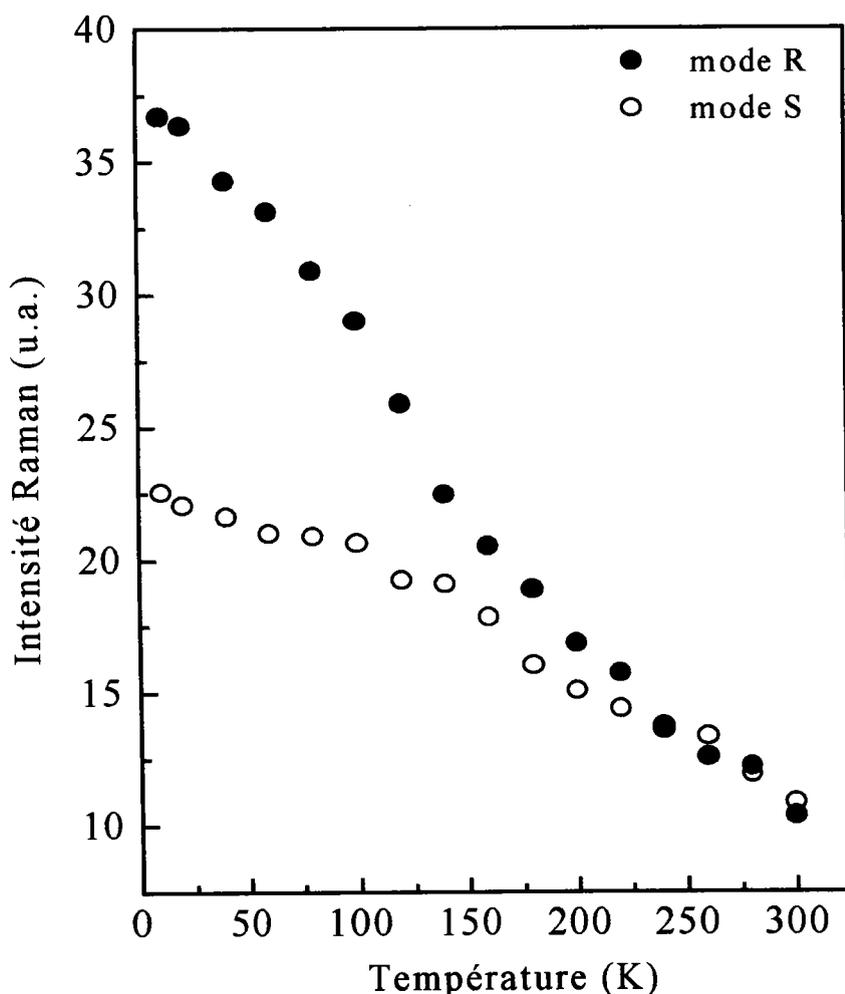


Figure V.26 : Variation en température de l'intensité intégrée des modes R et S de BTCC

L'évolution de l'intensité intégrée des modes R et S en fonction de la température est illustrée sur la figure V.26. La première caractéristique est la diminution importante de l'intensité intégrée du mode R. Cette diminution devient plus accentuée quand la température s'approche de l'intervalle [140-150] cm^{-1} et se traduit par une anomalie d'inflexion à la température d'environ 145 K. L'intensité intégrée du mode S subit une diminution moins importante, caractérisée par un changement de pente à une température proche de 145 K.

2.3.4 - Discussion et conclusion

Les anomalies observées dans l'évolution de la fréquence, de la largeur à mi-hauteur ainsi que de l'intensité intégrée du mode R, attribué aux mouvements d'élongation de la liaison Cd—Cl de BTCC sont le signe de l'existence d'une transition de phase à une température estimée à 145 K.

Comme dans le cas de BTZC, en nous basant sur la structure de BTCC [17], nous tentons une explication de la nature du mécanisme transitionnel responsable de cette transition. Dans BTCC, l'atome de cadmium est tétracoordonné à deux atomes de chlore et deux atomes de soufre. Les atomes de chlore forment les sommets de l'un des tétraèdres Cd Cl₁ Cl₂ S. Chaque atome de chlore est au voisinage de deux groupements NH₂ de la thiourée, pouvant ainsi former une liaison de type hydrogène. A haute température la probabilité de liaison avec l'un ou l'autre des groupements NH₂ est la même impliquant un désordre dans la structure. L'abaissement de température permet à l'ordre de s'établir et pour des températures $T < T_c$ une seule liaison NH...Cl est favorisée. Ceci provoque une légère déformation de la liaison Cd—Cl caractérisée par les anomalies observées.

Cette transition ne peut être attribuée à un changement structural. En effet, les spectres sous différentes polarisations obtenus à basse température sont toujours caractéristiques d'une structure orthorhombique et le nombre de modes observés en dessous de T_c reste toujours égal à celui des modes au dessus de la température de

transition. La continuité dans l'évolution des différents modes, ainsi que l'absence d'hystérésis thermique est en faveur d'une transition de second ordre, du type ordre désordre.

REFERENCES

- [1] P. da R. Andrade and S. P.S. Porto, *Solid State Commun.* **13**, 1249 (1973)
- [2] I. Seo, S. Kittaka and Y. Makita, *Jap. Appl. Phys.* **7**, 780 (1968)
- [3] C. Carabatos-Nédelec and P. Becker, *J. Raman Spectroscopy* **25**, 261 (1997)
- [4] P. da R. Andrade, A. D. Prasad Rao, R. S. Katiyar, and S. P. Porto, *Solid State Commun.* **12**, 547 (1974)
- [5] F. Jebari, thèse de doctorat, Metz (1994).
- [6] H. Mori, *Progr. Theo. Phys. Japan* **33**, 423 (1965)
- [7] R. Kubo, et al., *Many-Body Problems*, p.235, Benjamin, New York (1969)
- [8] I. Seo, S. Kittaka et Y. Makita, *Jpn J. Appl. Phys.* **7**, 780 (1968).
- [9] W. Dultz and H. Ihlefeld, *J. Chem. Phys.* **58 (8)**, 3364 (1973)
- [10] A. D. Bruce, W. Taylor, and A. F. Murray, *J. Phys. C* **13**, 483 (1980)
- [11] W. Dultz, *J. Chem. Phys.* **65**, 2812 (1976)
- [12] Z. Iqbal and F. J. Owens (ED.), *Vibrational spectroscopy of Phase transitions*, Academic Press Inc., Orlando 1984.
- [13] C. Calvo, *J. Chem. Phys.* **33**, 1721 (1960)
- [14] K. Swaminathan and H. M. N. Irving, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1291 (1964)
- [15] E. B. Sandell, *calorimetric Determination of trace Elements*, p. 199. Interscience (1959).
- 16 N. R. Kuncher and M.R. Truter, *J. Chem. Soc.* 3478 (1958)
- [17] M.Nardelli, L. Cavalca and A. Braibanti, *Gazz. Chim.* **87**, 137 (1957)

CONCLUSION GENERALE

Nous nous proposons dans ce travail d'apporter une contribution à l'étude de quelques propriétés des composés du type $M[CS(NH_2)_2]_3SO_4$ et $M[CS(NH_2)_2]_2Cl_2$, où $M = Zn, Cd$. Pour mener à bien cette étude, nous avons synthétisé des monocristaux, de ZTS, CTS, BTZC et BTCC, de taille et de qualité optique satisfaisantes.

Nous allons tenter de faire une présentation synthétiques des réponses nouvelles apportées aux questions que nous sommes posés au début de cette étude.

- La diffraction des rayons X et l'étude préliminaire par la spectroscopie infrarouge ainsi que la génération de second harmonique ont montré que les cristaux de CTS et de BTZC cristallisent dans un groupe ponctuel non centrosymétrique et manifestent aisément des propriétés optiques de non linéarité.

- Les thermogrammes DSC et ATG ont montré que les composés étudiés sont thermiquement stables. Leur domaine de stabilité s'étend jusqu'aux températures de fusion. Ils ne présentent pas d'anomalie thermique par conséquent, on note l'absence de transitions de phase à **haute température** ($> 300\text{ K}$).

- La détermination des enthalpies des liaisons intermoléculaires a montré que le processus de fusion est lié à la rupture des liaisons hydrogène ou types hydrogène dans les différents composés. Ces liaisons semblent jouer un rôle important sur les valeurs des températures de fusion. La substitution des groupements sulfates par les atomes de chlore fait baisser d'une manière importante la température de fusion dans les cristaux correspondants.

- L'étude par la spectroscopie Raman en fonction de la température nous a permis de donner une tentative d'attribution des modes de vibration, à température ambiante et à 10 K, des composés CTS, BTZC et BTCC et à 10 K pour ZTS.

- Nous avons pu mettre en évidence l'existence de transitions de phase à **basse température** dans les quatre composés. L'évolution continue des paramètres spectraux et l'absence d'hystérésis thermique ont montré que ces transitions sont de second ordre et du type ordre-désordre, ainsi :

Les composés ZTS et CTS présentent deux transitions de phase du second ordre. Les températures des transitions sont respectivement $T_{c1} = 60$ K et 55 K et $T_{c2} = 122$ K et 134 K. Ces transitions de phase sont liées aux mouvements d'élongations des groupements NH_2 de la thiourée.

Les composés BTZC et BTCC subissent une seule transition de phase de type second ordre. La température de cette transition a été estimée à 145 K pour les deux cristaux. Cette transition se manifeste par une déformation de la liaison Zn-Cl pour BTZC et Cd-Cl pour BTCC.

- L'analyse de la variation de la fréquence, de l'amortissement et de l'intensité intégrée des raies Raman en fonction de la température de ZTS et CTS a permis d'interpréter la nature des mécanismes liés à ces transitions de phase. Elle nous a permis de calculer la hauteur des barrières de potentiel, le temps et les longueurs de corrélation, ainsi que les valeurs des exposants critiques caractérisant ces transitions.

En conclusion, le travail présenté dans ce mémoire, apporte une contribution à des réponses nouvelles quant à la connaissance des propriétés physiques des composés ZTS, CTS, BTZC et BTCC, dans l'objectif d'éventuelles applications technologiques utilisant ce type de matériaux dans le domaine de l'optique non linéaire.

Perspectives

- Une suite intéressante de nos études est la mesure des coefficients électro-optiques des composés CTS et BTZC et l'étude de l'influence des substitutions dans les différents cristaux sur le comportement de ces coefficients. Il en est de même pour la génération de seconde harmonique, très évidente dans ces matériaux, même sous forme de poudre.
- Le développement récent des matériaux mixtes (ou hybrides) de type organo-minéraux ouvre une nouvelle perspective pour la synthèse de nouvelles familles de molécules caractérisées par une forte polarisabilité. Comme perspectives à ce travail, nous avons entamé la synthèse et l'étude d'une série de composés analogues du type $M(\text{tu})_2\text{I}_2$, $M(\text{Su})\text{SO}_4$, $M(\text{Su})\text{Cl}_2$, où $M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Br}, \text{Hg}$; $\text{tu} = \text{thiourée}$ et $\text{Su} = \text{selénourée}$; dans lesquels nous avons substitué les ions métalliques et les molécules organiques afin de modifier la structure cristalline et d'aboutir à des cristaux fortement acentriques donnant des effets d'optique non linéaire que nous espérons plus intenses.

Le travail présenté dans ce mémoire est une étude expérimentale sur des matériaux organométalliques pour l'optique non linéaire. Nous avons synthétisé quatre monocristaux de type $M[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3\text{SO}_4$ et $M[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}_2$, où $M = \text{Zn}, \text{Cd}$ et $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 = \text{Thiourea}$

La diffraction des rayons X et l'étude par spectroscopie infrarouge nous ont permis de montrer que ces composés cristallisent dans un groupe ponctuel non centrosymétrique et manifestent aisément des propriétés optiques de non linéarité.

Les thermogrammes DSC et ATG ont montré que les composés étudiés sont thermiquement stables. Leur domaine de stabilité s'étend jusqu'aux températures de fusion. Ils ne présentent pas d'anomalie thermique, on note l'absence de transitions de phase à haute température. La détermination des enthalpies des liaisons intermoléculaires a montré que le processus de fusion est lié à la rupture des liaisons hydrogène ou types hydrogène dans les différents composés. Ces liaisons semblent jouer un rôle important sur les valeurs des températures de fusion.

L'étude par la spectroscopie Raman en fonction de la température nous a permis de donner une tentative d'attribution des modes de vibration, à température ambiante et à 10 K. Nous avons pu mettre, aussi, en évidence l'existence de transitions de phase à basse température dans les quatre composés. L'évolution continue des paramètres spectraux et l'absence d'hystérésis thermique ont montré que ces transitions sont de second ordre et du type ordre-désordre.

L'analyse de la variation de la fréquence, de l'amortissement et de l'intensité intégrée des raies Raman en fonction de la température, de ZTS et CTS, a permis d'interpréter la nature des mécanismes liés à ces transitions de phase. Elle nous a permis de calculer la hauteur des barrières de potentiel, le temps et les longueurs de corrélation, ainsi que les valeurs des exposants critiques caractérisant ces transitions.

This work is an experimental study of a new organometallic nonlinear optical materials. We have synthesized four monocystals $M[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3\text{SO}_4$, $M[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}_2$ and, $M = \text{Zn}, \text{Cd}$ and $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 = \text{Thiourea}$.

The X-ray diffraction and the infrared spectroscopy have allowed us to prove that these compounds crystallize in a non-centrosymmetric space group and show easily detectable nonlinear optical properties.

DSC and ATG thermograms have shown that the compounds are thermally stable, the range of this stability goes from room temperature to their own fusion temperature. They give no evidence of any thermal anomalies and we have not noticed any phase transitions at high temperature. The determination of the enthalpies of the intermolecular bands has shown that the fusion process is linked to the rupture of the hydrogen bands in the different compounds. It seems that these bands play an important effect in the stability of the compounds.

The Raman spectroscopy studies as function of temperature have enabled us to propose an assignment of the observed vibrational modes at room temperature and 10 K. We have also shown the existence of phase transitions at low temperature for the four compounds. The continuous evolution of the spectral parameters and the absence of thermal hysteresis have shown that the transition are found to be of second order and of order disorder type.

The analysis of the wavenumber, the damping and the Raman integrated intensity of ZTS and CTS have permitted us to interpret the nature of the phase transitions mechanisms. So we have been able to calculate the height of the potential barriers, the correlation time and length as well as the values of the critical exponents characterizing the transition.