



**HAL**  
open science

**Cristallogénèse et étude structurale, thermodynamique  
et spectroscopique du formiate de lithium monohydrate :  
rôle du groupement organique et des liaisons hydrogène  
dans les propriétés vibrationnelles**

Khalid Mouaïne

► **To cite this version:**

Khalid Mouaïne. Cristallogénèse et étude structurale, thermodynamique et spectroscopique du formiate de lithium monohydrate : rôle du groupement organique et des liaisons hydrogène dans les propriétés vibrationnelles. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1997. Français. NNT : 1997METZ010S . tel-01777197

**HAL Id: tel-01777197**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01777197>**

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](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

6111985

S/M3



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



## THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE METZ

pour obtenir le grade de

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

par

**Khalid MOUAÏNE**

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19970225
Cote	S/M3 97/10
Loc	Magasin

**CRISTALLOGENESE ET ETUDE STRUCTURALE,  
 THERMODYNAMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DU FORMIATE DE  
 LITHIUM MONOHYDRATE - ROLE DU GROUPEMENT  
 ORGANIQUE ET DES LIAISONS HYDROGENE DANS LES  
 PROPRIETES VIBRATIONNELLES.**

*soutenu le 08 Janvier 1997, devant la commission d'examen*

**B. PREVOT**  
**B. WYNCKE**  
**C. WECKER**  
**F. BREHAT**  
**R. GRUBER**  
**J.J. HEIZMANN**  
**P. BECKER**  
**C. CARABATOS-NEDELEC**

*Chargé de Recherche au CNRS de Strasbourg, rapporteur*  
*Chargé de Recherche au CNRS de Nancy, rapporteur*  
*Maître de Conférences à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, examinateur*  
*Professeur à l'Université de Nancy I, examinateur*  
*Professeur à l'Université de Metz, président*  
*Professeur à l'Université de Metz, examinateur*  
*Maître de Conférences à l'Université de Metz, co-directeur de thèse*  
*Professeur à l'Université de Metz, co-directeur de thèse*

---

## DEDICACES



Le chemin était long et dur, mais il a fallu y croire pour y arriver.

Ce mémoire est pour moi l'occasion tant souhaitée et attendue, pour témoigner ma profonde reconnaissance à toutes celles et tous ceux qui, par leur générosité humaine, à un moment donné m'ont aidé, instruit et guidé dans mes premiers pas.

Tout d'abord je dédie ce travail à **Mes PARENTS** (KHADIJA et ABDELÂTI) pour leur amour, leur soutien moral, financier et pour tous les sacrifices qu'ils m'ont toujours apportés. Je leur exprime ma profonde reconnaissance.

J'aimerais exprimer ma joie et mon admiration envers mes soeurs (SAMIRA et KENZA), mes frères (MOHAMED et NOUR-EDDINE) et ma belle soeur (SOPHIA); auxquels je voudrais dire: vous êtes adorables et nous formons une famille formidable.

Je tiens à remercier aussi ma cousine SAIDA et KAMAL qui malgré la grande distance n'ont cessé de me rendre visite et de me soutenir. Merci beaucoup.

Mon très cher ami **Rachid MOUSSADDAR**, Docteur de l'Université de Metz, je voudrai te dire que les mots m'échappent pour exprimer mon admiration et ma joie d'avoir un ami comme toi. Je suis très fier que nous soyons amis.

M<sup>lle</sup> **Fatiha GALFOUT**, quoique je dise, ça ne sera suffisant pour te remercier de ta gentillesse, de ta disponibilité, de tes services et essentiellement ton soutien moral dans les moments difficiles. Je partage avec toi ce travail. Je te souhaite la continuité et la réussite dans tes projets d'avenir.

Je voudrai dire également à: **EL AZZAOU**, **Rhazi Assia**, Mouzdahir, Mourid, El Hassani, Brahim, Azzaitouni, Najjari, Khadija, Christophe, Nabil, Bouchera,..., que j'ai eu beaucoup de chances d'avoir des ami(e)s comme vous dans un moment où les ami(e)s se font très rares.

---

## REMERCIEMENTS



Le présent travail a été effectué au Laboratoire Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques (M.O.P.S) du Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides (C.L.O.E.S) de l'Université de Metz et de Supélec.

Je remercie M<sup>f</sup> Paul BECKER, Maître de Conférences Docteur d'État à l'Université de Metz d'avoir dirigé ce travail malgré ses nombreuses occupations et de m'avoir fait profiter de sa grande expérience dans la croissance des cristaux. Ces conseils avisés et ces multiples encouragements m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement M<sup>f</sup> Constantin CARABATOS-NEDELEC, Professeur à l'Université de Metz et fondateur du C.L.O.E.S, de sa confiance, de sa disponibilité, de son humour et de l'apport scientifique tout au long de ce travail. Son ouverture d'esprit sur d'autres cultures, sa générosité humaine, sa clairvoyance, seront une référence et une source d'inspiration. Je lui exprime ma plus profonde gratitude.

Mes remerciements vont également au directeur du C.L.O.E.S, M<sup>f</sup> G. KUGEL, Professeur, et au directeur du M.O.P.S., M<sup>f</sup> M. FONTANA, Professeur.

J'adresse mes remerciements à M<sup>f</sup> B. WYNCKE, Chargé de recherche au C.N.R.S de Nancy et à M<sup>f</sup> B. PREVOT, Chargé de recherche au C.N.R.S de Strasbourg, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail et d'en avoir accepté la tâche de rapporteur.

J'adresse également mes vifs remerciements à M<sup>f</sup> C. WECKER, Maître de Conférences à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg qui a accepté de juger ce travail. Un grand merci à M<sup>f</sup> R. GRUBER, Professeur à l'Université de Metz, qui a bien voulu examiner notre travail et pour m'avoir permis de réaliser les mesures D.S.C, A.T.G et Infrarouge.

Je remercie également M<sup>f</sup> F. BREHAT, Professeur à l'Université de Nancy 1, et M<sup>f</sup> J. J. HEIZMANN, Professeur à l'Université de Metz, qui ont bien voulu examiner notre travail.

Je remercie mes collègues du Laboratoire (Adil, Karima, Omar,...), en particulier mes camarades de l'équipe M<sup>f</sup> M. KEMICHE, Docteur de l'Université de Metz et M<sup>f</sup> M. OUSSAÏD (Doctorant) de leur sympathie et des discussions enrichissantes partagées.

Enfin, merci au personnel de la bibliothèque Universitaire de Metz de leur accueil et de leur service, particulièrement à celui du service de prêt inter-bibliothèques.

---

# SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u> .....	i→iii
---------------------------	-------

CHAPITRE I.....	1
GENERALITES ET RESULTATS ANTERIEURS .....	1
<u>INTRODUCTION</u> .....	1
<u>I 1- Etudes structurales et stabilité thermique</u> .....	2
1.1 - Données structurales.....	2
* <u>Rappel général sur les liaisons hydrogène</u> : .....	9
1.2 - Etudes thermiques et domaines de stabilité.....	15
<u>I 2- Résultats des études par spectroscopie Raman et infrarouge sur LiHCOO.H<sub>2</sub>O</u> .....	15
<u>I.3 - Les propriétés optiques non linéaires</u> .....	21
3.1 - Coefficients électro-optiques.....	22
3.2- Génération du second harmonique .....	25
3.2.1- Transmission optique .....	25
3.2.2- Les applications de LiHCOO.H <sub>2</sub> O .....	26

CHAPITRE II .....	27
SYNTHESE ET STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE .....	27
<u>INTRODUCTION</u> : .....	27
<u>II.1 - Synthèse des monocristaux de FLMH par évaporation du solvant</u> .....	27
1.1- Elaboration à température ambiante .....	28
1.2- Elaboration en étuve .....	29
a - Description technique de l'étuve .....	29
b - Elaboration à température constante .....	30
c - Elaboration par variation de la température .....	31
d - Synthèse de FLMH avec du carbonate de lithium(Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) .....	31
<u>II.2 - Confirmation de la structure</u> .....	31
2.1 - Dispositifs expérimentaux .....	31
a - La source des rayons X.....	32
b - La chambre de précession: .....	32
b.1 - Clichés de précession: .....	34
b.2 - Résultats: .....	35
<u>II.3 - Discussion de la structure</u> .....	38
3.1 - Morphologies cristallines .....	38
3.2 - Structure cristallographique .....	40
a - Symétrie cristalline.....	40
b - description et discussion de la structure.....	40
b.1- L'ion lithium : .....	43
b.2 - L'ion formiate : .....	43
b.3 - Molécule d'eau et liaisons hydrogène : .....	43
3.3 - Conclusion: .....	46

---

CHAPITRE III.....	47
ETUDES THERMIQUES DES MONOCRISTAUX.....	47
INTRODUCTION:.....	48
<u>III.1 - Principes de mesures et dispositifs expérimentaux</u> .....	48
3.1.1 - L'analyse calorimétrique différentielle.....	48
3.1.2 - La thermogravimétrie.....	49
<u>III.2 - Résultats de l'analyse thermique du FLMH</u> .....	51
<i>a - Analyse en TG:</i> .....	51
Conclusion:.....	56
<i>b - Analyse en DSC:</i> .....	56
Conclusion:.....	62

---

CHAPITRE IV.....	63
ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES COMPOSES DE FORMIATE DE LITHIUM MONOHYDRATE.....	63
INTRODUCTION.....	63
<u>IV.1 - Aspects expérimentaux</u> .....	64
4.1.1 - La diffusion Raman.....	64
4.1.2 - Le dispositif expérimental.....	65
4.1.3 - Les conditions expérimentales utilisées.....	66
4.1.4 - Les échantillons utilisés.....	66
<u>IV.2 - Analyse des modes de vibration par la théorie des groupes</u> .....	67
4.2.1- Tenseurs Raman et activité infrarouge.....	67
4.2.2 - Dénombrement des modes de vibration par la théorie des groupes.....	68
4.2.3 - Modes internes et modes externes de vibration.....	69
<u>IV.3 - Description et analyse des spectres Raman</u> .....	71
4.3.1 - Température ambiante.....	71
4.3.1.1 - <i>Etude des spectres Raman à température ambiante (<math>0 &lt; \nu &lt; 3600 \text{ cm}^{-1}</math>) et attributions des modes de vibration.</i> .....	71
<i>a: Interprétation des spectres</i> .....	72
<i>a-1 : Les modes de vibration de l'ion <math>\text{HCOO}^-</math></i> .....	72
<i>a-2 : Combinaisons et harmoniques</i> .....	77
<i>a-3 : Les modes liés aux vibrations de la molécule d'eau (<math>\text{H}_2\text{O}</math>)</i> .....	77
4.3.1.2 - <i>Spectre infrarouge de FLMH à température ambiante (<math>400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}</math>).</i> 80	
<i>b : Interprétation du spectre</i> .....	80
<i>b-1 : Les vibrations de l'ion <math>\text{HCOO}^-</math></i> .....	80
<i>b-2 : Combinaisons et harmoniques</i> .....	81
<i>b-3 : Les modes liés aux vibrations de la molécules d'eau</i> .....	81
4.3.2 - Etude en fonction de la température.....	84
4.3.2.1 - <i>Basses températures</i> .....	84
4.3.2.1.1 - <i>Etude de l'évolution des modes associés aux liaisons hydrogène en fonction de la température (10K-300K)</i> .....	84
<i>a- Modèle interprétatif des vibrations des liaisons hydrogène</i> .....	84
<i>b - Domaine spectral (<math>\nu &lt; 350 \text{ cm}^{-1}</math>)</i> .....	90
<i>c - Domaine spectral (<math>2600 &lt; \nu &lt; 3600 \text{ cm}^{-1}</math>).</i> .....	94
<i>d - Conclusion</i> .....	98

---

---

4.3.2.1.2 - Etude de l'évolution des modes de rotation associés au groupement formiate en fonction de la température (10K-300K).....	98
a - Analyse des pics 1, 2, 3, et 4 ( $\nu < 350\text{cm}^{-1}$ ) .....	98
b - Analyse du mode de vibration C—H ( $\nu_1(A_1)=2860\text{ cm}^{-1}$ ).....	103
c - Conclusion .....	106
4.3.2.2 - Hautes températures.....	106
a - Mise en évidence d'une transition de phase.....	106
b - Effet de perte de masse sur le réseau cristallin .....	111
c - Conclusion .....	115

---

<u>I - CONCLUSION GENERALE:</u> .....	116
<u>II - PERSPECTIVES:</u> .....	119
<u>III - BIBLIOGRAPHIE:</u> .....	120

---



## **INTRODUCTION**

Le matériau formiate de lithium monohydraté  $\text{LiHCOO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (FLMH) existe depuis quelques dizaines d'années. Ses propriétés physiques en général n'ont été exploitées qu'à partir des années soixante dix [1, 2, 3]. Le composé a été cristallisé pour la première fois par I.Nitta [4], qui a également déterminé les premières données cristallographiques.

Dans un premier temps, la structure cristallographique a été déterminée par diffraction des rayons X [5] et ensuite complétée par une étude de diffraction neutronique [6].

Cette structure assez complexe, se présente sous forme de feuillets; des liaisons types hydrogène sont établies entre les plans des molécules. La présence de la molécule d'eau dans la structure joue un rôle très important; elle assure le maintien de ces feuillets par deux liaisons hydrogène, en se liant d'un côté avec une molécule d'eau et d'un autre côté avec l'ion formiate.

Le composé reste donc intéressant et attractif du fait de sa non linéarité liée à cette molécule d'eau de cristallisation [7].

## **« Introduction générale »**

---

Les études de spectroscopie Raman [7-11] et de réflectivité infrarouge [12] ont mis en évidence d'importantes propriétés vibratoires qui nécessitent d'être exploitées. En plus de ces propriétés vibratoires, le FLMH possède des activités optiques tels que:

\*Modulation de la lumière (effet Pockels) [13].

\*Génération d'harmoniques [1, 2, 13-19].

et d'autres propriétés optiques non linéaires [13, 17-23].

Tous ces auteurs se sont intéressés à ce cristal, ils ont essayé d'effectuer ou d'améliorer la mesure des différentes propriétés optiques non linéaires, et d'élargir son domaine d'application.

Compte tenu de tous ces éléments, nous avons remarqué que les travaux antérieurs restent incomplets, notamment sur le rôle de la molécule d'eau et ses deux liaisons hydrogène quand celles-ci sont soumises à des contraintes externes. De ce fait, nous avons entrepris de préciser la structure, en particulier le comportement de chaque entité moléculaire, et de définir la stabilité du cristal afin de pouvoir recommander son utilisation dans les domaines où il reste performant et compétitif.

Nous nous sommes donc intéressés aux propriétés thermodynamiques et optiques par analyse des spectres Raman et de transmission infrarouge (IR).

Notre étude commence par un chapitre bibliographique, dans lequel nous avons rassemblé le maximum de résultats antérieurs au présent travail afin de préciser notre objectif.

Dans le chapitre II, nous exposons les différentes méthodes qui nous ont conduit à la fabrication de bons échantillons (grande taille, bonne qualité optique). De plus, nous détaillons la structure cristallographique, notamment la nature des différentes liaisons présentes, et nous décrivons l'environnement de chaque entité moléculaire. Nous avons aussi déterminé les différents paramètres de maille par diffraction des rayons X.

## **« Introduction générale »**

---

Le troisième chapitre, est consacré aux études thermodynamiques du cristal. Ainsi, nous avons réalisé une série d'enregistrements de thermogrammes en fonction de la masse de l'échantillon. Compte tenu des résultats nous avons pu définir le domaine de stabilité du matériau en utilisant deux techniques d'analyse thermique:

\*Analyse calorimétrique différentielle.

\*Analyse thermogravimétrique.

Nous signalons l'absence de toutes données bibliographiques similaires, et nous présenterons pour la première fois des thermogrammes pour ce matériau.

Le chapitre IV concerne l'étude des spectres de diffusion Raman en fonction de la température et de la polarisation de la lumière, ainsi que l'attribution des différents nombres d'ondes aux modes de vibration correspondants. Nous présentons aussi un spectre de transmission infrarouge enregistré sur de la poudre de FLMH. Nous nous intéresserons également aux éventuelles transitions de phases du composé. Nos interprétations des spectres Raman à haute température seront renforcées par les résultats du chapitre III. Une première étude permettant le suivi des vibrations O...O et O—H en fonction de la température sera également discutée.

Dans ce chapitre nous essayerons de comprendre les effets du départ des molécules d'eau de cristallisation du réseau cristallin et les répercussions qu'elles peuvent avoir sur les vibrations des différents groupements moléculaires.

Nous achevons notre travail par une conclusion générale dans laquelle nous récapitulerons les différents résultats et nous présenterons des perspectives de travaux futurs.

# CHAPITRE I

## GENERALITES ET RESULTATS ANTERIEURS

### INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous exposons une sélection de résultats antérieurs publiés dans la littérature, décrivant la structure du composé, ses propriétés vibratoires en fonction de la température et les différentes techniques qui ont été utilisées pour caractériser ce type de matériau.

Au cours de notre recherche bibliographique, nous avons constaté que beaucoup de chercheurs se sont intéressés au cristal et notamment à ses propriétés optiques non linéaires qui lui ont permis d'ouvrir certains domaines d'applications [1, 2, 3].

## **I.1- Etudes structurales et stabilité thermique**

### ***1.1 - Données structurales***

De formule chimique  $\text{LiHCOO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , ce cristal est soluble dans l'eau (figure I.1), dans laquelle il cristallise sous forme anhydre à partir de  $94^\circ\text{C}$  [24].

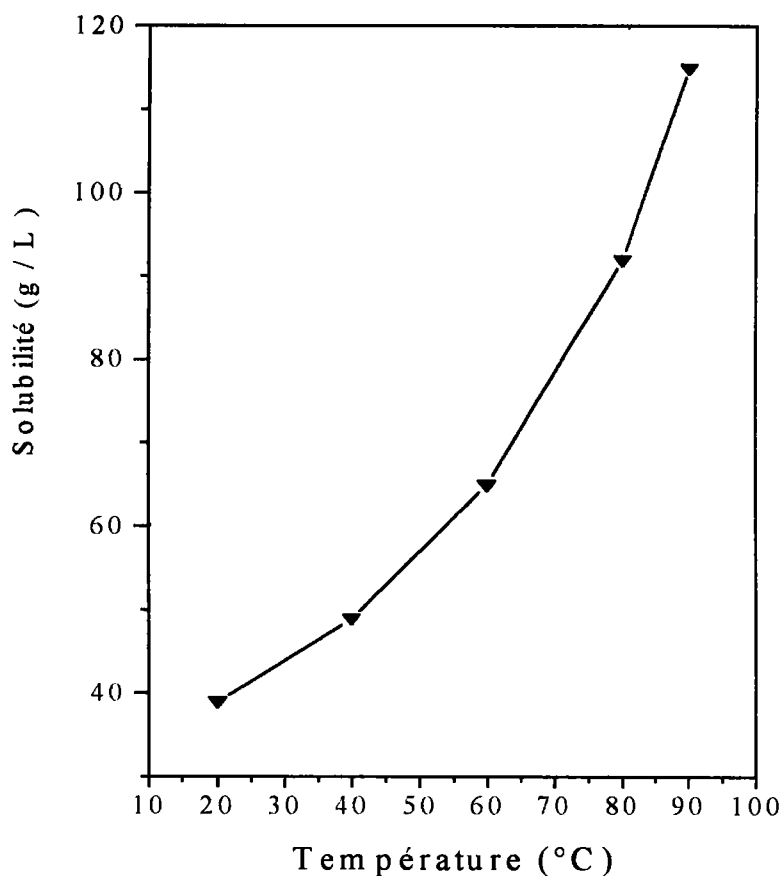


Figure I.1 : Courbe de solubilité de  $\text{LiHCOO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [ref 24].

Les premières données cristallographiques sur le formiate de lithium monohydraté (FLMH) ont été publiées par Nitta [4]. La structure complète fut déterminée à la fois par A.Enders et al.[5] par diffraction des rayons X, et par R.Tellgren et al.[6] par diffraction neutronique. Les deux techniques confirment que le FLMH cristallise dans un système orthorhombique, avec quatre molécules par maille ( $Z=4$ ), de groupe spatial  $\text{Pbn}2_1$  ( de groupe ponctuel

mm2), ses paramètres de mailles sont [5]:  $a = 6,483 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,973 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,847 \text{ \AA}$ , et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

Pour le groupe spatial  $Pbn2_1$ , les coordonnées des positions équivalentes d'un point général sont [5]:

$$(x, y, z); (-x, -y, \frac{1}{2} + z); (\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z); (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z).$$

Si on prend un autre choix d'axes pour décrire la structure correspondant au groupe spatial  $Pna2_1$ , les positions équivalentes d'un point général sont [6]:

$$(x, y, z); (-x, -y, \frac{1}{2} + z); (\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z); (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z).$$

La figure I.2, montre la disposition des molécules dans la cellule élémentaire [8], ainsi que la coordination de la chaîne d'eau et de l'ion  $\text{Li}^+$ .

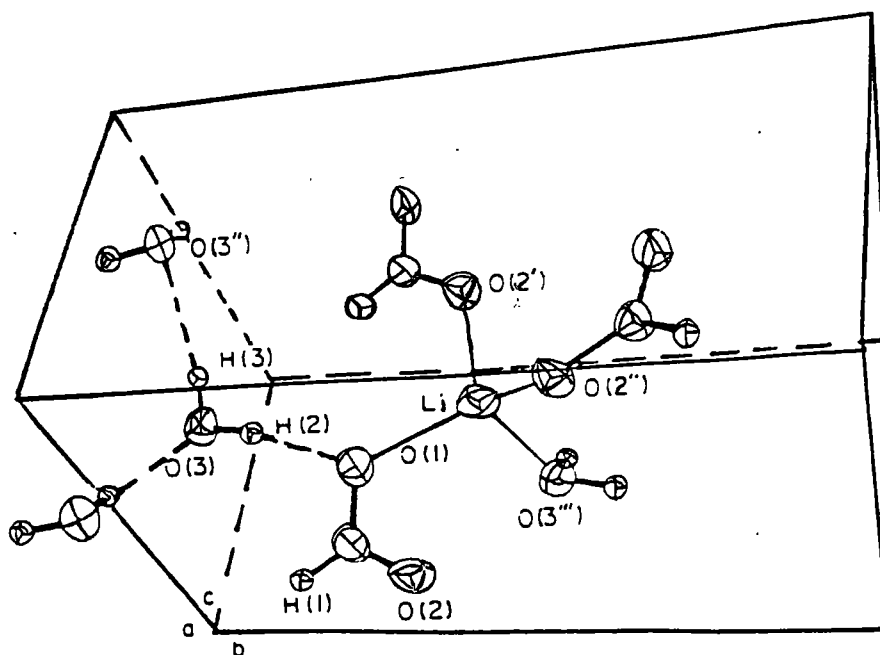


Figure I.2: Disposition des différentes molécules dans la cellule élémentaire du FLMH.

Les quatre molécules ( $Z=4$ ) existant à l'intérieur de la maille élémentaire [6], ainsi que le nombre et la nature des liaisons de chaque groupement sont illustrés sur la figure I.3:

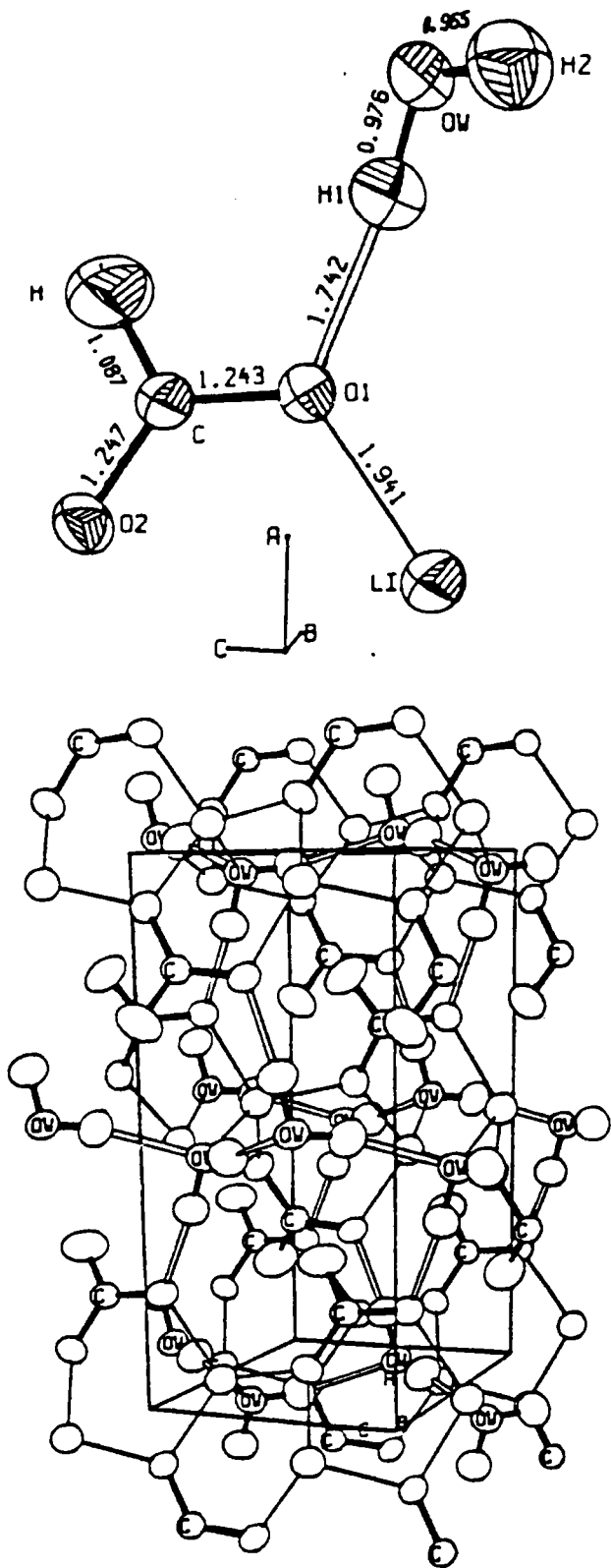


Figure I.3: Vue montrant les différents types de liaisons et leur longueurs correspondantes dans le FLMH [ref 6].

Les figures I.4 et I.5 ci-dessous représentent une projection de la maille élémentaire dans les plans (0, b, c) [ref 25] et (a, b, 0) [ref 26] respectivement.

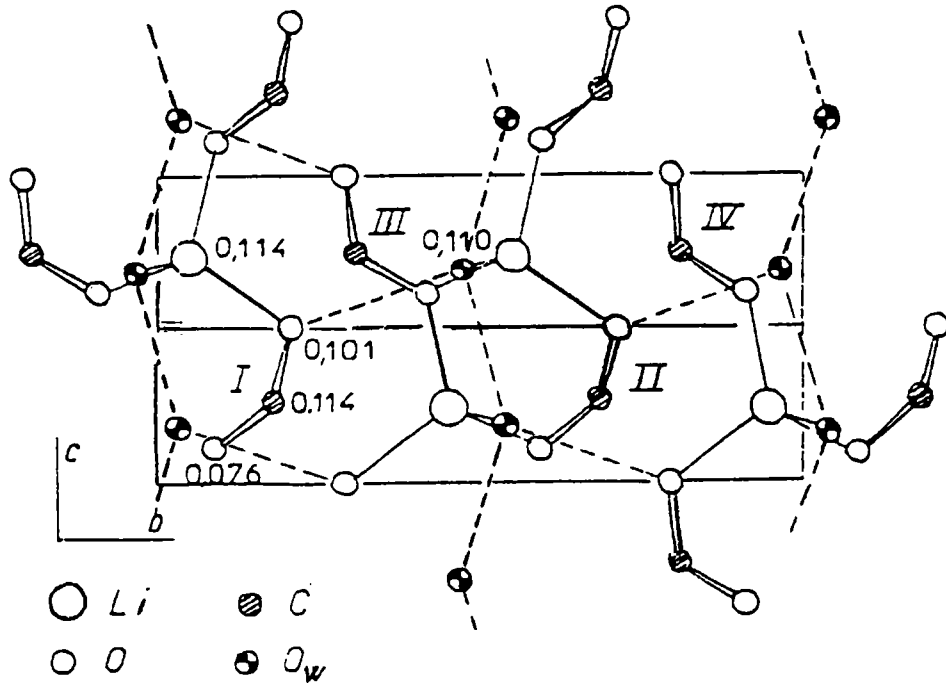


Figure I.4: Structure cristallographique du LiHCOO.H<sub>2</sub>O vue le long de l'axe a.

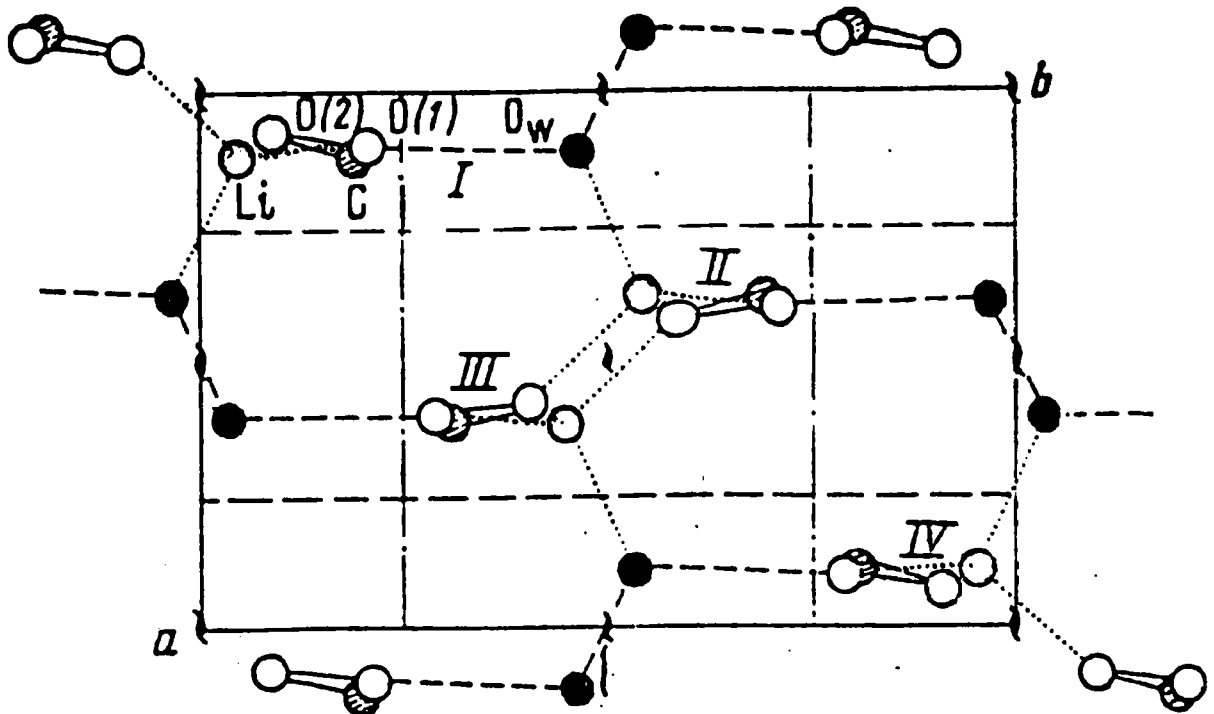


Figure I.5: Structure cristallographique dans le plan (a, b, 0), montrant la position de l'axe hélicoïdal et son action sur les différents atomes.



Dans le tableau I.1, nous avons regroupé les coordonnées des différents atomes à l'intérieur de la cellule élémentaire représentée sur la figure I.3; elles ont été déterminées par diffraction neutronique [6].

Atome	X/a	Y/b	Z/c
Li	0,04930	0,11649	-0,22983
C	0,19527	0,11269	0,25418
O(1)	0,20808	0,09969	0
O(2)	0,09021	0,07861	0,38537
O(w)	0,46555	0,10972	-0,17894
H	0,28276	0,15978	0,37157
H(1)	0,37101	0,10835	-0,12803
H(2)	0,47622	0,02391	-0,33975

Tableau I.1: Coordonnées atomiques (en Å) dans le FLMH.

Les valeurs des longueurs des liaisons et des angles déterminées dans le FLMH par rayons X [5] et par diffraction neutronique [6] sont regroupées dans les tableaux I.2 et I.3 respectivement.

<b>A - Liaisons</b>	<b>B - Distances (Å)</b>
C — O(1)	1,244
C — O(2)	1,248
C — H(1)	0,88
O(1) .... O(3)	2,715
O(3) .... O(3'')	2,897
Li — O(2')	1,923
Li — O(2'')	1,954
Li — O(1)	1,938
Li — O(3''')	1,974
<b>C - Angles</b>	<b>D - Valeurs (degrés)</b>
O(1) — C — O(2)	125,5
O(1) — C — H(1)	115
O(2) — C — H(1)	120
O(3) — H(2) .... O(1)	170

Tableau I.2: Longueurs des liaisons et angles dans le FLMH [ref 5].

<b>A - Distances (Å)</b>			
C — O(1)	1,243	O(w) — H(1)	0,976
C — O(2)	1,247	O(w) — H(2)	0,965
C — H	1,087	H(1) — H(2)	1,568
Li — O(2)	1,927	Li — O(2)'	1,979
Li — O(1)	1,941	Li — O(w)	1,980
<b>B - Angles ( degrés)</b>			
O(2) — C — O(1)	125,53	O(2) — Li — O(2)'	110,12
H — C — O(1)	117,17	O(2) — Li — O(w)	108,96
H — C -- O(2)	117,30	O(1) — Li — O(2)'	112,30
H(1) — O(w) — H(2)	107,84	O(1) — Li — O(w)	108,89
O(2) — Li — O(1)	112,11	O(2) — Li — O(w)	104,10

Tableau I.3: Distances interatomiques et angles dans LiHCOO.H<sub>2</sub>O [ref 6].

La structure cristallographique montre la présence de deux sortes de liaisons hydrogène dans le cristal. La première, plus longue, se forme entre deux molécules d'eau (2.897Å). La deuxième, plus courte, associe une molécule d'eau et une fonction d'acide formique (2.714 Å).

Afin de mieux comprendre aussi bien le comportement physico-chimique que les propriétés que peuvent manifester ces liaisons hydrogène en présence

d'un élément excitateur (température, lumière laser,...), nous allons essayer de récapituler les différents travaux effectués et publiés sur ce type de liaisons.

**\* Rappel général sur les liaisons hydrogène :**

Les forces d'interactions sont des forces qui peuvent sous certaines conditions, conduire à la formation d'une liaison hydrogène (L H) entre d'une part des atomes électronégatifs tel que O, N, F, Cl et d'autre part, des atomes H ayant au préalable une liaison covalente avec des atomes similaires. Elle ne se présentent que dans des cas limités mais peuvent prendre une très grande importance pratique; c'est le cas pour l'eau dans le FLMH. Ces liaisons sont d'une nature très particulière car elles impliquent des atomes d'hydrogène dont la très petite taille et la tendance à se polariser positivement permettent une interaction assez intense avec les atomes électronégatifs voisins, créant une liaison efficace entre ces atomes.

A l'origine on attribuait une nature quasi covalente à la liaison hydrogène, pensant qu'elle impliquait le partage d'un proton entre deux atomes électronégatifs. On reconnaît actuellement que la nature de la liaison est essentiellement de type *électrostatique* [27], pour au moins 2/3 de l'énergie de liaison. L'atome d'hydrogène n'est pas partagé mais reste lié par covalence à l'atome électronégatif d'origine, sa distance à l'autre atome étant nettement supérieure et l'angle de liaison étant généralement proche de 180°. L'énergie des liaisons hydrogène se situe généralement entre 10 et 40kJ/mole, plus fortes que les liaisons de Van Der Waals habituelles (autour de 1 à 4 kJ/mole) mais plus faibles que les liaisons covalentes (200 à 800 kJ/mole) [27, 28].

La formation d'une liaison hydrogène met en jeu cinq contributions principales [27]:

1) Une énergie d'origine *électrostatique* qui correspond à l'interaction coulombienne,  $E_{el}$ .

2) Une énergie *répulsive*,  $E_{rep}$ , correspondant au principe d'exclusion, évaluée par l'intégrale d'échange dans les calculs de chimie théorique.

3) Une contribution due à la *polarisation* d'une molécule A dans le champ de sa voisine B et vice versa, leur somme étant  $E_{pol}$ .

4) Une contribution de *transfert de charge*,  $E_{trans}$ , due à la délocalisation intermoléculaire des électrons.

5) Enfin l'énergie de *dispersion*,  $E_{disp}$ , qui provient de la corrélation de phase entre les déplacements instantanés des électrons qui stabilise la liaison.

Quand la molécule acide AH est engagée dans une liaison hydrogène A—H...B, le groupement de base présente un potentiel attractif supplémentaire pour le proton et peut créer par la suite un second puits de potentiel (II), comme le montre la figure ci-dessous [29].

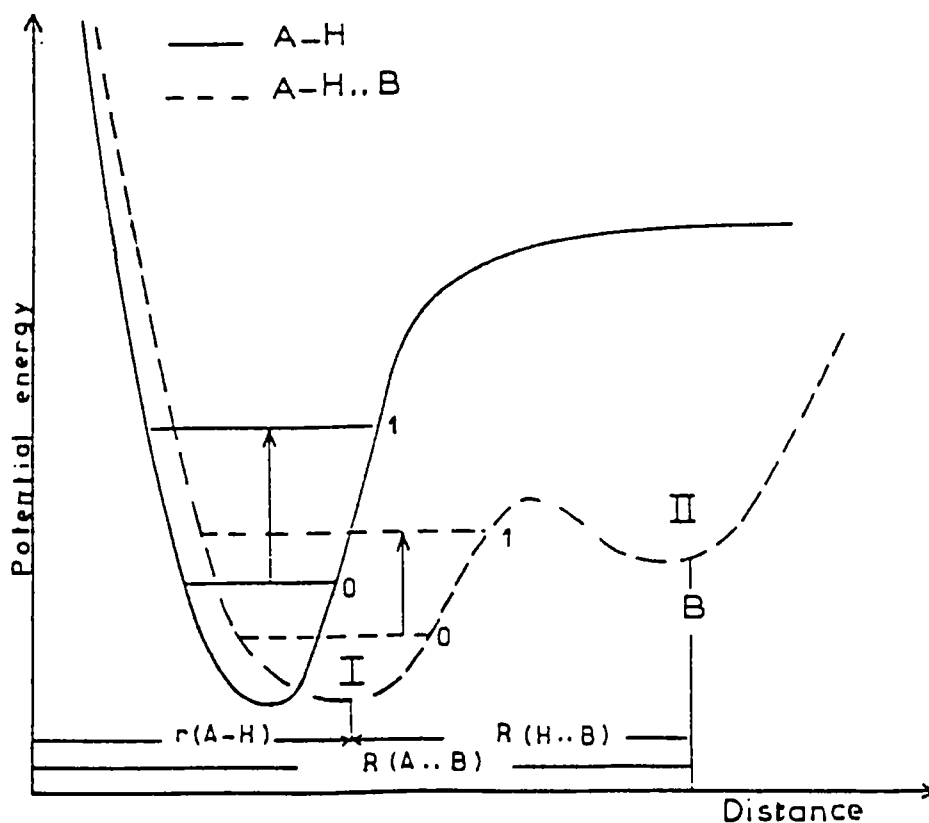


Figure I.6: Courbes d'énergies potentielle qualitatives du groupe AH libre (—) et impliqué dans une LH (- - -).

La fonction de l'énergie potentielle du groupe AH libre est modifiée par le potentiel B; celle-ci devient forte et les niveaux de transitions se rapprochent impliquant le déplacement de la bande des vibrations  $\nu(\text{A—H})$  vers les basses fréquences, détectées par spectroscopie infrarouge et / ou Raman.

En même temps, le proton du groupe AH se rapproche de B et la distance d'équilibre  $r(\text{A—H})$  augmente quand la distance intermoléculaire  $R(\text{A...B})$  diminue à une valeur égale à la somme des rayons de Van Der Waals des atomes A et B [29].

Ces changements de géométrie peuvent être détectés par les méthodes de diffraction neutronique et des rayons X [29].

Les premières études, dont nous disposons ont été publiées par R.E.Rundle et al. [30]. Ces auteurs ont établi une courbe empirique montrant une corrélation entre les longueurs des liaisons hydrogène et les fréquences de vibration O—H. Ces bandes de vibration sont larges, parfois difficiles à identifier et subissent un grand déplacement de fréquences. De plus, la faible intensité des pics caractérisant ces liaisons font que l'attribution de chaque liaison devient difficile et souvent aléatoire ou impossible.

En outre, les observations faites par Lord et al. [31] de l'effet isotopique montrent que les fréquences de vibration X—H...Y subissent un grand déplacement dû à l'affaiblissement de ces liaisons hydrogène, ainsi qu'au caractère anharmonique des vibrations de ce type de liaisons. Ces mêmes auteurs ont montré l'existence d'une relation linéaire entre le déplacement  $\Delta\nu$  des fréquences de vibration et les distances des liaisons hydrogène X—H...Y ( avec X et Y : O, N, F ).

Dans le même objectif, c'est à dire la caractérisation de ces liaisons, une étude par spectroscopie infrarouge des bandes de vibration et les distances des liaisons hydrogène dans les cristaux a été effectuée par G.C.Pimentel et al. [32].

La corrélation empirique, établie par ces auteurs [32], entre l'élongation des longueurs de liaisons  $R(X-H...Y)$  et le glissement de fréquences  $\Delta\nu$  du mouvement de vibration  $X-H$  pour différents types de liaisons hydrogène  $O-H...O$ ,  $N-H...O$ , et  $N-H...N$  sont représentées dans la figure I.7 ci-dessous.

$\Delta\nu$ : représente le glissement spectral par rapport à la fréquence de  $\nu(X-H)$  en l'absence de liaison hydrogène.

Pour:  $O-H...O$  :  $\Delta\nu = 4,43 \cdot 10^3 (2,84 - R)$

$N-H...O$  :  $\Delta\nu = 0,548 \cdot 10^3 (3,21 - R)$

$N-H...N$  :  $\Delta\nu = 1,05 \cdot 10^3 (3,38 - R)$

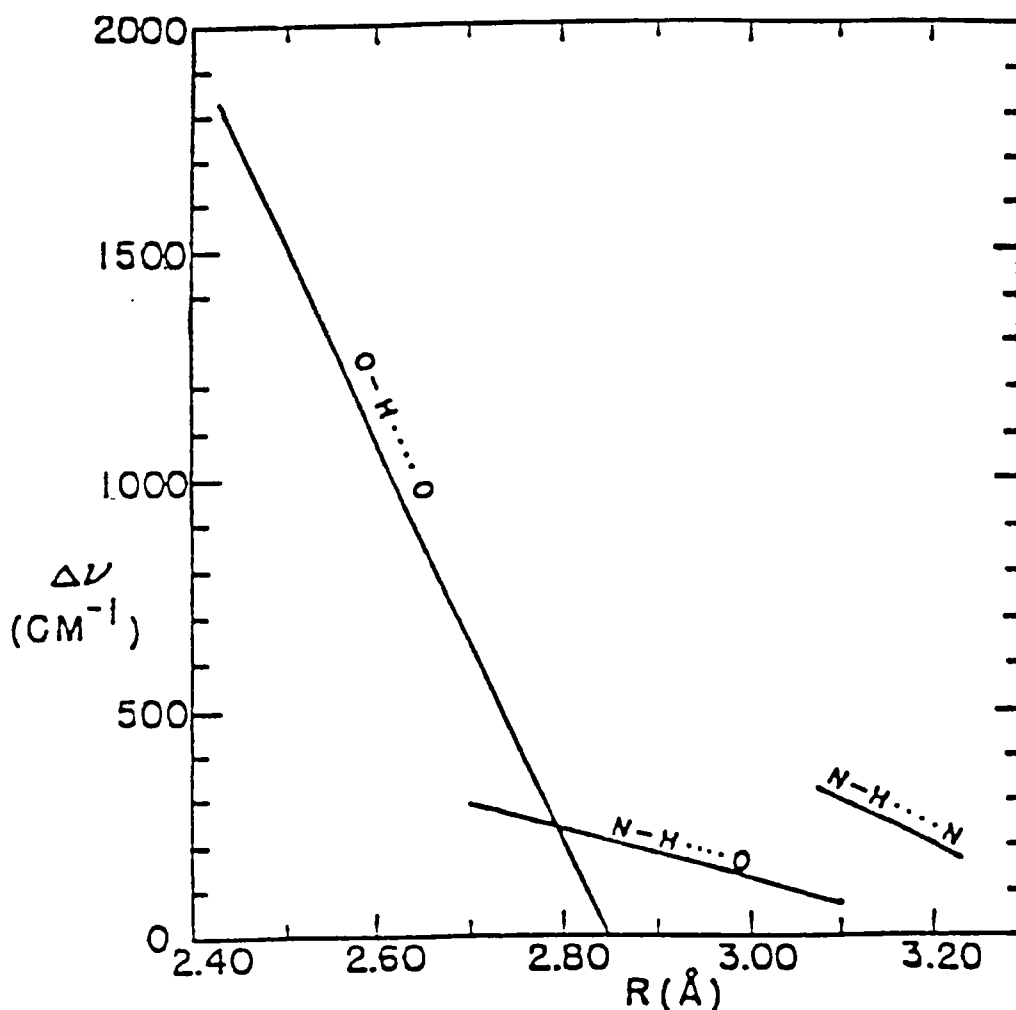


Figure I.7: Glissement de fréquences en fonction de différents types de L.H.

Une étude complémentaire plus rigoureuse pour différents types de liaisons hydrogène  $X-H\dots Y$  a été effectuée par Nakamoto et al.[33] (avec X, Y: O, N, F, et Cl).

Leurs résultats montrent que la linéarité existant entre la distance  $R(X-H\dots Y)$ , et le glissement  $\Delta\nu$  de la bande de vibration  $X-H$  n'est pas toujours vérifiée pour les différents types de liaisons hydrogène. Si on prend comme exemple la liaison  $O-H\dots O$ , on remarque sur les courbes que la partie linéaire correspond aux distances  $R \leq 2.80\text{\AA}$ ; au delà de cette distance les valeurs des fréquences sont beaucoup moins sensibles à l'augmentation de la longueur des liaisons hydrogène. On peut noter aussi que les liaisons  $N-H\dots O$  et  $O-H\dots N$  ne se comportent pas de la même manière vis à vis du changement de la longueur de la liaison hydrogène. En effet, la variation de la fréquence de vibration  $N-H$  est plus accentuée que celle de  $O-H$  lorsque la liaison s'allonge, ceci montre l'influence de l'électronégativité de l'atome donneur du proton impliqué dans une liaison hydrogène sur la pente de la courbe exprimant  $\nu(X-H)$  en fonction de  $R(X-H\dots Y)$ .

De plus, l'électronégativité, le rayon de Van Der Waals et la polarisabilité de chaque atome intervenant dans une liaison hydrogène contribuent également sur le positionnement de la bande de vibration caractéristique de  $X-H$ . Celle-ci augmente lorsque le rayon de Van Der Waals et la polarisabilité diminuent pour la même longueur de liaison [33].

La figure I.8 montre que les distances  $X-H$  augmentent exponentiellement lorsque les distances  $X-H\dots Y$  diminuent; ceci explique les faibles valeurs de fréquences trouvées dans le cas des courtes liaisons hydrogène. Grâce aux études des auteurs précédents [30, 31, 33], on est en mesure d'identifier les bandes de vibration internes des liaisons  $X-H$  pour différents types de liaisons  $X-H\dots Y$ , ainsi que d'estimer la longueur  $r(O-H)$  dans  $R(O-H\dots Y)$ .



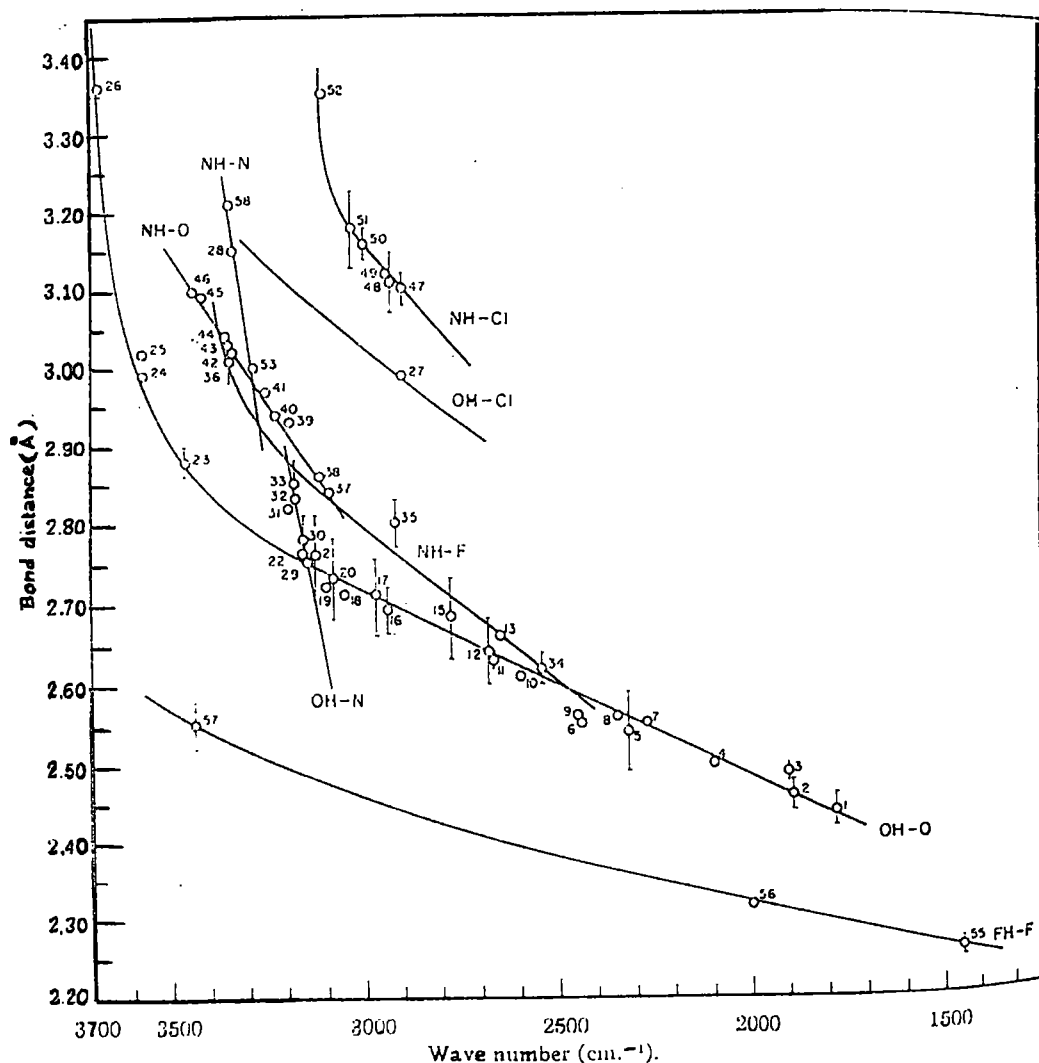


Figure I.8: Courbes de corrélation  $R(X-H...Y)=f[\nu(X-H)]$  [ref 33].

Ces résultats expérimentaux ne nous permettent pas de déterminer la fréquence de vibration de valence O...O; cependant, ceci est rendu possible à l'aide du modèle moléculaire proposé par les auteurs des références [34, 35].

Le modèle moléculaire est basé sur une fonction potentielle  $V$  particulière. A partir de celle-ci, nous pouvons calculer en fonction de la distance  $R(O...O)$  le glissement fréquentiel de  $(O-H)$ , les longueurs  $r(O-H)$ , les énergies des liaisons hydrogène ainsi que les constantes de forces  $k_{O...O}$ . Les hypothèses utilisées pour établir la fonction potentielle  $V$ , font que celle-ci s'applique avec

satisfaction pour décrire les propriétés des liaisons hydrogène dans les cristaux et dans les liquides [34]. En effet, les quantités calculées sont en accord avec celles obtenues par diffraction neutronique, spectroscopie infrarouge, Raman, et autres études expérimentales. Le modèle est capable aussi de définir les propriétés des autres types de liaisons hydrogène tels que HFH, NHN, NHO, OHN, etc.

### ***1.2 - Etudes thermiques et domaines de stabilité***

Outre l'étude de la déshydratation du FLMH effectué par Yuzvak et al. [26], nous signalons l'absence d'études thermiques détaillées susceptibles de délimiter les domaines de stabilité de la structure cristalline du composé. Par ailleurs, les auteurs des références [36-39] se sont intéressés à des structures contenant la fonction acide HCOOH, comme dans le cas des cristaux suivants: KHCOO, NaHCOO, MHCOO.2H<sub>2</sub>O (avec M= Mn, Zn, Cd, Mg,...). Ces travaux ont été focalisés sur la déshydratation ainsi que les transformations de phases de ces composés par enregistrement de leurs spectres infrarouges en fonction de la température.

A notre tour, nous avons consacré le chapitre III aux résultats de l'étude en température d'échantillons de FLMH au moyen de deux techniques d'analyse: la thermogravimétrie et la calorimétrie différentielle.

Nous avons réalisé des séries de manipulations sur du FLMH, en faisant varier la masse des échantillons et la vitesse de chauffe du four, afin de mieux cerner tant la perte de l'eau que la décomposition du cristal.

### **1.2- Résultats des études par spectroscopie Raman et infrarouge sur LiHCOO.H<sub>2</sub>O.**

Bien qu'on se soit intéressé très tôt à l'ion formiate en solution, et à l'état solide [40-47], et bien que la synthèse des cristaux est réalisée dès 1928 [4], les premiers enregistrements des spectres Raman du LiHCOO.H<sub>2</sub>O n'ont été réalisés par P.S.Ramanujan qu'en 1969 [9].

La figure I.9 représente le spectre Raman d'un échantillon non orienté mesuré à température ambiante entre  $(0-3500\text{cm}^{-1})$  avec une lumière de longueur d'onde  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ , tel que publié par P.S.Ramanujan [9].

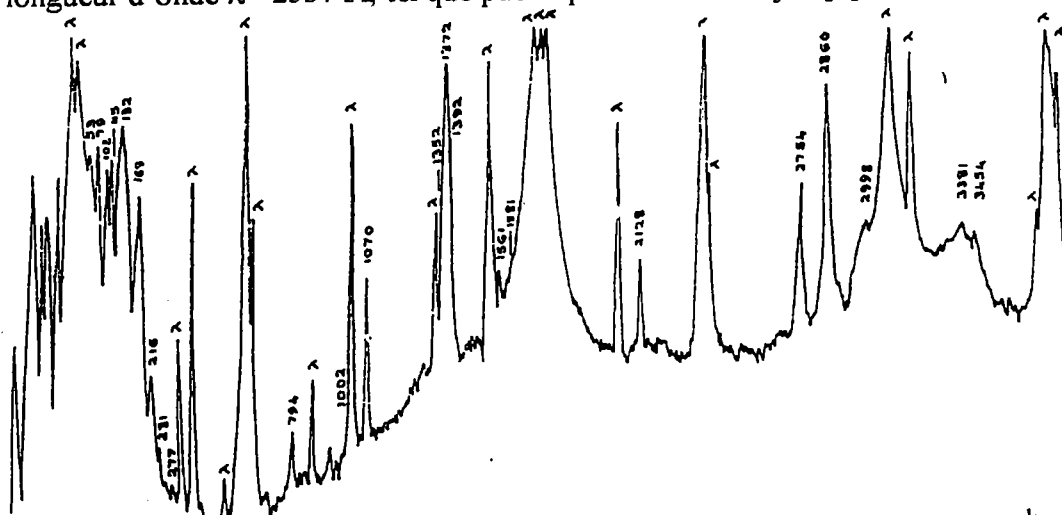


Figure I.9: Photomicrographie d'un spectre Raman de FLMH (0-3500 cm<sup>-1</sup>) [référence 9].

R.S.Krishnan et al.[7] ont enregistré les spectres Raman polarisés ( $0-3600 \text{ cm}^{-1}$ ) (figure I.10), d'un échantillon orienté, à 90K et à la température ambiante. Pour les mêmes températures ces auteurs [7] présentent les spectres infrarouge ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) de deux échantillons de FLMH dont l'un est légèrement deutéré (figure I.11(a et b)); une attribution de quelques pics a été proposée.

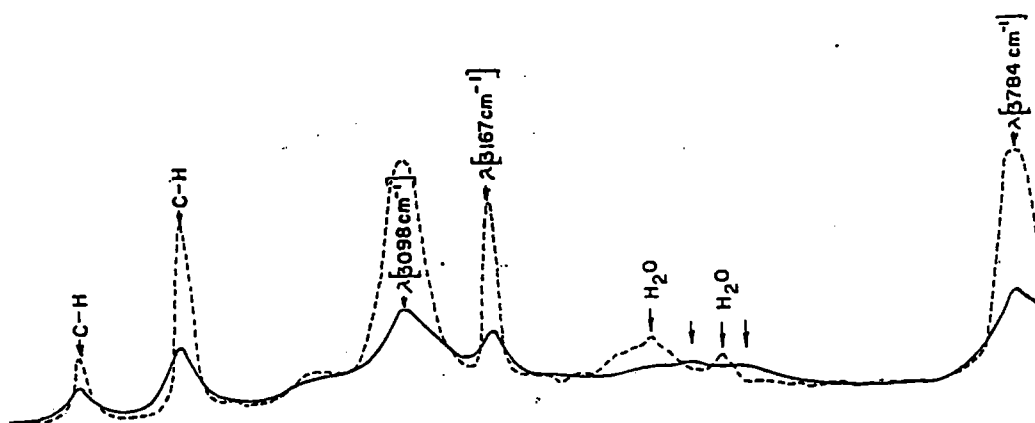


Figure I.10: Spectre Raman polarisé dans la région 2200-3700 cm<sup>-1</sup> [---, rétrodiffusion (b → b); —, diffusion à angle droit (b → c)].

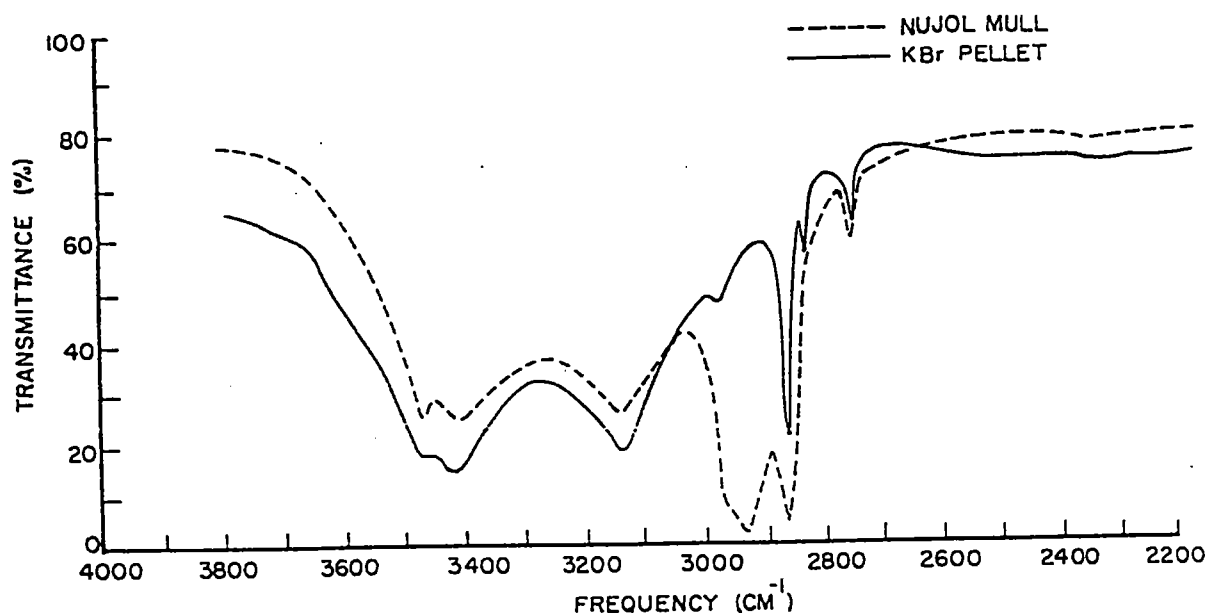


Figure I.11a: Spectre infrarouge [7] de FLMH dans la région (2200-4000cm<sup>-1</sup>).

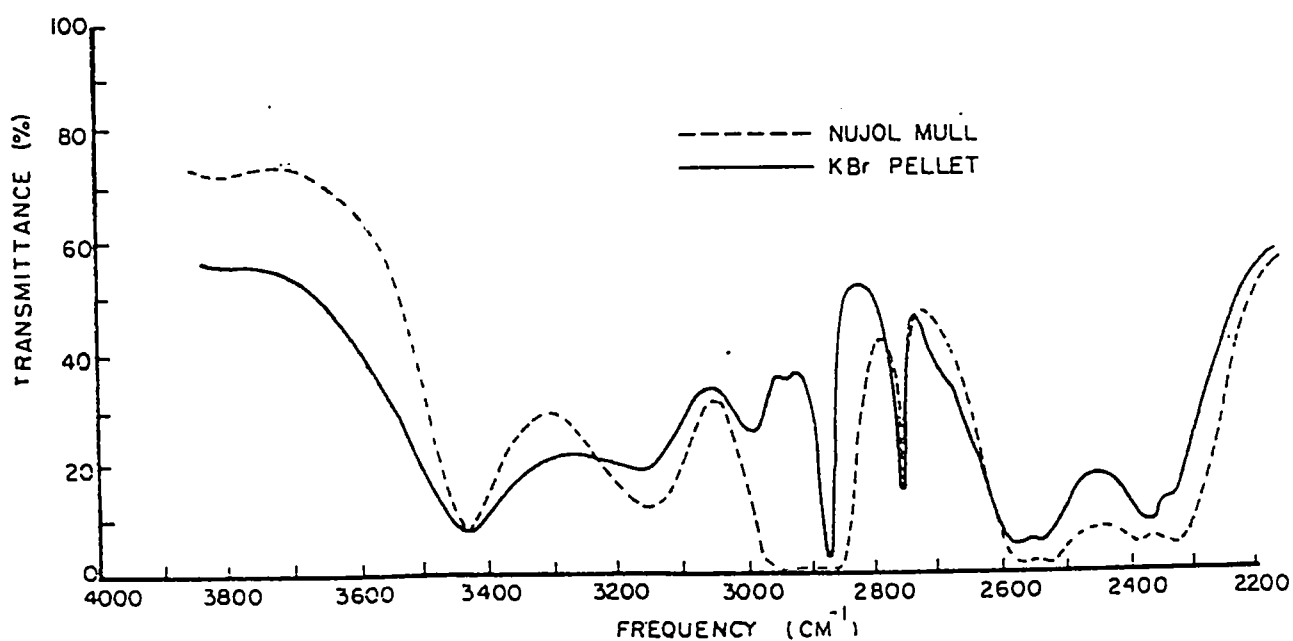


Figure I.11b: Spectre infrarouge (400-4000 cm<sup>-1</sup>) d'un échantillon de FLMH partiellement deutéré [7].

Une étude complémentaire aux précédentes, a été effectuée par Vierre et al.[12]; ces auteurs présentent une étude détaillée des spectres polarisés de

réflectivité infrarouge d'un monocristal, mesurés entre 10K et 295K, ceci dans un intervalle de fréquences: ( $300 < \nu < 3500 \text{ cm}^{-1}$ ). De nouvelles attributions, ainsi que le calcul des paramètres de dispersions et des constantes optiques ont été publiés dans la même référence [12].

Les travaux de Galzerani et al.[8] avaient pour objectif de déterminer et d'interpréter les modes Raman actifs (notamment les modes internes) pour différentes directions de propagation et de polarisation de la lumière laser ainsi que l'évolution en température des modes de vibration des liaisons hydrogène.

En outre, Polivanov et al.[10, 11], ont étudié, pour différentes directions du vecteur d'onde du phonon, l'effet de l'interaction entre les phonons optiques et la bande d'énergie d'un état à deux particules sur la résonance de Fermi observée dans les spectres Raman.

La figure I.12 ci-dessous, montre l'éclatement TO-LO des modes de vibration mesuré à 14K par Polivanov et al.[11]. La faible valeur de cet éclatement confirme le caractère faiblement ionique du cristal conclue auparavant par Galzerani et al.[8].

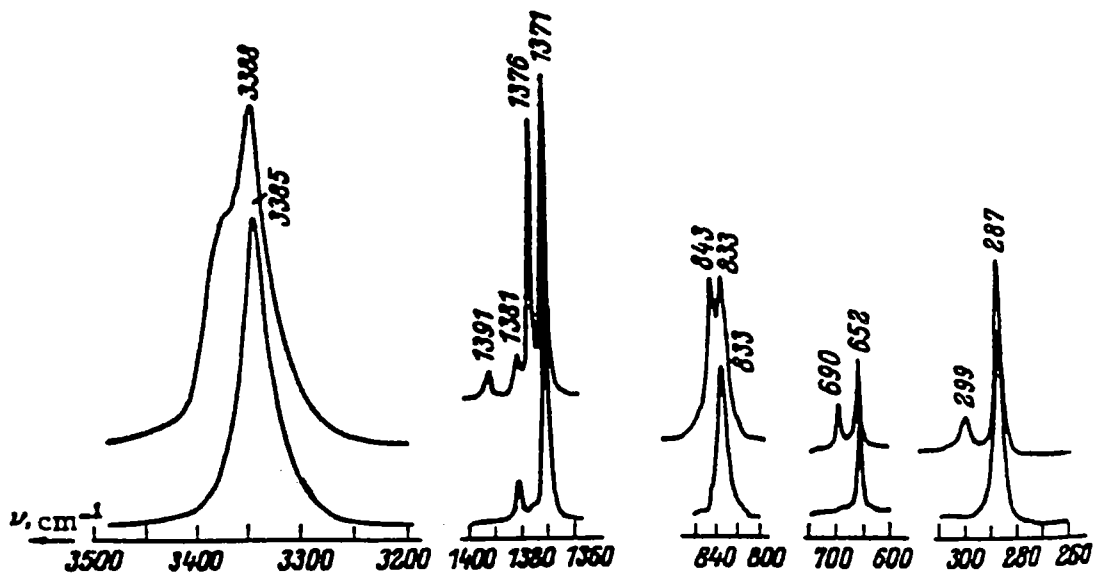


Figure I.12: Eclatement TO-LO de quelques pics en dans le FLMH observé en diffusion Raman.

La méthode de simulation par ordinateur effectuée par M.C.Wojcik et al.[48], utilisant des modèles statiques et dynamiques pour décrire quelques propriétés physico-chimiques du cristal (ferroélectricité, déshydratation, liaisons hydrogène, ...), montre qu'un cristal modèle de FLMH choisi par les auteurs de la référence [48] peut subir une transition ferroélectrique et la maille élémentaire reste orthorhombique; alors qu'aucune des études antérieures n'a mis en évidence un tel comportement du composé en présence d'une action extérieure. Pour la simulation, cette nouvelle structure reste stable à température ambiante après suppression du champ électrique externe. Elle se caractérise par un doublement du paramètre de maille « c » et par une réduction de moitié de celui du paramètre « b ».

Les figures (I.13(a et b)) montrent la structure cristallographique d'un cristal modèle et d'un autre qui a subi la transition ferroélectrique proposée par les auteurs de la référence [48].

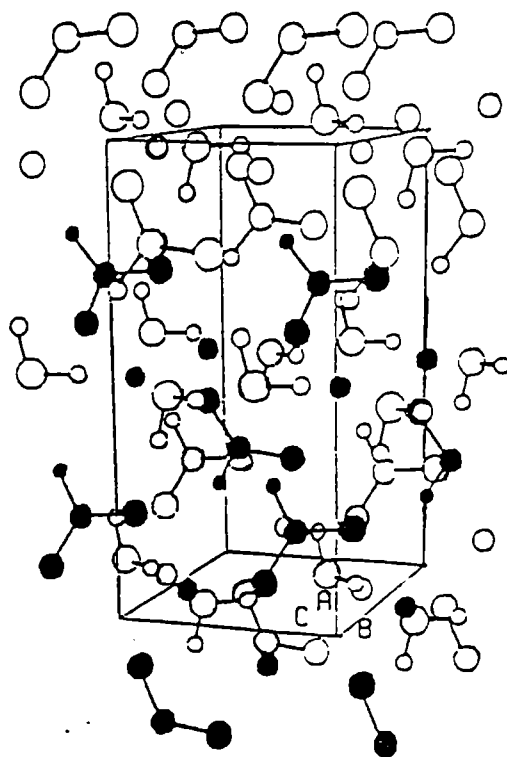


Figure I.13a: Structure cristallographique d'un cristal modèle.

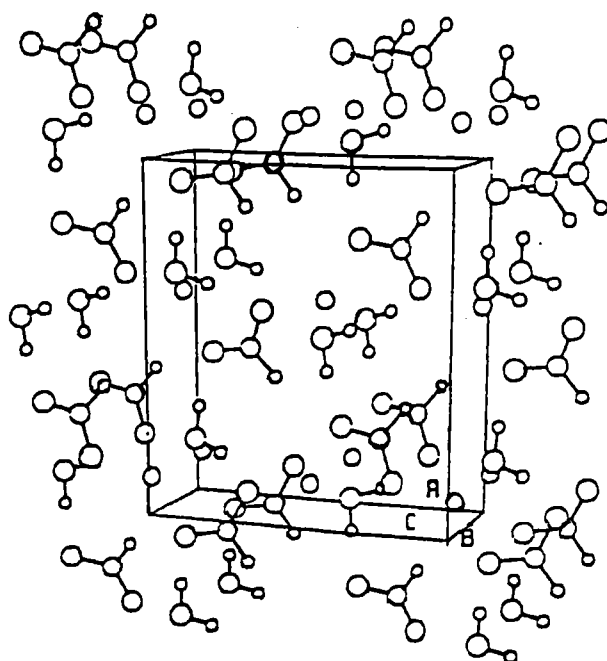


Figure I.13b: La nouvelle structure cristallographique après la transition (simulation) [48].

Le tableau récapitulatif ci-dessous, montre la comparaison établie par ces auteurs [48] entre les différentes propriétés physiques obtenues dans le cas d'un cristal réel et celles obtenues par simulation.

Paramètres	Cristal réel	cristal modèle	Nouvelle structure
a	9,984 Å	9,572 Å	9,839 Å
b	6,491 Å	6,589 Å	3,433 Å
c	4,852 Å	4,842 Å	9,161 Å
$P, \text{ en } (\text{C} \cdot \text{m}^{-2})$	$2 \cdot 12 \cdot 10^{-2}$	$5,06 \cdot 10^{-2}$	$-66,58 \cdot 10^{-2}$
$\epsilon_a^0$	4,7	1,5	8,7

$\epsilon_b^0$	5,2	1,6	7,7
$\epsilon_c^0$	5	1,9	1,7
$d_{24}$ en (C N <sup>-1</sup> )	15,2 10 <sup>-12</sup>	27,4 10 <sup>-12</sup>	71,2 10 <sup>-12</sup>
$d_{14}$ en (C N <sup>-1</sup> )	?	8,1 10 <sup>-12</sup>	77,8 10 <sup>-12</sup>
$-\left(\frac{\partial P_s}{\partial T}\right)_P$ en (C K <sup>-1</sup> m <sup>2</sup> )	5 10 <sup>-7</sup>	1,4 10 <sup>-5</sup>	?
$\epsilon_a^\infty$	2,15	1	?
$\epsilon_b^\infty$	1,85	1	?
$\epsilon_c^\infty$	2,26	1	?

Tableau I.4: Comparaison des propriétés physiques d'un cristal réel et des deux cristaux modèles (simulation) de formiate de lithium monohydraté [48].

NB:  $P_s$ , est la polarisation spontanée;  $\epsilon_\alpha^0$  est la constante diélectrique statique du matériau le long de l'axe  $\alpha$ ;  $d_{24}$  et  $d_{14}$  sont les modules des coefficients piéz-oélectriques;  $-\left(\frac{\partial P_s}{\partial T}\right)_P$  coefficient pyro-électrique;  $\epsilon_\alpha^\infty$  constante diélectrique à haute fréquence obtenue à partir de l'indice de réfraction  $n_\alpha^2 = \epsilon_\alpha^\infty$  (mesuré à  $\lambda=1,064 \mu\text{m}$ ).

### **I.3 - Les propriétés optiques non linéaires**

Les cristaux de FLMH font partie de la famille des matériaux qui ont intégré le domaine industriel en vertu de leurs propriétés optiques non linéaires



comparables à celles d'autres matériaux reconnus pour leurs performances dans ce domaine de la physique appliquée.

Les mesures du second [1, 2, 13-16], du troisième [17] et du quatrième [18, 19] harmonique ont été publiées par différents auteurs. De plus, le composé est piézo-électrique [13], pyro-électrique [20, 21] et possède de bons coefficients électro-optiques [13] et élasto-optiques [22]. Zaitseva et al.[23] se sont intéressés aux propriétés acoustiques du matériau.

### 3.1 - Coefficients électro-optiques

Le matériau  $\text{LiHCOO.H}_2\text{O}$ , est très anisotrope. Comme le montre la grande différence entre les valeurs des indices de réfraction selon la direction (tableau I.5) reportés par Singh et al.[49].

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$n_x$	$n_y$	$n_z$
0,4579	1,3708	1,4901	1,5308
0,4765	1,3698	1,4883	1,5286
0,4880	1,3692	1,4873	1,5272
0,4965	1,3688	1,4866	1,5264
0,5017	1,3686	1,4862	1,5258
0,5145	1,3680	1,4851	1,5245
0,5321	1,3675	1,4838	1,5229
0,6328	1,3645	1,4784	1,5163
1,0642	1,3593	1,4673	1,5053

Tableau I.5: Indices de réfractons du  $\text{LiHCOO.H}_2\text{O}$  mesurés à température ambiante [49].

Comme nous l'avons signalé au paragraphe I, le FLMH possède mm2 comme groupe ponctuel. A température ambiante, les propriétés électro-optiques (E/O) linéaires peuvent être décrites par le tenseur de Pockels:

$$r = \begin{bmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{23} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{42} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

A cause de ses coefficients non linéaires [49], le FLMH présente des propriétés E/O évidentes mais relativement faibles par rapport à d'autres composés dont les valeurs sont très importantes. Les faibles valeurs des coefficients E/O du matériau proviennent des faibles valeurs de ses constantes diélectriques. Nous avons rassemblé dans le tableau I.6 [référence 13], les valeurs des coefficients E/O , piézo-électriques ainsi que les constantes diélectriques mesurés entre 1kHz et 50MHz.

$r_{pk}$ en $10^{-12}$ m/V	$d_{kp}$ en $10^{-12}$ C/N	$\epsilon_i$
$r_{13} = -1,0 \pm 0,1$	$d_{31} = -2,1 \pm 0,2$	$\epsilon_1 = 4,5 \pm 0,5$
$r_{23} = 3,2 \pm 0,2$	$d_{32} = -6,7 \pm 0,5$	$\epsilon_2 = 5,0 \pm 0,5$
$r_{33} = -2,6 \pm 0,2$	$d_{33} = 9,2 \pm 0,7$	$\epsilon_3 = 6,0 \pm 0,3$
$r_{42} = 1,0 \pm 0,2$	$d_{24} = 1.2 \pm 0,2$	
$r_{51} = 2,4 \pm 0,2$	$d_{15} = -15 \pm 1,0$	

Tableau I.6: Valeurs expérimentales mesurées à température ambiante ( $\lambda=633$ nm).

Bien que les constantes du FLMH possèdent de faibles valeurs, elles restent tout de même assez importantes quand nous les comparons avec d'autres cristaux de la famille des formiates.

Nous récapitulons sur le tableau I.7 ci-dessous les différentes valeurs des coefficients E/O, de quelques cristaux de formiates hydratés et anhydres.

	Y(HCOO) <sub>3</sub> 2H <sub>2</sub> O (a)	Er(HCOO) <sub>3</sub> 2H <sub>2</sub> O (a)	Sr(HCOO) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O (b)	Sr(HCOO) <sub>2</sub> (b)	Ba(HCOO) <sub>2</sub> (b)
$r_{41}$	-0,9	-0,94	-1,64	3,13	1,81
$r_{32}$	0,29	0,30	1,60	-3,16	-2,03
$r_{63}$	0,70	0,67	0,11	0,44	0,48
$ r'_{11} ^{\max}$	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1
$ r'_{21} ^{\max}$	0,9	0,94	1,64	3,2	2,0

(a): L.Bohaty [ref 50]; (b): M.S.Madhava et al.[ref 51].

Tableau I.7: Valeurs des coefficients E/O linéaires mesurés à température ambiante et  $\lambda=633\text{nm}$ ;  $|r'_{11}|^{\max}$  et  $|r'_{21}|^{\max}$  sont respectivement les effets longitudinaux et transversaux maximums ( unités:  $10^{-12}$  m/V).

NB: Les mesures effectuées entre 80K et 310K afin d'évaluer cette fois-ci les coefficients pyro-électriques et piézo-électriques du matériau permis de déterminer [20]:

\*La valeur du module du coefficient piézo-électrique le long de l'axe cristallographique « c » varie entre ( $5 \cdot 10^{-12}$  m/V et  $10 \cdot 10^{-12}$  m/V).

\*\*La valeur du coefficient pyro-électrique le long du même axe cristallographique est égale à  $5 \cdot 10^{-7}$  C/Km<sup>2</sup>.

De plus, l'auteur de la référence [20] indique les valeurs des permittivités et des résistances électriques, mesurées à température ambiante et pour une fréquence de 1kHz (voltage alternative):

$$\epsilon_a=5.2; \epsilon_b=4.7; \epsilon_c=5.0; \rho_a=3.8 \cdot 10^8 \Omega\text{m}; \rho_b=2.7 \cdot 10^8 \Omega\text{m}; \rho_c=2.5 \cdot 10^8 \Omega\text{m}.$$

### 3.2- Génération du second harmonique

#### 3.2.1- Transmission optique

Le domaine de transparence du formiate de lithium monohydraté est large, de 250 nm à 1200 nm (figure I.14) [49], ce qui le rend très attractif par exemple pour des applications en optique non linéaire comme la génération du second harmonique.

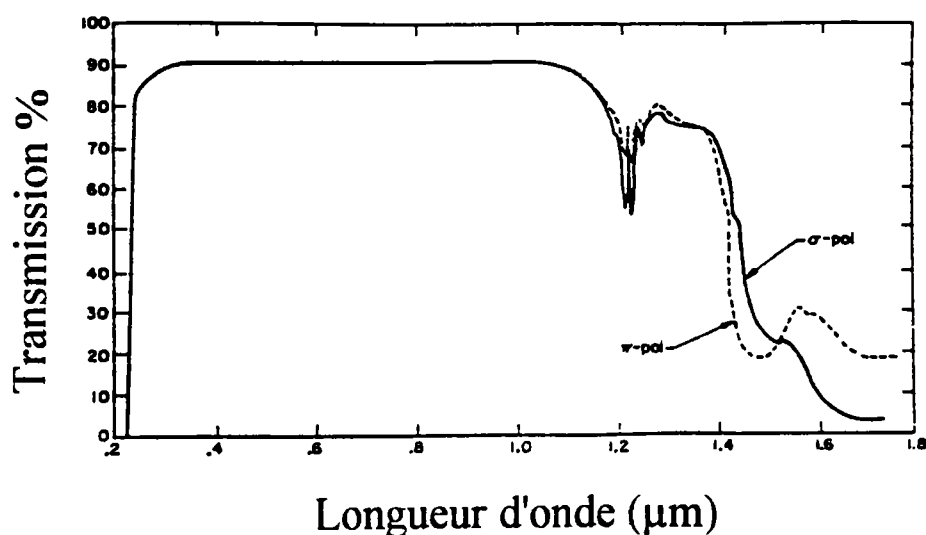


Figure I.14: Transmission optique d'un échantillon de  $\text{LiHCOO.H}_2\text{O}$  et d'épaisseur  $L=2,3$  mm [49].

Ce composé présente des valeurs compétitives des coefficients de susceptibilité non linéaire du second ordre [49] et qui sont comparables à des coefficients d'autres composés doubleurs de fréquence performants tels que:  $\text{LiGaO}_2$ ,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO), appartenant au groupe ponctuel orthorhombique  $\text{mm}2$  à la température ambiante (tableau I.8).

unité: $10^{-12}$ m/v	$d_{31}=d_{15}$	$d_{24}=d_{32}$	$d_{33}$
FLMH [49]	0,09	1,05	1,53
FLMH [52]	0,13	-0,60	0,94
LiGaO <sub>2</sub> [53]	0,065	-0,143	0,56
LBO [54]	0,71	0,83	0,0
LBO [55]	0,90	1,03	0,05
LBO [56]	0,85	-0,67	0,04

Tableau I.8: Coefficients de génération du second harmonique (GSH) de quelques cristaux orthorhombique.

### 3.2.2- Les applications de LiHCOO.H<sub>2</sub>O

Singh et al.[49], ont conclu que le matériau garde son efficacité de doubleur de fréquence depuis le proche infrarouge jusqu'au visible.

Aleksandrovskii et al.[13], ont constaté que pour la radiation 1.06  $\mu$ m, le FLMH est cinq fois plus performant en génération du second harmonique que le KDP.

Lors du doublement de fréquence, des rayonnements ultraviolets de puissance maximale de 70  $\mu$ W ont été obtenus dans la gamme spectrale 238-249 nm [2]. De même les auteurs de la référence [14] ont utilisé le matériau pour transformer la radiation laser émise par la molécule NO<sub>2</sub>, en radiation ultraviolette de grande puissance, la gamme spectrale convertie est 230-310 nm.

D'autres phénomènes non linéaires sont utilisés avec le formiate de lithium monohydraté, comme la mesure de la durée d'impulsions ultracourtes [3].

## CHAPITRE II

### SYNTHESE ET STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

#### **INTRODUCTION :**

Les différentes méthodes utilisées pour la fabrication des échantillons de **Formiate de Lithium MonoHydraté**, de formule chimique  $[\text{LiHCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}]$  noté par la suite **FLMH**, ainsi que la discussion détaillée de la structure cristallographique seront décrites dans ce chapitre.

#### **II.1.- Synthèse des monocristaux de FLMH par évaporation du solvant**

C'est une méthode très ancienne qui semble la plus facile et la plus simple. A température donnée et en fonction de la solubilité de la substance, l'élimination très lente du solvant provoque la saturation de la solution et par suite la croissance de cristaux. On se place, en général, à température ambiante et l'équipement est alors réduit.

### ***1.1- Elaboration à température ambiante***

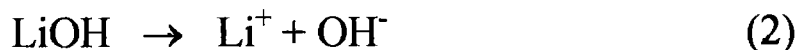
Les échantillons de FLMH sont obtenus par évaporation du solvant (eau) à température ambiante ce qui induit la saturation de la solution aqueuse et par conséquent la cristallisation du composé. Pour éviter toute évaporation massive et rapide du solvant, les solutions aqueuses sont placées dans des cristallisoirs (modèle SPEX), dont les parois internes sont enduites de paraffine; l'ensemble est couvert par un couvercle percés d'un trou de taille permettant d'avoir la saturation progressive souhaitée. Ceci empêche la formation de germes parasites à la surface ou d'un précipité grim pant le long des parois du récipient:

Les matières premières utilisées pour la synthèse des monocristaux sont: la poudre d'hydroxyde de lithium ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) ( $m_L$ ) et l'acide formique liquide ( $\text{HCOOH}$ ) ( $m_H$ ).

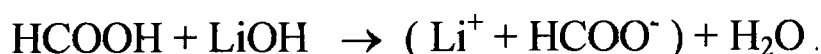
Nous avons réalisé des mélanges équimolaires 1:1( $\text{LiOH}:\text{HCOOH}$ ), pour environ 150ml d'eau et des masses de:  $m_L=16,8\text{g}$ ,  $m_H=18,4\text{g}$ , ainsi que d'autres encore plus concentrés. Les solutions préparées ont été purifiées plusieurs fois par un banc de filtrage à vide. Cette technique permet d'obtenir des solutions très claires dépourvues de suspensions. En modifiant le rapport stoechiométrique, on passe d'un mélange équimolaire 1:1 à des solutions aqueuses ayant un rapport de 2:1. Les solutions préparées permettent d'obtenir des monocristaux de taille et de qualité optique convenables. Le composé FLMH possède la particularité de croître préférentiellement en aiguille; l'axe de cet aiguille correspond à un axe de croissance rapide que nous avons identifié comme l'axe cristallographique « c ».

Comme nous l'avons vu plus haut, la cristallisation du FLMH nécessite par exemple 1 mole de  $\text{LiOH}$  pour 1 mole de  $\text{HCOOH}$ ; la réaction chimique amenant à la formation des cristaux se fait de la façon suivante:

\*Réaction avec le solvant:



En combinant les équations (1) et (2), on obtient :



L'obtention des solutions saturées par évaporation du solvant sans stabilisation de la température de la salle reste insatisfaisante.

## ***1.2- Elaboration en étuve***

### **a - Description technique de l'étuve**

L'étuve utilisée pour la synthèse des échantillons de FLMH est de type « corps noir » conçu par GIORDANO (brevet CNRS n°79534) [24] (figure II.1), dont les principales caractéristiques de fonctionnement sont les suivantes:

- ♣Echanges thermiques très rapides, grâce à une enceinte interne  $E_1$  en cuivre rouge noirci, pour laquelle la conductivité, l'absorption et le rayonnement sont importants; une telle enceinte fonctionne comme un corps noir.

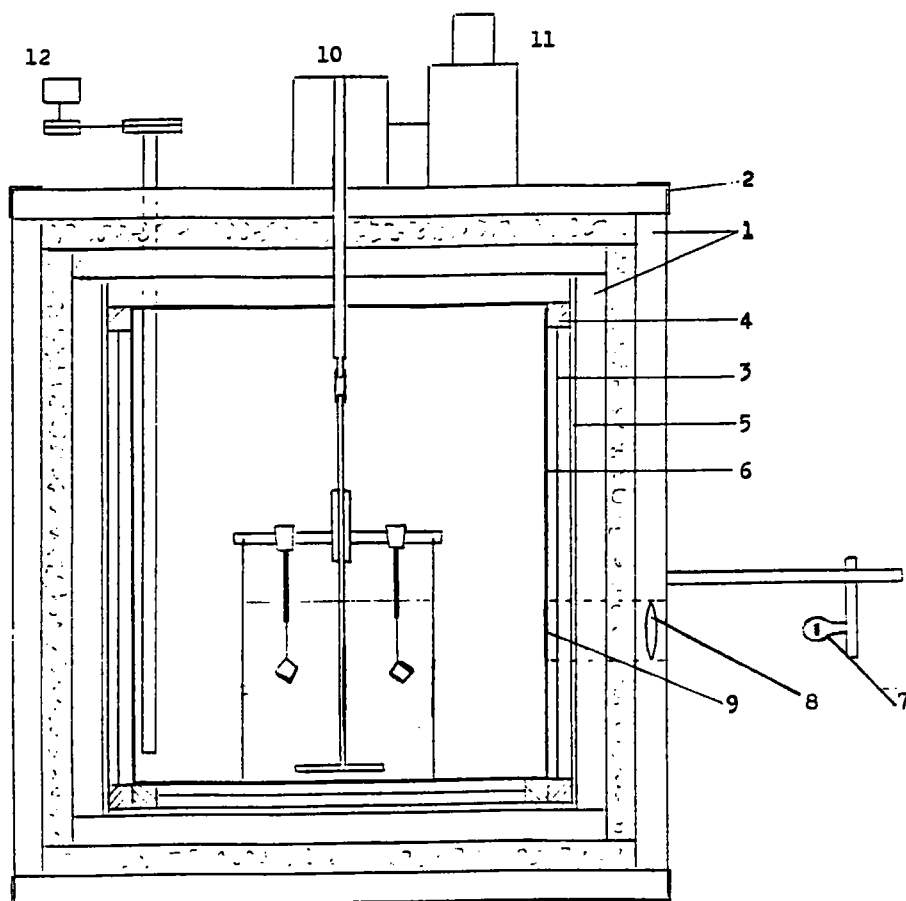
- ♣Le chauffage est assuré par de larges nappes de fil Nichrome montées sur panneaux amovibles, entre l'enceinte  $E_1$  et une deuxième enceinte en cuivre rouge brillant; la consommation est ainsi très faible compte tenu des couches isolantes à l'extérieur de l'étuve.

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

- ♣L'observation à l'intérieur de l'étuve est assurée par une petite fenêtre placée dans le panneau avant, un système lampe et lentille extérieur diffuse la



lumière latéralement à l'intérieur par un verre dépoli afin de ne pas perturber les échanges thermiques lors de l'observation.



(1) parois; (2) bâti métallique; (3) éléments chauffants; (4) panneaux amovibles; (5) feuille de cuivre; (6) enceinte rigide; (7) lampe; (8) lentille; (9) verre dépoli; (10) système d'agitation; (11) moteur; (12) système de variation de température.

Figure II.1: Etuve type "corps noir" [24].

### b - Elaboration à température constante

L'appareil utilisé règle la température avec précision, car il dispose d'un système permettant de la faire varier de façon progressive et continue dans l'enceinte.

La température de l'étuve est fixée à 30°C durant toute l'évaporation du solvant (H<sub>2</sub>O). La solution utilisée est équimolaire, les masses des produits sont triplées pour un volume de 200ml d'eau. Le cristalliseur est recouvert d'un

couvercle muni d'un trou d'un diamètre d'environ  $\approx 5\text{mm}$ . Cette technique nous a permis d'obtenir de gros cristaux incolores de bonne qualité optique dont les dimensions sont  $(11 \times 5 \times 60)\text{mm}^3$  et qui pèsent environs 300mg. Le temps mis pour obtenir ces échantillons est d'environ 40 jours.

### **c - Elaboration par variation de la température**

La solubilité étant fonction de la température, il suffit de faire varier cette dernière dans le sens d'une diminution de la solubilité pour que l'on puisse faire croître un cristal. Des solutions préparées selon les méthodes décrites dans le paragraphe (1.1), sont placées dans l'étuve dont la température maximale est  $50^\circ\text{C}$ . En utilisant le même équipement d'évaporation, le refroidissement s'effectue à raison de  $1^\circ\text{C}$  par jour jusqu'à la température minimale de l'étuve  $25^\circ\text{C}$ . Ainsi, elle est maintenue jusqu'à formation de cristaux au fond du cristalliseur. En conclusion, la méthode décrite en (b) s'avère être la bonne démarche pour obtenir des échantillons de grande taille et de bonne qualité optique.

### **d - Synthèse du FLMH avec du carbonate de lithium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )**

Nous avons changé un des produits de base utilisés pour la synthèse des cristaux; en effet le carbonate de lithium a remplacé l'hydroxyde de lithium. La technique d'évaporation à température ambiante a été appliquée à ces mélanges. Les cristaux ainsi obtenus sont comparables à ceux obtenus à l'aide d'hydroxyde de lithium en utilisant le même équipement de croissance.

## **II.2 - Confirmation de la structure**

### ***2.1 - Dispositifs expérimentaux***

L'orientation des cristaux est une étape importante dont dépend l'étude physique de la diffusion Raman, des mesures électro-optiques et la génération de deuxième harmonique. Pour cela, la technique de diffraction des rayons X à température ambiante dans une chambre de précession a été utilisée; nous expliquons brièvement l'appareillage utilisé.

**a - La source de rayons X**

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

$$\text{Cu}_{k\alpha1,\alpha2} = 1,5418 \text{ \AA}, \text{Cu}_{k\beta} = 1,39223 \text{ \AA}$$

Les raies  $\text{Cu}_{k\alpha1}$ ,  $\text{Cu}_{k\alpha2}$  sont très proches; afin d'utiliser la longueur d'onde 1,5418 Å, rayonnement monochromatique nécessaire à la réussite de la manipulation, on intercale dans le trajet des rayons X un filtre de nickel qui réduit l'intensité de la raie  $\text{Cu}_{k\beta}$  à 1/100 ème de celle de la raie  $\text{Cu}_{k\alpha}$  qui perd à son tour la moitié de son intensité après filtrage.

**b - La chambre de précession:**

Les clichés de précession ont été réalisés à l'aide d'une chambre modèle FR504 d'ENRAF NONIUS. Cette chambre est constituée d'un ensemble mobile comprenant le porte film, l'écran annulaire permettant la sélection de l'ordre du cliché (0, 1, 2, ...) ainsi que le porte échantillon fixé sur une tête goniométrique à double berceau; le tout est solidaire et effectue le même mouvement de précession. On dispose aussi d'une lunette permettant un réglage précis de l'orientation de l'échantillon par rapport à la direction des rayons X.

Le mouvement ainsi imposé à l'ensemble et par conséquent au cristal, est un mouvement de précession d'angle  $\mu$ , autour de la direction du rayonnement monochromatique.

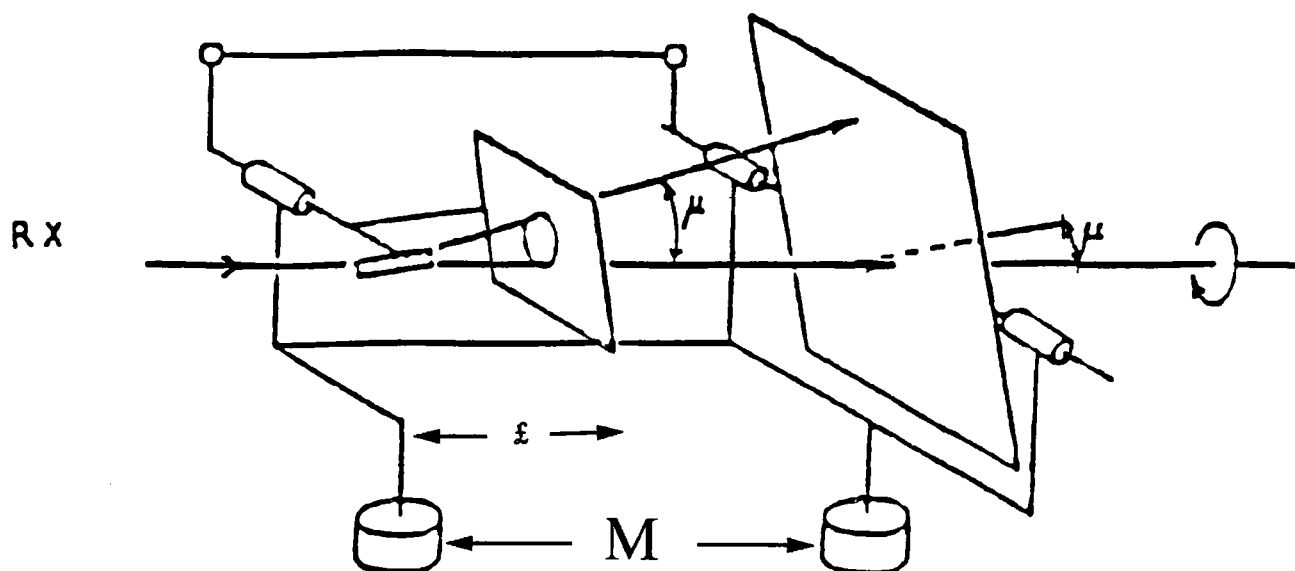


Figure II.2: Chambre de précession [57]

Les paramètres essentiels dans la méthode de précession sont:

- L'angle de précession  $\mu$
- La distance cristal-film  $M$
- La distance cristal-écran

Pour un cliché d'ordre zéro, exemple  $(0kl)^*$ ,  $(h0l)^*$ , ou  $(hk0)^*$ , le tableau II.1 indique, pour des angles  $\mu$  et des diamètres annulaires  $r$  de l'écran donnés, les distances cristal-écran à respecter. Ces valeurs sont considérées pour une distance cristal-film de 60mm.

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

Tableau II.1: Distances cristal-film dans la technique de précession [57].

**b.1 - Clichés de précession:**

Un cliché de précession représentant une image du réseau réciproque, la mesure directe sur le cliché donne la distance  $d_{hkl}^*$  entre plan réticulaires ainsi que la distance  $X_{hkl}^*$  (avec  $x = a, b,$  et  $c$  respectivement) entre deux noeuds d'une rangée du réseau réciproque [57, 57a]. D'une manière générale, une translation  $X_{hkl}$  du réseau direct se déduit de la mesure de la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}^*$  par la relation:

$$X_{hkl} = \frac{\lambda.M}{d_{hkl}^*} \quad (1)$$

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

De même les angles  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ , et  $\gamma^*$  entre les axes du réseau réciproque se mesurent directement sur le cliché obtenu. La détermination complète des paramètres de maille  $a(x_{100})$ ,  $b(x_{010})$ ,  $c(x_{001})$ ,  $\alpha(180-\alpha^*)$ ,  $\beta(180-\beta^*)$ , et  $\gamma(180-\gamma^*)$ , nécessitent trois clichés correspondant à trois orientations différentes de l'échantillon. Chaque orientation permet de déterminer trois de ces paramètres. Le tableau II.2 illustre les différentes configurations de mesure pour un cliché d'ordre zéro.

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

Tableau II.2: Configurations de mesure pour le cliché de précession

Les valeurs des paramètres  $a$ ,  $b$ , et  $c$  sont finalement obtenus au moyen de la relation (1):

$$a = X_{100} = \frac{\lambda.M}{d_{100}^*}, \quad b = X_{010} = \frac{\lambda.M}{d_{010}^*}, \quad c = X_{001} = \frac{\lambda.M}{d_{001}^*}$$

L'étude des extinctions systématiques sur les clichés de précession fixe le groupe spatial du composé.

### ***b.2 - Résultats:***

L'enregistrement des clichés de diffraction  $(hkl)$  a été réalisé, à température ambiante, sur les échantillons du FLMH pour les trois orientations nécessaires à la détermination des paramètres de mailles. Les conditions expérimentales étaient les suivantes:

- longueur d'onde des rayons X :  $\lambda=1,5418\text{\AA}$  (Cu $_{k\alpha}$ , filtre Ni)
- Angle de précession :  $\mu=25^\circ$
- Distance cristal-film :  $M=60\text{ mm}$
- Distance cristal-écran :  $\xi=32,2\text{ mm}$
- Ecran annulaire :  $\Delta=3\text{ mm}$ ,  $r=15\text{ mm}$
- Puissance :  $P=0,9\text{kW}=900\text{W}$
- Temps d'exposition :  $t=3\text{ heures}$

les trois clichés représentés sur les figures II.3, II.4, et II.5 correspondant respectivement aux orientations (100), (010), et (001) sont des photocopies .

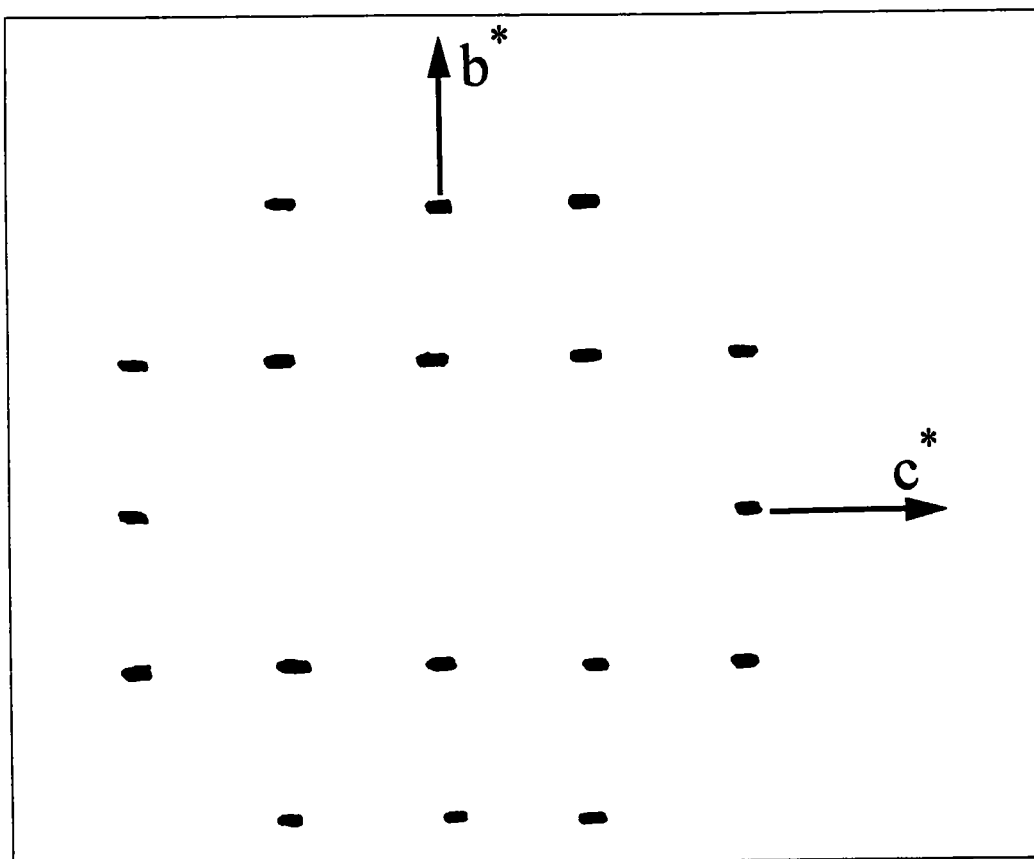


Figure II.3: représentation des tâches des plans réticulaires (1 0 0)

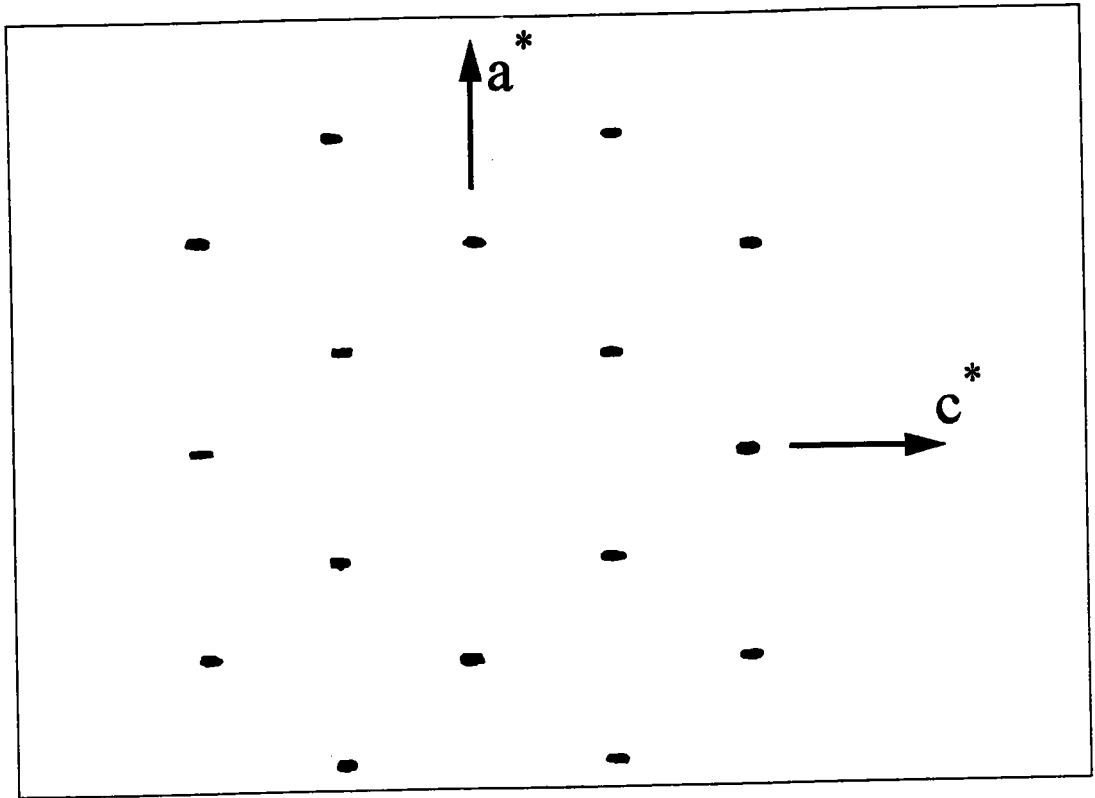


Figure II.4: représentation des tâches des plans réticulaires (0 1 0).

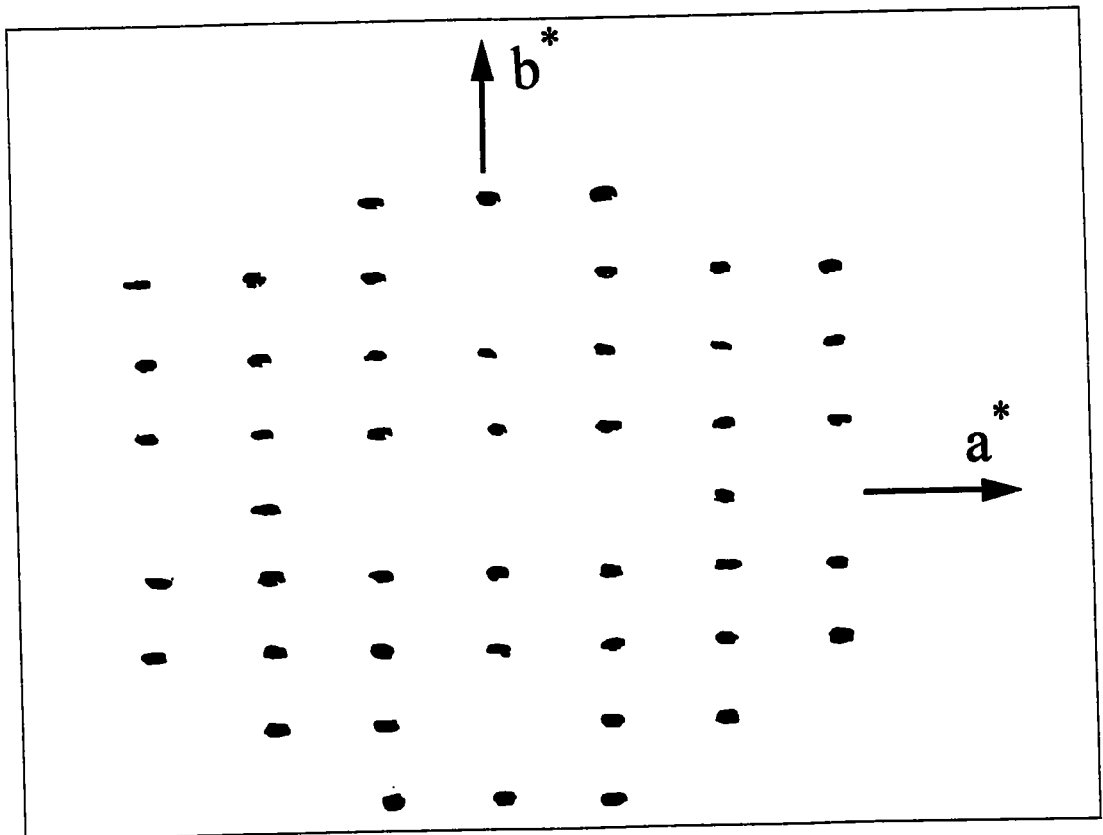


Figure II.5: représentation des tâches des plans réticulaires (0 0 1)



Les résultats de l'analyse des diagrammes des rayons X (figures ci-dessus) montrent que la maille est bien orthorhombique; les valeurs des paramètres déduits sont en bon accord avec celle de la littérature.

Orientations	Paramètres (Å)	Référence (A.Enders et al.[5])
a	6,491	6,483
b	10	9,973
c	4,868	4,847
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		

Les extinctions systématiques obtenues s'écrivent:

$k = 2p + 1$  pour (0kl);  $h + l = 2p + 1$  pour (h0l); et pas de condition pour (hk0).

Ceci indique que le FLMH appartient à un réseau orthorhombique de groupe spatial  $Pbn2_1$  ( $C_{2v}^9$ ) et de groupe ponctuel  $mm2$ .

### **II.3 - Discussion de la structure**

#### ***3.1 - Morphologies cristallines***

La direction [001] est une direction privilégiée par rapport aux autres lors de la croissance des monocristaux de FLMH. Il s'ensuit que pour l'orientation des échantillons nous connaissons d'avance l'un des trois axes cristallographiques qui est l'axe « c ». Selon la morphologie décrite par Tellgren et al.[6] (figure II.6) les cristaux développent les faces (001), (100), (110), (-110).

De plus, la face (100) correspond à un très bon plan de clivage, ce qui nous permet d'identifier le deuxième axe cristallographique « a », alors que dans la figure II.7 [24] on voit toutes les faces possibles que peut faire apparaître un cristal de FLMH obtenu par utilisation de l'étuve.

En résumé, l'axe « c » est une direction de croissance rapide, l'axe cristallographique « a » est perpendiculaire à la face (100) qui est un plan de clivage, et le dernier axe cristallographique « b » s'obtient en coupant l'échantillon perpendiculairement au plan (100) à l'aide d'une scie à fil de tungstène, le cristal étant monté sur une tête goniométrique.

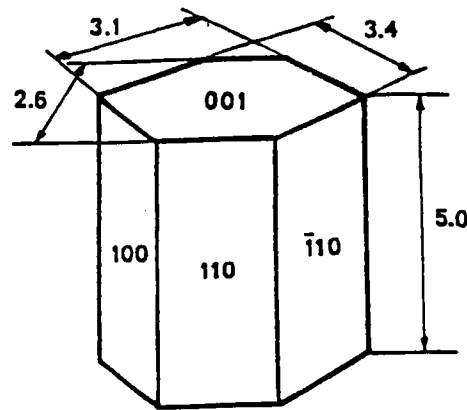


Figure II.6: Morphologie et taille du cristal de FLMH[6].

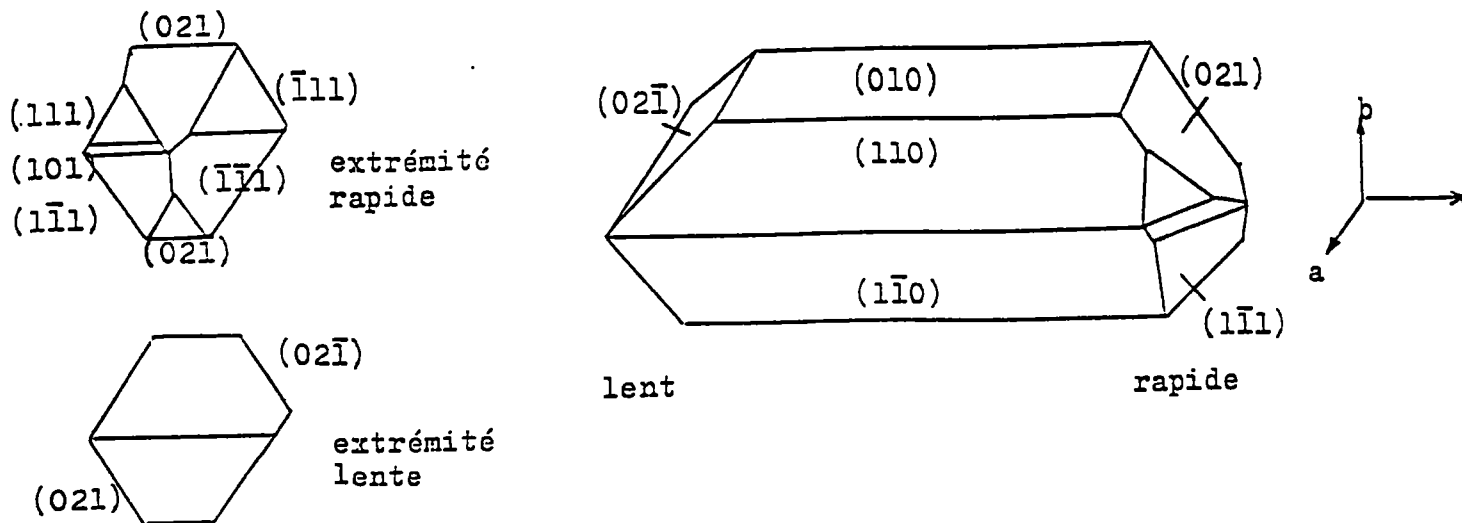


Figure II.7: Faciès du cristal de FLMH[24].

Pour le polissage des faces des échantillons nous avons utilisé de la pâte diamantée dont les grains sont de tailles  $6\mu$  puis  $1\mu$  sur des disques en feutre. La face de clivage (100) est propre et ne nécessite aucune finition. Les autres faces présentent une planéité de bonne qualité après polissage.

### 3.2 - Structure cristallographique

#### a - Symétrie cristalline

Les tables internationales cristallographiques [58] dont nous avons extrait la figure II.8; montrent l'action de l'axe hélicoïdal parallèle à « c », sur les atomes en position ( x, y, z ).

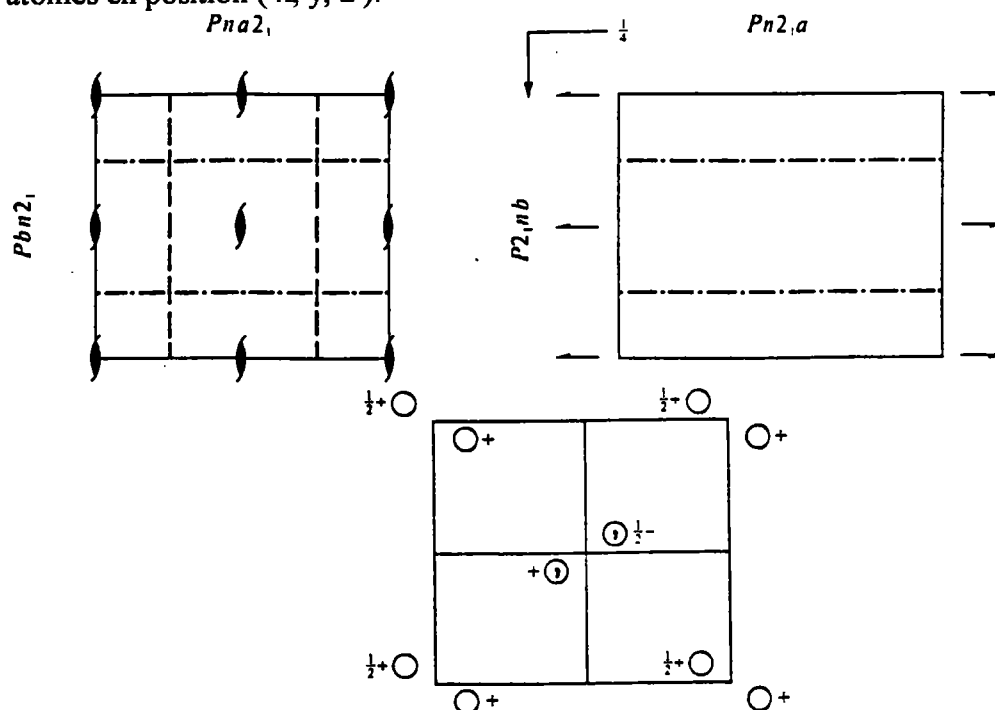


Figure II.8: Groupe spatial  $Pbn2_1$

#### b - Description et discussion de la structure

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus le FLMH est orthorhombique; la figure II.9 montre la disposition des molécules dans la cellule élémentaire ainsi que la coordination de la chaîne des molécules d'eau et l'ion  $Li^+$ . En utilisant, les données cristallographiques citées par les auteurs de la références [6], nous avons repris dans les figures II.(9, 10 et 11) la structure cristallographique du matériau grâce à un logiciel dont nous disposons.

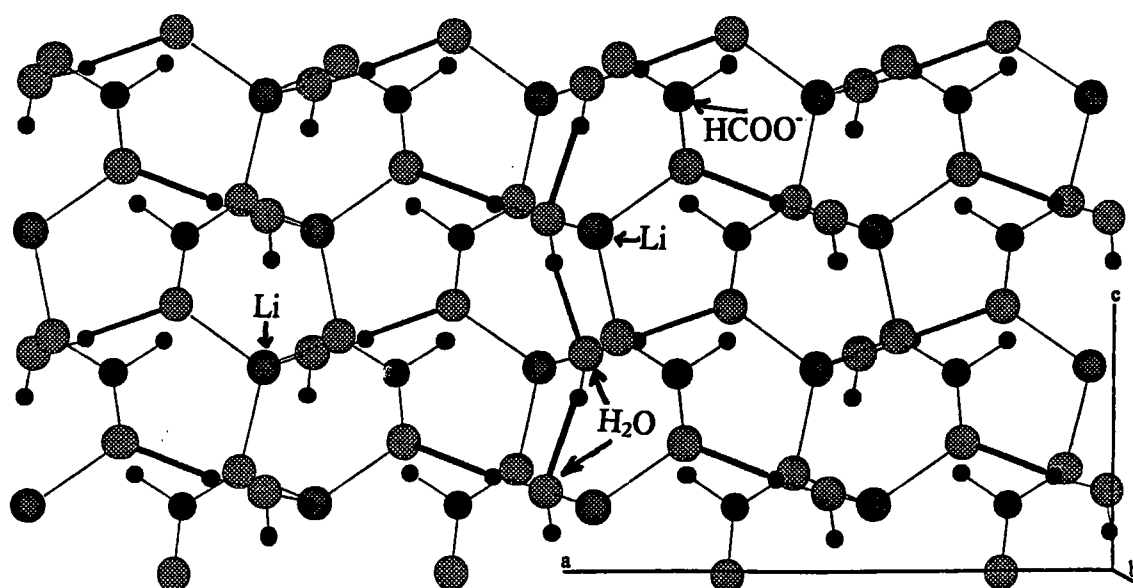


Figure II.9: Disposition des différents molécules dans la cellule élémentaire du FLMH dans le plan (a 0 c).

Nous pouvons constater que l'ensemble des molécules se regroupent dans des feuillets. Le passage d'un feuillet à un autre est assuré par les atomes d'oxygène de la chaîne hydratée, qui sont à leur tour liés par la liaison hydrogène la plus longue.

La structure montre aussi que dans un même feuillet deux ions formiate se joignent entre eux par le biais d'un ion Li<sup>+</sup> et vice versa; alors que dans le cas où ils appartiennent à deux feuillets différents, le passage de l'un vers l'autre nécessite, outre l'ion lithium, les molécules d'eau de la chaîne hydratée.

Le même environnement cristallographique a été constaté dans le formiate de lithium anhydre [59]. Malgré cette ressemblance, il existe quelques différences entre les deux structures. Dans la structure du formiate de lithium anhydre, on note l'absence de liaisons hydrogène; chaque atome d'oxygène d'un ion formiate est lié uniquement avec deux ions de lithium. Dans la structure du FLMH deux atomes d'oxygène de l'ion HCOO<sup>-</sup> n'ont pas le même environnement du fait que d'un côté un premier atome est lié à deux ions Li<sup>+</sup>,

et d'un autre côté un deuxième atome est entouré d'un ion  $\text{Li}^+$  et d'une molécule d'eau. Nous rappelons que des constatations similaires ont été signalées dans le cas du formiate de magnésium dihydraté  $[\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  [60], et dans le formiate mixte de lithium et de sodium monohydraté  $[\text{LiNa}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  [61].

La figure II.10 ci-dessous montre les quatre liaisons que forme l'ion  $\text{Li}^+$  avec les atomes d'oxygène dans le FLMH, ainsi que les proches voisins des autres groupements moléculaires ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOO}^-$ ) au sein de l'édifice cristallin.

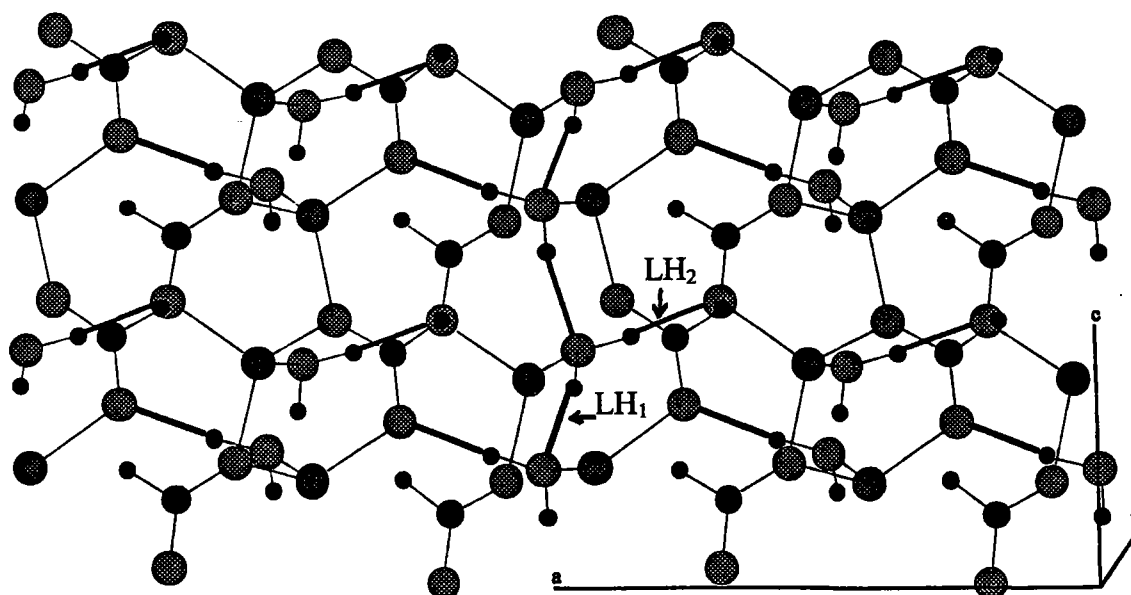


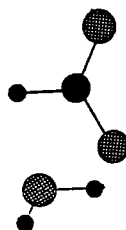
Figure II.10: Structure cristallographique du  $\text{LiHCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  vue le long de l'axe « b ».

Le composé Formiate de Lithium monohydrate est constitué de trois entités:

\* L'ion lithium ( $\text{Li}^+$ ) ●

\*\* L'ion formiate ( $\text{HCOO}^-$ )

\*\*\* La molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ )



### ***b.1- L'ion Lithium :***

L'ion  $\text{Li}^+$  est tétracoordiné par les atomes d'oxygène. L'un de ces oxygènes des liaisons  $\text{Li}-\text{O}$  est celui de la molécule d'eau, les autres oxygènes appartiennent à trois ions formiates différents. Dans ce cas le lithium est le pont de jonction entre la chaîne hydratée et les ions formiate. Les distances  $\text{Li}-\text{O}$  sont soit comprises entre [1,923-1,974] Å [5] ou entre [1,927-1,980] Å [6] Ces valeurs sont comparables à celles observées dans le formiate de lithium anhydre ( $\text{LiHCOO}$ ) [1,927-1,967] Å [59].

Les mesures par diffraction neutronique [6] donnent les valeurs des angles  $\text{O}-\text{Li}^+-\text{O}$  comprises entre  $104,10^\circ$  et  $112,30^\circ$ , alors que celles trouvées dans le composé anhydre sont environ de  $90^\circ$  [59].

### ***b.2 - L'ion formiate :***

Les atomes de l'ion formiate sont coplanaires, ils sont pratiquement dans le plan bc [6, 8].

La distance  $\text{C}-\text{H}$  est de l'ordre de 1,087Å, les distances  $\text{C}-\text{O}$  varient entre [1,243-1,247]Å et les angles  $\text{H}-\text{C}-\text{O}$  sont d'environ [117,17°-117,30°]. Les quantités correspondantes pour l'ion formiate dans le formiate de lithium anhydre sont 1,03Å, [1,232-1,245]Å, [116,4°-117°] respectivement.

Dans les tableaux I.2 et I.3 du chapitre I sont regroupées les valeurs des longueurs des liaisons et des angles déterminés dans le FLMH par rayons X et par diffraction neutronique.

### ***b.3 - Molécule d'eau et liaisons hydrogène :***

Dans le cas du FLMH on dénombre trois types de liaisons dans la structure cristalline (fig II.10): liaisons covalentes, liaisons ioniques, liaisons hydrogène.

La seule molécule d'eau existant dans la structure contribue avec un grand pourcentage au maintien de l'édifice cristallin par ces deux liaisons hydrogène.

Ces liaisons intermoléculaires qui font intervenir les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau sont au nombre de deux (fig II.11).

Les distances et les angles de ces liaisons hydrogène sont regroupés dans le tableau II.3.

X	Y	Z	X—Y	Y...Z	X...Z	<X—Y...Z
O <sub>e</sub>	H <sub>1</sub>	O <sub>f</sub>	0,976	1,742	2,714	173,63
O <sub>e</sub>	H <sub>1</sub>	O <sub>e</sub>	0,965	1,949	2,896	166,64
C	O <sub>1</sub>	H <sub>1</sub>	1,243	1,742	-	116,60
H <sub>1</sub>	O <sub>e</sub>	H <sub>2</sub>	0,976	1,949	-	94,06
H <sub>2</sub>	O <sub>e</sub>	H <sub>2</sub>	0,965	1,949	-	113,15
O <sub>e</sub>	O <sub>e</sub>	O <sub>e</sub>	2,896	2,896	-	113,79
O <sub>1</sub>	O <sub>e</sub>	O <sub>e</sub>	2,714	2,896	-	118,76

Tableau II.3: Distances (Å) et angles (degrés) des liaisons hydrogène dans FLMH (O<sub>f</sub>: atome d'oxygène de l'ion formiate, O<sub>e</sub>: atome d'oxygène de la molécule d'eau).

L'une de ces deux liaisons hydrogène est longue (de constante de force faible) O<sub>e</sub>—H<sub>(1)</sub>...O<sub>e</sub>, ayant une longueur égale à 2,896Å et un angle O—H...O de valeur 166,64°. En effet, celle-ci permet la formation d'une chaîne infinie de molécules d'eau le long de l'axe « c »; la deuxième liaison hydrogène est courte (de constante de force forte) O<sub>e</sub>—H<sub>(1)</sub>...O<sub>f</sub> de longueur 2,714Å, connecte chaîne hydratée à l'ion formiate, et ayant un angle plus ouvert (173,63°). Les distances O—H et H...O [6] dans les deux liaisons hydrogène sont en accord avec les valeurs reportées par G.Ferraris et al.[62] sur des cristaux hydratés similaires.

Les auteurs de la référence [62] ont tracé aussi des courbes de variation de la distance O—H en fonction des distances H...O et O...O respectivement. Dans la molécule de FLMH les distances O—H sont de 0,965Å et de 0,976Å, l'angle correspondant H—O—H est 107,84° et la distance moyenne  $d(O...O)=2,805\text{Å}$  [6].

Ces valeurs sont aussi en bon accord avec celles calculées pour H<sub>2</sub>O par les auteurs de la référence [62] qui sont :

$$d(O-H)=0,956\text{Å}, d(O...O)=2,81\text{Å}, H-O-H=108^\circ.$$

Sur la figure II.11, nous présentons des informations complémentaires de la figure I.5 du chapitre I, concernant la structure cristalline lorsque celle-ci est projetée le long de l'axe « c ».

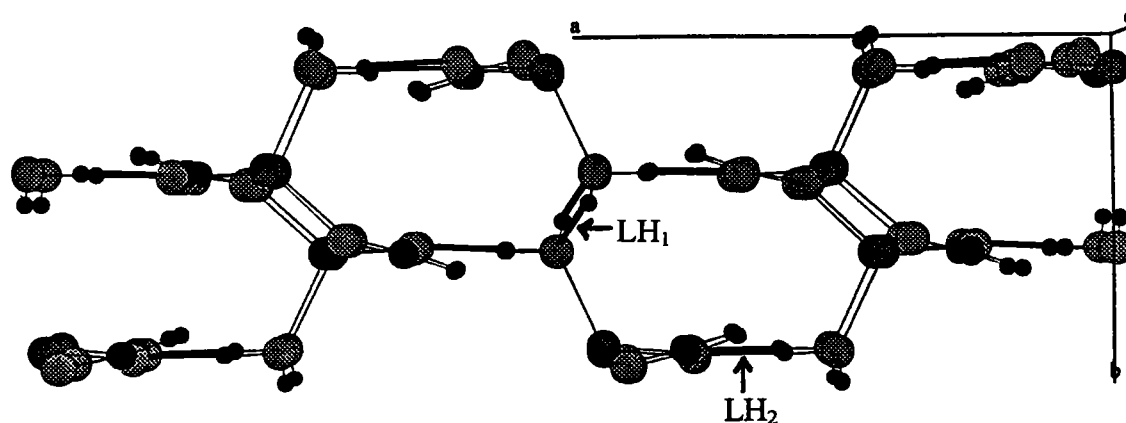


Figure II.11: Agencement des différentes molécules le long de l'axe « c ».

Cet angle de vision montre que les entités citées ci-dessus se regroupent dans une géométrie hexagonale par feuillets et que chaque hexagone renferme deux liaisons hydrogène.



### 3.3 - Conclusion:

Nous sommes en mesure de faire croître des monocristaux de formiate de lithium monohydrate en utilisant plusieurs méthodes d'évaporation; la technique de précession aux rayons X nous a permis d'orienter correctement les échantillons, et de confirmer que la structure est bien orthorhombique de groupe spatial  $C_{2v}^9$  (Pbn2<sub>1</sub>). De plus, la structure se regroupe sous forme de feuillets, et chaque feuillet correspond à un plan bc regroupant toutes les molécules. Le lien entre ces feuillets est assuré par la liaison hydrogène LH<sub>1</sub>(O<sub>e</sub>...O<sub>e</sub>). La deuxième liaison hydrogène LH<sub>2</sub>(O<sub>e</sub>...O<sub>f</sub>) se forme dans le feuillet.

## \*CHAPITRE III

### ETUDES THERMIQUES DES MONOCRISTAUX

#### INTRODUCTION:

Nous avons entrepris des études thermiques des monocristaux dans le but de mieux caractériser les liaisons hydrogène intermoléculaires O—H...O dans le FLMH. En effet celles-ci, comme nous l'avons détaillé dans les chapitres précédents (I et II), sont responsables du maintien de l'édifice cristallin. Les longueurs de ces liaisons les classent parmi les liaisons faibles. De plus elles font intervenir les protons de la molécule d'eau et on sait que l'eau commence à s'évaporer à des températures proches de 90°C. Il était donc nécessaire d'étudier le comportement thermodynamique de FLMH et de définir le domaine de stabilité du composé en utilisant les techniques d'analyse thermique suivantes:

- \* Analyse calorimétrique différentielle (DSC)
- \*\* Analyse thermogravimétrie (ATG)

♣- K.Mouaïne et al.[ref 63].

### III .1 - Principes de mesures et dispositifs expérimentaux

#### *3.1.1 - L'analyse calorimétrique différentielle*

Cette méthode est aussi appelée analyse enthalpique différentielle (AED) ou enthalpimétrie différentielle; mais le terme anglais « Differential Scanning Calorimetry » (DSC) est le plus utilisé. Il s'agit de déterminer les changements enthalpiques d'un produit lors de l'élévation de sa température dans un four ou lors de son refroidissement.

Le principe consiste à mesurer le « flux thermique » entre l'échantillon que l'on étudie et une référence inerte à l'aide d'un fluxmètre. La cellule d'étude et celle de référence sont reliées par une plaque de céramique (l'élément de couplage) qui permet de faire circuler les calories d'une cellule à l'autre.

Des thermocouples placés sous chacune des deux cellules permettent de mesurer la différence de flux thermique entre les deux cellules. Ces différents éléments sont montrés sur la figure suivante:

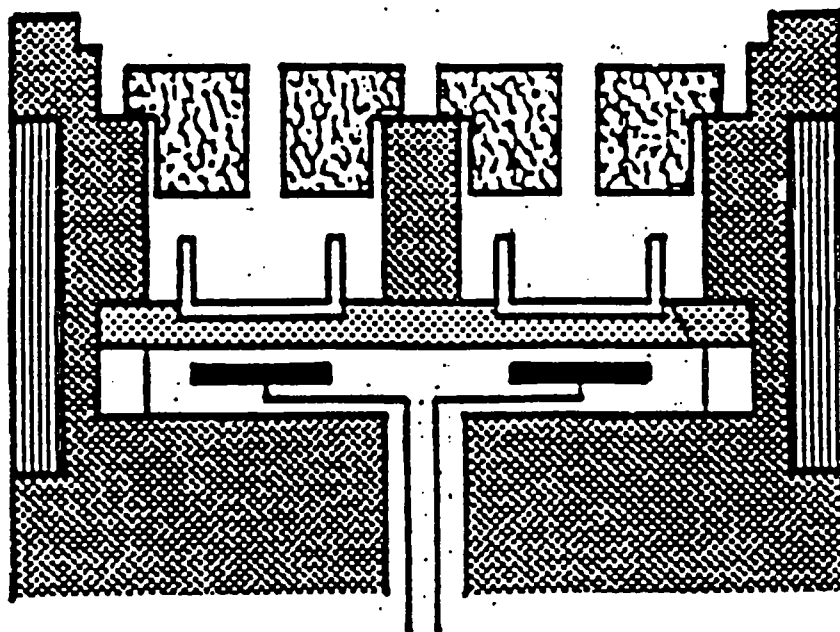


Figure III.1: Cellule d'étude DSC ( Document Setaram )

La détermination du coefficient de transfert de chaleur et la différence de flux thermique entre les cellules en fonction du temps, permettent le calcul de la quantité de chaleur absorbée ou dégagée dans la cellule d'étude. La température varie linéairement et est gérée par deux boucles dont l'une contrôle la température et l'autre l'ajuste lors des transformations endothermiques ou exothermiques de l'échantillon.

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

L'appareil utilisé est de type SETARAM DSC 92 pouvant fonctionner dans une gamme de températures allant de 20°C à 550°C. Sa limite de détection est de : 15 à 30 $\mu$ W. L'appareillage est constitué de:

- \* un calorimètre basé sur le principe décrit précédemment
- \* un contrôleur qui gère tous les transferts thermiques selon les instructions données par le calculateur
- \* un calculateur servant d'unité centrale permet de gérer l'acquisition et le traitement des données à l'aide du logiciel SETARAM DSC 92. Le calculateur est relié à une imprimante et à une table traçante.

### **3.1.2 - La thermogravimétrie**

Historiquement la thermogravimétrie est légèrement antérieure à la DSC; son principe et sa mise en oeuvre sont relativement plus simples que ceux de la DSC. En effet, son principe consiste à mesurer continuellement les variations de poids d'un produit en fonction de la température et du temps. On obtient ainsi des renseignements sur la stabilité thermique et, en partie, sur la composition de l'échantillon initial, les produits intermédiaires, ainsi que la composition du résidu.

La thermogravimétrie permet:

\* l'étude de la déshydratation ou de la décomposition de matières minérales ou de produits inorganique.

\* l'étude de l'oxydation ou de la combustion de produits organiques et de produits combustibles.

\* la caractérisation des matériaux polymères par dégradation.

\* l'étude des céramiques.

L'appareil utilisé lors des mesures de thermogravimétrie est de type SETARAM TGA 92 ( figure III.2 ) dont la sensibilité permet de détecter des variations de masse allant jusqu'à 1µg. Cet appareil est constitué des éléments suivants:

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

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

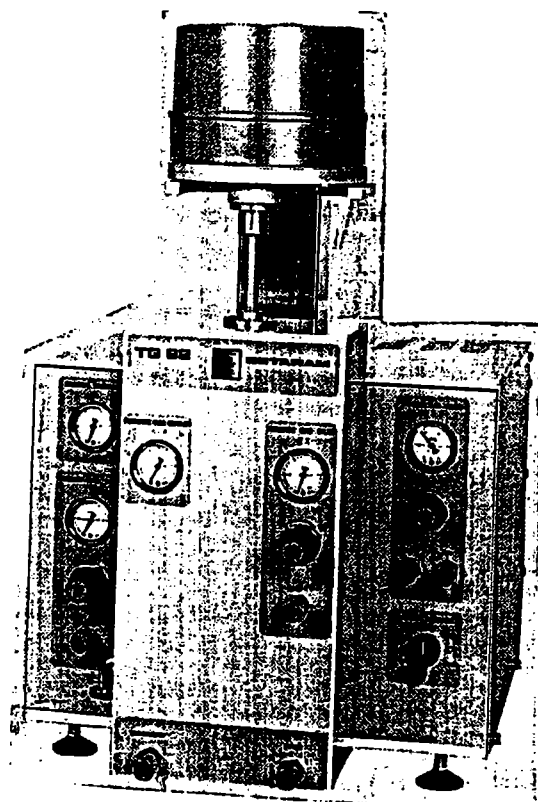


Figure III.2: Photographie de l'appareil d'ATG .

### **III.2 - Résultats de l'analyse thermique du FLMH**

#### ***a - Analyse en TG:***

Une série d'études de thermogravimétrie (TG) sur le FLMH a été effectuée entre 300K et 700K, avec des vitesses de chauffe allant de: 3K/min, à 5K/min, et 10K/min. Les figures III.3 (a et b) représentent les thermogrammes de perte du poids en milligrammes et en pourcentage d'un échantillon de masse initiale  $m = 28\text{mg}$ , lorsque celui-ci est soumis à une vitesse de montée en température de 5K/min. Sur ces même figures nous avons également tracé les courbes dérivées des thermogrammes respectifs.

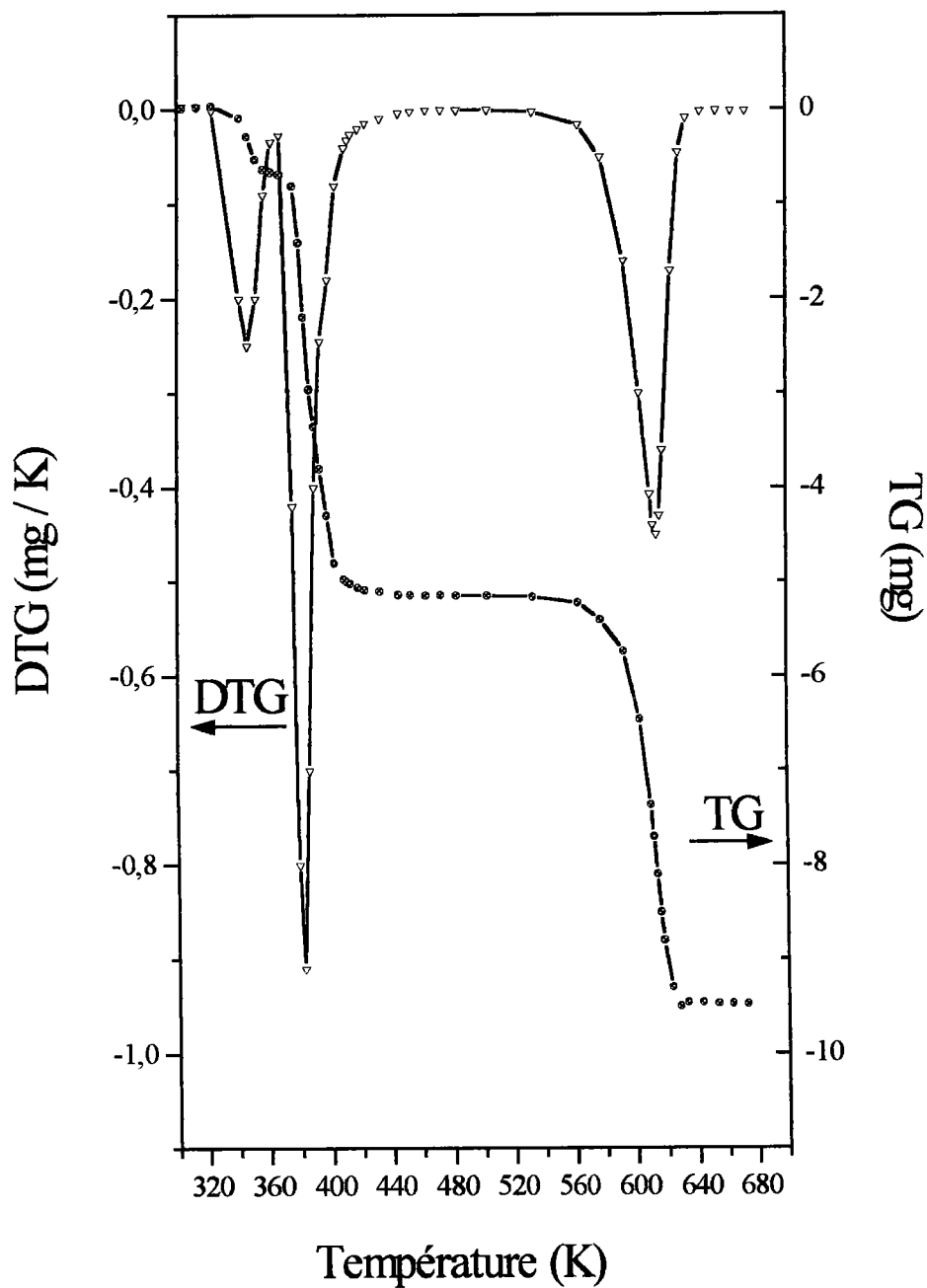


Figure III.3a: Courbe thermogravimétrique du FLMH en mg (TG) et dérivée (DTG).

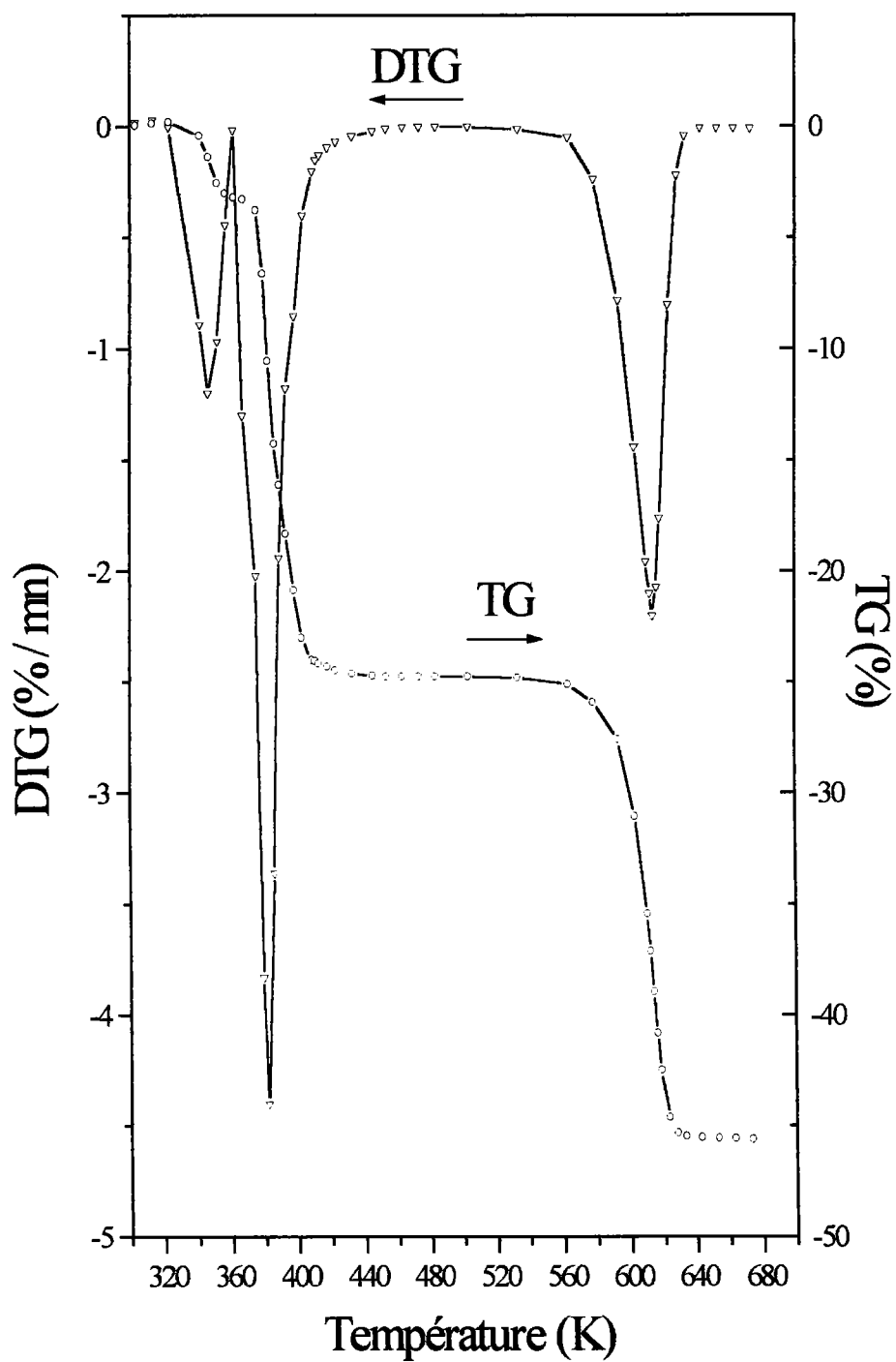


Figure III.3b: Courbe de la variation de la masse (TG %) et sa dérivée.



Les diagrammes montrent que le composé commence à perdre de la matière à basse température et en deux étapes bien distinctes:

\* La première, peu prononcée et peu importante, apparaît juste après un petit palier; elle se situe entre 336 K et 384 K. Cette perte est d'environ 0,7mg; elle correspond à une perte en pourcentage de 4% de la masse qu'avait l'échantillon à  $T=300\text{K}$

\* La deuxième se différencie très bien de la première; elle est plus importante et se situe entre 394 K et 436 K. Elle correspond à une perte de poids supplémentaire d'environ 4,1mg, son équivalent en pourcentage est de 21%.

Cette diminution de masse successive correspond au départ complet de la molécule d'eau de cristallisation existant dans la structure du composé. En effet, la masse de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  est approximativement 26% de celle d'un groupement moléculaire ( $\text{LiHCOO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ); ce pourcentage est en bon accord avec celui déduit du thermogramme de la figure III.3b qui est de 25% à la température de 454,5 K.

Dans certaines conditions dépendant en particuliers de la solution initiale dont nous avons extrait l'échantillon, du choix du programme de montée en température, de la présence de défaut de croissances etc... cette distribution en pourcentage ou en milligrammes de perte de poids varie d'une manière aléatoire. En effet, sur d'autres thermogrammes nous avons relevé par exemple les valeurs de 9% (1<sup>er</sup> perte) et 17% (2<sup>ème</sup> perte) d'un cristal de masse initiale  $m=28\text{mg}$  et la vitesse de chauffe est 5K/min (figure III.4). Cependant, ces variations n'affectent pas la position et l'ordre de grandeur des pertes en question.

La perte finale subit par le composé au cours de ces deux étapes est 26%. Cette valeur est très proche de celle déduit sur la figure III.3b et égale au pourcentage massique d'une molécule d'eau dans  $\text{LiHCOO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Ce départ attendu de l'eau de cristallisation est dû généralement à la rupture des faibles liaisons hydrogène formées par les molécules d'eau. Des études antérieures [37, 38] similaires effectuées sur des composés hydratés ont montré les mêmes phénomènes.

La troisième perte de masse se produit dans un intervalle de température beaucoup plus élevés. Cette perte commence au voisinage de 605 K (figure III.4) et se termine autour de 670 K impliquant ainsi une perte totale et finale de 45% de la masse initiale. Celle-ci a été constatée sur toutes les courbes (III.3(a, et b) et 4). Cette dernière variation massique du composé, dû sans doute à la décomposition produit du monoxyde de carbone, de l'hydrogène et finalement du  $\text{Li}_2\text{O}$ .

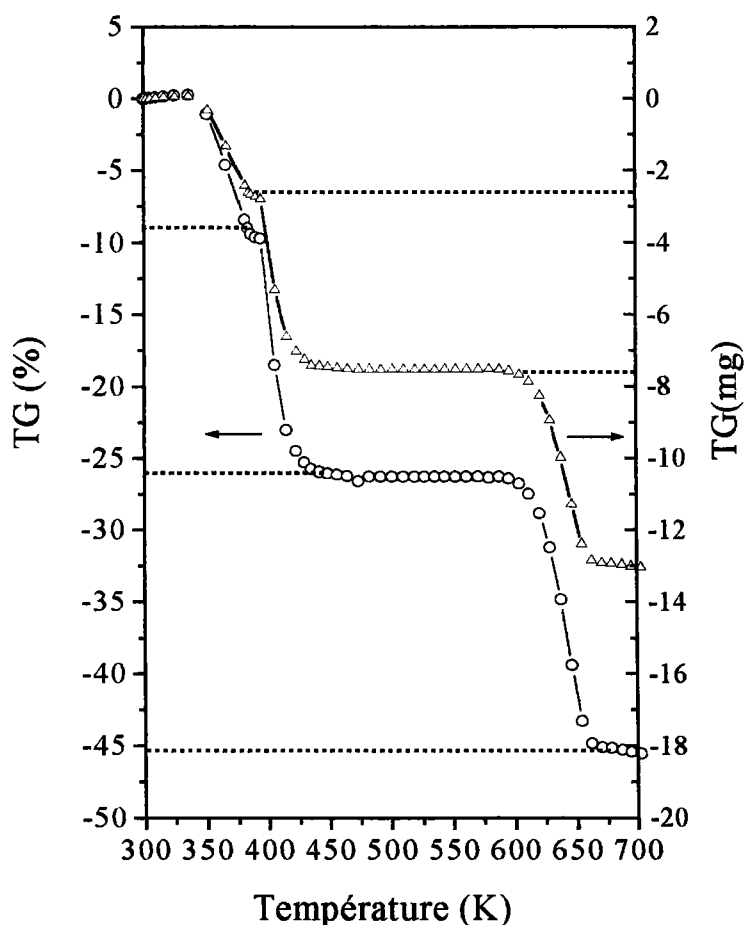
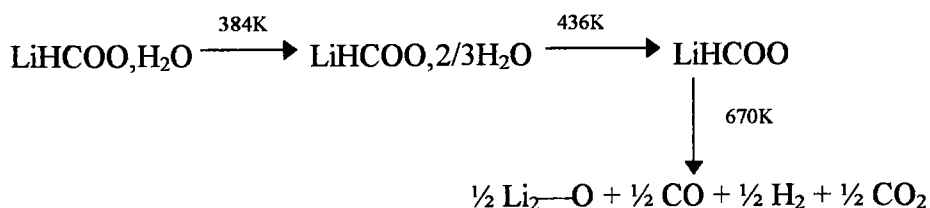


Figure III.4: Thermogramme TG (% et mg) d'un échantillon FLMH

Le processus réactionnel menant à cette décomposition est:



### **Conclusion:**

Le résultat tiré de cette étude est que le composé FLMH commence à perdre ses molécules d'eau à partir de 340K jusqu'à 443K. Cette déshydratation est une conséquence des ruptures des liaisons hydrogène que forment ces molécules avec les autres entités présentes dans le cristal. Sa décomposition est située entre 593K et 663K (figure III.4). Donc pour les analyses en DSC les régions de température explorées sont situées dans des intervalles de température inférieure à celle de décomposition.

#### ***b - Analyse en DSC:***

Les mesures calorimétriques des échantillons du FLMH ont été effectuées pour différentes masses allant de 2 mg jusqu'à 16 mg et avec des vitesses de montée en température de 2 à 10K/min. La première constatation est que la précision en température sur la position des pics endothermiques et leur nombre dépend du choix de la vitesse de chauffe et de la masse de l'échantillon .

La figure III.5 représente le thermogramme DSC obtenue entre 303K et 593K pour des masses de 2,3mg, 10,7mg, 11mg, et avec une vitesse  $V=3\text{K/min}$ . Nous pouvons remarquer qu'entre 330K et 420K, le thermogramme d'un échantillon de masse  $m=2,3\text{g}$  présente quatre pics dont les minimums sont respectivement: 360K, 375K, 390K et 405K. Alors que lorsque le poids à analyser augmente, le nombre des pics diminue et les minimums des pics se déplacent vers des températures plus élevées. Une autre conséquence de cette augmentation de la masse est l'apparition d'une nouvelle variation du flux autour de 495K. De même, le pic à 547K se déplace vers des températures supérieures avec la variation de la masse.

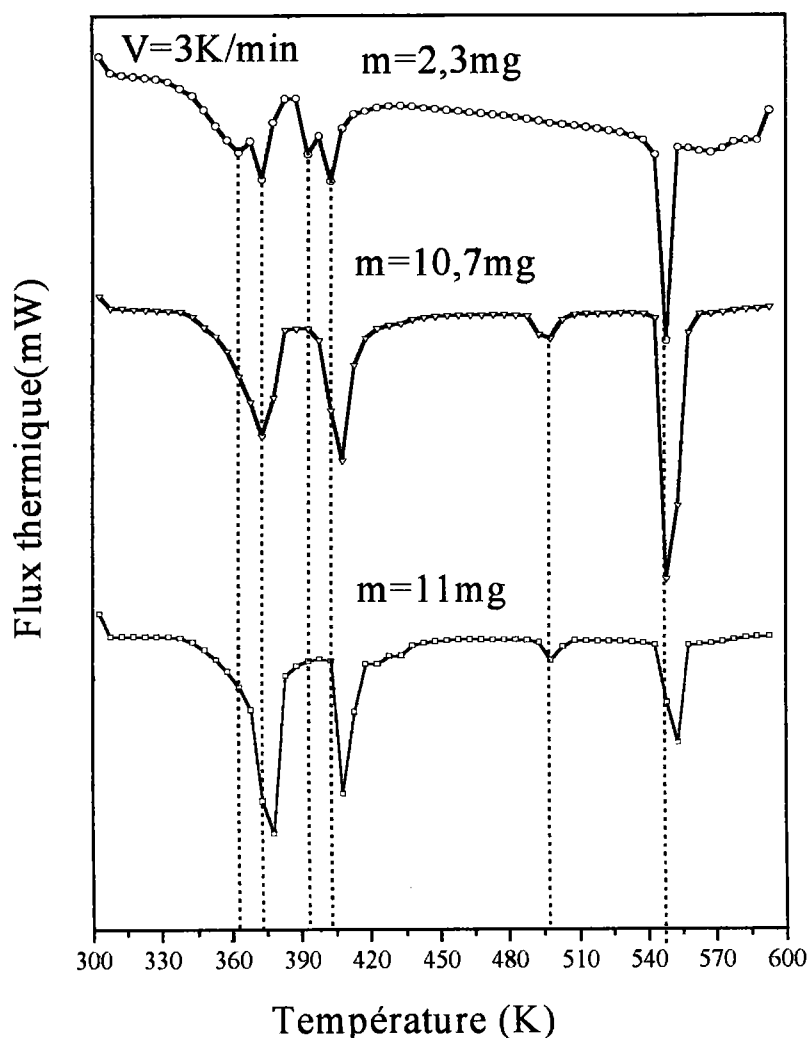


Figure III.5: Thermogrammes DSC du FLMH dans lesquels la vitesse de chauffe est fixe et la masse varie.

Sur la figure III.6 nous reproduisons un thermogramme DSC d'un échantillon de masse 6,9mg pour un taux de chauffe de 5K/min. Le flux thermique subit des variations à partir de 345K et montre trois pics à caractère endothermique dont la température est inférieure à 420K. Ces pics se situent respectivement à 360K (faible et large, de valeur -3mW), 383K (-15mW), et 408K (-13,5mW). Après ces variations du flux thermique, la courbe DSC rejoint la ligne de base aux environs de 470K. Comme nous l'avons expliqué à partir des figures III.3 et III.4, dans cet intervalle de température le cristal se déshydrate complètement, et les pics DSC ainsi observés se situent aux mêmes

températures, ce qui confirme qu'ils correspondent à la rupture des deux liaisons hydrogène existant dans le cristal.

Une troisième variation se situe autour de 548K; celle-ci se place dans un domaine où nous n'avons enregistré aucune perte de poids sur le diagramme ATG (figure III.3 et 4), et bien avant la température de destruction du composé ( $\approx 600\text{K}$ ) (figure III.6). Nous attribuons ce pic à la fusion du cristal de FLMH anhydre.

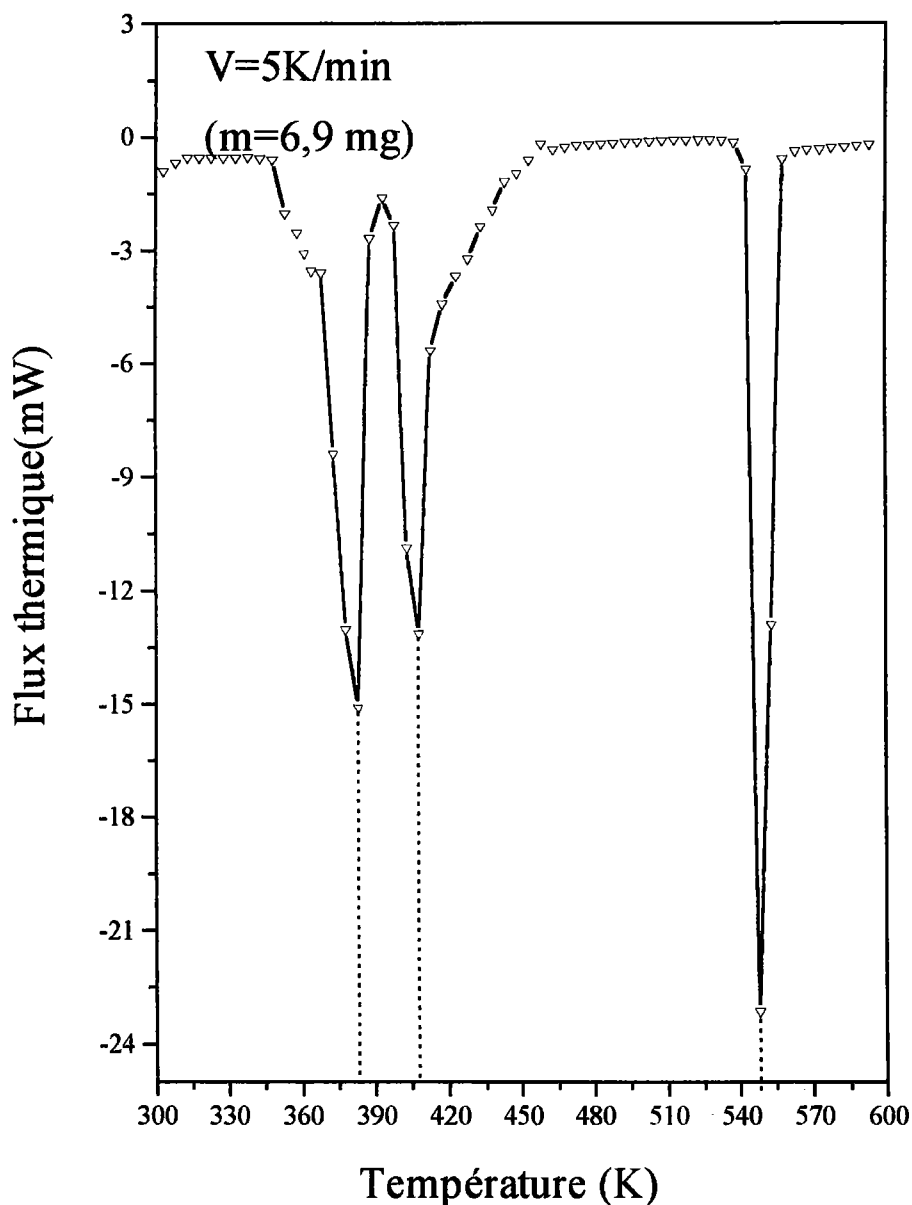


Figure III.6: Thermogramme de DSC du FLMH obtenue avec  $V=5\text{K/min}$ .

Nous avons aussi réalisé une expérience qui consiste à fixer la masse de l'échantillon à 11mg et à faire varier la vitesse de la montée en température comme le montre la figure III.7. Cette figure montre que la température des pics basse température augmente lorsqu'on chauffe de plus en plus rapidement le composé. Nous pouvons noter la présence du pic à 495K que nous avons observé sur les figures III.3 et 4, et qui est absent sur la figure III.6. Ce pic est présent dans un domaine de température où le composé ne manifeste aucune perte de masse et avant l'éventuelle fusion du cristal. Ainsi nous pouvons l'expliquer par la rupture de la liaison du cation  $\text{Li}^+$  et l'anion  $\text{HCOO}^-$ .

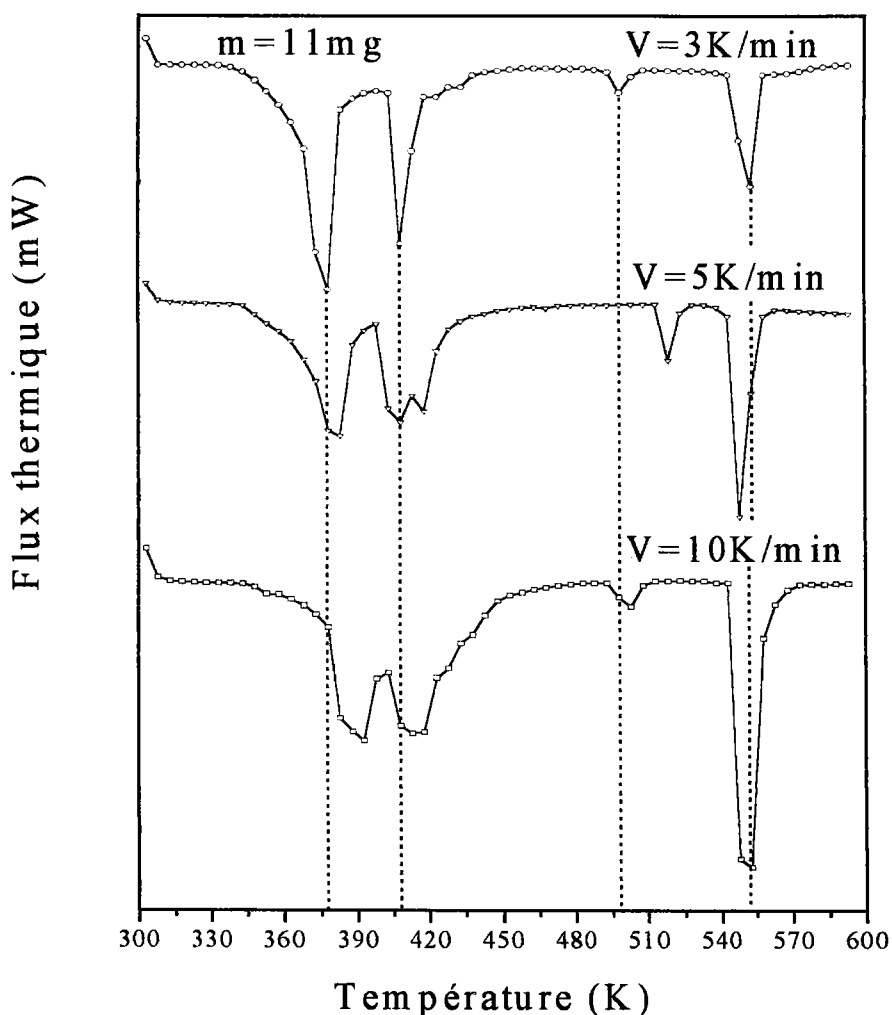


Figure III.7: Thermogramme DSC du FLMH à vitesse variable et de masse constante.

Nous allons maintenant nous intéresser au domaine de rupture des liaisons hydrogène qui laisse les molécules d'eau libres de quitter le réseau cristallin. Le domaine de température concerné est indiqué sur la figure III.8.

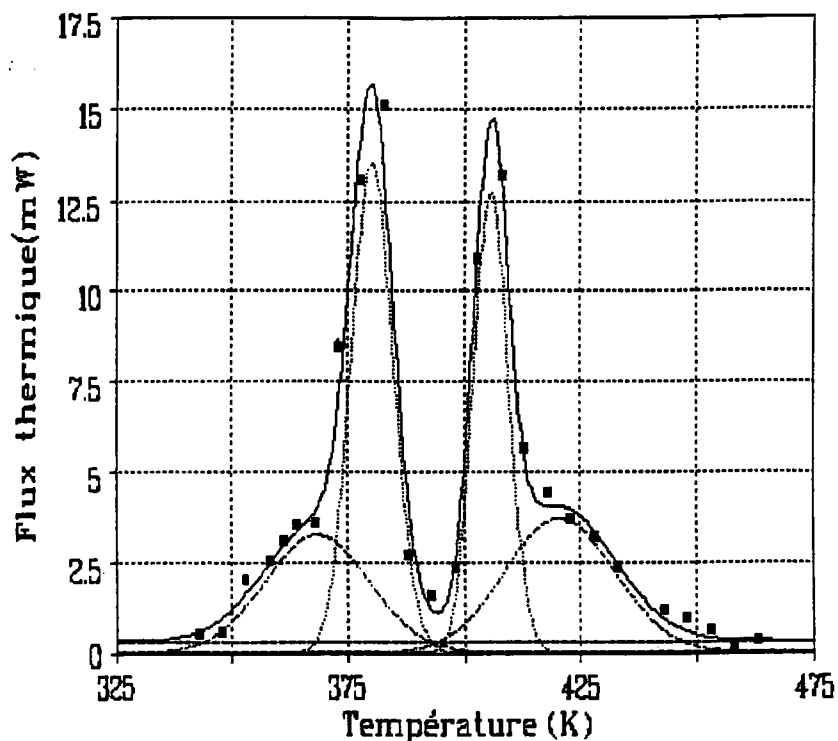


Figure III.8: Pics correspondant au départ des molécules d'eau.

Comme nous l'avons cité au paragraphe (III.1) de ce chapitre, la chaleur mise en jeu lors d'une transformation est déterminée par le calcul de l'aire du pic correspondant. Les courbes des thermogrammes ont été reproduites par des fonctions Gaussiennes dont les valeurs d'ajustage nous ont permis de calculer une valeur approchée de l'énergie de chaque liaison hydrogène par l'utilisation de l'expression de l'enthalpie suivante:

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \text{ [ Kcal mole}^{-1} \text{ ]}$$

$$\text{avec: } C_p = \frac{dH/dt}{dT/dt} \frac{M}{m} \cdot \text{ [ J.K}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ ]}$$

$dT/dt$ : la vitesse de montée en température [ K.s<sup>-1</sup> ]

$dH/dt$ : signal DSC [ Watt ], M: masse moléculaire [g]

m: masse de l'échantillon [g]

Pour les deux premiers pics  $\Delta H_1=6,3 \text{ kcal/mol}=26,4 \text{ kJ/mol}$

Pour les derniers pics  $\Delta H_2=5,9 \text{ kcal/mol}=24,7 \text{ kJ/mol}$

La chaleur totale de transformation qui fait perdre au composé sa phase hydratée est:  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 12,2 \text{ kcal/mol}=51 \text{ kJ/mol}$ ; cette valeur reste en très bon accord avec celles de la littérature [64] dans laquelle on montre que pour faire évaporer une molécule d'eau il faut un apport d'énergie d'environ 13 kcal/mol.

Les valeurs ont été confrontées à des modèles théoriques utilisant respectivement une théorie quantique [28] et un modèle moléculaire à une dimension [35] pour calculer l'énergie des liaisons hydrogène. En nous basant sur les résultats de ces auteurs [28, 35] nous avons fait correspondre l'énergie  $\Delta H_1 = 6,3 \text{ kcal/mol}$  à la rupture de la liaison  $LH_2$  et  $\Delta H_2 = 5,9 \text{ kcal/mol}$  à celle de  $LH_1$ .

Dans le tableau III.1, nous avons regroupé l'ensemble des valeurs des énergies des deux liaisons hydrogène calculées dans le cas du FLMH, et celles données par les différents auteurs [28, 35] pour des liaisons de même ordre de grandeur.



Longueur de LH	Ref [28]	Ref [35]	Nos mesures
2,714Å	[5,2-12,8]	[4,2-5,2]	6,3
2,897Å	[2,2-5,28]	[2,2-3,1]	5,9

NB: Les différentes valeurs sont exprimées en kcal/mole

Tableau III.1: Valeurs approchées des énergies des liaisons hydrogène dans le cas de  $\text{LiHCOO.H}_2\text{O}$ .

### **Conclusion:**

Les différents thermogrammes du FLMH présentés dans ce chapitre tant en DSC qu'en TG, ne révèlent aucune anomalie thermique due à un changement de phase pour des températures en dessous de  $T=330\text{K}$ . Le composé ne montre pas une grande stabilité face à des températures supérieures à la température ambiante. Au delà de la température  $T=330\text{K}$  l'échantillon commence sa série de pertes de poids qui est due à la déshydratation du composé (§ I-2).

D'autre part, son comportement thermique montre un mécanisme de fusion bien avant sa décomposition.

En outre, l'analyse des thermogrammes DSC a permis le calcul approché des énergies des deux liaisons hydrogène qui se comparent convenablement aux valeurs théoriques.

Enfin, ces résultats seront de très grande utilité dans les interprétations que nous proposerons dans le chapitre suivant.

## ^ CHAPITRE IV

# ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES COMPOSES DE FORMIATE DE LITHIUM MONOHYDRATE.

### INTRODUCTION

Ce chapitre est partagé en trois parties. Dans un premier temps, nous présentons une brève description de la technique et des conditions expérimentales utilisées pour l'enregistrement des spectres Raman des différentes géométries en lumière polarisée.

La deuxième partie est consacrée au dénombrement et à la répartition des différents modes de vibration du composé par analyse du groupe facteur décrite en détail par Bhagavantam et Venkatarayudu [66].

^ - K. Mouaine et al.[ref 65].

Dans la dernière partie, nous donnons simultanément la description et l'analyse des spectres Raman, en premier lieu à température ambiante en couvrant le domaine spectral ( 0 — 3600  $\text{cm}^{-1}$  ), puis à des températures comprises entre 10K et 491K dans les intervalles de nombres d'onde sélectionnés par l'intérêt qu'ils présentent pour la discussion. Ainsi les régions explorées seront respectivement ( 0 — 350  $\text{cm}^{-1}$  ) et (2600 — 3600  $\text{cm}^{-1}$  ).

En résumé, notre principal objectif est de suivre, en fonction de la température, l'évolution des raies spectrales notamment celles correspondant aux vibrations O...O des deux liaisons hydrogène notées par la suite (LH<sub>1</sub>) et (LH<sub>2</sub>) et les vibrations de valence O—H dans ces liaisons hydrogène ( LH<sub>1</sub> , LH<sub>2</sub> ).

NB : Nous utiliserons la notation O<sub>e</sub> ou O<sub>f</sub> pour designer l'atome d'oxygène de la molécule d'eau ou de l'ion formiate respectivement.

## **IV.1 - Aspects expérimentaux**

### 4.1.1 - La diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une technique largement employée pour étudier les modes de vibration du réseau cristallin. La diffusion Raman correspond à la modulation de la polarisabilité du cristal par les modes de vibration optiques ( pour un vecteur d'onde  $q=0$  ). En effet, un spectre Raman peut être expliqué par une théorie classique élémentaire. Pour cela, on considère une onde lumineuse de nombre d'onde  $\nu$ , et d'un champ électrique d'amplitude E.

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (1)$$

$E_0$  : amplitude du champ à l'instant t

Si par exemple, une molécule diatomique est soumise à cette lumière, le moment dipolaire induit s'écrit:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (2)$$

$\alpha$  : constante de proportionnalité appelée **polarisabilité** .

Le déplacement d'une molécule qui vibre avec un nombre d'onde  $\nu_1$  s'écrit :

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_1 t \quad (3)$$

$q_0$  : amplitude de vibration

Pour de faibles déplacements,  $\alpha$  est une fonction linéaire de  $q$  et on peut écrire :

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \quad (4)$$

$\alpha_0$  : Polarisabilité à la position d'équilibre

$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$  : taux de variation de la polarisabilité à l'équilibre.

En combinant les équations (2) et (4), on obtient:

$$P = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi\nu t \cos 2\pi\nu_1 t$$

L'expression finale du moment dipolaire s'écrit alors:

$$P = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu + \nu_1)t] + \cos[2\pi(\nu - \nu_1)t] \}$$

$\uparrow$   
(a)

$\uparrow$   
(b)

$\uparrow$   
(c)

(a) : terme décrivant la diffusion Rayleigh.

(b) : terme de diffusion anti-Stokes ( création d'un phonon).

(c) : terme de diffusion Stokes ( annihilation d'un phonon).

NB : La théorie classique décrivant les principes de la diffusion Raman est illustrée en détail dans les références [67-70].

#### 4.1.2 - Le dispositif expérimental

Les mesures Raman ont été réalisées au laboratoire sur un spectromètre à double monochromateur Spex (modèle 1401) équipé d'un compteur de photons. La lumière diffusée par l'échantillon est focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre

(F<sub>1</sub>). La sortie du spectromètre (fente F<sub>3</sub>) est munie d'un photomultiplicateur PM (RCAC 31034), refroidi par effet Peltier. Ce type de PM est caractérisé par son faible bruit de fond et sa grande efficacité dans le domaine spectral utilisé. Le pilotage de l'ensemble du spectromètre et l'acquisition des données sont assurés au moyen d'un système de contrôle SPEX DATAMATE. Les échantillons étudiés sont placés sous vide dans un cryostat type « Air-Product-Displex » à circulation d'hélium, qui permet l'étude du composé entre 10K et 300K. Ce cryostat est associé à un régulateur permettant d'afficher la température de travail choisie. Pour les mesures à haute température, l'échantillon a été placé dans un four dont la température est contrôlée par un système P.I.D. Nous avons utilisé comme lumière excitatrice la raie verte 5154Å (19 463,30 cm<sup>-1</sup>) d'un laser à argon ionisé (modèle Spectra Physics). La géométrie de diffusion à angle droit a été adoptée dans tous les cas de figure.

#### 4.1.3 - Les conditions expérimentales utilisées

Nous avons enregistré plusieurs spectres Raman sous différentes conditions expérimentales: largeurs des fentes, puissance du laser, orientation de l'échantillon..., afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Nous avons adopté pour nos expériences les conditions suivantes:

\*P = 400 mW.

\*Ouvertures des fentes F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, et F<sub>3</sub> sont respectivement 150/300/150.

\*Le pas du balayage est : 1 cm<sup>-1</sup>.

\*Temps d'intégration est : 1s.

\*Incertitude sur les mesures : ±2K (basses températures), ±5°C (hautes températures), 2 cm<sup>-1</sup> sur la résolution spectrale de l'appareil.

Les régions spectrales qui ont été explorées en fonction de la température sont essentiellement [0 — 350 cm<sup>-1</sup>], et [2600 — 3600 cm<sup>-1</sup>].

#### 4.1.4 - Les échantillons utilisés

Les échantillons de **Formiate de Lithium Monohydraté (FLMH)** ont été synthétisés au laboratoire par les techniques exposées dans le second chapitre. Les cristaux utilisés dans les manipulations sont de forme parallélépipédique, transparents, avec les faces parallèles aux plans (100), (010), (001).

La taille d'un échantillon type est :  $2 \times 1 \times 5 \text{ mm}^3$ .

### IV.2 - Analyse des modes de vibration par la théorie des groupes

#### 4.2.1- Tenseurs Raman et activité infrarouge

Le composé  $\text{LiHCOO.H}_2\text{O}$  cristallise à température ambiante dans un réseau orthorhombique ( voir chapitre II) de groupe spatial  $\text{Pbn}2_1$  ( $C_{2v}^9$ ). Au centre de zone de Brillouin  $\Gamma(0,0,0)$ , le groupe spatial  $C_{2v}^9$  est isomorphe au groupe ponctuel  $C_{2v}$ , et par suite leurs tables de caractères sont identiques pour les quatre représentations irréductibles  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  et  $B_2$  [70].

Les tenseurs de polarisabilité Raman associés à ces représentations irréductibles, sont exprimés dans un système d'axes orthorhombique OXYZ dans lequel l'axe Oz est colinéaire à l'axe d'ordre 2 du groupe ponctuel  $C_{2v}$  [70]. Dans le cas de FLMH, l'axe hélicoïdal ( $2_1$ ) est bien colinéaire à l'axe cristallographique « c »[5, 8]. Le tableau IV.1 reproduit la table des caractères du groupe  $C_{2v}$  associé au FLMH:

$C_{2v}$	E	$C_{2z}$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{yz}$	Fonctions de base	Activités (R,IR)
$A_1$	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 caractère associé au groupement FLMH.

Les modes associés aux représentations  $A_1$ ,  $B_1$  et  $B_2$  sont simultanément actifs en diffusion Raman et IR, alors que ceux associés à  $A_2$  sont actifs uniquement en spectroscopie Raman. La forme des tenseurs de polarisabilité des quatre représentations irréductibles est:

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

$$B_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \alpha_{xz} \\ 0 & 0 & 0 \\ \alpha_{zx} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad B_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{yz} \\ 0 & \alpha_{zy} & 0 \end{pmatrix},$$

Dans le prochain paragraphe (III) nous adopterons la notation de S.P.S Porto  $\gamma(\rho\alpha)\beta$  pour définir la géométrie utilisée ( $\gamma = \vec{k}_i; \beta = \vec{k}_d$ ) et l'élément excité du tenseur de polarisabilité Raman ( $\rho\alpha$ ).

#### 4.2.2 - Dénombrement des modes de vibration par la théorie des groupes

Comme nous l'avons déjà mentionné, la cellule élémentaire du FLMH contient quatre molécules ( $z=4$ ), et par conséquent 32 atomes au total, tous en position générale. Ceci conduit à 93 modes optiques et trois modes acoustiques. La représentation des vibrations optiques  $\Gamma_{\text{vib,opt}}$  peut être décomposée en représentations irréductibles du groupe ponctuel  $C_{2v}$ .

$$\Gamma_{\text{vib,opt}} = 23 A_1 + 24 A_2 + 23 B_1 + 23 B_2$$

Parmi les 93 modes optiques actifs en diffusion Raman, on trouve 36 modes de vibration internes et 57 modes de vibration externes (translations et rotations):

$$\Gamma_{\text{trans,opt}} = 8 A_1 + 9 A_2 + 8 B_1 + 8 B_2$$

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

$$\Gamma_{\text{inter,opt}} = 9 A_1 + 9 A_2 + 9 B_1 + 9 B_2$$

Les modes acoustiques se transforment comme:

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

Dans le tableau IV.2 nous résumons les résultats exposés ci-dessus, avec leur activités optiques correspondantes:

$C_{2v}^9$	n	R		T			Activités	T
		HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	Li <sup>+</sup>	HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O		
A <sub>1</sub>	9	3	3	3	3	3	Raman, IR	(1)
A <sub>2</sub>	9	3	3	3	3	3	Raman	(0)
B <sub>1</sub>	9	3	3	3	3	3	Raman, IR	(1)
B <sub>2</sub>	9	3	3	3	3	3	Raman, IR	(1)

n: nombre de modes internes. R : nombre de modes de rotations du réseau.

T : nombre de modes de translations du réseau. T: nombre de modes acoustiques.

Tableau IV.2 : Dénombrement théorique des modes de vibration du FLMH.

#### 4.2.3 - Modes internes et modes externes de vibration

Comme nous l'avons mentionné auparavant, les liaisons intermoléculaires sont faibles par rapport aux liaisons intramoléculaires, et ceci permet de séparer les modes de vibration externes (rotations, translations du réseau) des modes de vibration internes. Par utilisation de la méthode d'analyse du groupe facteur [66], nous avons effectué le calcul du nombre de modes de chaque type de vibration ainsi que le caractère correspondant (tableau IV.3).



$C_{2v}^o$	E	$C_{2z}$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{yz}$	$N_{Tot}$	Vibrations externes		$N_{acoust}$	Vibrations internes	Fonctions de base	
						$N_{trans}$	$N_{rot}$		$N_{vib}$		
$A_1$	1	1	1	1	24	8	6	1	9	$T_z$	xx, yy, zz
$A_2$	1	1	-1	-1	24	9	6	0	9	$R_z$	xy
$B_1$	1	-1	1	-1	24	8	6	1	9	$T_x, R_y$	zx
$B_2$	1	-1	-1	1	24	8	6	1	9	$T_y, R_x$	yz
$m_R$	32	0	0	0	↑	↑	↑	↑	↑		
$m_R(s)$	12	0	0								
$m_R(s-v)$	8	0	0								
$\phi_R$	0	180	0								
$\chi_R(N_{Tot})$	96	0	0	0							
$\chi_R(N_{trans})$	33	1	-1	-1							
$\chi_R(N_{rot})$	24	0	0	0							
$\chi_R(N_{acoust})$	3	-1	1	1							
$\chi_R(N_{vib})$	36	0	0	0							

Avec:

$$N_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi^j(R) * \chi(R) = \frac{1}{h} \sum_k N_k \chi^j(C_k) * \chi(C_k) : \text{le nombre de fois que la représentation}$$

irréductible apparaît dans la représentation réductible

h: ordre du groupe

$N_k$  est le nombre d'éléments de la classe  $C_k$ , et la somme s'effectue sur les classes

s: nombre de groupes moléculaires dans la cellule primitive

v: nombre de groupes monoatomiques par maille

s-v: nombre de groupes polyatomiques

$\phi_R$ : angle de rotation de l'opération dans la R-ième classe

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

$m_R(s)$ : nombre de groupes d'atomes invariants ou équivalents par translations primitives

$m_R(s-v)$ : nombre de groupes polyatomiques non linéaires qui restent invariant

$\chi_R(N_{Tot}) = m_R(2\cos\phi_R \pm 1)$ : caractère total de tous les modes y compris les modes acoustiques

$\chi_R(N_{trans}) = (m_R(s)-1)(2\cos\phi_R \pm 1)$ : caractère des vibrations optiques (externes) dues aux mouvements de translation des groupes atomiques

$\chi_R(N_{rot}) = m_R(s-v)(\pm 2\cos\phi_R + 1)$ : caractère de la représentation des modes optiques (librations) externes des groupes polyatomiques non linéaires

$\chi_R(N_{acoust}) = (2\cos\phi_R \pm 1)$ : caractère des vibrations acoustiques

$\chi_R(N_{vib}) = \chi_R(N_{Tot}) - \chi_R(N_{trans}) - \chi_R(N_{rot}) - \chi_R(N_{acoust})$ : caractère des modes de vibration internes

Notons que les signes + et - désignent respectivement la nature de la rotation propre ou impropre

Tableau IV.3: Analyse du groupe facteur de  $LiHCOO \cdot H_2O$ .

### **IV.3 - Description et analyse des spectres Raman**

#### 4.3.1 - Température ambiante

##### *4.3.1.1 - Etude des spectres Raman à température ambiante ( $0 < \nu < 3600 \text{ cm}^{-1}$ ) et attributions des modes de vibration.*

Sur la figure (IV.1, IV.2, IV.3), nous donnons les spectres Raman enregistrés à température ambiante pour trois géométries de diffusion qui permettent d'avoir les différents éléments des tenseurs de polarisabilité comme nous les avons définis antérieurement:

$A_1$ : Y(XX)Z, X(YY)Z, Y(ZZ)X.

$A_2$ : Y(XY)X.

$B_1$ : Y(XZ)X.

$B_2$ : Y(ZY)X.

Le domaine spectral [ $0 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ ] exploré sera partagé en trois parties pour faciliter le dépouillement des différents spectres:

1<sup>er</sup> intervalle: [ $1500 - 3600$ ]  $\text{cm}^{-1}$  —————► Figure 4-1.

2<sup>ème</sup> intervalle: [ $1000 - 1500$ ]  $\text{cm}^{-1}$  —————► Figure 4-2.

3<sup>ème</sup> intervalle: [ $0 - 1500$ ]  $\text{cm}^{-1}$  —————► Figure 4-3.

En effet, des études de spectroscopie [7, 8, 71] ont montré que les modes internes du groupement formiate ( $\text{HCOO}^-$ ) sont attendus dans la région ( $700 - 4000$ )  $\text{cm}^{-1}$ , alors que les modes fondamentaux de rotations et translations de celui-ci sont en dessous de  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Les calculs effectués par Ericksson et Lindgren [72] utilisant le modèle du champ de forces de valence, montrent que les modes de rotation des molécules d'eau de cristallisation dans un champ de forces trigonales ou tétraogales se situent entre  $400$  et  $900 \text{ cm}^{-1}$ , alors que ses modes de translation sont en dessous de  $350 \text{ cm}^{-1}$ . Les modes de translation de l'ion  $\text{Li}^+$  peuvent être observés conformément aux études antérieures [73, 74] entre  $300$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

a: Interprétation des spectres

Dans le tableau IV.4 nous regrouperons, les valeurs des nombres d'onde, les attributions, et les intensités relatives des différentes structures apparaissant en diffusion Raman ou en spectroscopie infrarouge. Les attributions des bandes et des pics ont été effectuées par analogie avec des études antérieures faites respectivement sur des composés hydratés [75], des formiates [39, 76, 77], et le glissement du nombre d'onde sous l'effet de la deutération [73].

a-1 : Les modes de vibrations de l'ion HCOO<sup>-</sup>

Dans ses trois états ( liquide, solide, gaz), l'ion formiate possède une symétrie C<sub>2v</sub>. Cette symétrie peut être réduite lorsque celui-ci est obligé de cristalliser en présence d'autres corps. Nous supposons que dans le cristal de FLMH, l'ion formiate possède la symétrie C<sub>2v</sub> [8, 76]. Cependant, les modes internes de HCOO<sup>-</sup> peuvent être décrits comme suit [les valeurs entre parenthèses correspondent aux bandes Raman et infrarouges observées dans le cas du NaHCOO [76, 78, 79] ]:

- Les vibrations de valence C—H :  $\nu_1(A_1)$  ( R2829 cm<sup>-1</sup>, IR2830 cm<sup>-1</sup>).
- Les vibrations de valence symétrique C—O :  $\nu_2(A_1)$  ( R1357 cm<sup>-1</sup>, IR1361 cm<sup>-1</sup>).
- Déformations symétriques O—C—O :  $\nu_3(A_1)$  ( R771 cm<sup>-1</sup>, IR775 cm<sup>-1</sup>).
- Les modes de vibration asymétriques C—O :  $\nu_4(B_1)$  ( R1583 cm<sup>-1</sup>, IR1607 cm<sup>-1</sup>).
- Déformations asymétriques O—C—O :  $\nu_5(B_1)$  ( R1368 cm<sup>-1</sup>, IR1367 cm<sup>-1</sup>).
- Déformations hors plan O—C—O:  $\nu_6(B_2)$  ( R1073 cm<sup>-1</sup>, IR1068 cm<sup>-1</sup>).

Les six modes de vibration de l'ion formiate qui sont à la fois actifs en diffusion Raman et en spectroscopie infrarouge sont regroupés dans une combinaison linéaire des trois représentations irréductibles A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> :

$$\Gamma_{\text{HCOO}^-} = 3A_1 + 2B_1 + B_2 .$$

Comme dans le FLMH, tous les atomes sont en position générale [8], les différentes structures doivent normalement apparaître dans chaque polarisation étudiée ( voir tableau IV.4).

Le mode  $V_4(B_1)$  (vibrations de valence asymétrique de O—C—O) apparaît en spectroscopie Raman [1500 - 3600  $\text{cm}^{-1}$ ] (figure IV.1) comme une bande très faible, difficilement détectable dans les polarisations ZY et XZ alors qu'on peut mieux l'observer sur les spectres Y(XY)X (1610  $\text{cm}^{-1}$ ) et Y(ZZ)X (1588  $\text{cm}^{-1}$ ).

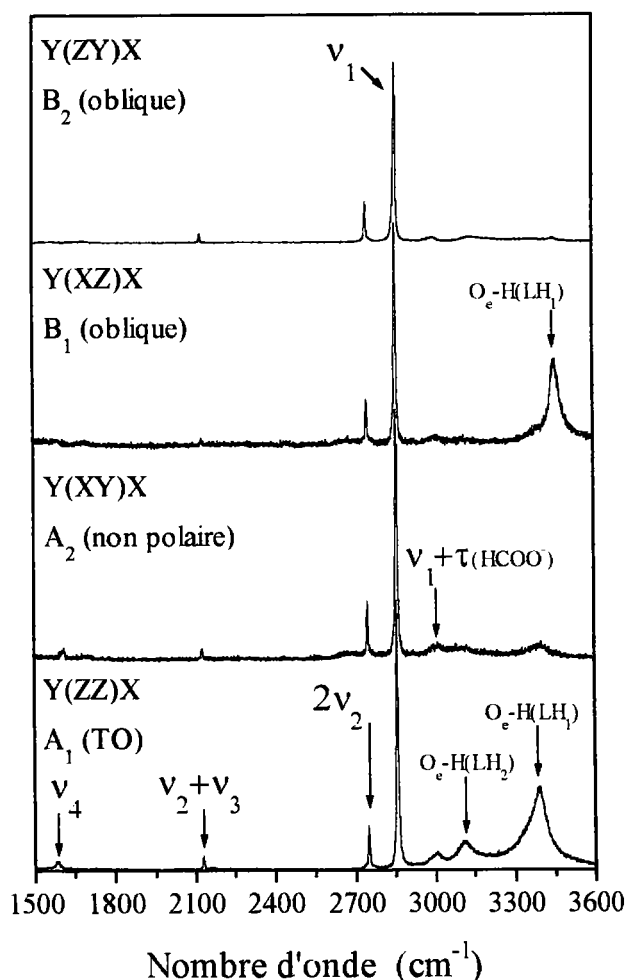


Figure IV.1: Spectres Raman du FLMH à température ambiante (1500-3600  $\text{cm}^{-1}$ ).

La figure IV.1 montre aussi que le mode correspondant aux vibrations de valence CH ( $V_1(A_1)$ ) situé à 2860  $\text{cm}^{-1}$  possède une intensité relative très grande par

rapport aux autres pics dans le même domaine spectral (1500-3600  $\text{cm}^{-1}$ ). Dans l'ion formiate, on s'attend à ce que le mode de vibration  $V_2$  soit le plus intense en diffusion Raman, et ceci à cause de sa symétrie  $A_1$  [80, 81]. De ce fait, le pic polarisé à 1372  $\text{cm}^{-1}$  est attribué au mode de vibration de valence symétrique  $V_2$  de  $\text{CO}_2$ ; la bande située aux environs de 1352  $\text{cm}^{-1}$  est aussi attribuée au même mode et se présente sous forme d'épaule sur toutes les polarisations (figure IV.2). Les structures situées autour de 1382  $\text{cm}^{-1}$  et 1391  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux mouvements de déformation asymétriques  $V_5$  de  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ , dont l'intensité relative dépend aussi de l'élément excité dans le tenseur de polarisabilité comme le montre la figure ci-dessous.

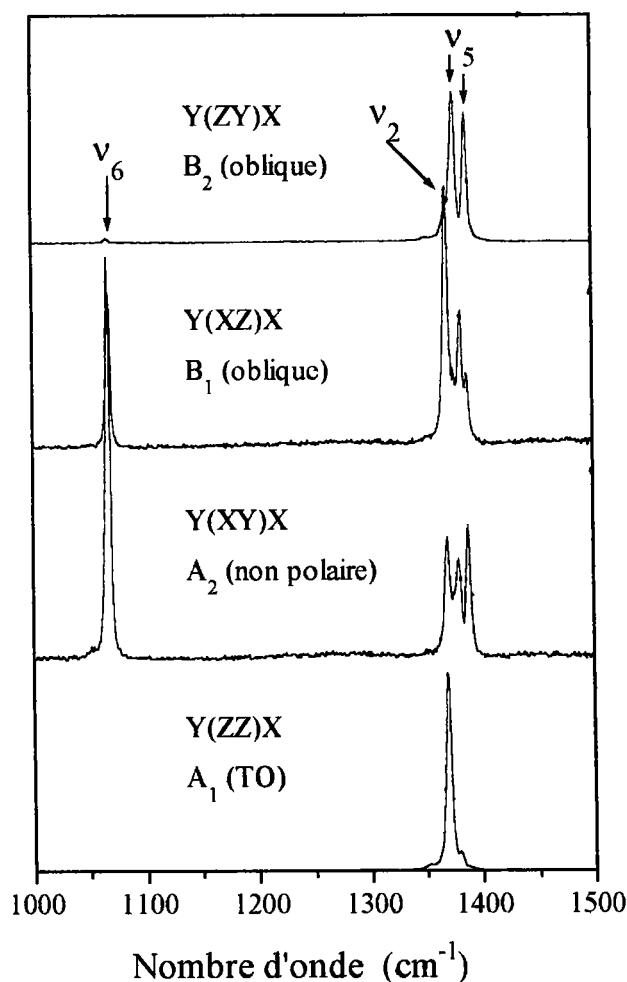


Figure IV.2 : Spectres Raman du FLMH à température ambiante (1000 - 1500  $\text{cm}^{-1}$ ).

Le mode observé à  $1069\text{ cm}^{-1}$  (fig IV.2) est affecté aux déformations hors plan  $\nu_6(B_2)$  de l'ion formiate ( $\text{HCOO}^-$ ). Il apparaît avec une structure assez fine dans les symétries  $B_1[Y(XZ)X]$ , et  $A_2[Y(XY)X]$ . Sa forte intensité Raman dépasse celle de  $\nu_2(A_1)$  et  $\nu_5(B_1)$  sur la polarisation  $Y(XY)X$ , alors que sur les deux autres géométries polarisées  $Y(ZY)X$  et  $Y(ZZ)X$  il apparaît comme un pic très faible. Ceci montre le caractère polarisé de ce mode et confirme que les ions formiates sont bien parallèles au plan (bc). Les spectres Raman (figure IV.3), font apparaître dans la gamme  $[20-1000\text{ cm}^{-1}]$  le dernier mode interne de l'ion formiate dû aux déformations angulaires symétrique  $\nu_3(A_3)$  de  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$  aux environs de  $794\text{ cm}^{-1}$ .

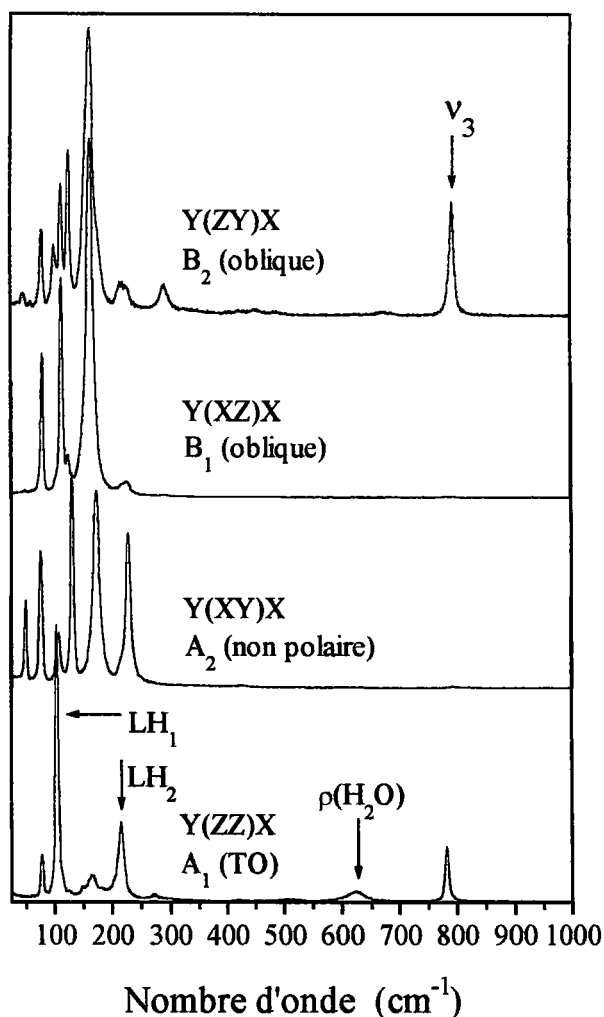


Figure IV.3 : Spectres Raman basses fréquences du FLMH à température ambiante ( $25 - 1000\text{ cm}^{-1}$ ).

Son intensité est comparable à celle des modes associés aux vibrations du réseau dans les symétries  $B_2[Y(ZY)X]$ ,  $A_1[Y(ZZ)X]$ . Son quasi-extinction sur les spectres  $Y(XZ)X$ ,  $Y(XY)X$  nous laisse concevoir que ces déformations angulaires se font dans le plan des molécules (bc).

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre (II) où nous avons décrit en détail la structure cristallographique du composé, l'ion lithium est lié à quatre atomes d'oxygène; les vibrations de translation de l'ion  $Li^+$  se situent dans un domaine où les modes de rotation de la molécule  $H_2O$  sont également attendus. Ainsi, la bande à  $510\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée simultanément à la vibration  $Li-O$  [7] et aux rotations des molécules d'eau [82] [tableau IV.4].

De ce fait, seules les vibrations de translation et de rotation dues à l'ion  $HCOO^-$  ainsi que les translations de la molécule d'eau par le biais de ses deux liaisons hydrogène, seront attendues dans la région de nombre d'onde inférieur à  $300\text{ cm}^{-1}$ .

Les études des composés deutérés [73] ont montré une diminution du nombre d'onde associé aux vibrations des groupements moléculaires ( $H_2O$  ou  $HCOO^-$ ) dans lesquels la substitution d'un atome d'hydrogène par celui de deutérium a été effectué. Par conséquent, la séparation des modes est ainsi rendue possible, permettant une identification correcte de chaque type de mouvement.

Les vibrations de rotation de l'ion formiate se décomposent en trois types de vibrations: balancement (rocking) ( $\rho$ ); torsion (twisting) ( $\tau$ ); agitation (wagging) ( $w$ ). Ces différentes vibrations sont attribuées sur la base de la règle suivante [ref 80-83]:  $V_w > V_\tau > V_\rho$  ( $V_i$ : est la fréquence du mouvement considéré). En tenant compte de celle-ci, les intervalles spectraux où apparaissent ces différents modes sont alors:  $\rho(HCOO^-) = [48-81]\text{ cm}^{-1}$ ;  $\tau(HCOO^-) = [130-150]\text{ cm}^{-1}$ ;  $w(HCOO^-) = [165-190]\text{ cm}^{-1}$ .

Le mode de vibration du réseau situé à  $115\text{ cm}^{-1}$  est attribué au mouvement de translation de  $HCOO^-$  [73, 84] (figure IV.3).

### a-2 : Combinaisons et harmoniques

Dans la région des grands nombres d'onde (figure IV.1), nous associons le mode à  $2130 \text{ cm}^{-1}$  à la combinaison  $\nu_2 + \nu_3$  [8], et le mode à  $2756 \text{ cm}^{-1}$  au harmonique  $2\nu_2$  [8]. Cependant, des études antérieures sur d'autres formiates les ont attribués respectivement à  $2\nu_6$  [83] et  $2\nu_5$  [80, 81].

En outre, la bande à  $3000 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la combinaison  $\nu_4 + \nu_5$  [80, 81]; en revanche, Galzerani et al.[8] l'ont attribuée à une combinaison d'un mode interne de l'ion formiate  $\nu_1(A_1)$  (vibration symétrique C—H) dont la valeur est  $2860 \text{ cm}^{-1}$  et un mode du réseau correspondant à la torsion de l'ion formiate situé aux environs de  $150 \text{ cm}^{-1}$  (figure IV.1).

### a-3 : Les modes liés aux vibrations de la molécule d'eau (H<sub>2</sub>O)

Lors de l'analyse du spectre global à température ambiante du FLMH, nous avons pu identifier les modes associés aux différentes vibrations de l'eau de cristallisation. Ceux-ci, se regroupent en trois familles:

1) Les vibrations de valence des deux liaisons hydrogène (O...O) notées LH<sub>1</sub> (O<sub>e</sub> ... O<sub>e</sub>) et LH<sub>2</sub> (O<sub>e</sub> ... O<sub>f</sub>) qui se situent dans le domaine de nombres d'onde inférieur à  $300 \text{ cm}^{-1}$ .

2) Les rotations et les déformations de la molécule d'eau; les structures correspondantes sont attendues entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  et  $1700 \text{ cm}^{-1}$ .

3) Les vibrations de valence de la liaison O<sub>e</sub>—H impliquée dans une liaison hydrogène (O—H...O); ces vibrations se manifestent généralement comme étant des bandes larges, et leurs fréquences dépendent de la distance O...O entre les deux types d'oxygène. Elles se situent dans le domaine ( $3100 \leq \nu \leq 3500 \text{ cm}^{-1}$ ) pour des LH faibles.

Dans ce paragraphe, nous indiquons le nombre d'onde associé à chaque type de liaison hydrogène (LH<sub>1</sub>, LH<sub>2</sub>) sans donner d'explication. En effet, dans le paragraphe (3.2) nous développerons en détail le modèle théorique qui nous a permis le calcul de



la fréquence de la vibration de valence O...O en fonction de la distance O...O de la LH.

Les bandes situées à  $3109\text{ cm}^{-1}$ ,  $3398\text{ cm}^{-1}$  et  $3458\text{ cm}^{-1}$  (figure IV.1) sont donc attribuées aux mouvements des liaisons hydrogène des molécules d'eau.

Dans un premier temps, les bandes  $3389\text{ cm}^{-1}$  et  $3458\text{ cm}^{-1}$  (figure IV.1) sont attribuées aux modes de vibration  $\nu(\text{O}_e\text{—H})$  de  $\text{LH}_1$  liant les molécules  $\text{H}_2\text{O}$  ensemble; la bande unique située aux environs de  $3109\text{ cm}^{-1}$  (figure IV.1) est attribuée au mode de vibration  $\nu(\text{O}_e\text{—H})$  de  $\text{LH}_2$  liant cette fois la chaîne d'eau avec les groupements formiates. Dans le tableau IV.4, nous avons indiqué les structures Raman associés aux déformations  $\text{H—O—H}$ , qui présentent des intensités assez faibles ce qui les rend parfois difficilement identifiables. Dans les polarisations ZZ, XY, et XZ de la figure IV.1 le pic situé aux environs de  $1589\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que le pic à  $1670\text{ cm}^{-1}$  de la géométrie polarisée Y(ZY)X sont attribués aux déformations angulaires de la molécule d'eau. Cadène [71] a remarqué la présence de faibles pics correspondant à ce type de vibration situés respectivement à  $1649\text{ cm}^{-1}$  (polarisation XX) et  $1644\text{ cm}^{-1}$  (polarisation YY). De plus, les auteurs de la référence [82, 85] ont mentionné à leur tour la présence d'un pic vers  $1670\text{ cm}^{-1}$ ; par contre aucune structure n'a été observée dans ce domaine spectral par Galzerani et al.[8]. Il est à noter que le pic à  $1589\text{ cm}^{-1}$  a été attribué aussi à la vibration asymétrique  $\nu_4(\text{B}_1)$  de l'ion formiate.

La figure IV.3, montre quatre pics [ $425, 510, 630, 680$ ] $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des trois mouvements de rotation (balancement, torsion, agitation) que peut effectuer la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ . Comme pour l'ion formiate, l'attribution de ces modes de rotation s'effectuera selon la séquence  $\nu_\rho > \nu_\tau > \nu_w$  [81, 86]. En effet, les bandes  $680\text{ cm}^{-1}$  et  $630\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux mouvements de balancement de la molécule d'eau [ $\rho(\text{H}_2\text{O})$ ]; alors que celles situées à  $510\text{ cm}^{-1}$ ,  $425\text{ cm}^{-1}$ , sont attribuées respectivement au mode de torsion [ $\tau(\text{H}_2\text{O})$ ] et au mode d'agitation [ $w(\text{H}_2\text{O})$ ]. Ces observations sont en bon accord avec d'autres études [81, 86-88].

En se basant sur le modèle qui sera décrit au paragraphe (3.2), le pic à  $107 \text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations de valence symétriques de  $\text{LH}_1$  entre molécules d'eau ( $\text{O}_e \dots \text{O}_e$ ), alors que le pic à  $217 \text{ cm}^{-1}$  est identifié comme étant un mode de vibration de valence symétrique de  $\text{LH}_2$  entre eau et formiate.

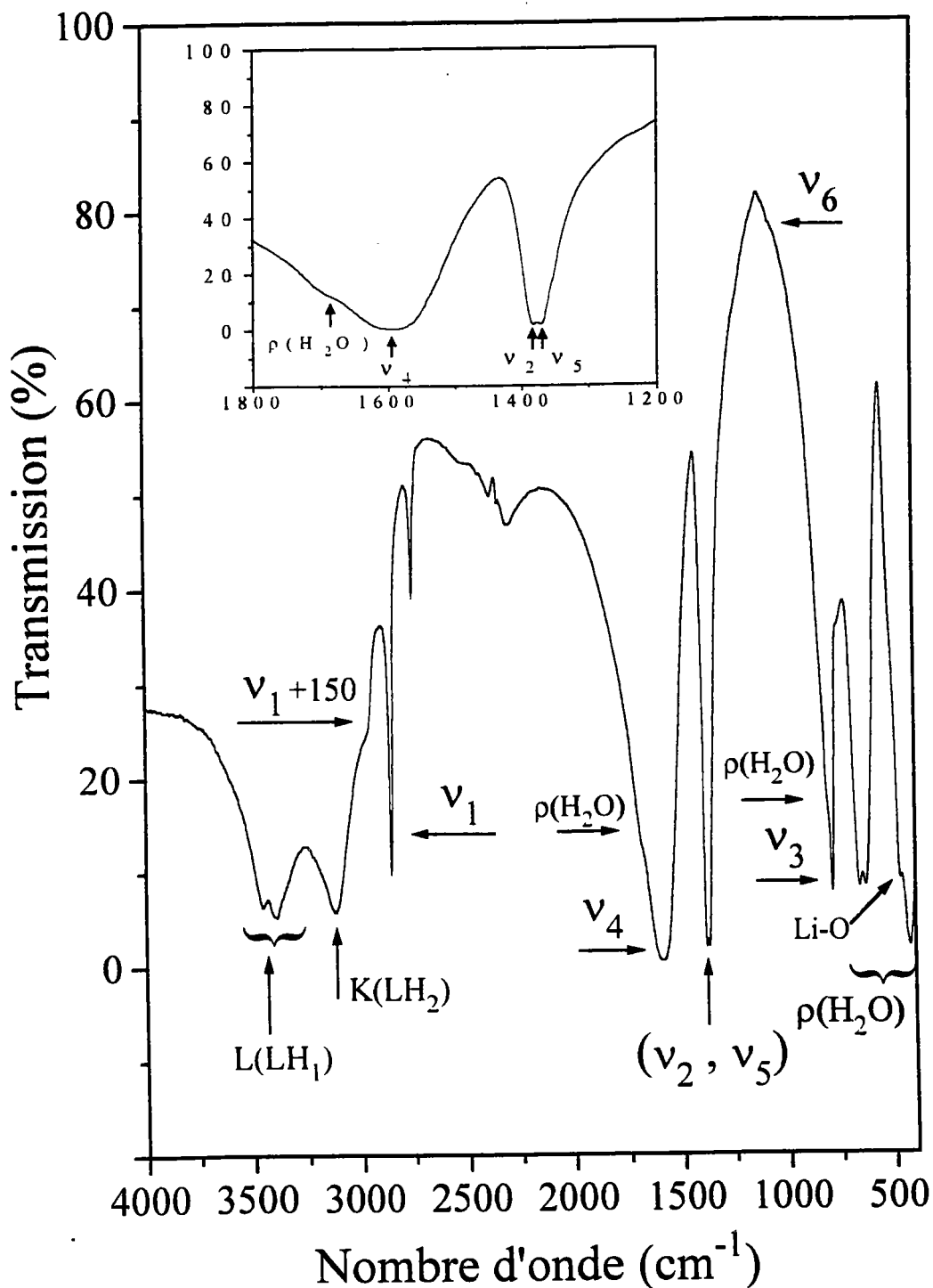


Figure IV.4: Enregistrement d'un spectre infrarouge de transmission du  $\text{LiHCOO.H}_2\text{O}$ .

4.3.1.2 - Spectre infrarouge de FLMH à température ambiante (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

b : Interprétation du spectre

Le spectre infrarouge de FLMH à température ambiante a été enregistré au moyen d'un Spectromètre type « Mattson instruments 3000 FTIR »; les échantillons analysés sont sous forme de pastilles de KBr contenant de la poudre de FLMH dans une proportion de 1% . La figure IV.4 représente le spectre de transmission infrarouge du composé dans la région spectrale [400-4000]  $\text{cm}^{-1}$  , où tous les modes internes des groupes moléculaires sont attendus. Nos observations seront appuyées par les résultats de l'étude des spectres de réflectivité infrarouge polarisés [12], en fonction de la température de 10K à 300K.

b-1 : Les vibrations de l'ion  $\text{HCOO}^-$

Comme nous l'avons montré dans le paragraphe (3.1.1), l'ion formiate possède six modes de vibration internes ( $\nu_1, \dots, \nu_6$ ) . Les modes  $\nu_1, \dots, \nu_5$  présentent des bandes assez intenses alors que la bande correspondant au mode  $\nu_6$  est très faible et difficilement identifiable (figure IV.4). Ceci montre la faible variation du moment dipolaire associé à  $\nu_6$ . Vierne et al.[12] ont montré que ce mode de déformation hors du plan de l'ion  $\text{HCOO}^-$  ne donne aucune variation mesurable de la réflectivité dans la gamme (1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  ). Cependant, la plus forte bande située à 1590  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la fois au mode de vibration asymétrique  $\nu_4(\text{B}_1)$  et au mode de déformation de la molécule d'eau, alors que dans la référence [12] où l'on observe clairement la même bande (intense), les auteurs excluent la contribution des déformations de  $\text{H}_2\text{O}$ .

La figure IV.4 montre aussi deux bandes très voisines pratiquement de même intensité situées à 1383  $\text{cm}^{-1}$  et 1371  $\text{cm}^{-1}$  qu'on attribue respectivement aux modes de déformations asymétriques  $\nu_5(\text{B}_1)$  et aux modes de vibrations symétriques  $\nu_2(\text{A}_1)$ . En spectroscopie Raman ces deux modes [ $\nu_2(\text{A}_1)$ ,  $\nu_5(\text{B}_1)$ ] présentent chacun un doublet qui dépend beaucoup de la polarisation choisie. En réflectivité infrarouge les modes

$\nu_2$  et  $\nu_5$  se situent aux environs de  $1370\text{ cm}^{-1}$  et  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes très fines (figure IV.4) localisées à  $2864\text{ cm}^{-1}$  et  $796\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement les vibrations de valence C—H [ $\nu_1(A_1)$ ] et les déformations symétriques O—C—O [ $\nu_3(A_1)$ ].

#### b-2 : Combinaisons et harmoniques

L'épaule observé à  $3000\text{ cm}^{-1}$  (figure IV.4) est attribué en diffusion Raman à la combinaison entre [ $\nu_1(A_1)$ ] et [ $\tau(\text{HCOO}^-)$ ] [8], ou à la combinaison  $\nu_4 + \nu_5$  [81]. La bande fine à  $2760\text{ cm}^{-1}$  d'intensité moyenne est une harmonique du mode  $\nu_2$  ou  $\nu_5$  [8, 80, 81]. En diffusion Raman ces harmoniques se situent au voisinage de  $2750\text{ cm}^{-1}$  ( tableau IV.4).

#### b-3 : Les modes liés aux vibrations de la molécules d'eau

Dans le cristal [ $\text{LiHCOO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ], la molécule d'eau joue un rôle très important dans le maintien de l'édifice cristallin grâce aux deux liaisons hydrogène. Les vibrations de  $\text{H}_2\text{O}$  donnent des bandes larges entre  $3100$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$ , ces bandes sont au nombre de trois, situées respectivement à  $3109\text{ cm}^{-1}$ ,  $3398\text{ cm}^{-1}$  et  $3458\text{ cm}^{-1}$  (tableau IV.4) et peuvent être décrites de la manière suivante:

#### **\* La chaîne OH...OH...OH :**

Cette liaison hydrogène lie les molécules d'eau ensemble suivant une chaîne parallèle à la direction c. Sur la figure IV.4, les bandes nommées L(LH<sub>1</sub>) de nombre d'onde  $3398\text{ cm}^{-1}$  et  $3458\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes de vibration de valence  $\nu(\text{O}_e\text{—H})$  au sein de la chaîne. Vierre et al.[12] donnent une interprétation à ces deux bandes comme étant un phénomène de dichroïsme. En effet, deux atomes d'hydrogène voisins voient leurs noyaux vibrer en phase ( $\nu_p$ ), créant une variation du moment dipolaire parallèle à la direction « c », ou en opposition de phase ( $\nu_{op}$ ) avec une variation du moment dipolaire perpendiculaire à la direction c. Ainsi, le mode à  $3395\text{ cm}^{-1}$  est attribué à  $\nu_p$ , observé uniquement lorsque le champ électrique est

parallèle à « c », et le mode à  $3456\text{ cm}^{-1}$  à  $V_{op}$  quand le champ électrique est perpendiculaire à « c ».

Dans la figure IV.1, la géométrie polarisée [Y(ZZ)X] correspondant à  $T_z$ , parallèle à l'axe c, laisse apparaître une bande large et intense autour de  $3398\text{ cm}^{-1}$  alors que sur le spectre Raman  $B_1[Y(XZ)X]$  correspondant à  $T_x$ , perpendiculaire à l'axe c, celle-ci s'est déplacée plus loin avec une fréquence de l'ordre  $3420\text{ cm}^{-1}$ , montrant ainsi le caractère très polarisé de cette bande. De ce fait, nos observations sont en bon accord avec celles de Vierre et al.[12].

### **\*\* La bande OH...OOCH:**

Cette liaison hydrogène fait la jonction entre la chaîne hydratée et la fonction acide. La bande  $K(LH_2)$  (figure IV.4) centrée sur  $3109\text{ cm}^{-1}$  à laquelle correspond une faible bande en diffusion Raman ( $\approx 3115\text{ cm}^{-1}$ ) est attribuée au mode de vibration de valence  $\nu(O_e-H)$ . En réflectivité infrarouge, cette vibration est située à  $3100\text{ cm}^{-1}$  avec une variation du moment dipolaire orienté dans le plan bc avec un angle de  $20^\circ$  par rapport à la direction b [12].

Chapitre IV: « Etude par spectroscopie... »

Raman						Infrarouge	Attributions
A <sub>1</sub> (Z)			A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub> (X)	B <sub>2</sub> (Y)		
Y(XX)Z	X(YY)Z	Y(ZZ)X	Y(XY)X	Y(XZ)X	Y(ZY)X		
50 tf	50 tf		52 F	50 tf	48 tf		ρ(HCOO <sup>-</sup> )
78 F	78 F	78 F	79 tF	81 tF	82 F		ρ(HCOO <sup>-</sup> )
106 tf	107 F	106 tF	106 F	106 tF	106 m		O <sub>e</sub> ...O <sub>e</sub>
115 tf	115 tf,ép	115 tf,ép	115 tf,ép		115 F		trans (HCOO <sup>-</sup> )
132 m	132 m	127 tf	133 tF	130 m,ép	127 F		τ(HCOO <sup>-</sup> )
148 ep	150 m,ép	150 m,ép	152 ep	150 ep	152 ep		τ(HCOO <sup>-</sup> )
170 F	170 F	168 f	172 tF	168 ttF	168 F		w(HCOO <sup>-</sup> )
190 m,ép	190 m,ép	188 tf	190 ép	190 ép	188 ép		w(HCOO <sup>-</sup> )
217 f	217 m	218 F	216 ép	220 m,l	218 f,l		O <sub>e</sub> ...O <sub>Fo</sub>
230 f	228 f,ép	228 tf,ép	231 tf				
275 tf	280 f	276 tf		285 tl	290 f		
420 tf,l	420 tf,l	425 tf,l	425 tfl		425 tf,l	428 F	H <sub>2</sub> O rotation
						478 sh	H <sub>2</sub> O rotation
	520 tf,l	520 tf	520 tf,l		500 tf,l		Li-O, et H <sub>2</sub> O rotation
		625 m	625 f,l	630 tf,l		636 F	H <sub>2</sub> O rotation
				680 tf,l	680 tf,l	677 F	H <sub>2</sub> O rotation
				790 tf			v <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> )
794 tf	794 tf	795 F	798 tf	798 tf	799 F	796 F	v <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> )
						820 ép	H <sub>2</sub> O rotation
1069 tf	1069 tf	1069 ttf	1070 F	1070 m	1069 tf		v <sub>6</sub> (B <sub>2</sub> )
1352 tf,ép	1352 tf,ép	1355 tf,ép			1352 tf,ép		v <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> )
1375 F	1372 tF	1372 ttF	1372 f	1372 F	1372 F,ép	1371 tF	v <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> )
1384 tf,ép	1382 m,ép	1382 m,ép	1383 f	1382 m	1380 tF	1383 tF	v <sub>5</sub> (B <sub>1</sub> )
1391 tf		1392 tf,l	1391 f	1390 m	1390 tF		v <sub>5</sub> (B <sub>1</sub> )
		1588f	1610 tf	1590 ttf		1590 ttF	v <sub>4</sub> (B <sub>1</sub> ), et H <sub>2</sub> O déf
			1670 tf,l	1670 tf,l	1670 tf,l	1679 ép	H <sub>2</sub> O déf
2130 tf		2130 f	2130 tf	2130 tf	2131 f		v <sub>2</sub> +v <sub>3</sub> or 2v <sub>6</sub>
2751 tf	2751 m	2752 m	2752 f	2750 tf	2751 F	2760 m	2v <sub>2</sub> or 2v <sub>5</sub>
2859 m	2860 tF	2860 F	2860 m	2861 m	2861 tF	2864 F	v <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )
3000 l	3000 l	3006 m,l	3000 l	3000 l	3000 f,l	3000 tl	v <sub>1</sub> +τ(HCOO <sup>-</sup> ) ou v <sub>4</sub> +v <sub>5</sub>
3110 l	3115 m,l	3120 m,l	3110 tl		3120 f,l	3109 F,l	O <sub>e</sub> -H...O <sub>Fo</sub>
3410 m,l	3405 l	3398 F,l	3400 f,l	3420 m,l	3420 f,l	3398 F,l 3458 F,l	O <sub>e</sub> -H...O <sub>e</sub>

Les nombres d'ondes sont exprimées en cm<sup>-1</sup> ; e: eau; Fo: formiate.

Les intensités relatives des pics sont attribuées comme: m, moyenne, F, forte; tF, très forte; ttF, très très forte; f, faible; tf, très faible; ep, épaulement; l, large; et tl, très large.

v<sub>1</sub> à v<sub>6</sub> sont les modes internes de l'ion formiate.

ρ, balancement; τ, torsion; w, agitation; trans, translation; déf, déformation

Tableau IV.4: Attribution des fréquences observées en Raman et en infrarouge dans le cas du LiHCOO.H<sub>2</sub>O .

#### 4.3.2 - Etude en fonction de la température

##### 4.3.2.1 - Basses températures

##### 4.3.2.1.1 - Etude de l'évolution des modes associés aux liaisons hydrogène en fonction de la température (10K-300K)

Les expériences ont été effectuées dans les conditions développées au paragraphe (I); au sein du cristal, la molécule d'eau contribue à la cohésion de l'édifice par deux liaisons hydrogène. Le suivi de l'évolution des paramètres spectraux (intensité, largeur à mi-hauteur, nombre d'onde) des modes de vibration de ces deux liaisons nécessite d'abord la connaissance de leurs longueurs caractéristiques (O...O et O—H) ainsi que la position des raies associées à ces modes. Ces liaisons sont principalement caractérisées par deux types de vibrations:

- Les vibrations de valence (O...O).
- Les vibrations de valence  $V(\text{O—H})$ .

Pour ceux-ci, nous exposerons le modèle qui nous a permis de les caractériser (faibles ou fortes) et d'identifier les pics qui leurs correspondent.

##### a- Modèle interprétatif des vibrations des liaisons hydrogène

Le modèle de l'énergie potentielle décrivant les propriétés des liaisons hydrogène a été développé par Lippincott et Schroeder [35]. Il permet d'établir d'une part la dépendance de la distance O—H dans O...O, et d'autre part la dépendance du glissement de la fréquence de vibration de la liaison O—H dans les liaisons hydrogène O—H...O. Dans l'hypothèse où l'atome d'hydrogène dans une liaison X—H...Y se trouve sur l'axe joignant les atomes X et Y, l'énergie potentielle est la somme de quatre termes:  $V=V_1+V_2+V_3+V_4$  où  $V_1$  est la fonction potentielle de la liaison X—H,  $V_2$  est celle de la liaison H...Y, et  $(V_3, V_4)$  représentent respectivement les potentiels de répulsion et attraction entre les atomes X...Y. Mais dans le cas général l'atome d'hydrogène est en dehors de la ligne de la liaison hydrogène X...Y. Ainsi, le modèle fut modifié par l'introduction de l'angle  $\theta$  que fait la liaison X—H avec la direction

normale de celle-ci lorsque l'hydrogène se trouve aligné avec les atomes X et Y (figure IV.5).

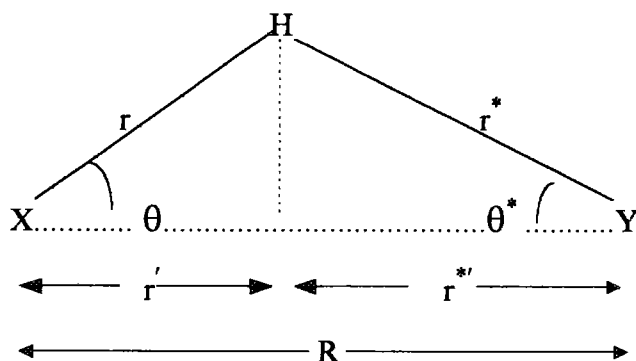


Figure IV.5: Modèle de la liaison hydrogène inclinée X—H...Y, avec:

$$r \cos\theta = r'; r^* \cos\theta^* = r^{**}; \tan\theta^* = (r'/r^{**}) \tan\theta.$$

Ce « nouveau » modèle permet de décrire à la fois les liaisons hydrogène linéaires et déformées [34]. En tenant compte du nouveau paramètre  $\theta$ , les fonctions potentielles  $V_1$  et  $V_2$  s'écrivent:

$$V_1 = D_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{n \Delta r'^2}{2 r' \cos\theta}\right) \right], \quad V_2 = -D_0^* \left[ \exp\left(-\frac{n^* \Delta r^{**2}}{2 r^* \cos\theta^*}\right) \right]$$

La somme de  $V_1$  et  $V_2$  pour une liaison hydrogène déformée s'écrit:

$$V_1 + V_2 = D_0 \left[ 1 - e^{(-\alpha')} \right] - D_0^* e^{(-\beta')} \tag{1}$$

où  $D_0$  et  $D_0^*$  sont les énergies de dissociation des liaisons X—H et H...Y respectivement.

$$\Delta r' = r' - r_0, \text{ et } \Delta r^{**} = r^{**} - r_0^{**}$$

$$\alpha' = \frac{n(r' - r_0)^2}{2 r' \cos\theta}, \text{ et } \beta' = \frac{n^*(r^{**} - r_0^{**})^2}{2 r^* \cos\theta^*}$$



$r_0$  et  $r_0^*$  sont les longueurs des liaisons X—H et H...Y dans leur état non perturbé.

La somme des fonctions potentielles d'interactions  $V_3$  et  $V_4$  à la position d'équilibre  $R_0$  s'écrit:

$$V_3 + V_4 = A e^{-bR} - \frac{A}{2} \left( \frac{R_0}{R} \right)^m e^{-bR_0} \quad (2)$$

où  $R$  est la distance entre les atomes X et Y;  $b$  est la constante de répulsion ( $\approx 4,8 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ )

La constante  $A$  est déterminée à partir de la condition  $\left( \frac{\partial V}{\partial R} \right) = 0$  (3)

Enfin, l'expression finale de l'énergie potentielle est la somme des expressions

(1) et (2):  $V = D_0 \left[ 1 - e^{-\alpha'} \right] - D_0^* e^{-\beta'} + A e^{-bR} - \frac{A}{2} \left( \frac{R_0}{R} \right)^m e^{-bR_0}$  (4)

La constante de forces  $k_{x...y}$  est obtenue par la double dérivation de

l'expression (4):  $k_{x...y} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right)_{éq}$  (5)

En tenant compte des conditions d'équilibre (3) et (5) on obtient (voir ref [34]):

$$k_{x...y} = \left[ \frac{D_0^* n^*}{r^{*3} \cos \theta^*} \right] e^{-\beta'} \left[ r_0^{*2} - \frac{\beta'}{2} (r^{*'} + r_0^{*'})^2 \right] + A \left[ \frac{(R_0^2 b^2 - 1)}{R_0^2} \right] e^{-bR_0}$$

$$A = \frac{\frac{D_0^* n^*}{2 \cos \theta^*} \left[ 1 - \left( \frac{r_0^{*'}}{r^{*'}} \right)^2 \right] e^{-\beta'}}{e^{-bR_0} \left( b - \frac{1}{2R_0} \right)}$$

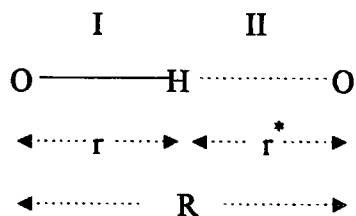
Dans le FLMH les atomes X et Y sont des atomes d'oxygène; ainsi la fréquence de vibration O...O est donnée par la relation:

$$\omega_{O...O} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\eta N_a k_{O...O}}{\mu}}$$

$\eta$ : nombre de liaisons hydrogène;  $c$ : célérité de la lumière;  $N_a$ : nombre d'Avogadro;  $\mu$ : masse moléculaire réduite.

Comme il est défini dans le chapitre II, le composé contient deux liaisons hydrogène, l'une « courte » liant la molécule d'eau à l'ion formiate ( $\approx 2,714\text{\AA}$ ), et une plus « longue » joignant les molécules d'eau dans une chaîne le long de la direction « c » de longueur  $2,897\text{\AA}$  [6]. Les angles (O—H...O) correspondants sont respectivement  $173,63^\circ$  et  $166,63^\circ$ .

A partir des données cristallographiques, nous pouvons constater que  $\theta > \theta^*$ , et la somme ( $\theta + \theta^*$ ) des deux liaisons hydrogène ( $LH_1$ ,  $LH_2$ ) est égale respectivement à  $6^\circ$  et  $13^\circ$ . Ces faibles valeurs des angles sont caractéristiques des liaisons hydrogène intermoléculaires, alors que dans le cas des liaisons intramoléculaires on observe des angles supérieures à  $30^\circ$  [89]. Ceci nous conduit à admettre que l'hydrogène est pratiquement localisé entre les atomes d'oxygène dans les deux liaisons et que par conséquent  $r=r'$  et  $r^*=r''$ . Dans ce cas, la liaison hydrogène sera décrite par les longueurs caractéristiques suivantes:



Pour une liaison hydrogène linéaire les différentes expressions deviennent:

$$\Delta r_I = r - r_0; \Delta r_{II} = r^* - r_0^* = R - r - r_0^*; V_1 = D_0 [1 - e^{-\alpha}]; V_2 = -D_0^* e^{-\beta}$$

$$V_3 + V_4 = A e^{-bR} - \frac{A}{2} \left( \frac{R_0}{R} \right)^m e^{-bR_0}; \alpha = \frac{n(r-r_0)^2}{2r} \text{ et } \beta = \frac{n^*(r^* - r_0^*)}{2r^*}$$

L'expression de l'énergie potentielle totale devient:

$$V = D \left[ 1 - e^{-\alpha} \right] - D_0^* e^{-\beta} + A e^{-bR} - \frac{A}{2} \left( \frac{R_0}{R} \right)^m e^{-bR_0}$$

La constante de force  $k_{o...o}$  s'exprime alors:

$$k_{o...o} = \frac{D_0^* n^*}{r^{*3}} e^{-\beta} \left[ r_0^{*2} - \frac{\beta}{2} (r^* + r_0^*)^2 \right] + A \left[ \frac{R_0^2 b^2 - 1}{R_0^2} \right] e^{-bR_0}$$

$$\text{Avec: } A = \frac{\frac{D_0^* n^*}{2} \left[ 1 - \left( \frac{r_0^*}{r^*} \right)^2 \right]}{\left( b - \frac{1}{2R_0} \right) e^{-bR_0}}$$

Les valeurs des constantes et des paramètres pour un système linéaire :

Constantes	D (kcal/mole)	D <sup>*</sup> (kcal/mole)	n (cm <sup>-1</sup> )	n <sup>*</sup> (cm <sup>-1</sup> )	r=r <sub>0</sub> <sup>*</sup> (cm)	b (cm <sup>-1</sup> )	m	g
O—H...O	118	81.3	9,18 10 <sup>8</sup>	13.32 10 <sup>8</sup>	0,97 10 <sup>-8</sup>	4,80 10 <sup>8</sup>	1	1,45

Dans le tableau IV.5 nous regroupons les résultats du calcul des fréquences des liaisons hydrogène et des constantes de forces dans le cas du FLMH ainsi que celles obtenues pour d'autres cristaux comme la glace [35] et l'acide formique [35].

Crystal	R(Å)	r(Å)	$\omega_{O...O}^{cal}$	$\omega_{O...O}^{obs}$	$k_{O...O}(10^5 \text{ dyn / cm})$
Glace*	2,76	1,005♦	204	210	0,220
Acide formique*	2,78	1,002♦	161	189±80	0,175
	2,73	1,01♦	204		0,281
	2,68	1,025♦	259		0,455
FLMH*	2,897	0,965	110	106	0,033
	2,714	0,976	211	217	0,211

Tableau IV.5: Fréquences calculées et observées des liaisons hydrogène LH<sub>1</sub> et LH<sub>2</sub> utilisant le modèle de Lippincott et al.[35].

\*: valeurs publiées dans la référence [35].

♣: Nos valeurs.

♦: valeurs calculées à partir de la courbe  $f[R(O...O)]=r(O-H)$  (ref 35).

Nous montrons encore une fois sur la figure IV.6 un spectre Raman enregistré à température ambiante pour une géométrie non polarisée Y(NP)X sur lequel les pics notés I(106 cm<sup>-1</sup>) et J(217 cm<sup>-1</sup>) dénotent les vibrations de valence O...O dans les liaisons LH<sub>1</sub>(=2,897Å) et LH<sub>2</sub>(=2,714Å) respectivement.

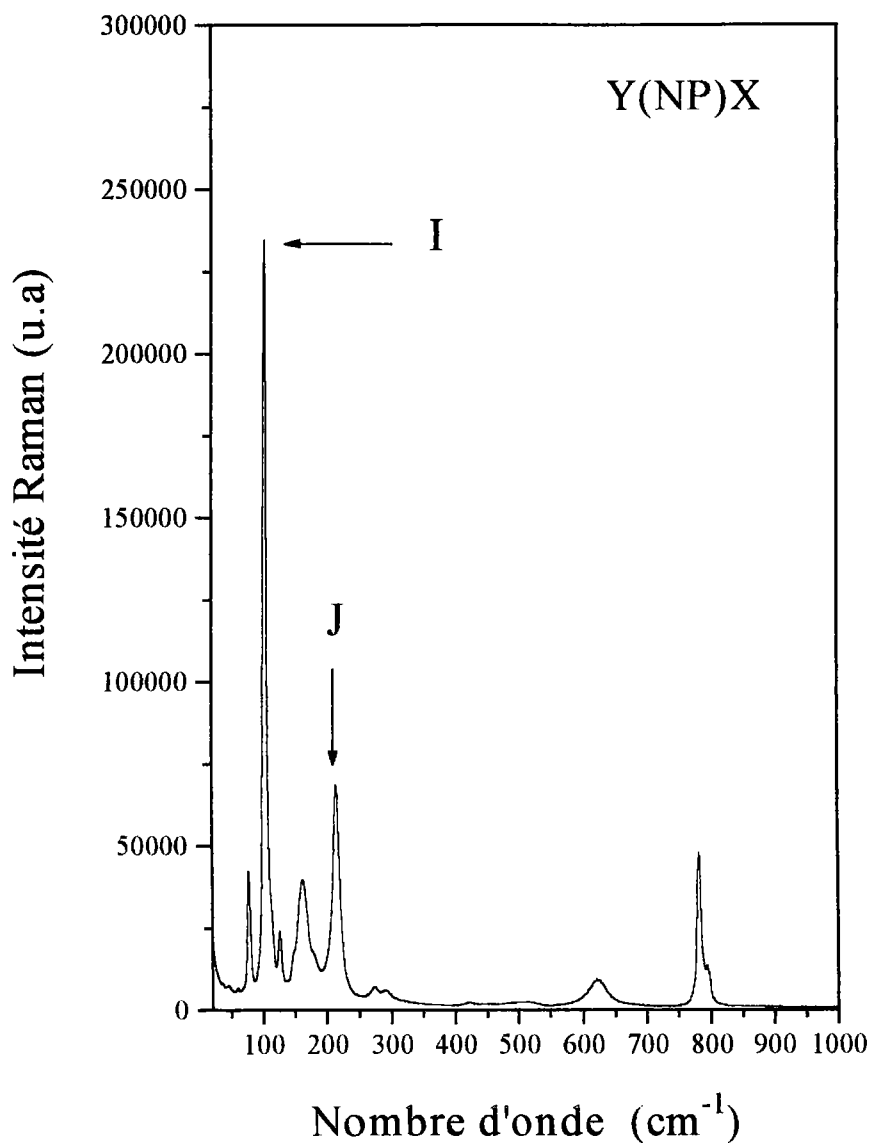


Figure IV.6 : Modes de vibration de valence O...O dans le FLMH

**b - Domaine spectral ( $\nu < 350 \text{ cm}^{-1}$ )**

Les figures IV.7 (a et b) montrent les spectres Raman des vibrations  $A_1[X(Y)Z]$  et  $B_1[X(Z)Z]$  en chauffant le composé de 10K à 300K avec un pas de 50K. Les intensités des pics n'ont pas été divisées par le facteur de population de Bose-Einstein.

Dans les spectres de 10K à 300K, le pic I possède une structure qui lui permet d'être identifié assez facilement dans les deux géométries, alors que l'intensité du pic J dépend de la polarisation choisie. En effet, dans les spectres de polarisation YY il possède à 10K une structure fine bien résolue mais à 300K il devient un épaulement du pic voisin situé à  $230\text{ cm}^{-1}$ . Dans la géométrie X(ZX)Z sa faible intensité à 10K le rend difficilement détectable, et à 300K on note une bande large aux environs de  $230\text{ cm}^{-1}$ .

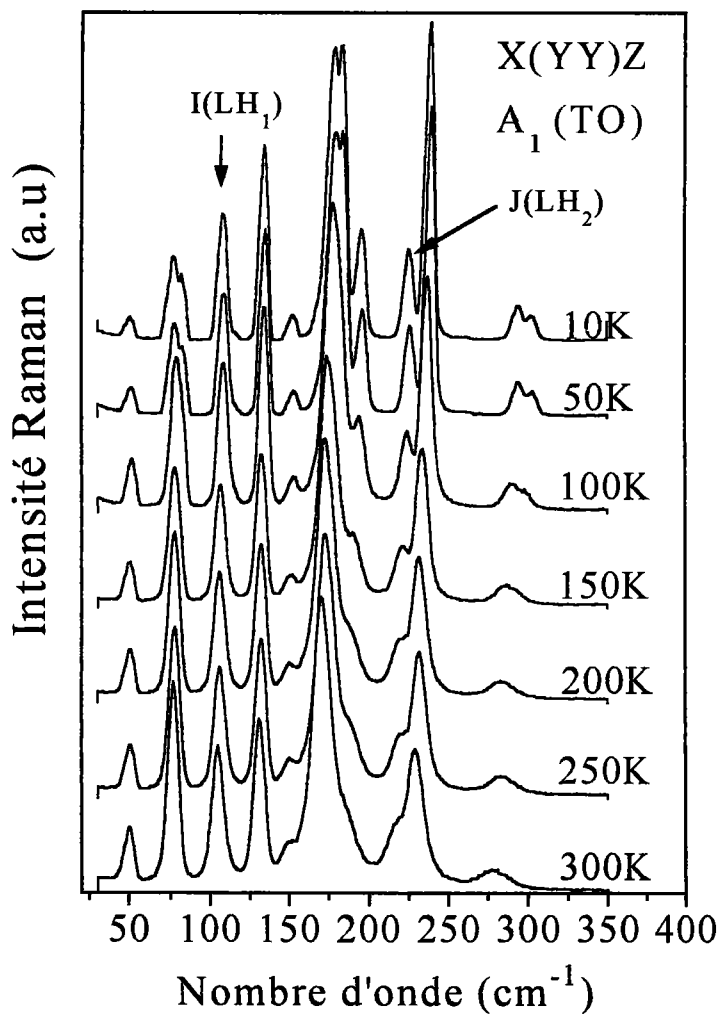


Figure IV.7a: Spectre Raman ( $20\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ ) des phonons  $A_1[X(YY)Z]$  enregistrés entre  $(10\text{-}300)\text{K}$ .

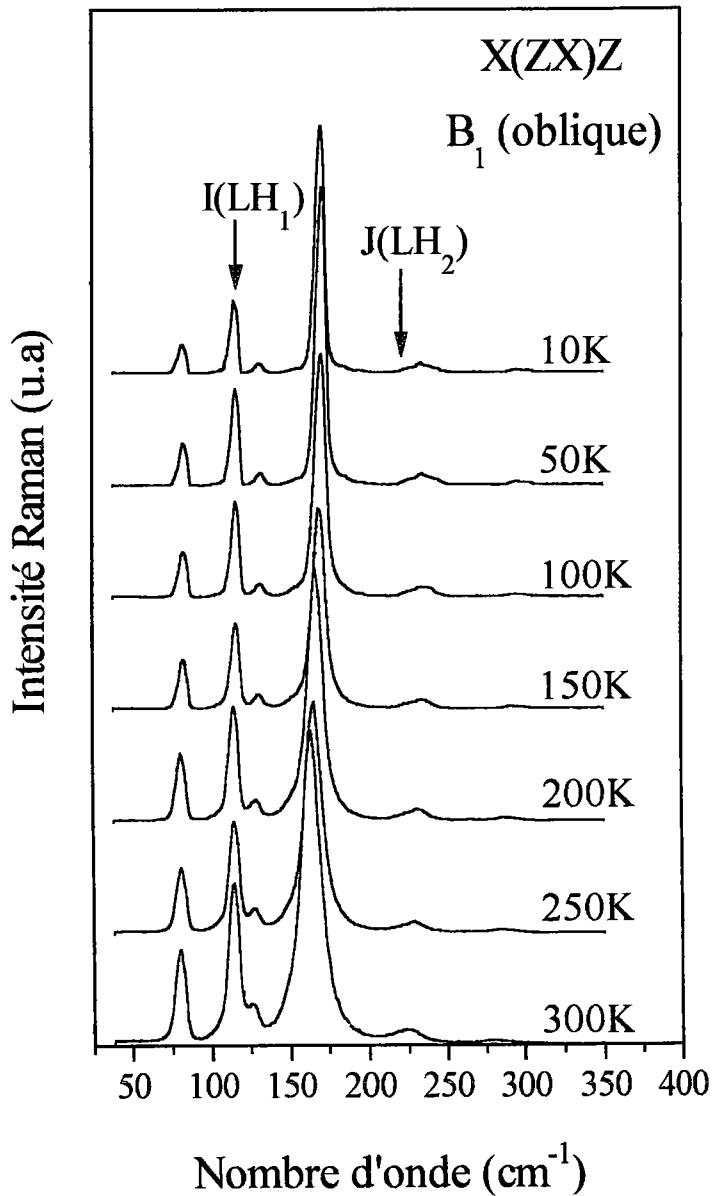


Figure IV.7b: Spectre Raman (20-350) $\text{cm}^{-1}$  des phonons  $B_1[X(ZX)Z]$  enregistrés entre (10-300)K.

Le comportement des modes I et J pour la géométrie polarisée  $X(Y Y)Z$  en fonction de la température est illustré dans la figure IV.8. On y montre l'évolution de leurs paramètres respectifs (nombre d'onde, intensité, largeur à mi-hauteur). Ces paramètres ont été obtenus par ajustement des profils de la figure IV.7 en utilisant des fonctions Gaussiennes et en tenant compte du facteur de population de Bose-Einstein.

Ces vibrations de valence (O...O), présentent un comportement classique à l'égard de l'élévation progressive de la température.

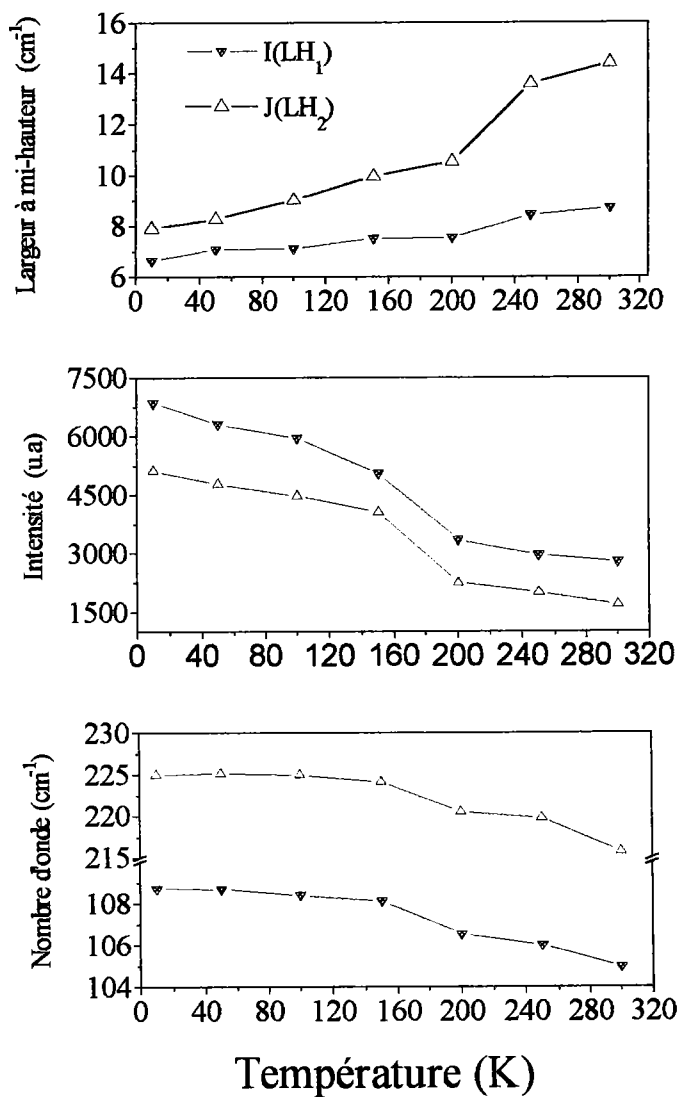


Figure IV.8: Variation des paramètres d'ajustement pour LH<sub>1</sub> et LH<sub>2</sub> en fonction de la température (les lignes sont des guides pour l'oeil).



Il est à noter que ces vibrations sont très sensibles aux longueurs  $R(O...O)$  et  $r(O-H)$ . En effet, pour un écart de  $\Delta R=0,183\text{\AA}$  et  $\Delta r=0,011\text{\AA}$  des deux liaisons hydrogène, on obtient un écart de fréquence de l'ordre de  $111\text{cm}^{-1}$ . Les mêmes constatations ont été signalées avec des écarts de fréquence de quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas des cristaux de Malates hydrogénés de Lithium et d'Ammonium [90, 91].

#### c - Domaine spectral ( $2600 < \nu < 3600 \text{ cm}^{-1}$ )

Dans ce domaine on s'attend généralement à l'apparition des pics fins, caractéristiques des vibrations de valence de la liaison  $O-H$  libre. Lorsque celle-ci est impliquée dans une liaison hydrogène sa fréquence diminue. De plus, si cette liaison est très forte, le groupement  $O-H$  présente des fréquences de vibration aux environs de  $2200 \text{ cm}^{-1}$  [92]; sur d'autres cristaux des bandes situées à  $1250 \text{ cm}^{-1}$  ont été identifiées comme étant des vibrations de valence  $\nu(O-H)$  [93].

La position de la bande de vibration  $\nu(O-H)$  dépend beaucoup de la longueur de cette liaison; des études antérieures [94] effectuées sur un grand nombre de cristaux ont montré grâce à une courbe de corrélation, que lorsque la distance  $R(O...O)$  diminue la longueur  $r(O-H)$  augmente.

Selon la classification des liaisons hydrogène établie par Novak [29], les liaisons  $LH_1$  et  $LH_2$  peuvent être considérées comme faibles et leur bandes de vibration  $\nu(O-H)$  se situent entre  $3100$  et  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Sur la figure IV.9, les bandes notées K et L sont attribuées aux vibrations de valence  $O-H$  dans les deux liaisons  $LH_2$  et  $LH_1$  respectivement.

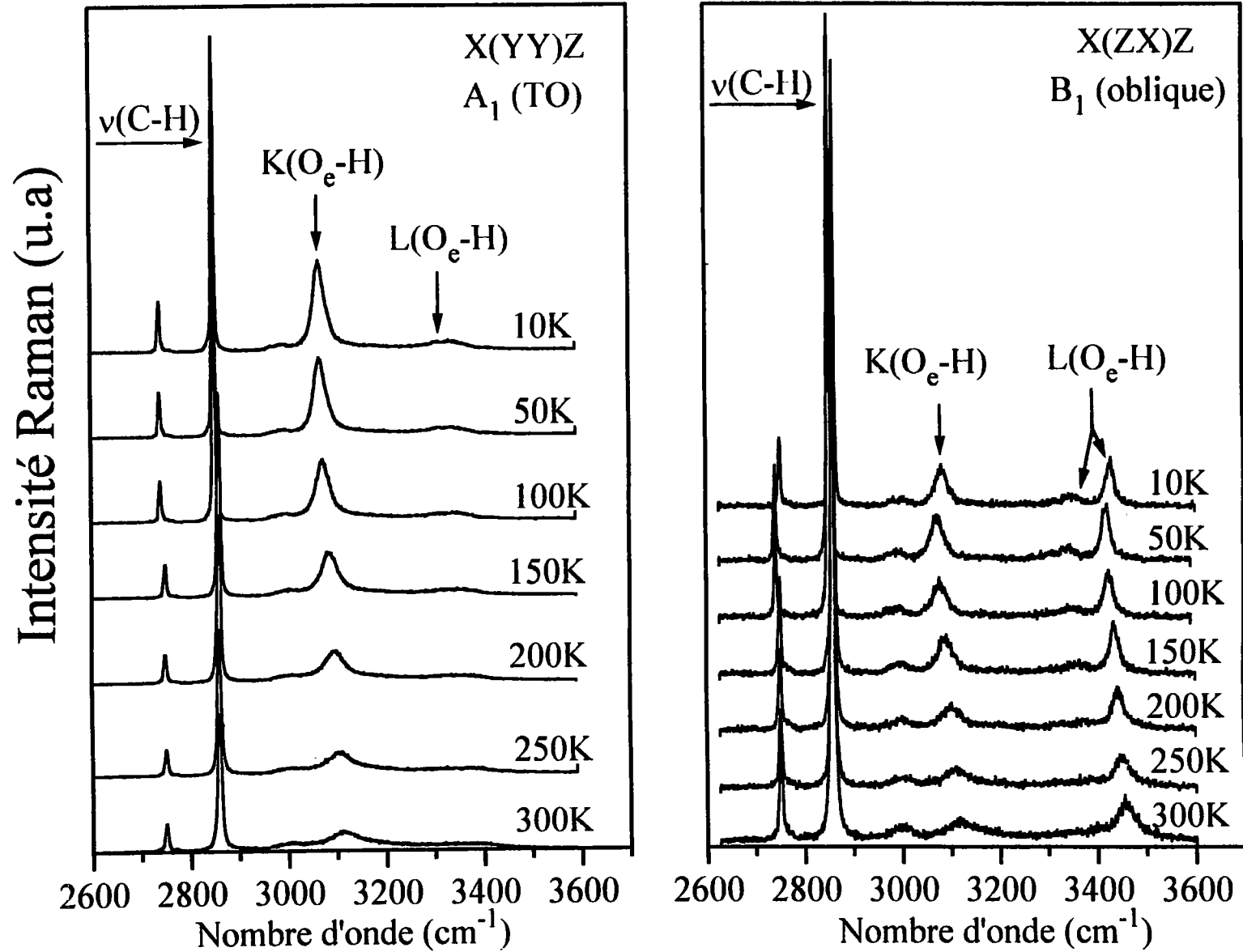


Figure IV.9: Spectres Raman hautes fréquences des phonons A<sub>1</sub>[X(Y Y)Z] et B<sub>1</sub>[X(Z X)Z] entre 10K et 300K.

A partir de la figure IV.9, nous pouvons constater ( figure IV.10) que ces bandes voient leur intensités et largeur à mi-hauteur se comporter de façon attendue lors de l'augmentation de la température. En revanche, leur nombres d'onde montrent une évolution particulière. En effet, les bandes K et L voient leur fréquences diminuer lorsqu'on refroidit le cristal; ceci indique qu'il y a une élongation des longueurs O—H dans les deux liaisons hydrogène. Inversement, la fréquence des vibrations de valence O...O augmente lorsqu'on diminue la température du composé, montrant ainsi un rétrécissement des distances O...O dans LH<sub>1</sub> et LH<sub>2</sub>. Le même phénomène a été signalé dans le cas du composé [Ba(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O] [95]. Ces observations sont en bon accord avec les courbes de corrélation entre les distances R(O...O) et r(O—H) [29, 35, 96]. Ces résultats impliquent que à basse température on observe un renforcement des liaisons hydrogène dans le cas du FLMH; nous avons calculé ces variations de la longueur et de la fréquence à 10K et à 300K à partir de nos mesures:

	LH <sub>1</sub> (10K-300K)	LH <sub>2</sub> (10K-300K)
$\Delta R(\text{\AA})$	0,0125	0,0375
$\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$	37	29

Les évolutions des différents paramètres (fréquences, largeur à mi-hauteur, intensité) des bandes de vibration de valence O—H sont illustrées sur la figure IV.10. Ces paramètres spectraux ont été obtenus en tenant compte du facteur de correction de Bose-Einstein, l'ajustement des bandes a été effectué avec des fonctions Gaussiennes qui reproduisent mieux les pics à 10K que les fonctions Lorentziennes.

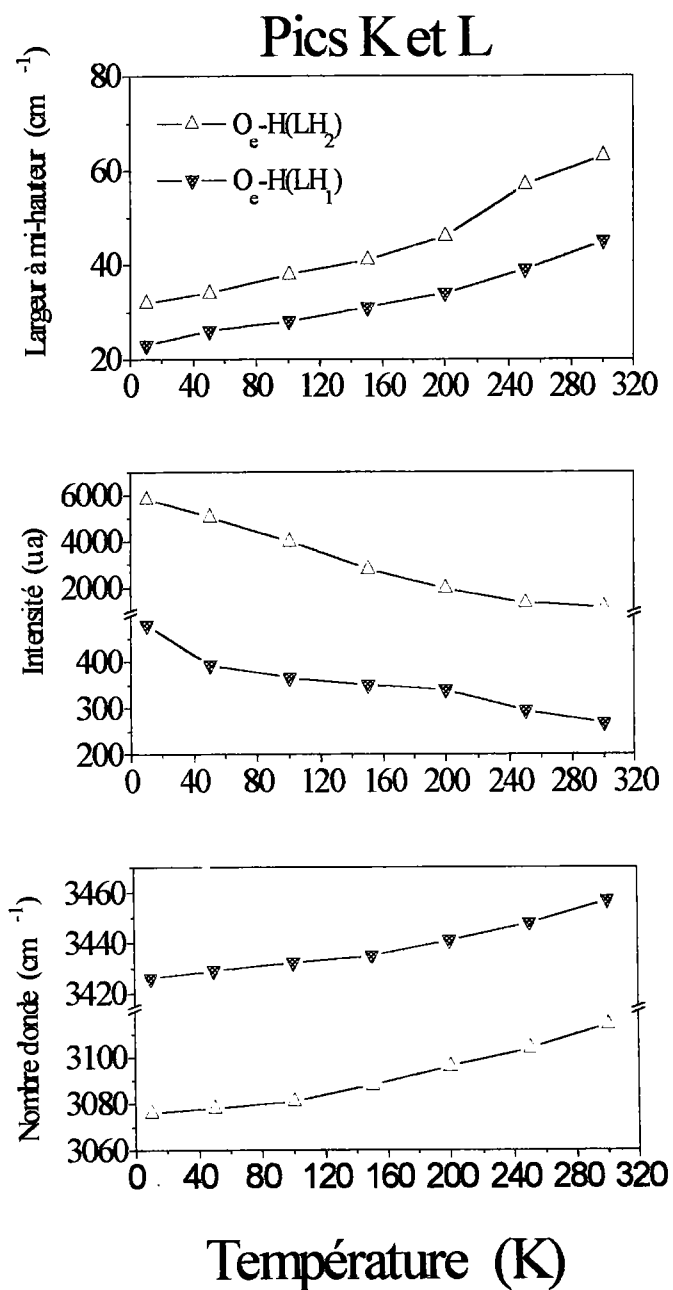


Figure IV.10: Variation des pics K et L en fonction de la température (les lignes sont des guides pour l'oeil).

d - Conclusion

Grâce au modèle moléculaire des liaisons hydrogène, nous avons pu caractériser les différentes vibrations des deux liaisons de ce type dans FLMH. Notamment un refroidissement de ces liaisons à 10K se traduit par une diminution de la fréquence de vibration de la liaison O—H; ceci pourra servir comme un support de validité de l'attribution des bandes à l'égard des vibrations O...O et O—H.

4.3.2.1.2 - Etude de l'évolution des modes de rotation associés au groupement formiate en fonction de la température (10K-300K)

a - Analyse des pics 1, 2, 3, et 4 ( $\nu < 350\text{cm}^{-1}$ )

Dans les figures IV.(7-10), nous avons montré que les modes de vibration des différents spectres Raman (de polarisations YY, XY, XZ, et ZZ) entre 10K et 300K se comportent d'une manière classique. Cependant, la géométrie polarisée Z(XX)Y montre un comportement inhabituel lorsqu'on chauffe le cristal de 10K à 300K.

Les modes 82, 130, 177 et 195  $\text{cm}^{-1}$  notés 1, 2, 3 et 4 respectivement, ont été étudiés systématiquement. Par ajustement des spectres Z(XX)Y dans la région des basses fréquences, nous avons établi l'évolution des paramètres spectraux des pics 1 à 4. Nous représentons sur la figure IV.11, les spectres Raman correspondants entre 10K et 300K, dans la région de nombre d'onde  $50 < \nu < 350 \text{ cm}^{-1}$ .

Sur la base des attributions effectuées au paragraphe (3.1.1), les pics 1, 2, 3, et 4 caractérisent les rotations de l'ion formiate et sont attribuées respectivement aux vibrations de balancement (pic 1), torsion (pic 2), et agitation (pics 3 et 4).

Comme on peut le voir sur la figure IV.11, les intensités des pics 1 à 4 subissent une diminution "normale" de 10K jusqu'aux environs 220K, mais celles-ci au lieu de continuer à décroître, réagissent d'une manière inattendue et commencent à croître jusqu'à la température ambiante (300K); ce comportement est encore plus prononcé pour les pics 1 et 2 (figure IV.13). Nous avons effectué, dans les mêmes conditions expérimentales, l'enregistrement des spectres Raman de Z(XX)Y en refroidissant le cristal de 300K à 10K et le phénomène symétrique a été observé.

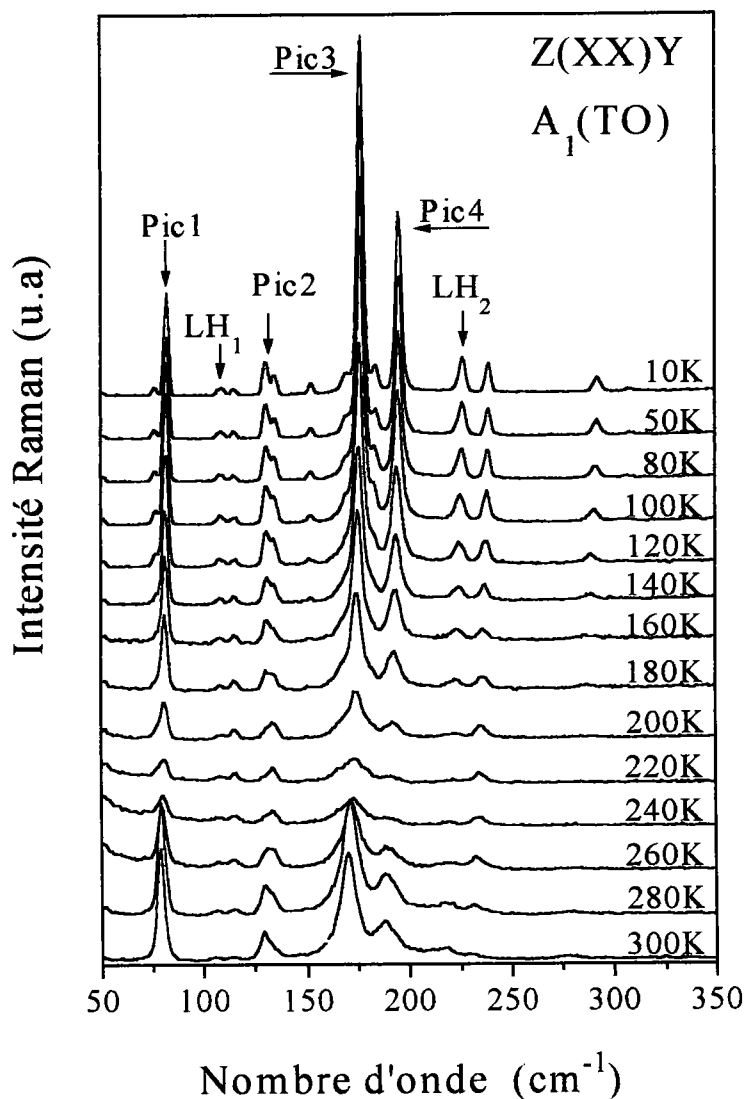


Figure IV.11: Spectres Raman du FLMH à différentes températures dans la région (50-350  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les figures IV.(13, 14), illustrent les résultats de l'ajustement des différents spectres Raman lorsque le cristal a subi le cycle chauffage-refroidissement. Les fonctions utilisées sont de types Lorentziennes. L'évolution des paramètres spectraux des pics (1 à 4) montre que la fréquence présente une légère dépendance en température, alors que la largeur à mi-hauteur augmente (respectivement diminue) au fur et à mesure qu'on chauffe (respectivement on refroidit) le composé, de la plus basse température (10K) jusqu'à la température ambiante (300K).

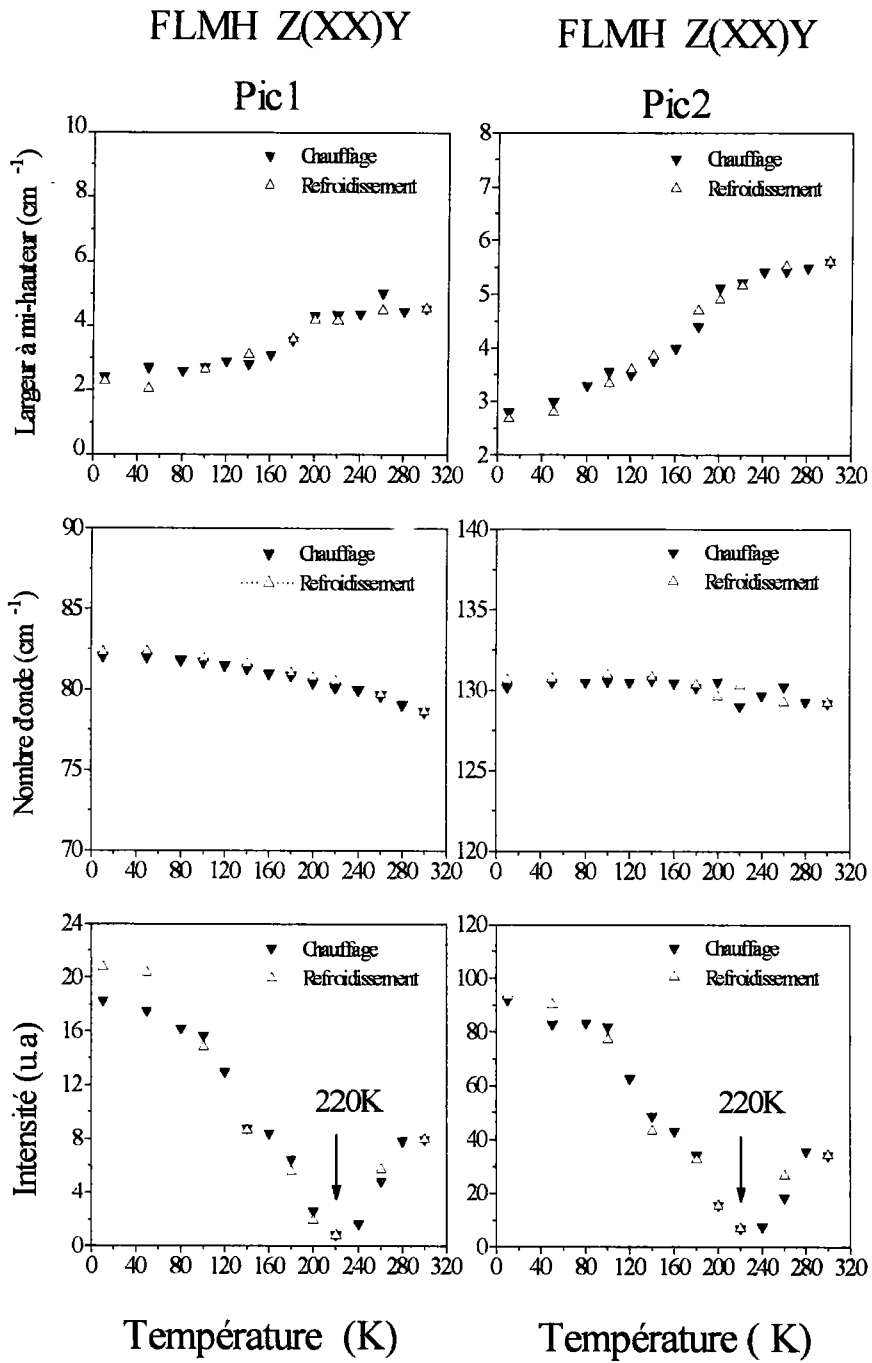


Figure IV.12 : Evolution des paramètres des pics 1 et 2 en fonction de la température.

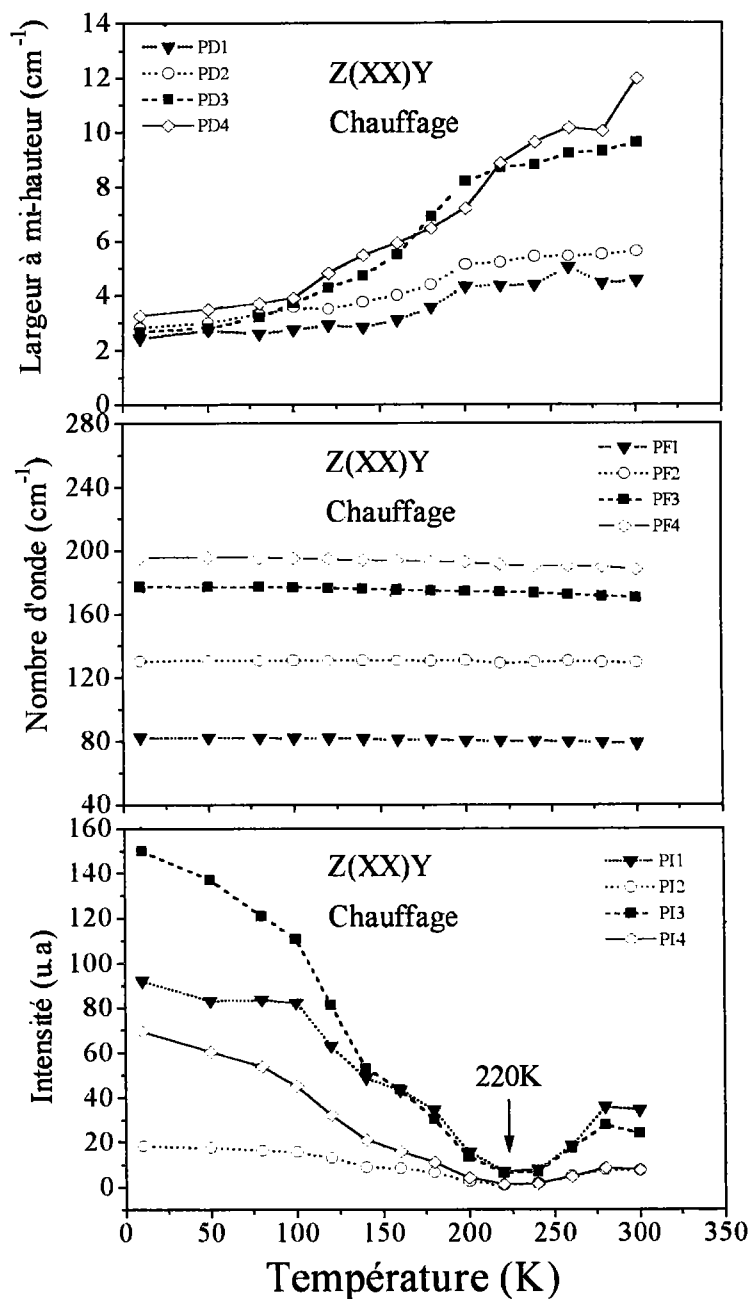


Figure IV.13: Variation des pics 1, 2, 3, et 4 en fonction de la température (chauffage), les lignes sont des guides pour l'oeil.



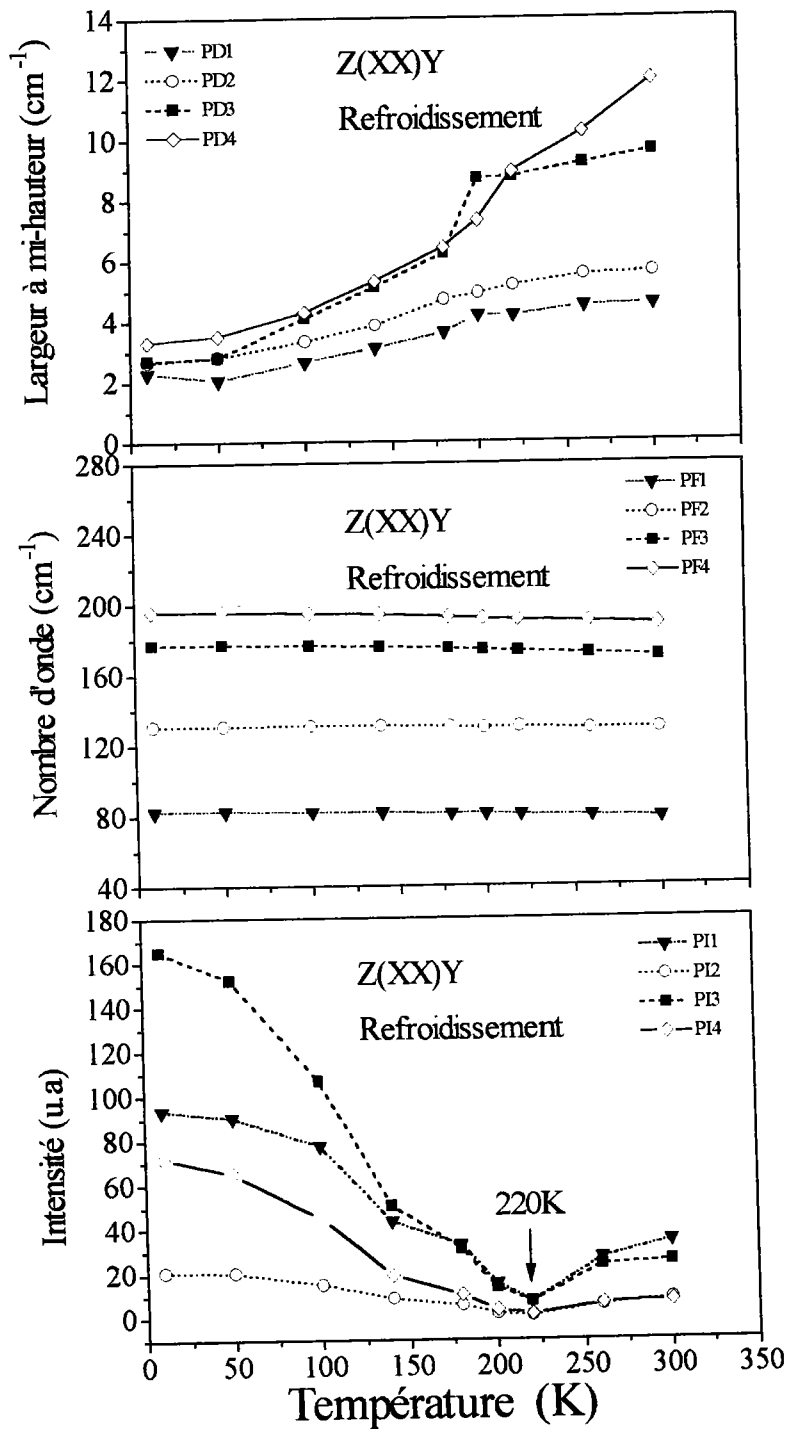


Figure IV.14: Variation des pics 1, 2, 3 et 4. en fonction de la température (refroidissement)

**b - Analyse du mode de vibration C—H ( $\nu_1(A_1)=2860\text{ cm}^{-1}$ )**

Le deuxième domaine de fréquence étudié en fonction de la température est celui où les modes internes de vibration sont attendus. Ainsi nous avons pu suivre le pic correspondant à la vibration de valence C—H de l'ion formiate, ce mode est situé à  $2860\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres enregistrés en refroidissant le composé de 300K à 10K (figure IV.15). Nous pouvons constater sur la figure IV.16 le même comportement en fonction de la température de ce mode que pour les autres modes de rotation de l'ion formiate.

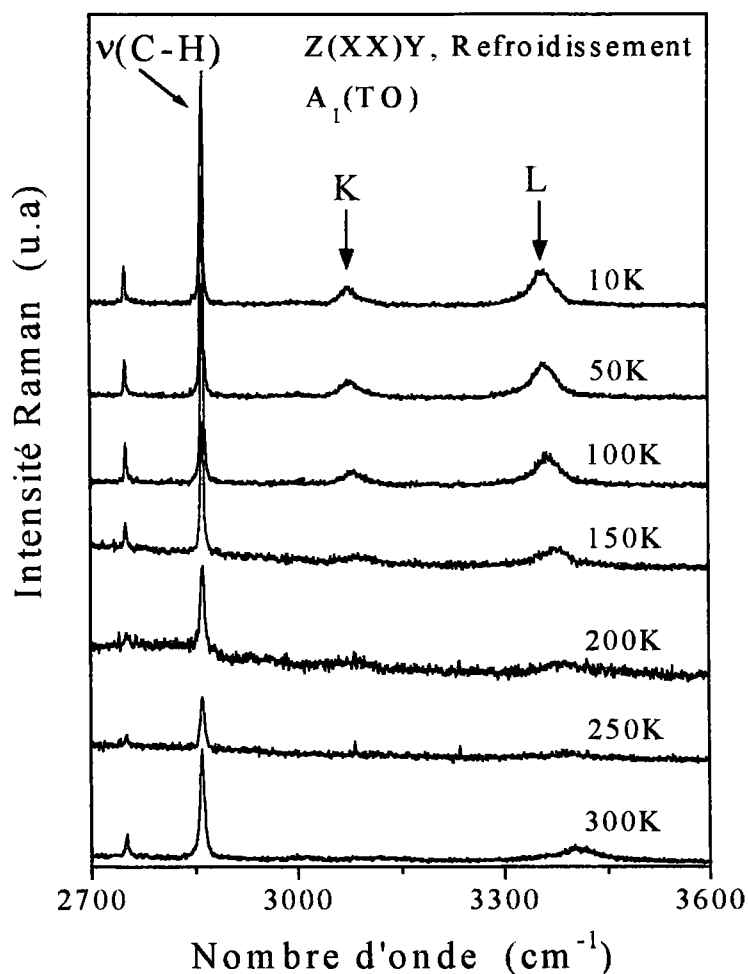


Figure IV.15: Evolution du pic de vibration de valence  $\nu_1(\text{C—H})$  en fonction de la température entre 300K et 10K.

L'évolution de ses paramètres spectraux sont regroupés sur la figure IV.16; les profils des pics ont été reproduits au moyen de fonctions lorentziennes et en tenant compte du facteur de population de Bose-Einstein.

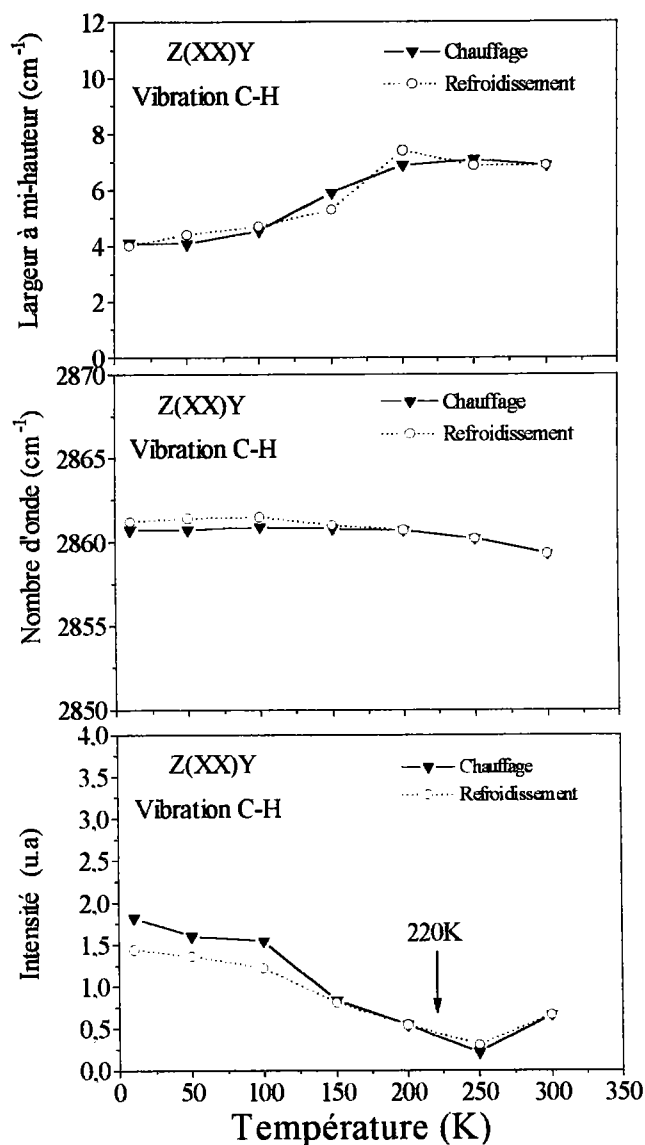


Figure IV.16: Variation des paramètres spectraux de  $\nu_1(\text{C-H})$  en fonction de la température.

Il est à noter que les pics 1, 2, 3 et 4 ainsi que  $\nu(A_1)$  réagissent d'une manière classique lorsqu'ils sont présents sur d'autres polarisations, comme le montre par exemple la figure (IV.7).

#### \* Interprétation du phénomène

Pour expliquer ce comportement particulier que le cristal ne manifeste que dans la géométrie polarisée  $Z(XX)Y$ , nous proposons une explication qui est à notre avis la plus plausible pour éclaircir cette anisotropie [65].

Nous nous sommes intéressés d'abord aux différentes entités, composant le cristal, qui peuvent par moment montrer un comportement thermique en présence d'une lumière excitatrice. Par ailleurs, la structure cristallographique montre que la molécule d'eau, comme l'ion lithium, sont bloqués par les différentes liaisons et que dans aucun cas elle ne peut se mouvoir de manière à provoquer le phénomène exposé auparavant. En outre, l'ion  $\text{HCOO}^-$  est lié d'un côté avec le lithium et d'un autre avec la molécule d'eau par une liaison hydrogène par l'intermédiaire de ses atomes d'oxygène. Cependant, aucune liaison ne met en jeu l'atome d'hydrogène qui est donc libre. Notre explication se basera sur le comportement de cet hydrogène de la liaison C—H. En effet, tous les ions formiates se regroupent sous forme de feuillets parallèles au plan bc et un changement de température peut provoquer un basculement de la liaison C—H de part et d'autre du plan du feuillet, ce qui entraîne un changement de projection de celle-ci et par suite une modification de ses coordonnées. Une telle modification a un effet certain sur la polarisabilité atomique et finalement pourrait être la raison majeure du phénomène observé dans les spectres Raman de  $Z(XX)Y$  (figures IV.11 et IV.15). Ceci s'est répercuté sur tous les modes de l'ion formiate dans les régions explorées. D'après la table de caractères, la symétrie  $A_1$  est totalement symétrique et par suite elle conserve la symétrie du cristal. Le spectre Raman à 300K montre qu'on a toujours les mêmes règles de sélections et la même symétrie spatiale qu'à 10K. Autrement dit, le phénomène prend place sans changement de structure.

c - Conclusion

Par la diffusion Raman, nous avons pu mettre en évidence un phénomène très anisotrope qui se produit dans le cristal lorsque celui-ci est analysé sous la géométrie polarisée Z(XX)Y. Ce comportement mettant en jeu la liaison C—H de l'ion formiate s'effectue sans changement de structure du composé étudié.

*4.3.2.2 - Hautes températures*

Etant donné qu'à basse température, le FLMH n'a montré aucune transition de phase de type structural ou ordre-désordre, nous avons mesuré les spectres Raman entre la température ambiante et 490K [65].

a - Mise en évidence d'une transition de phase

Comme il a été décrit dans le chapitre II, la molécule d'eau joue un rôle très important dans la stabilité du réseau cristallin du FLMH. Par le biais de ses deux liaisons hydrogène, elle assure d'un côté la liaison entre les feuillets et d'un autre elle joint ces feuillets à la chaîne hydratée qui sillonne le cristal le long de l'axe « c ». De plus, l'eau est sensible aux hautes températures et il est intéressant d'étudier les modes de vibration des molécules d'eau avec la température.

Les spectres Raman hautes températures ( $25-350\text{ cm}^{-1}$ ) sont représentés sur les figures IV.(17a et 17b).

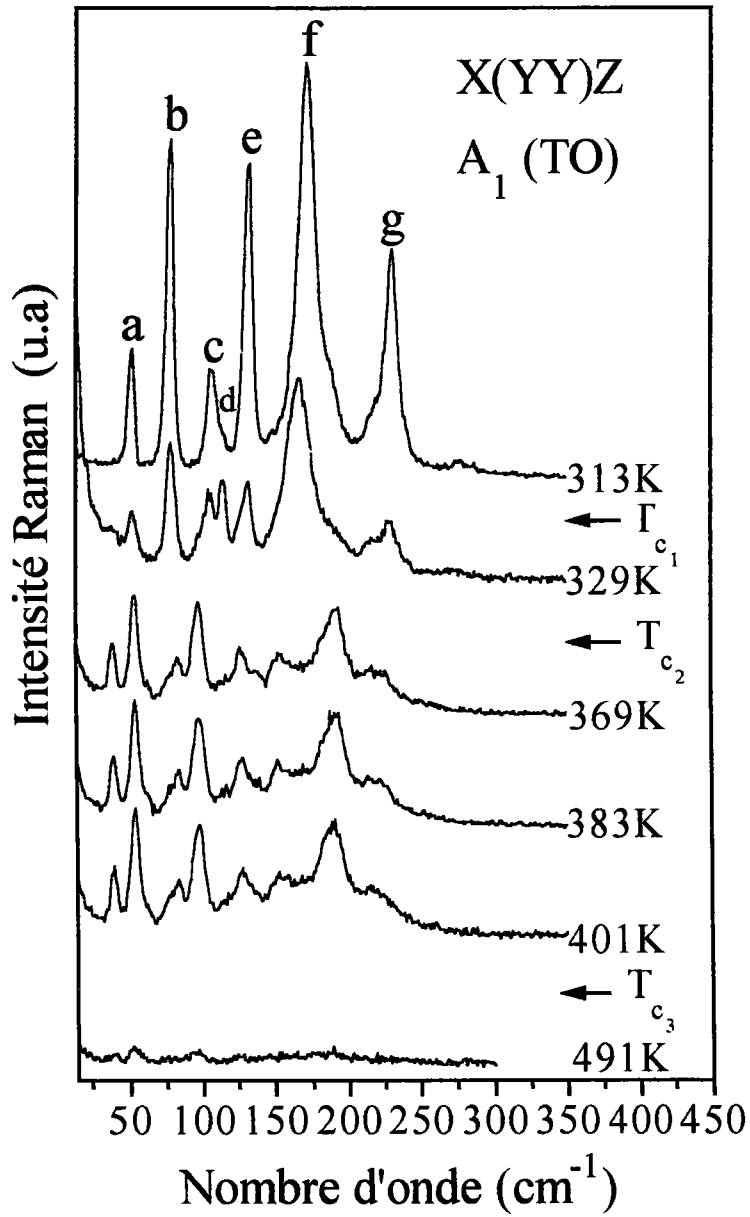


figure IV.17a: Spectres Raman  $[X(YY)Z]$  mesurés à haute température dans la région (20-350  $\text{cm}^{-1}$ ).

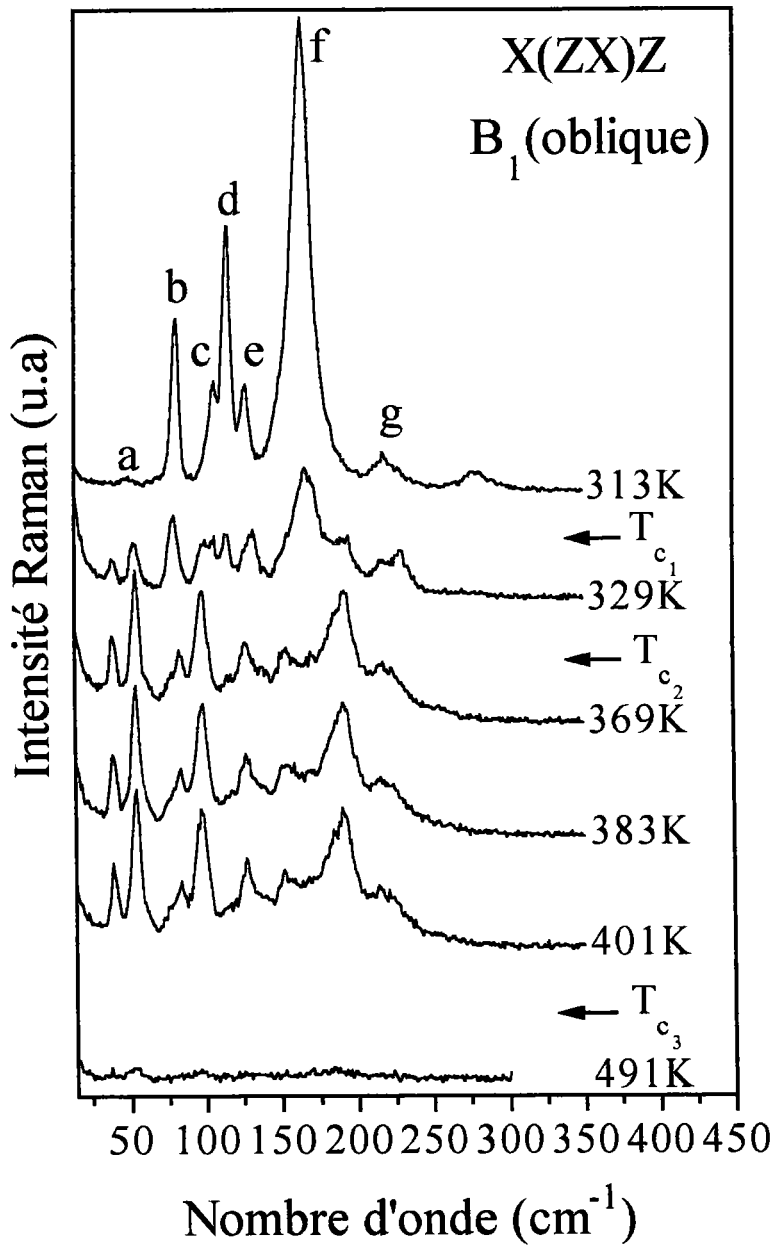


Figure IV.17b: Spectres hautes températures des phonons  $B_1[X(ZX)Z]$  dans la région (20-350  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les spectres Raman montrent d'importants changements entre 313K-329K et 329K-369K. Dans ce paragraphe nous ne nous intéressons qu'au premier changement (313K-329K) qui est caractérisé notamment par une perte d'intensité de tous les pics (a,.....,g) dans les deux polarisations et par l'apparition de nouveaux pics situés à  $39\text{ cm}^{-1}$  et  $52\text{ cm}^{-1}$  pour la polarisation X(ZX)Z et  $39\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre X(YY)Z (figures IV.17a et IV.17b). Ce changement dans les spectres Raman est en bon accord avec les études de la résonance magnétique de proton (RMP) effectuées sur de la poudre de FLMH [97], le résultat est illustré sur la figure (IV.18).

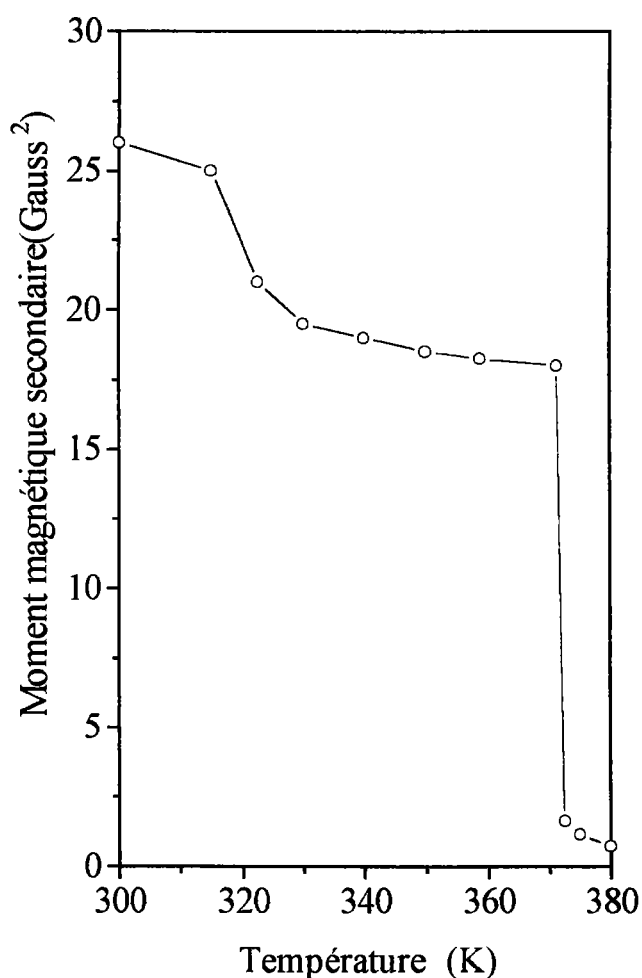


Figure IV.18: Variation du moment magnétique secondaire avec la température dans la poudre de FLMH [97].



A partir de la figure ci-dessus, nous pouvons constater que le moment magnétique secondaire présente une « transition » à 320K; celle-ci se situe dans le domaine de température où le premier changement s'est manifesté. L'étude menée par Aleksandrovski et al.[13] pour mesurer les pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ) et la variation de la constante diélectrique  $\epsilon_3$  lorsque le cristal est chauffé entre 293K-364K, a montré que  $\epsilon_3$  ne subit aucune variation entre 293K-330K, alors que  $\tan \delta$  subit une légère augmentation dans cette gamme de température (313K-329K) (figure IV.19). De plus, les thermogrammes DSC et ATG (voir chapitre III) n'ont montré aucune anomalie entre 313K-329K, qui pourrait indiquer soit une rupture de liaison (DSC), soit une perte de poids (ATG). Autrement dit, cette transition s'effectue dans un domaine de température où le cristal conserve sa stabilité structurale. Un comportement similaire a été signalé dans  $\text{KHCO}_3$  [98]. Pour ces raisons nous suggérons que le changement observé dans l'intervalle (313-329)K soit une transition de phase de type ordre-desordre, éventuellement liée à l'orientation de la liaison C—H de l'ion formiate.

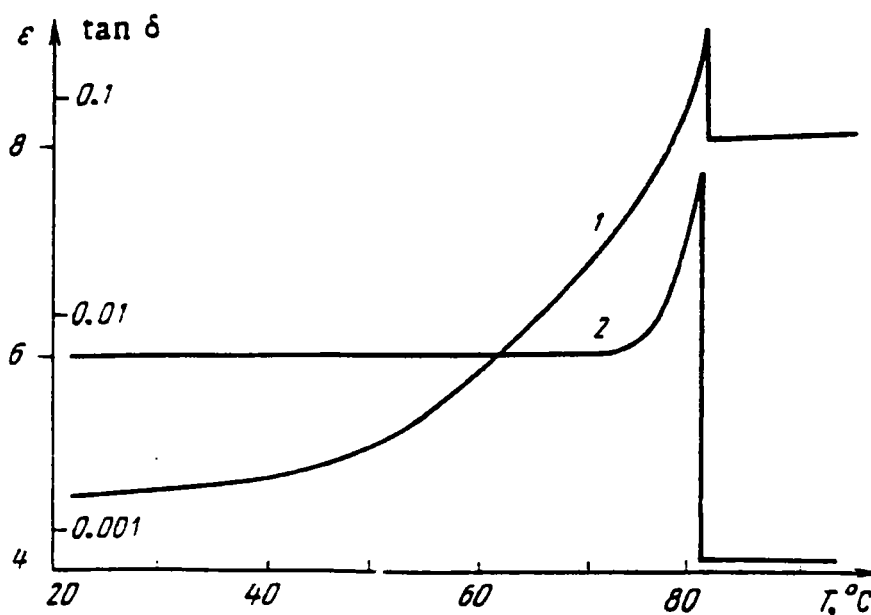


Figure IV.19: Dépendance en température de la permittivité (courbe 2) et des pertes diélectriques (courbe 1).

b - Effet de perte de masse sur le réseau cristallin

Le thermogramme ATG montre une perte de poids entre (330-360)K, et le signal DSC révèle un pic à 373K. Ce pic correspond à une rupture de l'une des liaisons hydrogène. L'étude RMP montre aussi une chute abrupte du moment magnétique secondaire à 373K. De même, les auteurs de la référence [13] montrent que la variation des pertes diélectriques ainsi que celle de la permittivité passent par un maximum au voisinage de 353K. Ceci montre une accumulation de plus en plus importante de charges (électroniques ou ioniques) lorsqu'on s'approche de la température de déshydratation. Cette accumulation est due à la rupture des liaisons type covalentes ou ioniques (figure IV.19), le matériau devenant ainsi un isolant.

A T=369K le cristal passe dans un état polycristallin (couleur blanche) caractérisé par la génération de plusieurs nouveaux pics (figure IV.17(a et b)). Ce deuxième intervalle de température (329-369)K révèle un désordre dynamique très important des molécules d'eau. Le cristal subit une deuxième perte de poids entre 385K et 415K, c'est à dire qu'il perd toute l'eau de cristallisation. Cependant, ceci n'a aucune influence sur l'allure des spectres Raman dans l'intervalle (369-401)K. Nous en concluons que la molécule d'eau ne remplit plus son rôle dans le maintien de l'édifice cristallin. De plus, on peut remarquer l'absence de l'effet de polarisation dans ce domaine de température. Ainsi, ce deuxième changement représente une transition de phase de type structural. Cependant, quand on augmente la température le cristal se trouve dans une forme d'agrégat d'aspect crayeux et le spectre Raman à T= 491K confirme cet endommagement de l'état cristallin marqué par une extinction totale de tous les pics de réseau représentant ainsi la troisième transition structurale du composé.

Afin d'examiner plus en détails les différents intervalles de température (figure IV.17(a et b)), nous avons enregistré des spectres en faisant varier la température par petits pas (5K) de sorte que le cristal se trouvait soumis plus longtemps à de hautes températures.

Sur la figure IV.20(a et b) nous donnons les spectres Raman (20-350)  $\text{cm}^{-1}$  mesurés entre 297K et 333K, dans le cas des deux polarisations YY et ZX.

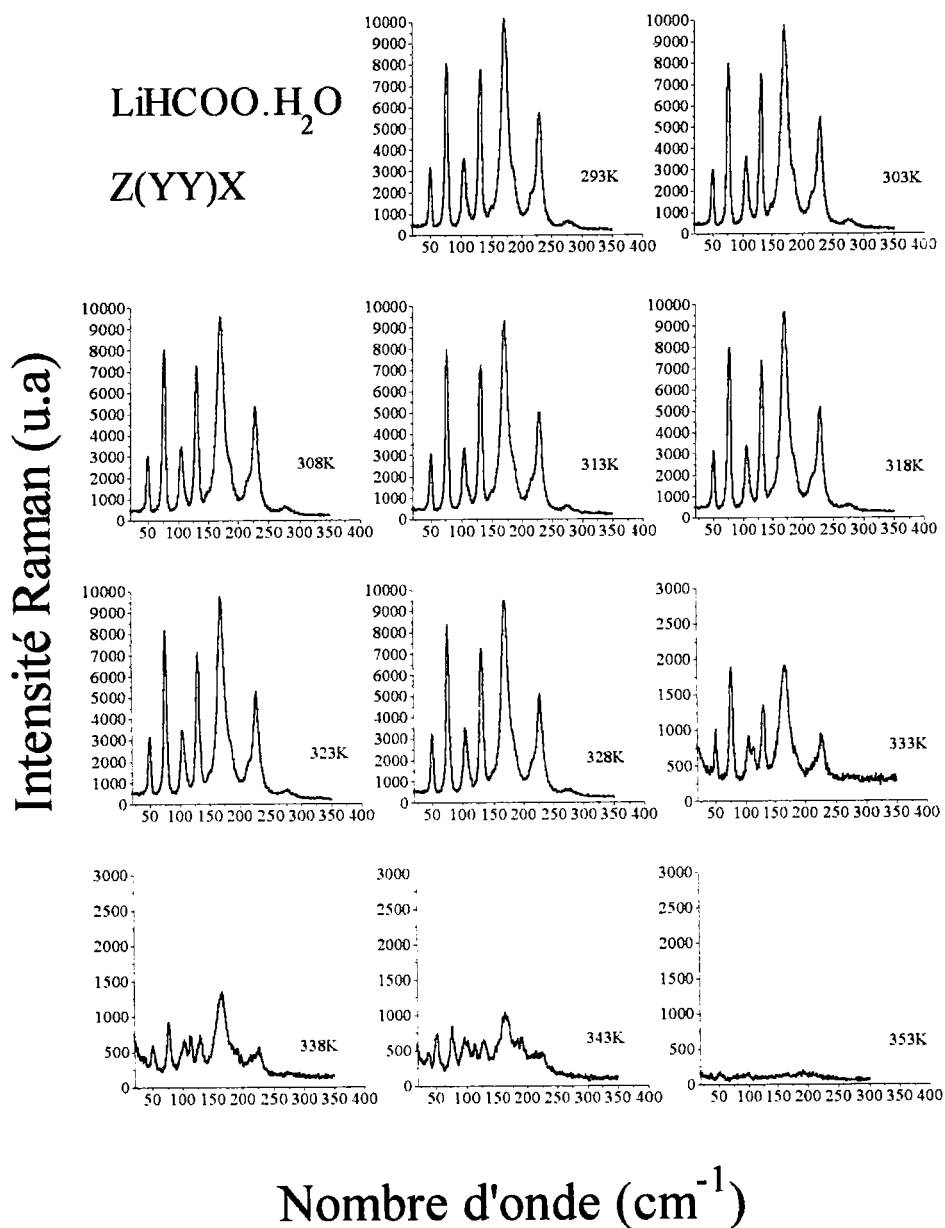


Figure IV.20a: Effet de perte de masse sur les phonons:  $A_1[Z(\text{YY})\text{X}]$ .

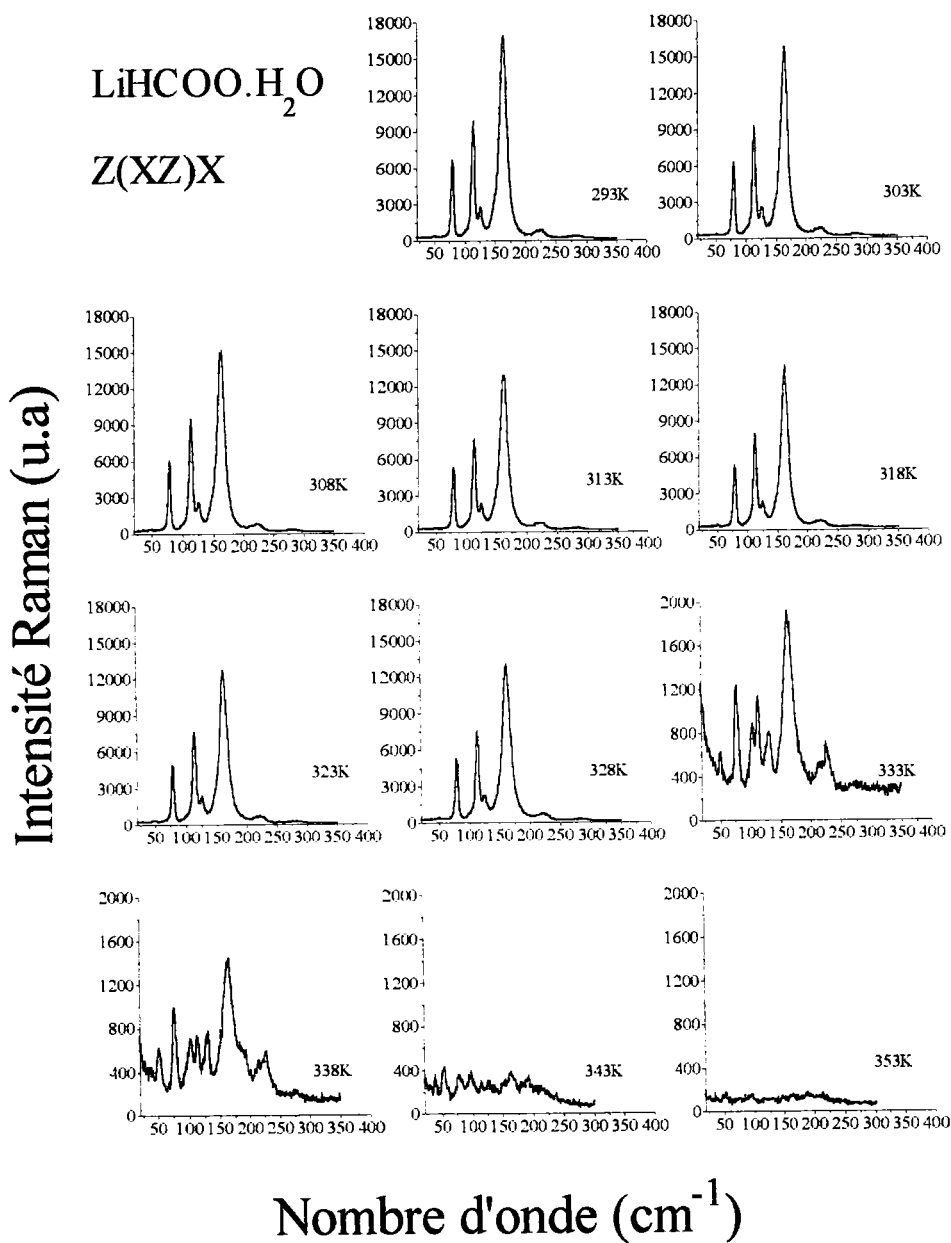


Figure IV.20b: Effet de perte de masse sur les phonons:  $B_1[Z(\text{XZ})\text{X}]$ .

Nous pouvons noter la présence uniquement de la première et de la troisième transition situées respectivement sur la figure IV.17(a et b) entre (313-329)K et (401-491)K. Ces enregistrements nous ont permis de constater que la première transition est toujours présente à la même température, et donc indépendante du programme de chauffe. La deuxième dépend beaucoup du temps durant lequel l'échantillon a été soumis aux hautes températures; autrement dit, du processus d'extraction de l'eau du réseau cristallin. Enfin, la troisième transition se manifeste lorsqu'on arrive à un état crayeux. Celle-ci est atteinte d'autant plus vite que le programme de chauffe est lent.

Ces observations sont en bon accord avec les résultats annoncés au chapitre III, à savoir que l'allure des thermogrammes (DSC et ATG) dépend de la vitesse de chauffe.

Pour des conditions expérimentales identiques, nous donnons les spectres Raman haute fréquence (2900-3700)  $\text{cm}^{-1}$  mesurés entre 297K et 333K (figure IV.21), qui décrivent la dépendance en température et l'effet de déshydratation sur les vibrations de valence  $\nu(\text{O}-\text{H})$  des deux liaisons  $\text{LH}_1$  et  $\text{LH}_2$ . Les bandes  $\text{K}(\text{LH}_2)$  et  $\text{L}(\text{LH}_1)$  gardent la même structure de 297K jusqu'à 323K et elles disparaissent dès la première transition ( $T=333\text{K}$ ), marquant le caractère de ces liaisons ( $\text{O}_e-\text{H}$ ) au sein d'une liaison hydrogène face à une augmentation excessive de la température à laquelle sont soumises les molécules d'eau de cristallisation existant dans le cristal.

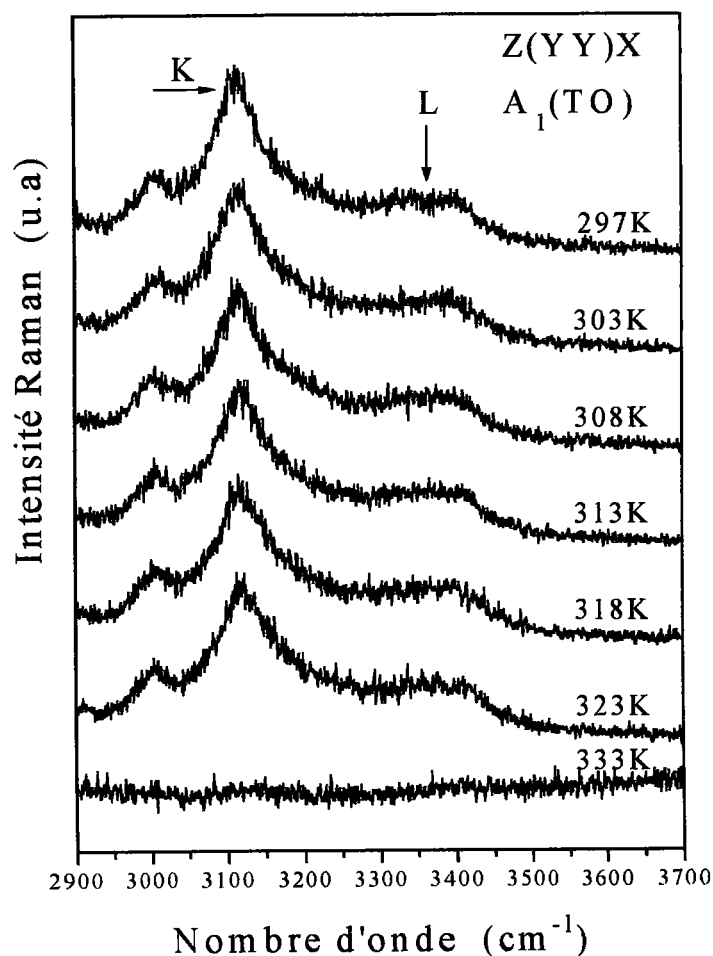


Figure IV.21: Spectre Raman mesurés entre (297-333)K des phonons  $A_1[Z(XX)Y]$  dans la région (2900-3700)  $cm^{-1}$ .

### c - Conclusion

Ces études à hautes températures nous ont permis la mise en évidence de trois transitions de phase une de type ordre-désordre et deux structurales [65]. Nous avons constaté également une liaison directe entre le programme de chauffe auquel nous soumettons le composé et le départ des molécules d'eau de cristallisation causé par le chauffage aux hautes températures.

## **I - CONCLUSION GENERALE:**

Nous nous proposons dans le présent travail d'apporter une contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques ( en particulier celles de la molécule d'eau ) et vibratoires du formiate de lithium monohydraté.

Cette conclusion générale présente un résumé des résultats que nous avons obtenus expérimentalement et théoriquement, ainsi que les perspectives d'avenir.

Les premiers résultats sont encourageants puisque la cristallogénèse de FLMH à partir des solutions saturées a permis d'obtenir des monocristaux de bonne qualité optique. La méthode que nous avons adopté a permis aussi d'obtenir des cristaux de grande taille, incolores dont les dimensions sont (11×5×60) mm<sup>3</sup> et pèsent environ 300 mg.

La diffractions des rayons X nous a permis de confirmer que les monocristaux cristallisent dans un système orthorhombique [5, 6], le groupe spatial est  $C_{2v}^9$  (Pbn2<sub>1</sub>) (groupe ponctuel mm2). Les paramètres de mailles (a, b et c) sont en bon accord avec ceux de la littérature [5,6].

L'ensemble des molécules se regroupe dans des feuillets parallèles au plan bc; des liaisons hydrogène s'établissent entre molécules d'eau et assurent le maintien des feuillets, et une deuxième liaison hydrogène se forme entre molécule d'eau et l'ion formiate (HCOO<sup>-</sup>).

Les études thermodynamiques (ATG, DSC) ont été effectuées pour la première fois sur ce matériau, les principaux résultats sont :

- 1) Le composé reste stable de la température ambiante à  $T = 330\text{K}$ .
- 2) Au delà de cette température le matériau commence sa série de pertes de poids; elle s'effectue en deux étapes:

\*La première, peu prononcée se situe entre  $336\text{K}$  et  $385\text{K}$ .

\*La deuxième, plus importante apparaît juste après un palier et se situe entre  $394\text{K}$  et  $436\text{K}$ .

\*La perte globale est d'environ 26%, elle correspond bien au pourcentage du poids de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  dans le groupement moléculaire ( $\text{LiHCOO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) [chapitre III, fig III.3b]. Donc, entre  $300\text{K}$  et  $440\text{K}$  le cristal perd toutes ses molécules d'eau et devient alors un sel anhydre ( $\text{LiHCOO}$ ).

- 3) Sur les thermogrammes DSC, ces pertes se caractérisent par deux pics [chapitre III, fig III.6] situés entre  $300\text{K}$  et  $450\text{K}$ .

Dans notre étude nous avons constaté que le nombre de pics et les positions correspondantes dépendent beaucoup de la solution dont nous avons extrait l'échantillon, de sa masse et la vitesse de chauffe.

Le calcul de l'aire de ces deux pics [chapitre III, fig III.6] a permis d'estimer l'énergie nécessaire pour rompre une liaison hydrogène. L'énergie globale mise en jeu au cours de cette transformation  $\Delta H = 12,2 \text{ kcal/mol} = 51 \text{ kJ/mol}$  est en bon accord avec celle de la littérature [64].

D'autre part, son comportement thermique montre un mécanisme de fusion bien avant sa décomposition.

Les spectres Raman du FLMH ont été mesurés et approfondis par rapport à ceux des auteurs [7, 8, 9, 11].



## « Conclusion et perspectives »

---

Dans les spectres Raman enregistrés à température ambiante en fonction de l'orientation et de la polarisation de la lumière ( $0-3600\text{ cm}^{-1}$ ), nous avons attribués les différents pics en nous appuyant sur des études antérieures [80-83].

Les différents modes de vibration de la molécule d'eau ont été identifiés, essentiellement les fréquences des vibrations de valence O...O et les vibration de valence  $\nu(\text{O}-\text{H})$  des liaisons hydrogène  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$  en utilisant le modèle moléculaire [34, 35] exposé dans le chapitre IV.

Nos études à basse température ont montré l'absence de transition de phase (structurale ou ordre-désordre), mais montrent le caractère bien particulier de la géométrie polarisée  $Z(\text{XX})\text{Y}$  dont l'intensité des structures (1, 2, 3 et 4) passe par un minimum à 220K. Nous avons lié ce phénomène à l'orientation de la liaison C—H de la fonction acide ( $\text{HCOO}^-$ ).

De plus, nous avons conclu qu'à basse température (10K - 300K) il se produit un renforcement des liaisons hydrogène en accord avec les courbes de corrélation entre la distance  $R(\text{O}\dots\text{O})$  et  $r(\text{O}-\text{H})$  [29, 35, 96] [chapitre IV, fig IV.(8 et 10)].

Les spectres Raman haute température ont montré l'existence de trois transitions de phases:

\*La première transition de phase est de type ordre-désordre; elle se situe entre 313K et 329K. Celle-ci est liée éventuellement à l'orientation de la liaison C—H de l'ion formiate et se caractérise par une diminution globale de l'intensité des différentes structures.

\*La deuxième transition est de type structural et se présente entre 329K et 369K. Elle est caractérisée par l'apparition de nouveaux pics et l'absence de l'effet de polarisation sur l'ensemble des spectres Raman. Le cristal est dans un état polycristallin.

\*La troisième transition de phase structurale se situe entre 401K et 491K. Les spectres Raman montrent une extinction totale de toutes les structures, le monocristal est devenu crayeux et le spectre à  $T=491\text{K}$  confirme la destruction de l'état cristallin.

## « Conclusion et perspectives »

---

Les deux transitions de phases structurales sont liées à la rupture des liaisons hydrogènes qui, par suite, permet aux molécules d'eau de quitter le matériau.

Nous avons constaté aussi que la manière dont l'eau de cristallisation quitte le réseau cristallin influe beaucoup sur la présence ou l'absence de la deuxième transition de phase (329K - 369K) [chapitre IV, fig IV.26 (a et b)].

Les spectres Raman haute fréquence (2900—3700)  $\text{cm}^{-1}$  permettent d'observer les vibrations de valence  $\nu(\text{O—H})$  des deux liaisons hydrogène. Le résultat déduit de ces enregistrements confirme nos observations sur le rôle que remplit l'eau de cristallisation au moyen de ses deux liaisons hydrogène au maintien de l'édifice cristallin.

### **II - PERSPECTIVES:**

\*Comme suite à ce travail, nous pourrions envisager la mesure des coefficients électro-optiques (effet Pockels) et éventuellement ceux de la génération de la seconde harmonique. Nos essais ont montré que ces coefficients sont importants et nécessitent d'être exploités.

\*Le formiate de sodium dopé aux ions  $\text{VO}^{2+}$  a été obtenu par Maurya et al. [99]; il sera donc intéressant d'introduire ces ions dans la cellule élémentaire du FLMH et de regarder l'influence de ces ions  $\text{VO}^{2+}$  sur les différentes propriétés.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- 1- V.I.Strganov, V.I Trunov, A.A.Chernenko, A.N.Izrailenko, *Sov. J. Quantum Electron.* 6, 601 (1976).
- 2- S.J.Bastow, M.H.Dunn, *Opt. Commun.* 35, 259 (1980).
- 3- S.A.Arakelyan, R.N.Gyuzalyan, S.B.Sogomonyan, *Sov. J. Quantum Electron.* 11, 949 (1981).
- 4- I.Nitta, *Sci. Papers Inst. Phy. Chem. Res.Tokyo*, 9, 151 (1928).
- 5- A.Enders-Beumer, S.Harkema, *Acta. Crystallogr. B-Struct. Sci.* 29, 682 (1973).
- 6- R.Tellgren, P.S.Ramanujam, R.Liminga, *Ferroelectrics* 6, 191 (1974).
- 7- R.S.Krishnan, P.S.Ramanujam, *Indian. J. Pure Appl. Phys.* 9, 910 (1971).
- 8- J.C.Galzerani, R.Srivistava, R.S.Katiyar, S.P.S.Porto, *J. Raman Spectrosc.* 6, 174 (1977).
- 9- P.S.Ramanujam, *Indian. J. Pure Appl. Phys.* 7, 420 (1969).
- 10- Yu.N.Polivanov, K.A.Prokhorov, *JETP Lett.* 26, 240 (1977).
- 11- Yu.N.Polivanov, K.A.Prokhorov, *Sov. Phys. Solid State.* 22 (5), 786 (1980).
- 12- R.Vierne, et M.Cadene, *ferroelectrics* 5, 91 (1973).
- 13- A.L.Aleksandrovskii, A.N.Izrailenko, L.N.Rashkovich, *Sov. J. Quantum Electron.* 4, 699 (1974).
- 14- V.I.Stroganov, B.I.Kidyarov, V.I.Trunov, *Opt. Spectry.* 47, 319 (1979).
- 15- F.B.Dunning, F.K.Tittel, R.F.Stebbins, *Opt. Comm.* 7, 181 (1975).
- 16- H.Ito, H.Inaba, H.Haito, *J. Appl. Phys.* 46, 3992 (1975).
- 17- K.Kato, *Opt.Quantum Electron.* 8, 261 (1976).
- 18- S.A.Akhmanov, A.N.Dubovik, S.M.Saltiel, I.V.Tomov, V.G.Tunkin, *JETP Letters*, 20, 117 (1974).
- 19- R.B.Andreev, V.D.Volosov, L.I.Kuznetsova, *Sov. J. Quantum Electron.* 5, 242 (1975).
- 20- H.Pykacz, *Acta. Phy. Pol A.* 55, 855 (1979).
- 21- M.Jordan, H.J.Jodl, *Chem. Phys.* 147, 155 (1990).
- 22- H.Veeser, U.Bogner, Eisenmenger, *Phy. Stat. Solid.* 37a, 161 (1976).
- 23- M.P.Zaitseva, L.A.Shabanova, B.I.Kidyarov, Yu.I.Kokorin, S.I.Burkov, *Sov. Phys. Cristallogr.* 28, 439 (1984).
- 24- J.L.Ribet, *Montpellier 1972* (thèse).
- 25- J.K.Mohana Rao, M.A.Viswamitra, *Ferroelectrics* 2, 209 (1971).
- 26- V.I.Yuzvak, L.I.Kuznetsova, I.S.Rez, et I.P.Aleksandrova, *Sov. Phys. Crystallogr.* 22, 59 (1977).

- 27- A.Gaschel, *Liaisons intermoléculaires*, (InterEdition / CNRS Edition) 1994.
- 28- J.N.Murell, *Chemistry. Britain.* 5, 107 (1965).
- 29- A.Novak, *Structure and bonding.* 18, 177 (1974).
- 30- R.E.Rundle, M.Parasol, *J. Chem. Phys.* 20, 1487 (1952).
- 31- R.C.Lord, R.E.Merrifield, *J. Chem. Phys.* 21, 166 (1953).
- 32- G.C.Pimentel, C.H.Sederholm, *J. Chem. Phys.* 24, 639 (1956).
- 33- K.Nakamoto, M.M.Margoshes, R.E.Rundel, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 6480 (1955).
- 34- R.Schroeder, E.R.Lippincott., *J. Chem. Phys.* 61, 921 (1957).
- 35- E.R.Lippincott, R.Schroeder, *J. Chem. Phys.* 23, 1099 (1955).
- 36- P.Baraldi, *Spectrochim. Acta*, 35A, 1003 (1979).
- 37- P.Baraldi, *Spectrochim. Acta*, 38A, 51 (1982).
- 38- P.Baraldi, *Spectrochim. Acta*, 37A, 99 (1981).
- 39- P.Baraldi, G. Fabbri, *Spectrochim. Acta*, 37A, 89 (1981).
- 40- H.J. Bernstein, K. Ito, *Can. J. Chem.* 34, 170 (1956).
- 41- R.M. Hammaker, J.P. Walters, *Spectrochim. Acta*, 20, 1311 (1964).
- 42- C.J.H. Schutte, K. Bujis, *Spectrochim. Acta*, 20, 187 (1964).
- 43- J.D. Donaldson, J.F. Knifton, S.D. Ross, *Spectrochim. Acta*, 20, 847 (1964).
- 44- K.B. Harvey, B.A. Morrow, H.F. Shurvell, *Can. J. Chem.* 41, 1181 (1964).
- 45- J.T. Edsall, *J. Chem. Phys.* 4, 1 (1936).
- 46- J. Gupta, *Indian. J. Phys.* 10, 117, 313 (1936).
- 47- C.S. Venkateswaran, *Proc. Indian. Acad. Sci. Paris*, 264B, 171 (1967).
- 48- M.C.Wojcik, K.Hermansson, *Acta. Chemica. Scandinavica.* A41, 562 (1987).
- 49- S.Singh, W.A.Bonner, J.R.Potopowicz, L.G.Van Uitert, *Appl. Phys. Letters.* 17, 292 (1970).
- 50- L.Bohaty, *Z. Kristallogr.* 194, 235 (1991).
- 51- M.S.Madhava, S.Haussühl, *Z. Kristallogr.* 141, 25 (1975).
- 52- D. A. Roberts, *IEEE J. Quantum Electron.* 28, 2057 (1992).
- 53- R.C.Miller, W.A.Nordland, E.D.Kolb, W.L.Bond, *J. Appl. Phys.* 41, 3008 (1970).
- 54- S.P.Velsko, M.Webb, L.Davis, C.Huang, *IEEE. J. Quantum Electron.* 27, 2182 (1991).
- 55- C.Chen, Y.Wu, A.Jiang, B.You, R.Li, S.Lin, *J. Opt. Soc. Amer.* B6, 616 (1989).
- 56- S.Lin, Z.Sun, B.Wu, C.Chen, *J. Apply. Phys.* 67, 634 (1990).
- 57- E.W.Nuffield, *X-Ray Diffraction Methodes*, John Wiley and Sons (1966) New York.
- 57a- M.J.Buerger, *The precession Method in X-Ray crystallography* Mac Graw Hill book Company (1958), New York.

## « Références bibliographiques »

---

- 58- *International tables for crystallography, vol A*, Space group symmetry, Kluwer Academic Publishers (1989), New York.
- 59- J.Kansikas, K.Hermansson, *Acta. Crystallogr. C* **45**, 187 (1989).
- 60- G.De With, S.Harkema, G.J.Van.Hummel, *Acta. Crystallogr. B-Struct. Sci.* **32**, 1980 (1976).
- 61- N.G.Furmanova, V.I.Andrianov, G.F.Dobrzhanskii, *Sov. Phys. Crystallogr.* **31**, 102 (1986).
- 62- G.Ferraris, M.Franchini-Angela, *Acta.crystallogr. B-Struct. Sci.* **28**, 3572 (1972).
- 63- K. Mouaïne, P. Becker, C.Carabatos-Nédelec, *Phys. Stat. Sol. (b)* **200**, 273 (1997).
- 64- *Hand book of Chemistry and physics, 61<sup>st</sup> edition*, 1980-1981, C.R.C.Press, Boca Raton USA.
- 65- K. Mouaïne, P. Becker, C.Carabatos-Nédelec, *Phys. Status Solidi B-Basic Res.* (soumise).
- 66- S. Bhagavantam K.Venkatarayudu, *Theory of groups and its applications to physical problems*, Academic Press, New York-London (1962).
- 67- S. P. S. Porto, *Light scattering spectra of solids*, Proceedings of the international conference on Light Scattering Spectra of Solids. Springer-Verlag, Berlin (1969).
- 68- B. Prevot, Thèse Strasbourg (1974).
- 69- K.Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, (1986), John Wiley & Sons, fourth edition New York.
- 70- H. Poulet et J.P.Mathieu, *Spectres de vibration et symétrie des cristaux*, Gordon and Breach (1970), Paris.
- 71- M. Cadene, *C. R. Acad. Sci.* **B270**, 909 (1970).
- 72- A. Eriksson and J. Lindgren, *J. mol. Struct.* **48**, 417 (1978).
- 73- Y. Hase, *Spectrochim. Acta*, **37A**, 275 (1981).
- 74- T. A. Shippey, *J. mol. Struct.* **67**, 223 (1980).
- 75- A. M. Fijidiga-Bulat, F. Romain, M. H. Limage, A. Lautié, *J. mol. Struct.* **326**, 93 (1994).
- 76- A.M. Hens, *J. mol. Struct.* **127**, 9 (1985).
- 77- J.E. Bertie, J. H. Michaelian, *J. Chem. Phys.* **76** (2), 886 (1982).
- 78- I. Tajima, H. Takahashi, K. Machida, *Spectrochim. Acta*, **37A**, 905 (1981).
- 79- A. M. Hens, K. J. Range, *Mat. Res. Bull.* **26**, 589 (1991).
- 80- S. Abraham, G. Aruldas, *Spectrochim. Acta*, **51A**, 79 (1995).
- 81- S. Abraham, G. Aruldas, *Phys. Status Solidi A-Appli.Res.* **144**, 485 (1994).
- 82- V. Fawcett, D. A. Long, V. N. Sankaranarayanan, *J. Raman. Spectrosc.* **3**, 177 (1975).
- 83- R.O. Carter III, B. D. Poindexter, W. H. Weber, *Vib. Spectrosc.* **2**, 125 (1991).
- 84- R. L. Redington, *J. mol. Spectrosc.* **65**, 171 (1977).

## « Références bibliographiques »

---

- 85- G. C. Pimentel, A. L. Mc Clellan, *The hydrogen bond*, p.350, Freeman, New York, (1960).
- 86- A. M. Hens, *J. mol. Struct.* 127, 217 (1985).
- 87- G. D. Tewari, V. P. Tayal, D. P. Khandelwal, H. D. Bist, *Appl. Spectrosc.* 36, 441 (1982).
- 88- S. Abraham, G. Aruldas, G. Keresztury, *J. Solid State Chem.* 95, 443 (1991).
- 89- E. A. Robinson, H.D. Schreiber, J. N. Spencer, *Spectrochim. Acta*, 28A, 397 (1971).
- 90- M. Kemiche, P. Becker, C. Carabatos-Nédelec, B. Wyncke, F. Bréhat, *J. Raman Spectrosc.* 27, 35 (1996).
- 91- M. Kemiche, P. Becker, C. Carabatos-Nédelec, B. Wyncke, F. Bréhat, *Vib. Spectrosc.* 11, 135 (1996).
- 92- G. Raimbault, F. Romain, A. Lautié, *J. Raman. Spectrosc.* 23, 147 (1992).
- 93- M. Kamoun, A. Lautié, F.Romain, H. Limage, A. Novak, *Spectrochim. Acta*, Part A44, 471 (1988).
- 94- M. Ichikawa, *Acta. Crystallogr. B-Struct. Sci.* 30, 2074 (1978).
- 95- A. Eriksson, J. De Villeppin, F. Romain, *J. mol. Struct.* 140, 19 (1986).
- 96- S. Bratos, H. Ratajczak, *J. Chem. Phys.* 76(1), 77 (1982).
- 97- K. Muthukrishnan, J. Ramakrishnan, *Acta. Crystallogr. B-Struct.Sci.* 29, 375 (1973).
- 98- M. M. Abdel-Kader, M.Fadly, M.Abu Taleb, K.Eldehamy, A.I.Ali, *Phys. Status Solid A-Appl. Res.* 142, 69 (1994).
- 99- B.P.Maurya, A.Punnoose, M.Umar, R.J.Singh, *Solid State Comm.* 89, 59 (1994).

---

## **RESUME**

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés en premier lieu à la croissance de monocristaux de *Formiate de Lithium Monohydraté* (FLMH), dont nous avons contrôlé la structure. Les études thermiques (DSC, ATG) effectuées sur les cristaux de FLMH ont montré que la déshydratation est complexe et s'effectue en deux étapes. D'autres propriétés thermiques ont été aussi mises en évidence. Les spectres Raman basse température [ 10K - 300K ] ont permis d'observer d'une part un comportement bien particulier de l'intensité des pics, qui a été lié au groupement organique et d'autres part l'existence de trois transitions de phase à haute température: une de type ordre-désordre entre [ 313K - 329K ] et deux autres structurales distinctes se situent respectivement entre [ 329K - 369K ] et [ 401K - 491K ]. De même, les bandes de vibration des deux liaisons hydrogène ont été identifiées et leur comportement en fonction de la température a été étudié.

## **MOTS CLES:**

Cristallogénèse, études thermiques (DSC ATG), liaisons hydrogène, spectroscopie Raman et infrarouge, transitions de phase.

## **ABSTRACT**

In the present studies, the single crystals of *Lithium Formate Monohydrate* (LFMH) were grown from aqueous solutions and correctly oriented. The thermal behaviour (DSC, TG) of LFMH were shown that the dehydration process is complex and occurs in two steps. The spectroscopic study has enable us to confirm firstly the presence of particular behaviour in the low temperature of the Raman intensities related to the organic groups and the existence of an order-disorder phase transition which occurs between [ 313K - 329K ], and of two different structural phases in the temperature range [ 329K - 369K ] and [ 401K - 491K ] respectively. Further more, the hydrogen bond frequencies were detected and their behaviour with increasing temperature have been studied.

## **KEY WORDS:**

Crystal growth, thermal behaviour (DSC, TG), hydrogen bond, Raman and infrared spectroscopic, phase transition.

---