HAL
open science

SYNTHESES ET ÉTUDES STRUCTURALES DE COMPLEXES À OXO-ANION DE L'IODE (V) : VERS DE NOUVEAUX MATERIAUX POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE QUADRATIQUE

Yan Suffren

To cite this version:

Yan Suffren. SYNTHESES ET ÉTUDES STRUCTURALES DE COMPLEXES À OXO-ANION DE L'IODE (V) : VERS DE NOUVEAUX MATERIAUX POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE QUADRATIQUE. Matériaux. Université de Grenoble, 2010. Français. NNT : . tel-00597748

HAL Id: tel-00597748

https://theses.hal.science/tel-00597748

Submitted on 1 Jun 2011

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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE
Spécialité Chimie Physique Moléculaire et Structurale

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée et soutenue publiquement par

SUFFREN YAN

le 6 décembre 2010

SYNTHESES ET ÉTUDES STRUCTURALES DE COMPLEXES À OXO-ANION DE L'IODE (V) : VERS DE NOUVEAUX MATERIAUX POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE QUADRATIQUE

Thèse dirigée par **GAUTIER-LUNEAU Isabelle**

JURY

LECOMTE Claude	Professeur, CRM², UHP Nancy	Président
BRENIER Alain	Directeur de Recherches, LPCML, UCB Lyon	Rapporteur
GALEZ Christine	Professeur, SYMME, U. Savoie	Rapporteur
BATAILLE Thierry	Chargé de Recherches, SCR, U. Rennes	Examinateur
FOULETIER Jacques	Professeur, LEPMI, UJF Grenoble	Examinateur
JAMET Hélène	Maître de Conférences, DCM, UJF Grenoble	Examinateur
GAUTIER-LUNEAU Isabelle	Professeur, IN, UJF Grenoble	Examinateur

Thèse préparée au sein de l'Institut Néel, CNRS, Département MCMF, Grenoble
dans l'Ecole Doctorale Chimie Sciences du Vivant

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

- Mes parents
- Ma sœur
- Mon frère
- Toute ma famille

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut Néel du CNRS de Grenoble, au sein du département MCMF dirigé respectivement par Messieurs Alain Fontaine et Benoit Boulanger. Je tiens à les remercier de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Claude Lecomte, directeur du laboratoire CRM² et Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy pour avoir accepté de présider le jury, Madame Christine Galez, du laboratoire SYMME Professeur à l'Université de Savoie et à Monsieur Alain Brenier, Directeur de Recherche au laboratoire LPCML de Lyon pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie Messieurs Thierry Bataille, Chargé de Recherche à l'UMR Sciences Chimiques de Rennes, Jacques Fouletier du laboratoire LEPMI, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, et Madame Hélène Jamet, du DCM, Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourier pour avoir bien voulu considérer ce travail.

Je tiens à exprimer tout d'abord ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse, le Professeur Isabelle Gautier-Luneau qui m'a accompagné durant ces trois années de thèse, m'a guidé et conseillé sur l'ensemble de ce travail. Elle a fait preuve d'enthousiasme, de patience, et de disponibilité à mon égard tout en apportant son expérience et ses compétences dans le domaine de la cristallographie.

Je remercie tous les membres de l'équipe « Matériaux pour l'optique non linéaire et Plasmonique » pour leur accueil chaleureux et leur gentillesse. Je témoigne également ma reconnaissance à Julien Zaccaro et Alain Ibanez, pour leurs nombreux conseils, discussions constructives et encouragements, et l'apport de leurs connaissances en cristallogenèse.

Cette thèse a permis de mettre en place un certain nombre de collaborations avec différentes personnes qui m'ont transmis un peu de leurs savoirs et de leurs expériences.

Monsieur Didier Gaude du DCM de Grenoble qui m'a familiarisé à la technique de l'ATR en spectroscopie infrarouge pour déterminer les fenêtres de transparence des composés étudiés.

Madame Hélène Jamet et Monsieur Julien Pilmé pour les calculs DFT réalisés.

Monsieur Alain Brenier pour les études de photoluminescence de matrices laser dopées par des ions néodyme et ytterbium.

Messieurs Claude Lecomte, Christian Jelsch, El-Eulmi Bendeif pour leur collaboration dans les études de densité de charge.

Messieurs Pierre Fertey, et Emmanuel Wenger pour les mesures de DRX haute résolution effectuées sur la ligne de lumière CRISTAL au synchrotron SOLEIL.

Et à l'Institut Néel :

Messieurs, Bertrand Ménaert et Jérôme Debray pour leur participation dans la découpe des cristaux mais aussi pour leur bonne humeur quotidienne.

Mesdames Patricia Segonds et Corinne Félix-Mathon pour les caractérisations optiques des matériaux obtenus.

Messieurs Luc Ortega, et Olivier Leynaud pour les enregistrements des diffractogrammes de poudre en fonction de la température.

Monsieur Philippe Plaindoux pour son apport inestimable pour les analyses thermiques.

Monsieur Julien Leroudier (en thèse à l'Institut Néel) pour son aide importante dans la croissance cristalline.

Madame Pauline Martinetto et Monsieur Olivier Leynaud, pour m'avoir initié à la résolution par DRX sur poudre.

Madame Céline Darie qui m'a initié à la synthèse sous haute pression.

Merci également aux personnes qui ont rendu ces années plus agréables au quotidien, Muriel et Françoise, qui ont permis de régler les problèmes administratifs sans oublier Laurent et Stéphanie pour les problèmes informatiques.

Je remercie également tous les techniciens et ingénieurs Olivier, Rémy, Stephan et particulièrement Christophe, pour leurs nombreux dépannages techniques. Je n'oublie pas les deux techniciennes du laboratoire Noélie et Marine qui se sont succédées pour la gestion des salles de chimie.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des thésards et post docs du laboratoire : Emilie D., Cécile P., Mariana R., Marta E., Michelle A., Audrey D., Alexandra P., Catherine D., Cécile D., Phung L., Camille M., Oana B., Julien L., Issam L., Gregory G., Cédric D., Simon J., Pierre B., Karol M., Mohamed T., Vinicius G., Marcio S., Houmed G., pour leur amitié et leur sympathie.

Et enfin un grand merci à tous des membres de l'institut qui par leur gentillesse m'ont permis de réaliser ce travail dans une atmosphère conviviale.

Introduction générale 1

Chapitre I : Matériaux pour l'optique non linéaire et matériaux laser

I.1 introduction 9

I.2 Optique non linéaire 10

I.2.1 Optique non linéaire quadratique 12

I.2.2 Génération de second harmonique (GSH) 14

I.2.3 Tenseur de susceptibilité électrique du second ordre $\chi^{(2)}$ 16

I.3 Matériaux pour l'optique non linéaire quadratique 18

I.3.1 Cahier des charges d'un matériau pour l'ONL quadratique 18

I.3.2 Classes de matériaux pour l'ONL 21

I.3.2.1 Matériaux inorganiques 21

I.3.2.2 Matériaux organiques 24

I.3.2.3 Matériaux hybrides 25

I.4 Matériaux laser 27

I.4.1 Intérêt des lasers 27

I.4.2 Principe général de la luminescence 29

I.4.3 Matrice hôte : propriétés 30

I.4.4 Centre actif luminescent 31

I.5 Recherche de matériaux ONL et bifonctionnels, stratégie 34

Références bibliographiques 38

Chapitre II : Bibliographie des iodates métalliques

II.1 Introduction 45

II.2 Historique des iodates métalliques 45

II.2.1 Iodates monométalliques 45

II.2.2 Iodates polymétalliques 57

II.3 Conclusion 60

Références bibliographiques 62

Chapitre III : Mise en évidence d'un nouvel anion de l'iode (V), découvert avec les alcalins

III.1 Introduction 69

III.2 Découverte du nouvel oxo-anion $[I_3O_8]^-$ dans NaI_3O_8 71

III.2.1 Synthèse de NaI_3O_8 71

III.2.2 Étude structurale de NaI_3O_8 71

III.3 Étude de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 74

III.3.1 Synthèse de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 74

III.3.2 Caractérisation par DRX sur poudre de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 74

III.3.3 Étude structurale de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 75

III.3.4 Comparaison structurale avec β-$Cs_2I_4O_{11}$ 81

III.4 Étude de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 82

III.4.1 Synthèse de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 82

III.4.2 Caractérisation par DRX sur poudre de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 83

III.4.3 Étude structurale de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 84

III.4.4 Comparaison structurale avec α-$Cs_2I_4O_{11}$ 91

III.4.5 Spectroscopie infrarouge de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 92

III.4.6 GSH sur poudre de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 92

III.5 Étude de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ 93

III.5.1 Synthèse de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ 93

III.5.2 Caractérisation par DRX sur poudre de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ 94

III.5.3 Étude structurale de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ 94

III.5.4 Comparaison structurale avec $Rb_2I_6O_{15}(OH)_2 \cdot (H_2O)$ 103

III.6 Principe de la valence de liaison 104

III.7 Calculs DFT et analyse ELF dans $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ 106

III.8 Étude de $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$ 109

III.8.1 Caractérisation par DRX sur poudre de $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$ 110

III.8.2 Caractérisation par DRX sur monocristal de $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$ 110

III.9 Conclusion 115

Références bibliographiques 117

Chapitre IV : Transition structurale de l'iodate d'argent sous haute pression

IV.1 Introduction **123**

IV.2 Synthèse sous Haute Pression **123**

IV.2.1 Introduction à la synthèse haute pression 123

IV.2.2 Synthèse par voie solide sous haute pression 125

IV.3 Résultats expérimentaux des synthèses sous haute pression **125**

IV.3.1 Synthèses à partir de α-$AgIO_3$ et NaI_3O_8 125

IV.3.2 Synthèses à partir α-$AgIO_3$ et I_2O_5 126

IV.3.3 Synthèses à partir de $M(IO_3)_3$ avec M = Fe, Ga, In 127

IV.4 Études structurales par DRX des iodates d'argent **128**

IV.4.1 Étude structurale par DRX sur monocristal de α-$AgIO_3$ 128

IV.4.2 Étude structurale par DRX sur poudre de la phase β-$AgIO_3$ 136

IV.4.2.1 Spectroscopie infrarouge de α-$AgIO_3$ et β-$AgIO_3$… 137

IV.4.2.2 GSH sur poudre de α-$AgIO_3$ et β-$AgIO_3$ 138

IV.4.2.3 Étude structurale par DRX sur poudre de β-$AgIO_3$ 138

IV.4.3 Comparaisons entre les phases α-$AgIO_3$ et β-$AgIO_3$ 148

IV.5 Analyses thermiques des phases α-$AgIO_3$ et β-$AgIO_3$ **151**

IV.5.1 Comportement thermique de la phase α-$AgIO_3$ 151

IV.5.2 DRX en fonction de la température de la phase α-$AgIO_3$ 152

IV.5.3 Comportement thermique de la phase β-$AgIO_3$ 153

IV.5.4 DRX en fonction de la température de la phase β-$AgIO_3$ 154

IV.6 Conclusion **156**

Références bibliographiques **157**

Chapitre V : Les iodates de titane

V.1 Introduction **163**

V.2 Synthèses par voie hydrothermale **164**

V.3 Synthèse, caractérisation et étude structurale de $K_2Ti(IO_3)_6$ **166**

V.3.1 Synthèse de $K_2Ti(IO_3)_6$ 166

V.3.2 Caractérisation par DRX sur poudre de $K_2Ti(IO_3)_6$ 167

V.3.3 Spectroscopie infrarouge de $K_2Ti(IO_3)_6$ 167

V.3.4 Étude structurale par DRX sur monocristal de $K_2Ti(IO_3)_6$ 168

V.4 Synthèses, caractérisations et études structurales de MTi$(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ 173

V.4.1 Synthèses de MTi$(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ avec M = Ca et Sr 173

V.4.2 DRX sur poudre de MTi$(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ avec M = Ca et Sr 174

V.4.3 Spectroscopie infrarouge de MTi$(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ avec M = Ca et Sr 175

V.4.4 Étude structurale par DRX sur monocristal de MTi$(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ 175

V.5 Étude comparative des structures du type $A_2Ti(IO_3)_6$ et $A'Ti(IO_3)_6$ 181

V.6 Synthèse, caractérisation et étude structurale de $TiO(IO_3)_2$ 182

V.6.1 Synthèse de $TiO(IO_3)_2$ 182

V.6.2 Caractérisation par DRX sur poudre de $TiO(IO_3)_2$ 184

V.6.3 Étude structurale par DRX sur monocristal de $TiO(IO_3)_2$ 184

V.6.3.1 Étude structurale de $TiO(IO_3)_2$ dans le groupe $Cc2m$ 188

V.6.3.2 Étude structurale de $TiO(IO_3)_2$ dans le groupe $P2_1$ 192

V.6.3.3 Mesure DRX basse température de $TiO(IO_3)_2$ 197

V.6.3.4 Comparaison des modèles structuraux de $TiO(IO_3)_2$ 198

V.6.3.5 Comparaison structurale de $TiO(IO_3)_2$ avec KTP 201

V.6.4 Spectroscopie infrarouge et Raman de $TiO(IO_3)_2$ 202

V.6.4.1 Spectroscopie infrarouge de $TiO(IO_3)_2$ 202

V.6.4.2 Spectroscopie Raman polarisée de $TiO(IO_3)_2$ 203

V.7 Conclusion 209

Références bibliographiques 210

Chapitre VI : Synthèses et caractérisations d'iodates de lanthane et de lanthanides

VI.1 Introduction 213

VI.2 Études structurales par DRX sur poudre de β-$La(IO_3)_3$ et γ-$La(IO_3)_3$ 216

VI.2.1 Étude de la phase basse température β-$La(IO_3)_3$ 216

VI.2.2 Étude de la phase haute température γ-$La(IO_3)_3$ 223

VI.3 Étude structurale de $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$ 233

VI.3.1 Synthèse de $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$ 233

VI.3.2 Caractérisation par DRX sur poudre de $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$ 233

VI.3.3 Étude structurale par DRX sur monocristal de $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$ 234

VI.4 Études des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ avec y = 1 ou 1.33 238
VI.4.1 Synthèses des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ 238
VI.4.2 Caractérisations par DRX sur poudre de $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ 239
VI.4.3 Études structurales par DRX sur monocristal de $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ 240
VI.4.3.1 Études structurales des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)$ 240
VI.4.3.2 Études structurales des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ 242
VI.4.4 Analyses thermiques des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ 243
VI.4.5 Caractérisations par DRX sur poudre de α-$Ln(IO_3)_3$ 244
VI.5 Études des phases $La(IO_3)_3(HIO_3)_y$: Ln^{3+} avec y = 1 ou 1.33 245
VI.5.1 Synthèses des phases $La(IO_3)_3(HIO_3)_y$: Ln^{3+} 246
VI.5.2 Analyses thermiques des phases β-$La(IO_3)_3$: Ln^{3+} 246
VI.5.3 Caractérisations par DRX sur poudre de β-$La(IO_3)_3$: Nd^{3+} et Yb^{3+} 249
VI.6 Étude de la photoluminescence de β-$La(IO_3)_3$: Nd^{3+} et Yb^{3+} 252
VI.6.1 Photoluminescence de β-$La(IO_3)_3$: Nd^{3+} 252
VI.6.2 Photoluminescence de β-$La(IO_3)_3$: Yb^{3+} 254
VI.7 Conclusion 257
Références bibliographiques 258

Chapitre VII : Iodate bimétallique non centrosymétrique $AgLa(IO_3)_4$

VII.1 Introduction 261
VII.2 Synthèse d'$AgLa(IO_3)_4$ 262
VII.3 Caractérisation par DRX sur poudre d'$AgLa(IO_3)_4$ 262
VII.4 Analyse thermique d'$AgLa(IO_3)_4$ 264
VII.5 Spectroscopie infrarouge d'$AgLa(IO_3)_4$ 264
VII.6 Étude structurale par DRX sur monocristal d'$AgLa(IO_3)_4$ 265
VII.6.1 Environnement des atomes de lanthane et d'argent 270
VII.6.2 Environnement des atomes d'iode 273
VII.6.3 Distances intermétalliques 276
VII.6.4 Description de la structure bidimensionnelle d'$AgLa(IO_3)_4$ 279
VII.7 Étude de la photoluminescence d'$AgLa(IO_3)_4$: Nd^{3+} 281
VII.7.1 Synthèse d'$AgLa(IO_3)_4$: Nd^{3+} 281

VII.7.2 Photoluminescence d'$AgLa(IO_3)_4$: Nd^{3+} 284

VII.8 Conclusion 286

Références bibliographiques 287

Chapitre VIII : Croissance cristalline de NaI_3O_8

VIII.1 Introduction 291

VIII.2 Croissance cristalline de NaI_3O_8 292

VIII.2.1 Choix du solvant, courbe de solubilité de NaI_3O_8 292

VIII.2.2 Problème de stabilité des iodates en solution 295

VIII.2.3 Contrôle de la croissance cristalline 296

VIII.2.4 Synthèse de matière et des germes pour la croissance 299

VIII.2.5 Croissance par Abaissement Lent de Température (ALT) 300

VIII.2.5.1 Croissance par ALT dans l'eau 302

VIII.2.5.2 Croissance par ALT dans HNO_3 (0.1M) 302

VIII.2.5.3 Croissance par ALT dans HNO_3 (3M) 304

VIII.2.5.4 Bilan sur les croissances par ALT 305

VIII.2.6 Croissance rapide 306

VIII.2.6.1 Premières expériences de croissance rapide 306

VIII.2.6.2 Principe de croissance rapide par circulation 307

VIII.2.6.3 Croissance rapide par circulation dans HNO_3 (3M) 309

VIII.3 Caractérisations des cristaux NaI_3O_8 311

VIII.3.1 Topographie aux rayons X 311

VIII.3.1.1 Principe de la méthode 311

VIII.3.1.2 Étude d'un cristal de NaI_3O_8 obtenu par évaporation 314

VIII.3.1.3 Étude d'un cristal de NaI_3O_8 obtenu par circulation 315

VIII.3.2 Propriétés optiques de NaI_3O_8 316

VIII.3.2.1 Spectroscopie UV/Visible/NIR de NaI_3O_8 316

VIII.3.2.2 Optique cristalline linéaire de NaI_3O_8 318

VIII.3.2.3 La génération de second harmonique (GSH) 321

VIII.3.2.4 Seuil de dommage optique sur poudre de NaI_3O_8 322

VIII.3.2.5 Propriétés ONL pour la GSH de NaI_3O_8 323

VIII.3.3 Densité de charge de NaI_3O_8, présentation du projet 325

VIII.4 Conclusion **331**

Références bibliographiques **332**

Conclusions et perspectives 333

Techniques expérimentales d'analyses

I. Protocole de synthèse **341**

I.1 Synthèse par évaporation ou par voie hydrothermale 341

I.2 Synthèse à l'état solide sous haute pression 344

I.2.1 Préparation des poudres 344

I.2.2 Appareillages haute pression 345

I.2.3 Traitement des échantillons sous haute pression 347

II. Diffraction des rayons X (DRX) **349**

II.1 Diffraction des rayons X sur poudre 349

II.2 Diffraction des rayons X sur poudre en température 352

II.3 Diffraction des rayons X sur monocristal 352

II.4 Densité de charge : méthodologie 355

III. Génération de Seconde Harmonique sur poudre **359**

IV. Microscopie électronique à balayage (MEB) **360**

V. Techniques spectroscopiques **362**

V.1 Spectroscopie infrarouge sur poudre 362

V.2 Spectroscopie infrarouge sur monocristal de NaI_3O_8 365

V.3 Spectroscopie UV-Visible 365

V.4 Spectroscopie Raman 366

VI. Étude de photoluminescence **367**

VI.1 Étude de l'ion Nd^{3+} en photoluminescence 368

VI.2 Étude de l'ion Yb^{3+} en photoluminescence 369

VII. Analyses thermiques **370**

VIII. Calculs DFT et analyse ELF **372**

Références bibliographiques **375**

Il y a tout juste 50 ans le physicien Théodore Maiman mettait au point une source lumineuse d'un genre nouveau : le LASER « Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation » **[1]**. Les sources lumineuses ordinaires, comme le soleil ou les ampoules à incandescence émettent une lumière qui se propage dans toutes les directions de l'espace. La lumière observée est en réalité une superposition en un arc en ciel qui révèle de multiples ondes lumineuses, qui n'ayant pas été émises en même temps, oscillent de manières indépendantes les unes des autres. Au contraire, le laser permet de générer une lumière cohérente, monochromatique de forte intensité par émission stimulée **[2]**. Très vite, ces sources de lumière directionnelle ont permis aux physiciens d'explorer la structure de la matière dans des conditions jusque-là inaccessibles, de mettre en évidence des effets optiques inédits… Dans la foulée les lasers ont envahi notre vie quotidienne : lecteurs de disques, télécommunication, chirurgie oculaire et dermatologique…. La révolution apportée par le laser ne fait pourtant que commencer. Einstein, qui en avait eu l'idée, aurait-il imaginé un tel succès ? Les sources laser les plus couramment utilisées sont les diodes laser avec un rendement énergétique élevé et une fabrication peu coûteuse. Cependant une diode laser a une couleur définie et invariable. Ces contraintes constituent un fort handicap lorsque les applications mettent en jeu l'utilisation de gammes spectrales étendues. Des centaines de diodes peuvent être alors nécessaires. Une solution pour diversifier les longueurs d'onde disponibles à partir des lasers actuels est en fait apparue très peu de temps après la démonstration de l'effet laser. En 1961 **[3]**, Franken met en évidence la première expérience non linéaire avec un cristal de quartz (génération de second harmonique). Ainsi un rayonnement laser de longueur d'onde 0.694 μm est envoyé sur le cristal qui réémet une nouvelle longueur d'onde 0.347 μm. Un cristal non linéaire soumis à l'action de deux longueurs d'onde aura la possibilité de réaliser la somme ou la différence de fréquences. La condition *sine qua non* pour qu'un matériau soit non linéaire, est que sa structure soit non centrosymétrique. A partir d'un seul laser, on peut obtenir la génération de second harmonique sur toute une plage continue de longueurs d'onde en utilisant le phénomène d'oscillation paramétrique optique (OPO). Il est ainsi possible de moduler les fréquences émises et d'explorer des zones du spectre électromagnétique inaccessible auparavant avec des lasers habituels.

Les phénomènes ONL permettent de nombreuses applications dans les domaines de l'optique intégrée, des télécommunications, du stockage optique de l'information, de la spectroscopie, de la médecine (diagnostiques médicaux et scalpels laser), de la télémétrie, de la détection de polluants mais aussi de l'armement.

Les matériaux actuellement utilisés ont des applications qui vont du proche UV, en passant par le domaine du visible au proche infrarouge autour de la première fenêtre de transparence de l'atmosphère utilisée par les télécommunications (1.33-1.5 μm) : projection couleur, stockage optique haute densité, communications sous-marines, etc… Il existe deux autres fenêtres de transparence de l'atmosphère dans le moyen IR, les fenêtres II (3-5 μm) et III (8-12 μm) qui peuvent présenter de nouvelles applications en particulier dans le domaine de l'armement avec le développement de dispositifs anti-visions infrarouges (lampes de forte intensité et lasers divers) **[4]** ou encore pour améliorer les systèmes anti-missiles équipant les avions militaires et de ligne.

Au vue des orientations politiques prises ces dernières années dans le but de préserver notre planète et lutter efficacement contre les pollutions atmosphères, de nouvelles applications ont été envisagées. Des matériaux ONL ont été développés pour être insérés dans des systèmes de détection de polluants, d'aérosols, d'agents chimiques, de gaz toxiques et/ou à effet de serre dans l'atmosphère. Ainsi le dispositif LIDAR (Light Detection Ranging) a été conçu justement dans cette idée. Les principaux polluants atmosphériques absorbent dans la gamme de transparence II, offrant des signatures uniques de leur présence **[5]**. Pour pouvoir détecter ces polluants, les sources laser doivent être capables d'émettre dans ce domaine.

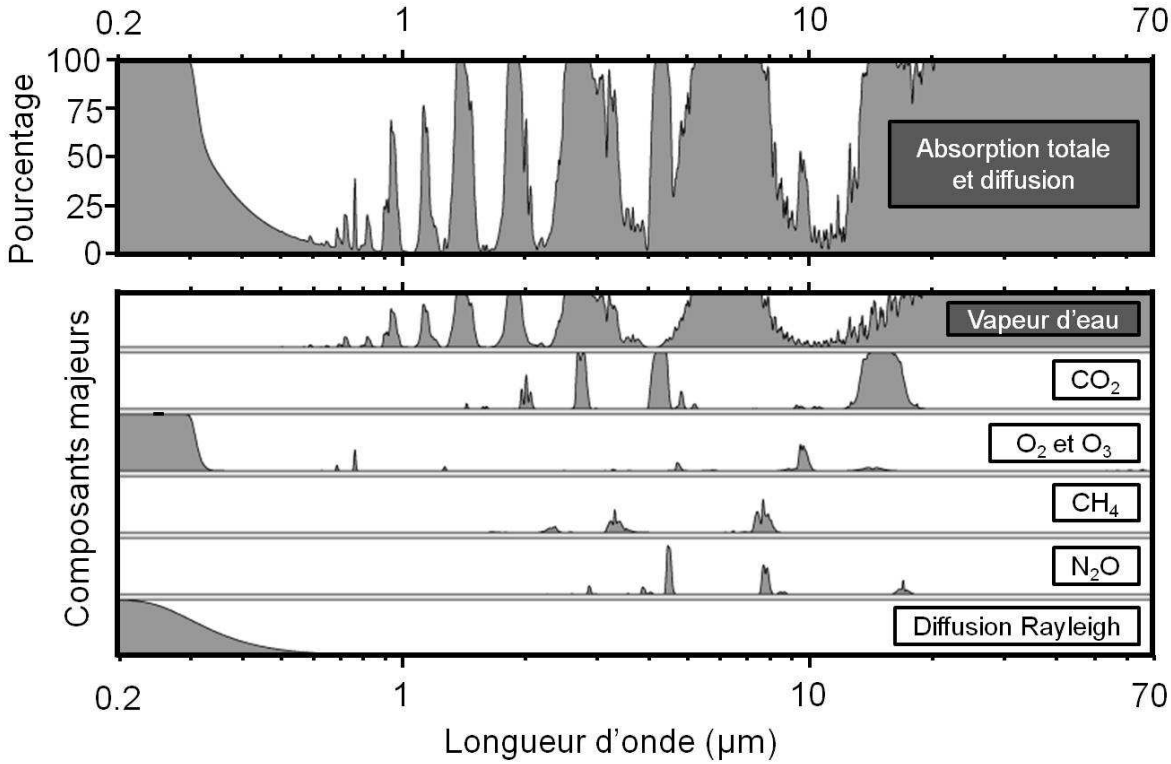
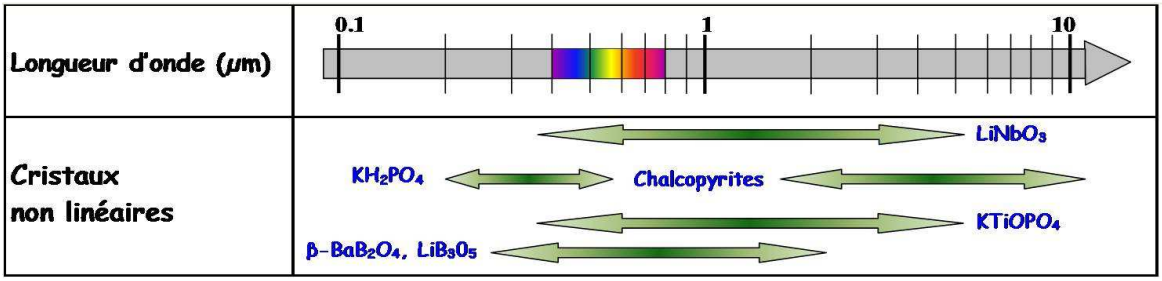


Figure 1 : Bande d'absorption de l'atmosphère et des principaux gaz et polluants.

Les matériaux ONL sont pour la plupart transparents dans le visible et le début de l'infrarouge (proche et moyen IR), peu dans l'UV et très peu dans l'infrarouge lointain à l'exception de deux familles les halogénures et les chalcogénures (Figure 2).

Figure 2 : Principaux matériaux commerciaux



- Les halogénures présentent une transparence remarquable allant jusqu'à 15, 30 voire 40 µm respectivement pour les chlorures, les bromures et les iodures. Cependant ces matériaux sont hygroscopiques et même peu stables en température (particulièrement pour bromures et iodures) les rendant inutilisables dans des dispositifs optiques.

- Les chalcogénures lourds (sulfures, séléniures, tellurures) possèdent une transparence plus modérée pouvant atteindre 12 µm voire 25 µm pour les meilleurs d'entre eux. Certains composés, les chalcopyrites comme $ZnGeP_2$ et $AgGeSe_2$ sont difficilement obtenus sous la forme de monocristal de bonne qualité, ce qui rend onéreux leur développement et freine leur utilisation.

Le manque cruel de matériaux transparents dans le début de l'infrarouge lointain a motivé l'équipe « Matériaux, Optique Non Linéaire et Plasmonique » à développer une stratégie d'ingénierie cristalline pour obtenir de nouveaux matériaux non centrosymétriques. C'est dans cette optique que se place ce travail. Il s'est avéré intéressant de pouvoir coupler les propriétés non linéaires avec des propriétés de luminescence afin d'obtenir des matériaux bifonctionnels. La recherche de matériaux à la fois convertisseur de fréquence et possédant une luminescence intrinsèque a été menée. Malheureusement, la non centrosymétrie n'est pas une condition suffisante pour le développement d'un matériau ONL, une bonne stabilité chimique, thermique et mécanique avec un domaine de transparence large est également indispensable.

Des études précédentes ont montré que les iodates métalliques présentent une large fenêtre de transparence qui s'étend du visible à l'IR lointain et respectent un grand nombre de

critères dans le cahier des charges d'un matériau ONL **[6-8]**. La recherche de nouvelles phases a donc été menée par synthèse en solution à basse température (50-70°C) et par voie hydrothermale.

L'obtention au laboratoire d'un nouvel oxo-anion iodate $[I_3O_8]^-$ obtenu avec l'anion $[IO_3]^-$ a ouvert la voie à une nouvelle chimie. Ainsi la recherche de nouvelle phase pouvant contenir le nouvel oxo-anion a été réalisée.

Ce manuscrit est constitué de huit chapitres qui sont brièvement résumés ici :

- Le chapitre I introduit les notions fondamentales d'optique non linéaire et de luminescence. Il présente également la stratégie mise en œuvre pour la recherche de nouveaux matériaux ONL et laser.

- Le chapitre II rappelle un grand nombre de structures iodates anhydre monométalliques et polymétalliques répertoriées dans la littérature ou caractérisées au laboratoire.

- Dans le chapitre III, trois composés contenant le nouvel oxo-anion $[I_3O_8]^-$ y sont présentés. Les calculs de valence de liaison et études théoriques réalisés permettent de redéfinir un classement des forces de liaison I-O en fonction des distances observées dans les structures iodates.

- Le Chapitre IV présente les synthèses réalisées sous très haute pression, nouvelle voie testée pour l'obtention de phases contenant l'anion $[I_3O_8]^-$. Seule la phase β-$AgIO_3$ a été obtenue et ses caractérisations y seront présentées. C'est la première phase iodate obtenue sous hautes pressions.

- Le chapitre V présente une étude sur la famille des iodates de titane. Un nouveau composé $TiO(IO_3)_2$ non centrosymétrique a été synthétisé. La démarche suivie pour son étude structurale sur monocristal qui s'est révélée difficile est décrite. En effet la résolution structurale a été possible dans les systèmes orthorhombique et monoclinique. Finalement les études Raman ont permis de trancher en faveur de l'un des systèmes.

- Le chapitre VI est consacré aux études structurales sur monocristal et/ou sur poudre d'iodates de lanthane et de lanthanides. Les différentes caractérisations en fonction de la température mettent en évidence une transition structurale d'une phase non centrosymétrique en une phase centrosymétrique. La température de transition évolue avec le taux de dopage et la nature des ions luminescents. Des études de luminescence ont été réalisées pour quelques composés.

- Le chapitre VII présente la structure du composé $AgLa(IO_3)_4$ non centrosymétrique, et les études de luminescence du matériau dopé.

- Le chapitre VIII propose la cristallogenèse de NaI_3O_8 par abaissement lent de température et par circulation. Les premiers résultats des études ONL sur monocristal y sont présentés, ainsi que ceux des mesures de diffraction X haute résolution, qui devrait permettre d'établir des cartes de densité de charge de NaI_3O_8, l'objectif étant de corréler structure cristalline et propriétés optiques.

- Pour finir, les annexes apportent les compléments d'informations sur toutes les techniques expérimentales utilisées au cours de la réalisation de ce travail : les différentes voies de synthèses (par évaporation, en hydrothermale, à l'état solide sous haute pression), la diffraction des rayons X (sur poudre, sur monocristal, en température), l'approche méthodologique de la densité de charge, les tests de génération de second harmonique, la microscopie électronique à balayage, les méthodes spectroscopiques (UV/Vis/IR, Raman sur poudre et/ou monocristal), la photoluminescence (Nd^{3+} et Yb^{3+}), les analyses thermiques par DSC et les calculs DFT.

Référence bibliographiques

[1] Maiman, T.: Stimulated optical radiation in ruby. *Nature* **187** (1960) 493-494.

[2] La lumière quantique. *Les dossiers de La Recherche* **38** (2010) Fevrier 2010.

[3] Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G.: Generation of Optical Harmonics. *Phys. Rev. Lett.* **7**(4) (1961) 118-119.

[4] Fernelius, O. N. C.; Hopkins, F. K.; Ohmer, M. C.: SPIE conference on Operationnal Characteristics and Crystal Growth of Nonlinear Optical Materials. **3793** (1999) 2-7.

[5] Chen, W.; Mouret, G.; Boucher, D.; Tittel, F. K.: Mid-infrared trace gas detection using continuous-wave difference frequency generation in periodically poled $RbTiOAsO_4$. *Appl. Phys.* **B72** (2001) 873-876.

[6] Bentria, B.: Ingénierie cristalline pour l'optique non linéaire quadratique - préparation et caractérisation de nouveaux iodates métalliques. *Thèse de Doctorat*, Université de Batna-Algérie (2005).

[7] Phanon, D.: Ingénierie cristalline pour l'optique non linéaire quadratique - iodates métalliques. *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble (2006).

[8] Taouti, M. B.: Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux lasers convertisseurs de fréquences. *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble et Batna-Algérie (2008).

Chapitre I : Matériaux pour l'optique non linéaire et matériaux laser

I.1 introduction **9**

I.2 Optique non linéaire **10**

I.2.1 Optique non linéaire quadratique 12

I.2.2 Génération de second harmonique (GSH) 14

I.2.3 Tenseur de susceptibilité électrique du second ordre $\chi^{(2)}$ 16

I.3 Matériaux pour l'optique non linéaire quadratique **18**

I.3.1 Cahier des charges d'un matériau pour l'ONL quadratique 18

I.3.2 Classes de matériaux pour l'ONL 21

I.3.2.1 Matériaux inorganiques 21

I.3.2.2 Matériaux organiques 24

I.3.2.3 Matériaux hybrides 25

I.4 Matériaux laser **27**

I.4.1 Intérêt des lasers 27

I.4.2 Principe général de la luminescence 29

I.4.3 Matrice hôte : propriétés 30

I.4.4 Centre actif luminescent 31

I.5 Recherche de matériaux ONL et bifonctionnels, stratégie **34**

Références bibliographiques **38**

I.1 introduction

L'optique non linéaire a été découverte et étudiée en même temps que l'apparition des lasers. En 1960, Maiman et son équipe mettent au point le premier laser à rubis ($Al_2O_3 : Cr^{3+}$) qui révolutionne les phénomènes liés à l'interaction de la lumière avec la matière, c'est ainsi qu'un matériau peut dorénavant modifier la longueur autrement que par de simple phénomènes d'absorptions et d'émissions **[1]**. Mais ce n'est qu'après l'invention du laser en 1961 que Franken et ses collaborateurs ont mis en évidence le premier phénomène d'optique non linéaire communément appelé génération de second harmonique (doublement de fréquence) dans un cristal de quartz mettant en jeu l'émission laser du rubis (Figure I.1) **[2]**. Le cristal de quartz soumis à un rayonnement incident de longueur d'onde λ = 694 nm (rouge), réémet un rayonnement de longueur d'onde $\lambda/2$ = 347 nm (bleu) avec un rendement de conversion très faible de 10^{-8} J. Le faisceau incident n'est pas entièrement transformé, le cristal réémet aussi la longueur d'onde initiale. Les deux longueurs d'onde sont recueillies séparément sur une plaque photographique grâce à la présence d'un prisme optique en amont.

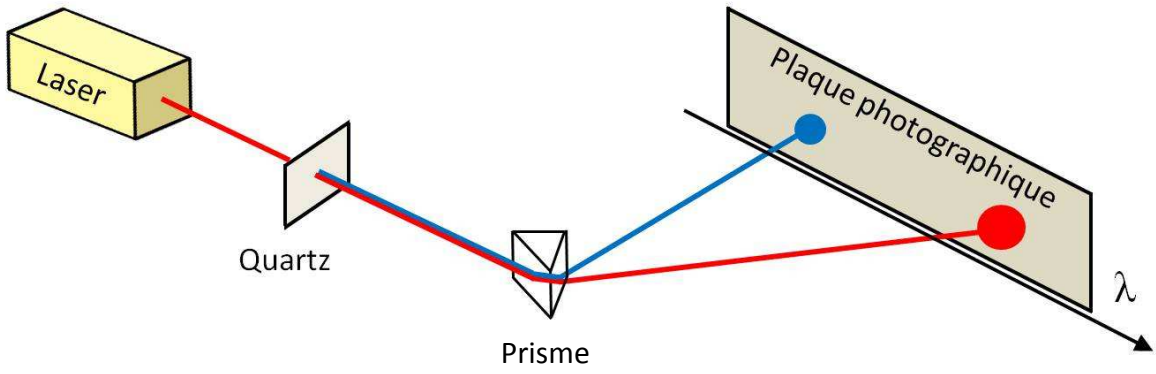


Figure I.1 : Expérience de Franken sur un cristal de quartz **[2]**.

Les lasers sont des sources de lumières cohérentes, caractérisées par une monochromaticité, une grande directionnalité ainsi qu'une forte intensité produite par émission stimulée permettant l'observation des effets non linéaires, tel que la sommation ou différence de fréquences. Le développement de nouveaux dispositifs optiques a permis de disposer de nouvelles sources de rayonnements cohérents couvrant un large domaine allant de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain grâce au phénomène d'oscillation paramétrique optique (OPO). Par exemple, lorsqu'un matériau dit « doubleur » de fréquence υ est soumis à une longueur d'onde λ, il est capable de générer une fréquence 2υ par génération de second harmonique.

I.2 Optique non linéaire

L'optique non linéaire est l'ensemble des phénomènes qui résulte de la non linéarité de la réponse d'un matériau soumis à l'action d'un champ électromagnétique intense comme dans le cas des lasers. Un matériau peut être considéré comme un ensemble de particules chargées que sont les cations et les électrons. Soumises à un champ électrique, ces charges se déplacent soit dans le sens du champ pour les charges positives soit dans le sens opposé pour les charges négatives. Dans un matériau conducteur soumis à un champ électrique, les électrons peuvent se déplacer à travers le matériau tant que le champ est appliqué, donnant lieu à un courant électrique.

Dans le cas d'un matériau diélectrique, les particules chargées sont liées fortement les unes aux autres créant ainsi une certaine « élasticité » dans le matériau. Si on soumet ce matériau à un champ électrique, les charges n'ont qu'un simple mouvement transitoire et ne s'éloignent que très peu de leur position d'origine, ces petits mouvements se traduisent par l'apparition de moments dipolaires électriques induits. Ainsi l'effet d'un champ électrique E sur un diélectrique est d'induire une polarisation P à travers le matériau. Lorsqu'on soumet un diélectrique à un champ électromagnétique intense comme une onde laser (fréquence de l'ordre de 10^{13} à 10^{15} Hz), les charges oscillent à la même fréquence que le faisceau incident, formant ainsi un ensemble de dipôles oscillants (Figure I.2). Le champ magnétique n'ayant que peu d'influence sur les particules chargées, peut être négligé. Les ions positifs possèdent une masse très supérieure à celle des électrons ainsi, il est possible de considérer que seuls les électrons sont animés d'un mouvement. La polarisation induite par une onde électromagnétique intense n'est donc plus simplement proportionnelle au champ électrique, des termes non linéaires apparaissent **[3]**.

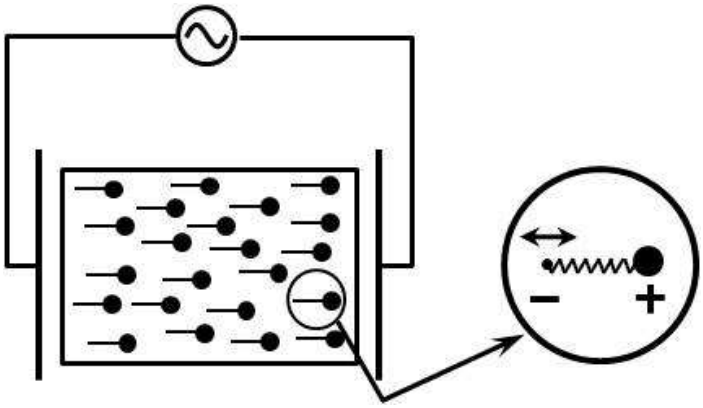


Figure I.2 : Représentation schématique du mouvement des particules chargées dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique.

Lorsqu'une onde lumineuse peu intense se propage dans un matériau, elle excite les électrons du milieu qui vibrent à la même fréquence que l'excitation, et qui réémettent ensuite une onde de même fréquence optique, la polarisation P restant proportionnelle au champ. La polarisation macroscopique induite par une onde optique s'exprime de façon linéaire en fonction du champ électrique sous la forme :

$$\vec{\mathbf{P}} = \vec{\mathbf{P}}_{\mathbf{0}} + \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{0}}\boldsymbol{\chi}^{(\mathbf{1})}.\vec{\mathbf{E}} \qquad \textbf{(I.1)}$$

Où $\vec{P}_0$ est la polarisation spontanée du matériau, ε_0 la permittivité diélectrique du vide, $\chi^{(1)}$ la susceptibilité électrique linéaire du milieu (tenseur de rang 2) et $\vec{E}$ le champ électrique de l'onde incidente.

La susceptibilité diélectrique $\chi^{(1)}$ ne permet pas de coupler plusieurs ondes incidentes, les ondes traversent le milieu sans changement de fréquence, sans influence mutuelle, on se trouve dans le domaine de l'optique linéaire.

Les fortes intensités lumineuses émises par les lasers provoquent une anharmonicité du mouvement de vibration des électrons autour de leur position d'équilibre. L'électron réémet donc des fréquences optiques différentes de celles de son excitation. La polarisation dévie alors du régime linéaire, La réponse est dite « non linéaire ». La polarisation P doit alors être développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique :

$$\begin{gathered}\vec{\mathbf{P}} = \vec{\mathbf{P}}_{\mathbf{0}} + \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{0}}\boldsymbol{\chi}^{(\mathbf{1})}.\vec{\mathbf{E}} + \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{0}}\boldsymbol{\chi}^{(\mathbf{2})}.\vec{\mathbf{E}} \otimes \vec{\mathbf{E}} + \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{0}}\boldsymbol{\chi}^{(\mathbf{3})}.\vec{\mathbf{E}} \otimes \vec{\mathbf{E}} \otimes \vec{\mathbf{E}} + \ldots \\ \vec{\mathbf{P}} = \vec{\mathbf{P}}_{\mathbf{0}} + \vec{\mathbf{P}}^{(\mathbf{1})} + \vec{\mathbf{P}}^{(\mathbf{2})} + \vec{\mathbf{P}}^{(\mathbf{3})} + \ldots = \vec{\mathbf{P}}_{\mathbf{0}} + \vec{\mathbf{P}}^{\mathbf{l}} + \vec{\mathbf{P}}^{\mathbf{nl}}\end{gathered} \qquad \textbf{(I.2)}$$

Où, $\chi^{(n)}$ est la susceptibilité macroscopique linéaire ou non linéaire d'ordre n (linéaire, quadratique, ou cubique respectivement d'ordre 1, 2 ou 3). Elle est représentée par un tenseur de rang n+1. $\vec{P}^{l}$ est la polarisation linéaire et $\vec{P}^{nl}$ la polarisation non linéaire. $\otimes$ indique un produit tensoriel et "**.**" un produit contracté.

Les phénomènes étudiés principalement dans ce travail portent sur les effets non linéaires du second ordre communément nommés effets non linéaires de la susceptibilité quadratique $\chi^{(2)}$.

I.2.1 Optique non linéaire quadratique

La polarisation de deuxième ordre $\vec{\mathbf{P}}^{(2)} = \boldsymbol{\varepsilon_0\chi^{(2)}}.\vec{\mathbf{E}} \otimes \vec{\mathbf{E}}$ permet de mettre en évidence l'ensemble des phénomènes d'optique non linéaire quadratique. Dans le cas d'un matériau possédant un centre de symétrie (structure centrosymétrique), ces phénomènes ne sont pas observables. Il existe donc une condition nécessaire afin de pouvoir considérer ces effets du second ordre, il faut que le matériau présente une structure non centrosymétrique, en vertu du principe de Neumann. L'ensemble des phénomènes ONL quadratiques sont principalement issus de la conversion de fréquences par mélange à 3 ondes, ainsi la polarisation quadratique s'écrit : $\vec{\mathbf{P}}^{(2)}{}_{\boldsymbol{\omega 3}} = \boldsymbol{\varepsilon_0\chi^{(2)}(\omega_3)}.\vec{\mathbf{E}}_{\boldsymbol{\omega 1}} \otimes \vec{\mathbf{E}}_{\boldsymbol{\omega 2}}$ avec $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$.

Il est donc possible d'illustrer l'ensemble des phénomènes liés à la susceptibilité quadratique en étudiant la polarisation d'ordre 2 induite par une onde électromagnétique composée de deux ondes monochromatiques colinéaires polarisées rectilignement dans la même direction, respectivement de champ électrique E_1et E_2 et de pulsation ω_1 et ω_2.

$$\mathbf{E = E_1 \cos(k_1 x - \omega_1 t) + E_2 \cos(k_2 x - \omega_2 t)} \qquad \textbf{(I.3)}$$

Dans ces conditions, la polarisation de deuxième ordre $P^{(2)}$ se développe sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}\mathbf{P^{(2)} =\ \varepsilon_0\chi^{(2)}E^2 = 1/2\varepsilon_0\chi^{(2)}[(E_1^2 + E_2^2) + E_1^2 \cos(2k_1x - 2\omega_1 t) + E_2^2\cos(2k_2x - 2\omega_2 t)}\\ \mathbf{+ 2E_1E_2 \cos\{(k_1 + k_2)x - (\omega_1 + \omega_2)t\} + 2E_1E_2 \cos\{(k_1 - k_2)x - (\omega_1 - \omega_2)t\}]}\end{aligned} \qquad \textbf{(I.4)}$$

Il est possible de décomposer cette équation en quatre types de termes distincts :

- $\mathbf{1/2\varepsilon_0\chi^{(2)}(E_1^2 + E_2^2)}$: ce premier type de termes représente le redressement ou la rectification optique (RO), symbolisant une polarisation induite constante dans le temps, formée par deux ondes de fréquence non nulle et créant un champ électrique continu dans le matériau ($\omega_3 = 0$).

- $\mathbf{1/2\varepsilon_0\chi^{(2)}\{E_1^2 \cos(2k_1x - 2\omega_1 t) + E_1^2\cos(2k_2x - 2\omega_2 t)\}}$: ce second type de termes exprime quant à lui le doublage de fréquences de l'onde incidente (ou génération de second harmonique (GSH)) lorsque ω_1 et ω_2 sont égales ($\omega_1 + \omega_1 \rightarrow 2\omega_1$). Dans ce cas, la polarisation d'ordre 2 possède une composante de pulsation double ($\omega_3 = 2\omega_1$) (Figure I.3). Le phénomène de GSH étant important, nous y reviendrons dans la partie I.2.2.

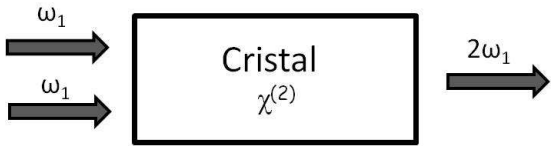


Figure I.3 : Phénomène de génération de second harmonique.

- $\boldsymbol{\varepsilon_0\chi^{(2)}E_1E_2\cos\{(k_1+k_2)x-(\omega_1+\omega_2)t\}}$: ce troisième type de termes correspond à la génération de somme de fréquences (GSF) dans le cas où ω_1 et ω_2 sont différentes.

- $\boldsymbol{\varepsilon_0\chi^{(2)}E_1E_2\cos\{(k_1-k_2)x-(\omega_1-\omega_2)t\}}$: ce quatrième type de termes donne naissance à la génération de différence de fréquences (GDF) pour des fréquences ω_1 et ω_2 différentes.

Pour les phénomènes de génération de somme de fréquences (GSF), l'onde émise par le matériau permet d'accorder deux ondes incidentes pour en former une troisième par combinaison linéaire ($\omega_1 \pm \omega_2 \rightarrow \omega_3$), on parle aussi de fusion de deux ondes (Figure I.4).

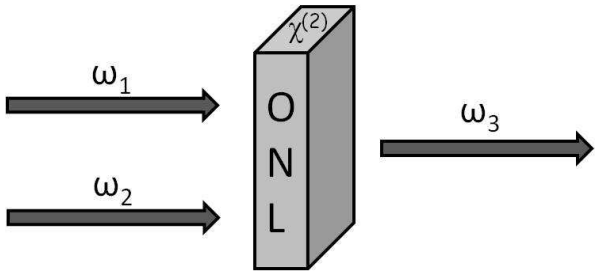


Figure I.4 : Combinaison linéaire d'ondes incidentes (somme).

La génération de différence de fréquences (GDF) correspond à la fission d'une onde fondamentale de fréquence ω_1 en deux ondes ω_2 et ω_3 telle que la somme soit égale à ω_1, ce phénomène est observable sous certaines conditions dans un milieu non linéaire en respectant la relation $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$.

Dans le cas particulier où l'un des deux champs électriques est statique ($\omega = 0$), on peut observer l'effet électro-optique linéaire ou effet Pockels qui correspond à la modification de l'indice de réfraction du matériau, ceci étant lié à l'apparition d'une biréfringence artificielle dans le milieu créée par le champ électrique statique.

Ces phénomènes (RO, GSH, GSF, GDF) sont ainsi susceptibles d'être observés simultanément dans un matériau non linéaire. Pour que l'un de ces couplages soit efficace et observable, il faut que la polarisation non linéaire et le champ qu'elle rayonne soient en phase lors de leur propagation à travers l'ensemble du matériau. Cela permet un transfert constructif d'énergie des ondes incidentes et des ondes générées. On peut favoriser l'un ou l'autre de ces processus en réalisant ses conditions d'accord de phase.

I.2.2 Génération de second harmonique (GSH)

La découverte de la GSH a permis de développer de nouvelles sources lumineuses dans des domaines du spectre électromagnétique qui n'étaient pas accessibles avec des sources laser classiques.

Lorsque l'on envoie un rayonnement laser de fréquence ω sur un matériau ayant des propriétés de non linéarité avec une susceptibilité χ^2 non nulle (structure non centrosymétrique), cela donne naissance à une polarisation non linéaire de fréquence double 2ω. Autrement dit, le matériau subit une absorption de deux photons à la fréquence ω et une émission d'un photon à la fréquence 2ω (Figure I.5). A noter qu'une partie de l'onde incidente n'est pas absorbée, gardant la même fréquence initiale ω. Certains phénomènes limitent l'efficacité du couplage ainsi que le rendement de conversion.

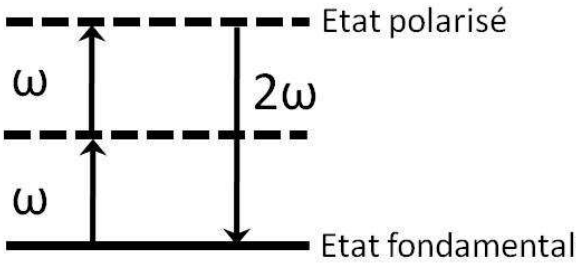


Figure I.5 : Diagramme d'énergie de la génération de second harmonique. L'absorption de deux photons incidents de fréquence ω est suivie de l'émission d'un photon de fréquence 2ω.

Le problème d'efficacité de conversion est lié principalement à l'accord de phase entre l'onde incidente ω et l'onde émise 2ω, ne progressant pas de façon constructive dans le matériau en raison d'indices de réfraction différents. Ainsi il n'y a pas de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie. D'autre part, du fait de la double réfraction, les deux faisceaux ne sont pas parfaitement superposés ce qui a un effet direct sur le rendement de la conversion. Cependant certains matériaux peuvent atteindre un taux d'efficacité dépassant 50% en conversion au cours du processus de génération de deuxième harmonique avec des puissances laser modérées. Pour obtenir un taux maximal de conversion, il faut trouver les directions d'accord de phase pour chaque matériau considéré. Les conditions d'accord de phase sont optimums lorsque le vecteur somme des vecteurs d'ondes incidentes est égal au vecteur d'onde de l'onde émise, ceci peut s'exprimer :

$$\mathbf{2\vec{k}_1(\omega) = \vec{k}_2(2\omega)} \qquad \textbf{(I.5)}$$

Avec $\left|\vec{\mathbf{k}}_1\right| = \mathbf{n}(\boldsymbol{\omega})\frac{\boldsymbol{\omega}}{\mathbf{c}}$ et $\left|\vec{\mathbf{k}}_2\right| = \mathbf{n}(\mathbf{2}\boldsymbol{\omega})\frac{\mathbf{2}\boldsymbol{\omega}}{\mathbf{c}}$ les vecteurs des ondes incidente et émise

Pour observer l'accord de phase, il faut que la condition suivante, $n(\omega) = n(2\omega)$ soit vérifiée. Or ce n'est pas toujours le cas, ainsi il faut ajouter un degré de liberté pour réaliser l'égalité (I.5). L'accord des indices de réfraction entre les ondes incidentes à fréquence ω et l'onde générée à 2ω est réalisé soit en utilisant la biréfringence naturelle du matériau soit en utilisant un quasi-accord de phase.

La première méthode consiste à compenser la dispersion du matériau ($n(\omega) \neq n(2\omega)$) par sa biréfringence grâce à un couplage entre les ondes ω et 2ω de polarisations différentes. Il existe deux types de biréfringence, l'un où les deux ondes incidentes ont une même polarisation (type I) et l'autre où la polarisation des deux ondes incidentes est perpendiculaire (type II). L'idéal est de tailler le cristal de façon à avoir l'angle θ par rapport à l'axe optique en incidence normale pour pouvoir observer les deux types de biréfringence (Figure I.6). Les matériaux non centrosymétriques anisotropes ayant un indice de réfraction qui varie en fonction de l'orientation permettent d'observer de façon remarquable l'accord de phase.

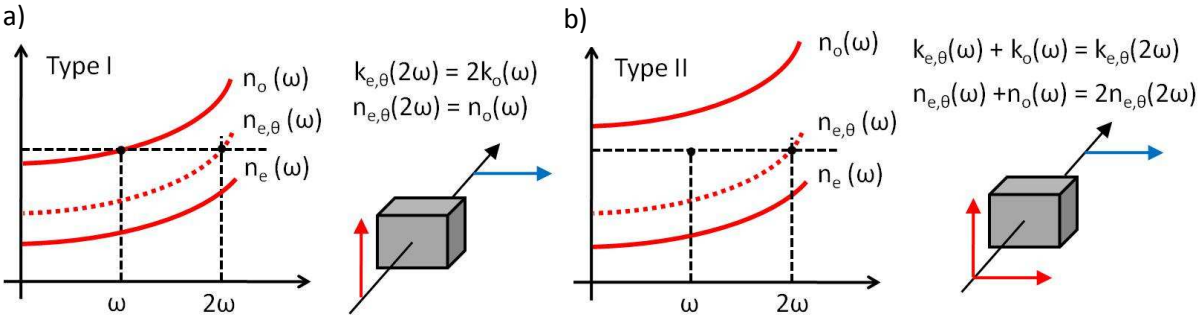


Figure I.6 : Accord de phase par biréfringence de type I (a), et de type II (b).

La seconde méthode consiste à obtenir un quasi-accord de phase. Dans ce cas, la dispersion due aux indices de réfraction n'est plus compensée, il se crée un déphasage entre les ondes incidentes ω et émise 2ω qui ne cesse d'augmenter. À défaut de pouvoir annuler le désaccord de phase qui se crée dans le matériau, il est parfois possible de le remettre à zéro périodiquement afin de garder les ondes en phase. Pour cela, on alterne dans le matériau des domaines ferroélectriques périodiques de longueur de cohérence L_c (Figure I.7). Ceci équivaut à rajouter une phase de π au désaccord de phase, les interférences destructives qui ont normalement lieu à chaque longueur de cohérence sont supprimées, et la puissance des ondes générées peut croître continûment durant la traversée du milieu.

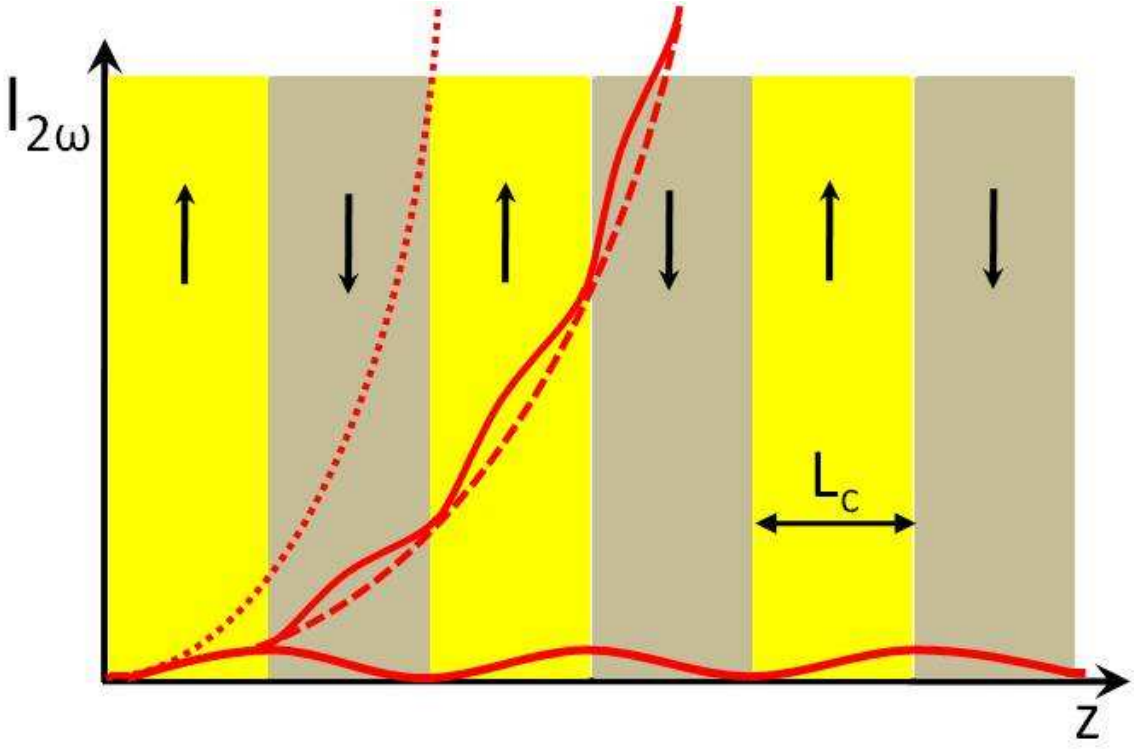


Figure I.7 : Quasi-accord de phase.

I.2.3 Tenseur de susceptibilité électrique du second ordre $\chi^{(2)}$

En optique non linéaire, pour visualiser l'efficacité des effets liés à la susceptibilité électrique d'ordre 2 ($\chi^{(2)}$), il faut introduire un tenseur de rang 3 pouvant être représenté dans un repère formé par les axes diélectriques X, Y et Z. Ce tenseur est constitué par 27 éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$, cependant il peut être réduit à un tenseur de 18 composantes indépendantes par la commutativité des produits $E_j.E_k = E_k.E_j$, ainsi la polarisation prend la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} P_X^{nl} \\ P_Y^{nl} \\ P_Z^{nl} \end{pmatrix} = \frac{\varepsilon_0}{2} \begin{pmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{211} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{212} \\ \chi_{311} & \chi_{322} & \chi_{333} & \chi_{323} & \chi_{313} & \chi_{312} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_X^2 \\ E_Y^2 \\ E_Z^2 \\ 2E_YE_Z \\ 2E_XE_Z \\ 2E_XE_Y \end{pmatrix} \quad \textbf{(I.6)}$$

Il est encore possible de réduire le nombre de composantes indépendantes, grâce à la loi de symétrie de Kleinman ($\chi_{ijk} = \chi_{ikj} = \chi_{jik} = \chi_{jki} = \chi_{kij} = \chi_{kji}$) **[4]** précisant que le tenseur $\chi^{(2)}$ est symétrique par permutations des 3 indices ijk. Au final seul 10 composantes indépendantes restent et permettent de définir notre tenseur de la polarisation :

$$\begin{pmatrix} P_X^{nl} \\ P_Y^{nl} \\ P_Z^{nl} \end{pmatrix} = \frac{\varepsilon_0}{2} \begin{pmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{112} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{123} & \chi_{122} \\ \chi_{113} & \chi_{223} & \chi_{333} & \chi_{233} & \chi_{133} & \chi_{123} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_X^2 \\ E_Y^2 \\ E_Z^2 \\ 2E_YE_Z \\ 2E_XE_Z \\ 2E_XE_Y \end{pmatrix} \quad \textbf{(I.7)}$$

On peut développer le tenseur de la polarisation avec une autre écriture, en utilisant une notation contractée d_{ij} au lieu des composantes χ_{ijk}, pour cela il existe une relation entre ces deux écritures, $\boldsymbol{\chi_{ijk} = 2\, d_{i\ell}}$ où jk et ℓ sont reliés par :

jk	11	22	33	23=32	13=31	12=21
ℓ	1	2	3	4	5	6

Ainsi, $$\begin{pmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{112} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{123} & \chi_{122} \\ \chi_{113} & \chi_{223} & \chi_{333} & \chi_{233} & \chi_{133} & \chi_{123} \end{pmatrix} = 2.\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{pmatrix} \quad \textbf{(I.8)}$$

Un matériau possède un certain nombre de propriétés optiques pouvant s'exprimer par l'intermédiaire de tenseurs, comme vu précédemment pour la susceptibilité électrique d'ordre 2, $\chi^{(2)}$. La symétrie cristalline propre au matériau permet entre autre d'établir le tenseur $\chi^{(2)}$, mais surtout de réduire le nombre de composantes non nulles. Il existe 32 classes cristallines dont 21 non centrosymétriques qui permettent de mettre en évidence des phénomènes ONL quadratique. A titre d'exemple, les tenseurs respectifs des classes cristallines $\bar{4}$ et $\bar{6}$ **[5 , 6]**, sont les suivants :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{15} & d_{14} & 0 \\ d_{15} & \bar{d}_{15} & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} d_{11} & \bar{d}_{11} & 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{22} \\ \bar{d}_{22} & d_{22} & 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \textbf{(I.9)}$$

Classe cristallines $\bar{4}$ Classe cristallines $\bar{6}$

I.3 Matériaux pour l'optique non linéaire quadratique

I.3.1 Cahier des charges d'un matériau pour l'ONL quadratique

Il n'est pas suffisant d'obtenir un matériau avec des propriétés non linéaires importantes si celui-ci n'est pas obtenu sous forme de monocristaux de grande dimensions (plusieurs mm^3 voire cm^3) et de qualité optique et mécanique suffisantes. Par conséquent, la croissance cristalline mais aussi la stabilité chimique, les propriétés mécaniques sont des paramètres qui rendent possible le développement d'un composé du point de vue industriel. Cependant il est peu probable qu'un matériau réponde à l'ensemble des critères du cahier des charges. Le développement de nouveaux matériaux portera sur ceux présentant le meilleur compromis entre les différents paramètres suivants ; une large fenêtre de transparence, une stabilité chimique, thermique et mécanique (dureté), un seuil de dommage optique acceptable, une croissance cristalline permettant l'obtention de cristaux millimétriques de bonne qualité optique, un accord de phase et une efficacité en doublement de fréquence convenable.

- **Fenêtre de transparence :**

Le matériau doit présenter un large domaine spectral de transparence. La transmission doit également être la plus élevée possible. En effet, le matériau doit être transparent aux longueurs d'onde incidentes mais aussi à celles générées par les phénomènes non linéaires. Les flux utilisés en ONL provoquent des absorptions non négligeables dans le matériau, pouvant conduire à des phénomènes thermiques importants.

- **Stabilité chimique, thermique et mécanique :**

La stabilité chimique est un autre critère important, la sensibilité d'un matériau à l'humidité ambiante nécessite des traitements de surface afin de le protéger. En plus d'augmenter le coût, cela limite l'intensité du flux laser incident pouvant être utilisée afin de ne pas endommager le traitement de surface. De plus, le matériau doit résister à l'élévation de températures générées lors de l'utilisation de rayonnement laser. Un bon comportement mécanique permet de pouvoir tailler un cristal sous une forme voulue et de le polir sans créer de défauts. Un matériau avec une dureté trop faible aura une faible résistance mécanique, l'idéal étant d'avoir une dureté intermédiaire afin de pourvoir l'usiner facilement.

- **Seuil de dommage optique :**

Celui-ci est caractérisé par l'intensité maximale du flux lumineux que peut supporter un matériau à une longueur d'onde donnée, sans endommagement. Ce paramètre est important car les phénomènes non linéaires impliquent l'utilisation de flux lumineux intenses. À noter que le seuil de dommage optique est plus élevé dans le domaine de l'infrarouge que dans l'ultraviolet ou le visible.

- **Efficacité en doublement de fréquence :**

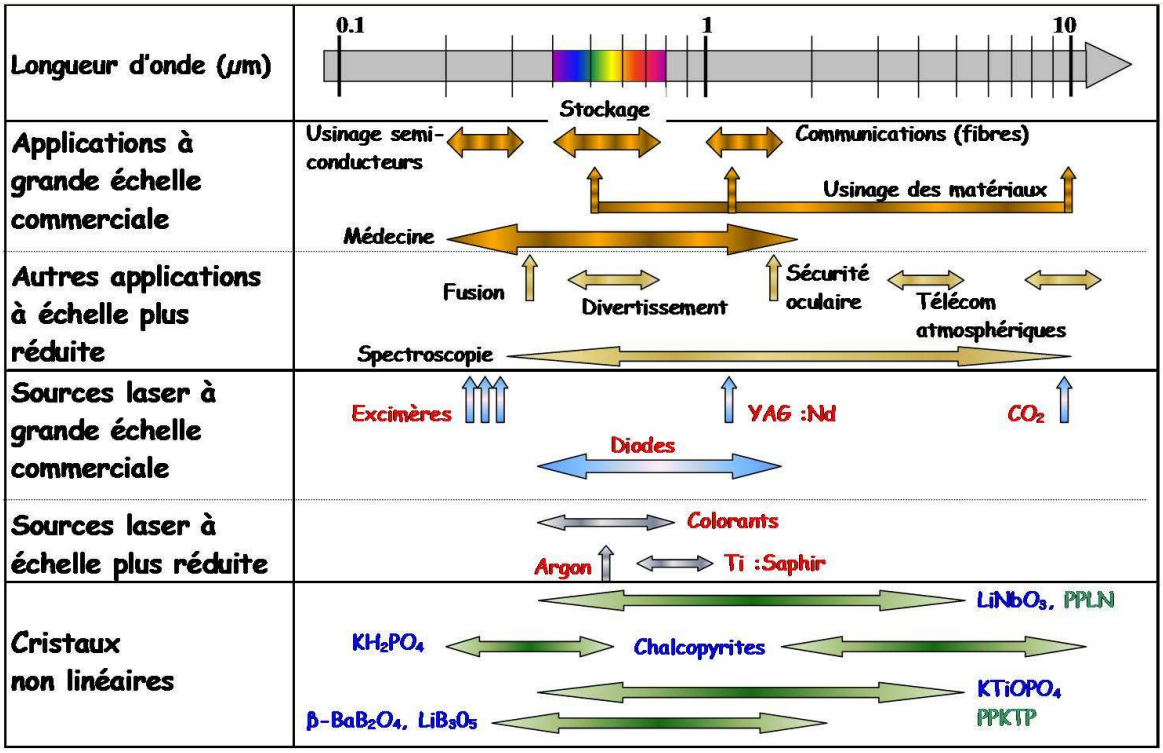
Le matériau doit avoir des coefficients du tenseur $\chi^{(2)}$ les plus élevés possible. Ces susceptibilités sont dépendantes de l'arrangement cristallin dans le matériau. La présence de système périodique d'électrons polarisables (système π ou paire libre) permet d'accentuer fortement ces coefficients et ainsi la réponse ONL.

- **Croissance cristalline :**

La croissance cristalline est une étape essentielle qui détermine la taille et la qualité optique des échantillons synthétisés. Le procédé dépend du matériau, à savoir si le composé est à fusion congruente ou pas. Dans le cas d'une croissance par flux, l'obtention de cristaux de taille suffisante implique des croissances longues avec des problèmes d'inclusion de flux pouvant apparaître dans les cristaux. Un autre procédé très utilisé « Czochralski » permet d'obtenir des cristaux de grandes dimensions et de bonne qualité cristalline avec une croissance relativement rapide comparée à la méthode de flux. Une méthode de tirage est aussi beaucoup utilisée pour l'obtention de monocristaux, il s'agit de la méthode de « Bridgman ». Dans le cas de certains composés tel que les iodates métalliques, composés à fusion non congruentes, une croissance à température modérée en solution aqueuse peut être envisagée. On pourra donc réaliser la cristallogenèse de ces matériaux soit par évaporation lente de la solution (méthode de synthèse plus que de croissance), soit par abaissement lent de la température (ALT) ou par circulation (méthode contrôlée, voir le chapitre VIII).

Il existe peu de matériau ONL présentant un bon compromis entre tous ces paramètres. Actuellement, au niveau du développement industriel, les matériaux pour ONL quadratique sont principalement des oxydes (Tableau I.1). Il s'agit du KH_2PO_4 (KDP), $KTiOPO_4$ (KTP), β-BaB_2O_4 (BBO), LiB_3O_5 (LBO), $LiNbO_3$. Ces matériaux possèdent des domaines de transparence qui s'étendent de l'ultraviolet (0.3 µm) jusqu'au proche infrarouge (5 µm).

Tableau I.1 : Transparence des cristaux non linéaires commerciaux, domaines d'application, sources laser commerciales et à une échelle plus réduite.



Comme on peut le voir sur ce tableau, à part les chalcopyrites et les halogénures, aucun matériau n'est transparent dans l'infrarouge moyen et/ou dans l'infrarouge lointain (au delà de 5 µm). Les chalcopyrites de formulation ABX_2 avec A = (Ag, Zn, Cd); B = (Ga, Ge) et X = (P, As, S, Se, Te) ont un domaine de transparence qui peut s'étendre jusqu'à 12 voire 18 µm pour certains d'entre eux **[7, 8]**. Ces matériaux présentant une transparence remarquable sont cependant très difficiles à élaborer sous forme de monocristaux de bonne qualité optique, ce qui limite leurs utilisations et augmente considérablement leurs prix. Dans le cas des halogénures, la transparence s'étend jusqu'à 15, 30 voire 40 µm respectivement pour les chlorures, les bromures et les iodures **[9]**. Malheureusement, cette transparence est contrecarrée par une grande hygroscopicité et une faible stabilité thermique (en particulier pour les iodures et les bromures).

La transparence du matériau ONL est un facteur essentiel pour sa commercialisation industrielle, l'étude de ces différents matériaux actuellement sur le marché révèle l'utilité de se servir d'éléments lourds dans les structures cristallines afin d'élargir le domaine de transparence vers l'infrarouge lointain. La limitation de la fenêtre de transparence est donnée par les modes de vibrations des liaisons entre atomes les plus légers dans le matériau.

I.3.2 Classes de matériaux pour l'ONL

Depuis l'invention du laser en 1960 et les premières expériences de doublement de fréquence qui ont suivi, de nombreux matériaux inorganiques, organiques ou hybrides pour l'ONL quadratiques ont été étudiés.

I.3.2.1 Matériaux inorganiques

Une grande partie des matériaux inorganiques est constituée d'oxydes tel que les niobates, les phosphates, les borates ou encore les iodates qui font l'objet de ce travail de recherche. Ils sont présentés dans le tableau I.2 avec leurs principales propriétés optiques. Il existe cependant aussi les chalcopyrites et les halogénures qui présentent un domaine de transparence plus large mais surtout étendu vers l'infrarouge lointain comme on a pu le voir précédemment.

Tableau I.2 : Propriétés optiques de quelques matériaux inorganiques **[5, 10]**.

Matériaux	Coefficients non linéaires d_{ij} (pm.V^{-1})	Domaine de transparence (µm)	Coefficient d'absorption (cm^{-1}) à λ =1064 nm	Seuil de dommage optique (GW.cm^{-2}) à λ =1064 nm
KH_2PO_4 (KDP)	d_{36} (1.06 µm) = 0. 435	0.18-1.7	0.03-0.05	100 (0.01 ns) 23 (0.2 ns)
$KTiOPO_4$ (KTP)	d_{15} = ± 6.1 d_{24} = ± 7.6 d_{31} = ± 6.5 d_{32} = ± 5 d_{33} = 13.7	0.35-4.5	0.02-0.05	1 (10 ns) 0.5 (130000 ns)
β-BaB_2O_4 (BBO)	d_{22} = ± 1.78 d_{31} = ± 0.12	0.198-2.6	/	10 (0.1 ns) 23 (14 ns)
LiB_3O_5 (LBO)	d_{31} = ± 1.09 d_{32} = ± 1.17 d_{33} = ± 0.065	0.16-2.6	< 0.0001	25 (0.1 ns) 19 (1.3 ns)
$LiNbO_3$	d_{15} (1.06 µm) = -5.44 d_{22} (1.06 µm) = 2.76	0.33-5.5	0.08	0.05-0.06 (10 ns) 0.12 (30 ns)
$KNbO_3$	d_{31} = 11.5 d_{32} = -13.2 d_{33} = -20.1	0.4-4.5	< 0.05 (λ =420 nm)	0.15-0.18 (10 ns)
$Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BNN)	d_{31} = -14.6 d_{33} = -18.2	0.37-5	0.002	0.003 (10 ns)
$ZnGeP_2$	d_{36} (10.6 µm) = 75.4	0.74-12	0.46-0.83 (10.6 µm)	0.003 (30 ns)
$AgGaSe_2$	d_{36} (10.6 µm) = 33	0.71-18	0.089 (10.6 µm)	0.011 (35 ns)
α-$LiIO_3$	d_{31} = -7.11 d_{33} = -7.02	0.3-6	0.02-0.08	20 (0.045 ns) 8 (0.12 ns)
HIO_3	d_{36} = 4.13	0.35-1.6	/	50 (45 ps)

De façon générale, on peut remarquer que les oxydes ont des coefficients d_{ij} du tenseur de susceptibilité quadratique faibles, ceci pouvant s'expliquer par le fait que les électrons de valence intervenant dans les mécanismes ONL et dans les liaisons iono-covalentes sont très peu polarisables.

- **Les niobates (MNb_xO_y) :**

Dans cette famille, on retrouve $LiNbO_3$, $KNbO_3$, et $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BNN), trois matériaux non centrosymétriques qui sont utilisés pour leurs propriétés non linéaires avec un domaine de transparence qui s'étend de 0.33 µm dans l'UV à 5.5 µm dans l'IR pour le meilleur d'entre eux. Cependant malgré des coefficients non linéaires d_{ij} assez élevés, ces matériaux ont un seuil de dommage optique catastrophique (< 0.18GW.cm^{-2}) limitant leur utilisation. Une mauvaise homogénéité des paramètres optiques est également à mettre à l'actif de ces composés. Les travaux menés par Nassau et Van Uitert **[11, 12]** ont montré que ces défauts sont dus à l'organisation structurale tridimensionnelle de ces matériaux, à savoir l'empilement des octaèdres NbO_6 entre eux, créant des « vides » interstitiels dans la structure. Lorsque des impuretés métalliques intègrent ces cavités, cela développe une inhomogénéité structurale mais surtout optique de la structure, l'indice de réfraction du cristal devient sensible au rayonnement laser (diminution seuil de dommage optique) **[13]**. Afin d'atténuer ces effets indésirables, le dopage de la structure par du magnésium Mg ou de l'oxyde de magnésium MgO **[14, 15]** a été réalisé. Les niobates restent encore peu utilisés de nos jours en raison de leur croissance cristalline extrêmement difficile.

- **Les borates (MB_xO_y) :**

La famille des borates comprenant LiB_3O_5 (LBO) et β-BaB_2O_4 (BBO) présente un meilleur compromis que les niobates, un domaine de transparence qui s'étend de 0.16 µm dans l'UV jusqu'à 2.6 µm, des coefficients non linéaires modérés respectivement égaux à 0.8 pm.V^{-1} et 2 pm.V^{-1} pour LBO **[16]** et BBO **[17]** et un seuil de dommage optique élevé (> 10 GW.cm^{-2}). Ces matériaux sont associés à un bon accord de phase dans l'UV, et sont particulièrement bien adaptés pour la génération d'harmonique supérieure de lumière laser dans l'ultra-violet dans le cas du laser YAG : Nd^{3+} **[18]**. Par contre, un des principaux inconvénients de cette famille vient de la complexité de leur croissance cristalline qui est réalisé en bain fondu à haute température par la méthode de Czochralski. De plus ils ont une dureté mécanique faible et certains sont hygroscopiques **[19]**. Dans le cas du composé β-BaB_2O_4 pouvant aussi s'écrire β-$Ba_3(B_3O_6)_2$, l'anion $[B_3O_6]^{3-}$ est formé par des atomes de bore et d'oxygène avec un état d'hybridation sp^2. Le caractère π des liaisons B-O favorise l'augmentation de la polarisation et les effets non linéaires.

- **Les phosphates :**

Cette famille met en évidence deux matériaux couramment utilisés en ONL, le KH_2PO_4 (KDP) et le $KTiOPO_4$ (KTP) ayant chacun des caractéristiques bien distinctes.

Le dihydrogénophosphate de potassium (KDP) possède des coefficients de susceptibilité non linéaire peu élevés (0.435 pm.V^{-1}), cependant ce matériau très stable thermiquement a un seuil de dommage optique très important pouvant atteindre 100 GW.cm^{-2}. Ce composé est le plus ancien des matériaux utilisés en ONL, sa cristallogenèse en solution aqueuse à basse température totalement maîtrisée permet d'obtenir des cristaux massifs d'excellente qualité optique. C'est ainsi que de gros cristaux de KDP ou KDP deutéré (dopage par Deutérium, $KH_xD_{1-x}PO_4$) sont fabriqués dans le cadre du projet laser Mégajoule.

Le titanyl phosphate de potassium (KTP) synthétisé et caractérisé pour la première fois au laboratoire de cristallographie par Tordjman et ses collaborateurs **[20]**, fait partie des matériaux les plus utilisés en ONL. Le KTP est un matériau dont les propriétés physico-chimiques remarquables sont associées à des termes de susceptibilité non linéaire élevés. La structure du KTP est constituée de chaînes hélicoïdales polymères $(TiO_6)_n$ reliées entre elles par des tétraèdres PO_4 **[21-23]**. L'alternance entre liaisons courtes et liaisons longues du type $(\text{-Ti=O-Ti=O-Ti=O-})_\infty$ permet ainsi aux électrons π de se délocaliser le long des chaînes polymères comme dans le cas d'un système π-conjugué carbonés du type $(\text{-CH=CH-CH=CH-CH=CH-})_\infty$. Il est possible de changer la réponse en GSH en variant les distances Ti=O qui découlent de la nature et de la polarisabilité du cation monovalent utilisé. Si on remplace le potassium K^+ par Rb^+, Tl^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, H_3O^+, la déformation de la chaîne polymère $(TiO_6)_n$ évolue avec la polarisabilité du cation **[24]**, influant ainsi le signal observé. En plus d'un signal en génération de second harmonique intense, le KTP est stable du point de vue chimique, thermique et mécanique, il possède une fenêtre de transparence intéressante (0.35 - 4.5 µm) et comme le KDP, sa croissance cristalline par la méthode de Bridgman est maîtrisée.

- **Les chalcopyrites (ABX_2):**

Cette famille de matériau présente une large bande de transparence pouvant aller jusqu'à 18 µm dans le cas de $AgGaSe_2$. Les chalcopyrites ont des coefficients d_{ij} très élevés rarement vus dans d'autres familles de composés pour l'ONL (>30 pm.V^{-1}). Par contre leur principal problème vient du fait qu'ils résistent très mal à un flux laser (seuil de dommage extrêmement faible, voisin des niobates).

I.3.2.2 Matériaux organiques

La famille des matériaux organiques est très vaste, les premiers ont vu le jour dans les années 70-80. De nombreuses études sont menées sur les cristaux organiques moléculaires possédant des propriétés ONL **[25-28]**. Les coefficients de susceptibilité non linéaire sont capables de dépasser ceux des matériaux inorganiques de plusieurs ordres de grandeur. Les composés organiques utilisés sont des molécules à transfert de charge intramoléculaire, permettant de générer une polarisabilité importante. Le transfert de charge est réalisé par délocalisation électronique le long des chaînes conjuguées (cycle aromatique et/ou liaisons éthylénique) et accentué par le greffage de groupements donneurs et accepteurs d'électrons. L'apparition de nouveaux composés a permis de développer une nouvelle ingénierie moléculaire. Plusieurs systèmes de type « Donneur - Accepteur » avec des systèmes π-conjugués intercalés (D-π-A), se sont succédés au cours des dernières années. L'utilisation de molécules chirales avec un seul énantiomère assure une classe non centrosymétrique pour le futur matériau. Quelques matériaux organiques sont référencés dans le tableau I.3 avec leurs principales caractéristiques optiques.

Tableau I.3 : Caractéristiques optiques de quelques matériaux organiques **[5, 10]**.

Matériaux	Coefficients non linéaires d_{ij} ($pm.V^{-1}$)	Domaine de transparence (µm)	Coefficient d'absorption (cm^{-1}) à λ =1064 nm	Seuil de dommage optique ($GW.cm^{-2}$) à λ =1064 nm
Carbamide (Urée CN_2OH_4)	d_{36} = 1.3	0.2-1.8	0.02	5 (10 ns)
3-méthyl-4-nitropyridine-N-oxyde (POM, $C_6N_2O_3H_6$)	d_{36} = 10	0.4-3	/	2 (0.02 ns)
Méthyl-2-(2,4-dinitrophényl)-aminopropanoate (MAP, $C_{10}N_3O_6H_{11}$)	d_{21} = 16.7 d_{22} = 18.4 d_{23} = 3.68 d_{25} = -0.544	0.5-2	3.7 (532nm)	3 (10 ns)
N-(4-nitrophényl)-L-prolinol (NPP, $C_{11}N_2O_3H_{14}$)	d_{21} = 82.5 d_{22} = 30.6	0.48-2	/	0.05
2-méthyl-4-nitroaniline (MNA, $C_7N_2O_2H_8$)	d_{11} = 184 d_{12} = 26.7	0.5-2.5	1 (532nm)	0.2 (20 ns)

De nombreuses recherches basées sur l'ingénierie moléculaire des systèmes π-conjugués, ont permis d'obtenir de nouveaux matériaux ayant des termes de susceptibilité non linéaire très élevés **[29-32]**. Cependant, au niveau industriel, aucun dispositif optique utilisant un matériau organique n'a été élaboré. Les limites de ces composés sont trop importantes pour pouvoir en faire une utilisation viable, les fenêtres de transparence sont beaucoup plus étroites que celles observées avec les composés inorganiques, le domaine s'étend jusqu'à 2 µm

(domaine de vibration de la liaison C-H) **[33-36]**. De plus les structures cristallines obtenues ne sont assurées que par des liaisons intermoléculaires faibles (liaisons de Van der Waals ou des liaisons hydrogène). Ainsi, leurs stabilités chimique, thermique, et mécanique les rendent très difficiles à usiner (découpe et polissage) et atténuent grandement leur seuil de dommage optique, limitant la résistance au flux laser. La croissance cristalline de cristaux moléculaires organiques s'avère très compliquée, souvent uni ou bidimensionnelle qui dans les meilleurs cas donnent des monocristaux de qualité optique inférieure aux composés inorganiques.

I.3.2.3 Matériaux hybrides

L'intérêt principal des matériaux hybrides est d'allier les avantages des matériaux inorganiques, stabilité et transparence avec les avantages des matériaux organiques qui eux présentent des susceptibilités non linéaires plus importantes. C'est dans les années 90, que R. Masse a développé au laboratoire de cristallographie, une ingénierie cristalline dans le but d'élaborer des matériaux hybrides organo-minéraux en utilisant des molécules organiques à fort transfert de charge (forte capacité de polarisation) dans des matrices inorganiques. Comme exemple, on peut citer les composés qui associent le chromophore organique $2A5NP^+$ (2-amino-5-nitropyridinium) avec différentes matrices inorganiques ou organiques comme des phosphates, arséniates, tartrates, chlorures, bromures, acétates ou encore phosphonate formant des agrégats dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogènes très courtes **[24, 37-50]**. Cette organisation structurale permet de réduire les interactions entre les chromophores organiques par effet d'écrantage stérique ce qui minimise les risques d'obtenir une structure centrosymétrique (Figure I.8).

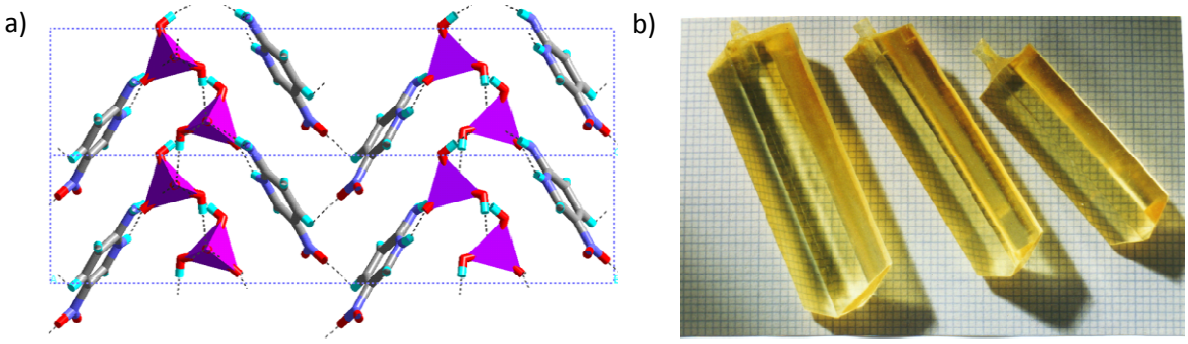


Figure I.8 : Projection selon le plan (010) du 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogénophosphate, 2A5NPDP (a) et monocristaux de 2A5NPDP (b).

Des solutions solides du type $2A5NPDP_{(1-x)}As_x$ ont également pu être préparées pour élaborer de cristaux hybrides isotypes dont la composition évolue en fonction du taux

d'insertion d'arsenic dans la matrice minérale. Il est donc possible de moduler la réponse non linéaire du matériau avec la composition chimique de la partie inorganique **[51]**.

Un certain nombre de matériaux hybrides avec des structures non centrosymétriques ont été élaborés, et présentent des coefficients non linéaires intéressants. De plus la cristallogenèse a permis d'obtenir des cristaux massifs (quelques cm^3) de bonne qualité optique avec de bonnes propriétés mécaniques. Malgré tout, ces matériaux sont très peu stables thermiquement (<200°C) et possèdent des fenêtres de transparence réduites au proche infrarouge (Tableau I.4), limitant du coup leur application au niveau industriel (transparence limitée par la présence des liaisons C-H).

Tableau I.4 : Caractéristiques optiques et mécaniques de quelques matériaux hybrides.

Matériaux	Coefficients non linéaires d_{ij} ($pm.V^{-1}$)	Domaine de transparence (µm)	Stabilité thermique	Dureté Vickers
2A5NP	$d_{ij} = 0$ centrosymétrique	0.41-1.6	80°C	< 10 HV
2A5NPLT	$d_{ij} \approx 40$	0.41-1.6	205°C	50-100 HV
2A5NPDP	$d_{ij} \approx 1$-2	0.41-1.6	165°C	50-100 HV
2A5NPCl	$d_{ij} \approx 10$	0.41-1.6	148°C	50-100 HV

D'autres matériaux issus de la chimie de coordination présentent un intérêt particulier. Il s'agit d'utiliser des ligands organiques fortement polarisables pour complexer un métal (principalement des métaux de transition). La connexion entre le métal et les ligands est assurée par des liaisons iono-covalentes qui renforcent la stabilité thermique du composé. Il est ainsi possible d'obtenir des empilements tridimensionnels avec ces complexes qui possèdent une structure non centrosymétrique afin de générer une réponse ONL. C'est le cas pour $(Zn(2,2'\text{-bipyridyl})_3)(Zn(2\text{-chloro-4-nitrophenolate})_4)$ qui a été synthétisé au laboratoire par R. Masse et ses collaborateurs **[52]**, un cristal qui contient des cations octaédriques octupolaires possédant des polarisabilités intéressantes par sa symétrie **[53, 54]**. Ce composé présente des coefficients non linéaires non négligeables. Malheureusement la présence des liaisons C-H des molécules organiques limite toujours la transparence de ces matériaux.

I.4 Matériaux laser

I.4.1 Intérêt des lasers

Le LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) est un dispositif qui permet d'amplifier la lumière et de la concentrer par émission stimulée en un étroit faisceau cohérent où les photons se propagent en phase. Il est ainsi possible de générer des faisceaux pendant des temps très longs sur de grandes distances grâce à une faible dispersion en énergie mais aussi de focaliser l'énergie du rayonnement sur une petite zone où un petit volume pendant des temps très courts. Le rayonnement laser présente les propriétés suivantes : directivité (la puissance du laser est concentrée en un faisceau très étroit), cohérence (photons émis de façon synchrone), monochromaticité, diversité de fréquence (domaine de l'ultraviolet (UV) à l'infrarouge (IR)). Le principe de l'émission stimulée a été proposé par A. Einstein en 1917 (Figure I.9). Les conditions pour obtenir l'émission laser aux fréquences optiques ont été décrites par Shawlow et Townes en 1958 **[55]**.

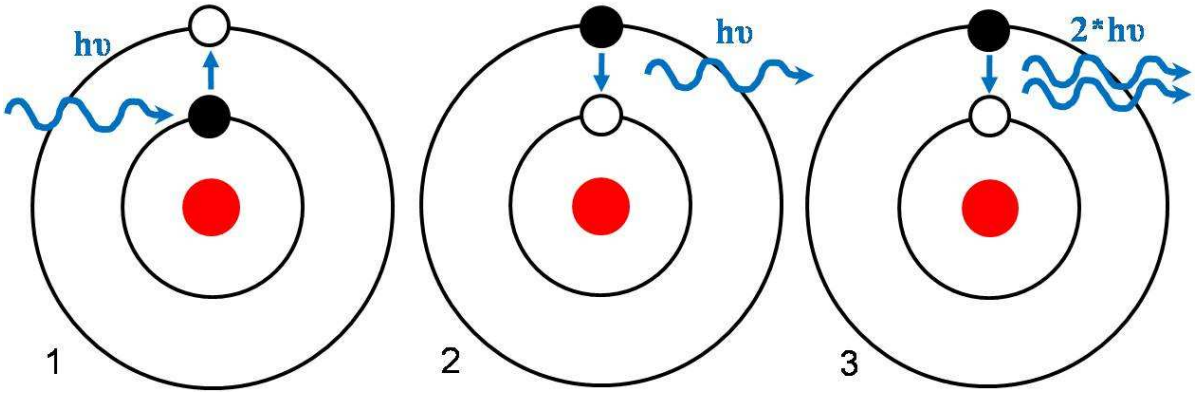


Figure I.9 : Phénomènes d'Absorption(1), d'émission spontanée(2) et d'émission stimulée(3).

- **Absorption (1) :** Un photon est envoyé sur l'électron d'un atome, ce dernier absorbe le photon et emmagasine ainsi son énergie, ce qui lui permet de passer au niveau supérieur. L'électron est alors excité.

- **Emission spontanée (2) :** Un électron excité peut perdre spontanément son état d'excitation en émettant un photon pour retrouver son état d'énergie inférieur. Dans ce cas, le photon est émis dans une direction aléatoire.

- **Emission stimulée (3) :** un photon incident permet l'émission d'un deuxième photon qui possède exactement les mêmes caractéristiques que le premier (c'est-à-dire, même énergie même phase et même direction de propagation). Ce phénomène se produit un très grand

nombre de fois dans le milieu afin de produire un flux très intense de photons identiques. Plus la densité de photons dans la cavité augmente plus la probabilité de générer une émission stimulée augmente contrairement à l'émission spontanée.

Ils existent plusieurs familles de lasers en passant par les lasers à l'état solide (amorphes ou cristallins), liquide ou gazeux. Au niveau industriel, les besoins nécessitent le développement de nouveaux dispositifs de lumières cohérentes, compacts et accordables en fréquence. Différents appareillages laser ont été réalisés mais il a fallu attendre 1960 pour développer le premier laser à solide (rubis Al_2O_3 : Cr^{3+}) par Maiman **[1]**. D'autres lasers à solides luminescents sous excitation ultraviolette des lampes à vapeur de mercure ont aussi été élaborés tel que le willémite (silicate de zinc contenant des traces de Mn^{2+}) mais ils ne répondent pas à l'ensemble des exigences aux niveaux des applications (longueur d'onde, intensité, grande directivité ou encore rendement lumineux). C'est respectivement en 1961 que le premier laser à gaz (hélium et néon) par A. Javan, et en 1966 que le premier laser à liquide par P. Sorokin sont mis au point. Dans les années suivantes, de nouveaux types de lasers verront le jour comme les lasers à semi-conducteur et à électrons libres permettant de répondre à une demande industrielle de plus en plus pointue.

Les lasers solides sont les plus couramment utilisés en optique; ils sont stables, assez compacts et ont un rendement de conversion supérieur aux lasers gazeux ou liquides avec une durée de vie théoriquement infinie, et fournissant une plus grande puissance. Ils sont généralement utilisés en mode discontinu, avec des impulsions lumineuses brèves allant de la nanoseconde à la femtoseconde. Les états liquides et gazeux étant beaucoup plus dispersés que l'état solide, la concentration des espèces actives dans la matrice laser pour un solide est plus importante, il est possible d'utiliser des monocristaux de taille relativement faible sous forme de barreaux cylindriques et de plaquettes.

Après la découverte par Sorokin et Stevenson du laser solide CaF_2 : U^{3+} **[56]**, en 1961, Snitzer développe un laser avec des verres dopés au néodyme **[57]**. En 1961 également, Johnson et Nassau mettent au point le premier cristal laser de $CaWO_4$: Nd^{3+} fonctionnant sans interruption **[58]**. Le néodyme a aussi été utilisé comme dopant dans un cristal de grenat $Y_3Al_5O_{12}$ connu sous le nom de cristal YAG en 1964 par Guesic, et dans de nombreuses structures cristallines tel que $LaMgAl_{11}O_{19}$, $LiYF_4$, $YAlO_3$ ou encore YVO_4 après 1984.

Cependant le néodyme n'est pas le seul ion luminescent utilisé pour l'effet laser. Cet effet a aussi été mis en évidence avec les ions lanthanides trivalents ou bivalents suivants Ce^{3+}, Pr^{3+}, Eu^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+} ou Sm^{2+}, Dy^{2+}, Tm^{2+} **[59-70]**, ou encore avec des ions de métaux de transitions comme Ti^{3+}, V^{2+}, Cr^{3+}, Cr^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, et l'ion U^{3+} dopants dans diverses matrices tels que des verres, des oxydes, des aluminates, des chlorures et des fluorures **[71, 72]**. Parmi les matériaux laser utilisés, il existe aussi les cristaux de joaillerie sous forme synthétique comme l'émeraude $Be_3Al_2(SiO_3)_6$: Cr^{3+}, le saphir Al_2O_3 : Ti^{3+}, le rubis Al_2O_3 : Cr^{3+}, l'alexandrite $BeAl_2O_4$: Cr^{3+}, les spinelles dopées par Cr^{3+}, ou encore les grenats dopés par Cr^{3+} ou Nd^{3+}.

La recherche de nouveaux matériaux laser a pour principal objectif de pouvoir couvrir l'ensemble du domaine spectral (de l'UV à l'IR). Un certain nombre de composés sont utilisés en UV, par contre très peu voire aucun n'est utilisé dans le domaine du visible et de l'IR, c'est pourquoi le développement de nouvelles sources fixes et/ou accordables est souhaité pour des applications diverses dans l'industrie, les sciences (recherche, médicale) mais aussi pour l'armée.

Pour pouvoir observer le phénomène d'absorption et d'émission de luminescence, il est nécessaire de doper le réseau cristallin ou matrice hôte par des centres activateurs appelés « ions dopants ou luminescents ». Ces ions peuvent être des éléments de transition ou encore des éléments de la famille des lanthanides qui présentent une luminescence intrinsèque. Il est important que ces ions soient dispersés dans la matrice en faible quantité afin d'éviter que ces particules n'interagissent entre elles et donnent lieu à une extinction de luminescence qu'on appel « Quenching ». Dans un réseau cristallin, les possibilités de substitutions ou d'insertions d'ions dopants dépendent essentiellement de la nature, de la charge mais surtout de la taille de l'élément à insérer ou à substituer comparés aux sites cationiques du réseau initial. A noter que, la stabilité thermique des matériaux organiques lors d'un pompage optique intense les rend quasi-inutilisables comme matériaux laser, seuls les matériaux inorganiques pourront éventuellement présenter une luminescence non négligeable.

I.4.2 Principe général de la luminescence

Dans le cas d'atomes à l'état isolé, les électrons sont définis par une série de niveaux d'énergie discrets caractérisés par l'équation de Schrödinger. Dans un réseau cristallin, les interactions avec les particules voisines (ions ou atomes) perturbent les niveaux d'énergie des

électrons de valence formant une série de bandes continues d'énergies autorisées, séparées par des régions interdites (Gap E_g). Dans un matériau isolant, un électron de la bande de valence peut franchir le gap et se retrouver sur la bande de conduction si l'excitation permet de fournir l'énergie nécessaire et ainsi créer un trou sur la bande de valence. Il existe deux possibilités au système pour se désexciter, soit par transition non radiative avec émission de phonons et de chaleur, soit par transition radiative avec émission de photons sans chaleur, qui correspond au phénomène de luminescence.

Un grand nombre de matériaux laser dopés présente le phénomène de luminescence, avec une bonne efficacité quantique, et de fortes bandes d'absorption accessibles par la source de pompage utilisée mais avec une émission de luminescence plutôt étroite, liée aux interactions entre les électrons du réseau cristallin impliqués dans les transitions. Les cristaux dopés par un faible pourcentage de centres luminescents comme des ions de transition, des ions lanthanides ou des ions actinides, vont permettre d'observer la luminescence, car ces centres actifs ont des transitions optiques pouvant se produire entre les états des couches électroniques internes incomplètes.

I.4.3 Matrice hôte : propriétés

La matrice hôte doit avoir des sites cristallographiques pouvant accueillir les ions dopants. Les interactions entre les ions dopants et la matrice limitent le nombre de matériaux susceptibles de convenir. La nature, la taille, la valence sont d'autant de paramètres à connaître pour pouvoir substituer un élément du réseau par un ion actif. Ainsi, il sera préférable que la taille et la valence du dopant soient proches de celles de l'élément du réseau original. Les structures cristallographiques présentant des cations bivalents comme Mg^{2+}, Ca^{2+} ou trivalents comme Al^{3+} susceptibles d'être substitués par ions bivalents ou trivalents de métaux de transitions ou par des ions trivalents comme Sc^{3+}, Y^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}, ou tout autre ion de la famille de lanthanides, sont des structures potentiellement viables en luminescence.

D'autres propriétés sont recherchées pour ces matrices, telles que de bonnes propriétés optiques (indice de réfraction convenable, faible absorption parasite) ainsi qu'un domaine de transparence étendu pour que le réseau cristallin n'absorbe pas l'émission des ions luminescents. La matrice souhaitée devra présenter aussi de bonnes stabilités (thermique et mécanique), une bonne conductivité thermique et un seuil de dommage optique élevé pour

résister et transférer au mieux le flux laser. La dureté de la matrice a aussi un rôle important pour la matrice hôte.

Il existe principalement deux grandes familles de matrices hôtes qui sont les verres et solides cristallins qui possèdent chacune leurs avantages et inconvénients.

- **Les verres :**
  - Raies de fluorescence plus larges (absence d'un réseau bien défini)
  - Seuil de dommage optique plus élevé
  - Conductivité thermique plus faible
  - Grande biréfringence thermique
  - Distorsion optique
- **Les solides cristallins (oxydes et fluorures) :**
  - Bonne conductivité thermique
  - Raies d'absorption et de fluorescence plus étroites
  - Dureté plus élevée
  - Qualité optique moins bonne
  - Homogénéité du dopage moins bonne

Un certain nombre de matrices hôtes a été utilisé pour observer la luminescence, les principales structures connues sont Al_2O_3, $YAlO_3$, $CaWO_4$, $LiYF_4$, $LaMgAl_{11}O_{19}$, Mg_2SiO_4, $Bi_4Ge_3O_{12}$, $Y_3Al_5O_{12}$, $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$, $Gd_3Ga_5O_{12}$ **[73, 74]**.

Un nouvel axe de recherche sur le dopage de matrices hôtes consiste à former des solutions solides et d'obtenir des monocristaux centimétriques avec des compositions variables en fonction d'insertion d'ions dopants différents. Ainsi le spinelle $Mg_2Al_2O_4 : Cr^{3+}$ ou la forstérite Mg_2SiO_4 dopée par Cr^{3+} et Cr^{4+} peuvent conduire à un laser accordable en fréquence jusqu'à 1.2 µm **[75]**.

I.4.4 Centre actif luminescent

Les ions dopants utilisés peuvent être classés dans trois catégories :

- **Les métaux de transitions :**

Il y a ceux de la première série avec une configuration électronique $3d^n$ comme le cuivre Cu^+ ($3d^{10}$) qui génère une émission verte, le titane Ti^{3+} ($3d^1$) et le chrome Cr^{2+} ($3d^4$), Cr^{3+} ($3d^3$) ou Cr^{4+} ($3d^2$) qui émettent une émission rouge et dans le proche IR. Il y a aussi Ag^+ ($3d^{10}$) métal de transition de la deuxième série de configuration $4d^n$ qui émet dans le bleu.

Le Cr^{3+} peut être inséré dans des matrices fluorures comme $LiCaAlF_6$, $LiSrAlF_6$, $LiSrGaAlF_9$ **[76, 77]**, le Cr^{4+} dans des matrices oxydes comme $MgSiO_4$, $Y_3Al_5O_{12}$ et $LiNbGeO_5$ avec une géométrie tétraédrique du chrome donnant lieu à des lasers accordables dans le proche IR **[78, 79]**. Le titane Ti^{3+} dans la matrice alumine (Al_2O_3) permet d'obtenir le saphir sous la forme d'un monocristal **[80]**. Les ions des métaux de transitions constituant des lasers accordables en fréquence se retrouvent principalement dans des matrices monocristallines d'oxydes ou de fluorures. Les électrons 3d peuvent être couplés aux vibrations du réseau hôte en élargissant les raies d'émissions, facilitant l'accordabilité des lasers. Les ions V^{2+}, Ni^{2+} et en particulier Co^{2+} dopé dans MgF_2, ont permis de développer des lasers accordables de 1.5 à 2.3 µm. Un certain nombre d'ions reste au stade expérimental tel que V^{4+}, Mn^{4+}, Mo^{3+} ou Mn^{5+}.

- **Les ions lourds :**

Ce sont des ions avec une configuration ns^2 tel que le Ga^+, In^+, Tl^+, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+} et Bi^{3+} qui émettent dans l'UV et le visible.

- **Les lanthanides :**

Ils possèdent une configuration 4f, forment une famille de quatorze éléments d'une même ligne du tableau périodique (du cérium jusqu'au lutécium), à laquelle on peut rajouter le lanthane. Ils sont caractérisés par des raies absorptions et d'émissions fines avec des durées de vie longues **[81]**. La structure électronique du type [Xe] $4f^n$ $5d^1$ $6s^2$ des lanthanides est à l'origine des propriétés optiques, ce sont les électrons 4f qui permettent de générer de la luminescence, ces électrons 4f sont protégés de l'influence des champs extérieurs par les couches 5s, 5p et 6s qui jouent un rôle d'écran. Dans cette famille, il y a le praséodyme Pr^{3+} (émission visible), le néodyme Nd^{3+} (émission infrarouge), l'europium Eu^{3+} (émission visible surtout rouge), le gadolinium Gd^{3+} (émission ultraviolette), le terbium Tb^{3+} (émission verte), l'holmium Ho^{3+}, l'erbium Er^{3+} et le thulium Tm^{3+} (émissions visible et infrarouge) et enfin, l'ytterbium Yb^{3+} (émission infrarouge). Dans certains cas comme le cérium Ce^{3+} (émission de l'UV au jaune) ou pour l'europium Eu^{2+} (émission UV ou violette), on remarque un décalage entre le phénomène d'émission et d'absorption en fonction de l'environnement cristallin de la couche 5d. A noter que certaines configurations électroniques particulièrement stables (couche vide La^{3+}, à moitié ou pleinement remplie pour Gd^{3+} ou Lu^{3+}) rendent ces lanthanides inactifs en luminescence. Les ions lanthanides ont un certains nombre d'applications dans le visible du fait qu'ils émettent dans le rouge, le vert et le bleu. A la famille des lanthanides, il est possible de rajouter l'yttrium et le scandium deux éléments présentant des propriétés

chimiques proches de certains lanthanides (électronégativité, rayon ionique, valence). La structure électronique de quelques ions lanthanides avec les transitions laser susceptibles d'être observées sont présentées dans la figure I.10.

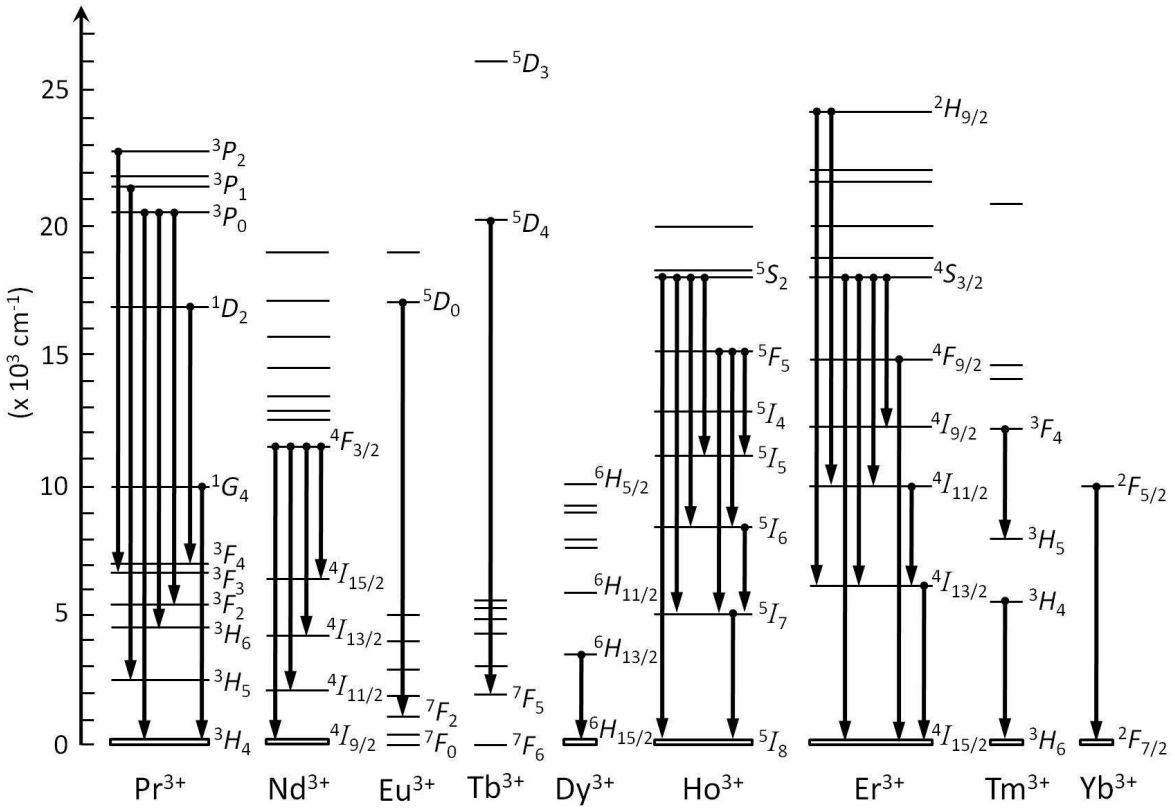


Figure I.10 : Transitions purement électroniques dans des cristaux laser **[82]**.

De nos jours, un grand nombre de matrices cristallines a permis d'observer l'émission stimulée des lanthanides ainsi que de coupler les niveaux électroniques avec différents modes de vibration du réseau cristallin ayant pour effet d'élargir les raies d'émission. De plus, dans un solide, le champ cristallin au contact de l'ion dopant provoque une levée de dégénérescence des (2J+1)/2 différents états m_j en respect de l'effet Stark. Ainsi, le fonctionnement laser devient possible, certaines transitions optiques perdent leurs caractères interdits.

Le néodyme et l'ytterbium sont deux éléments très utilisés dans le cas du dopage, donnant lieu à des émissions laser vers 1 µm. Cependant les besoins de couvrir d'autres domaines du spectre électromagnétique ont nécessité l'utilisation d'autres ions actifs. On utilise des faisceaux laser à environ 1.5 µm pour le transport de l'information dans les fibres optiques constituées d'une fibre de silice dopée Er^{3+} permettant l'amplification des signaux

optiques. Une autre application de l'erbium est mise à profit en microchirurgie avec l'utilisation d'un faisceau laser à environ 3 µm qui est fortement absorbé par l'eau contenue dans les tissus organiques. Certaines matrices cristallines de YAG peuvent aussi être dopées par de l'holmium et/ou du thulium et permettent une émission laser vers 2 µm, nécessaire au développement du système de télédétection par laser aéroporté « LIDAR » qui calcule la distance à un objet ciblé (applications nombreuses : archéologie, géographie, géologie, géomorphologie, sismologie, météorologie, environnement…).

I.5 Recherche de matériaux ONL et bifonctionnels, stratégie

Un matériau bifonctionnel doit tout d'abord allier des propriétés en conversion de fréquence et des propriétés laser mais aussi des propriétés mécaniques et optiques pour la matrice hôte et l'élément dopant.

Une bonne compatibilité (valence, rayon ionique comparables) entre la matrice et le dopant est nécessaire, avec une répartition homogène de l'ion-dopant dans le cristal. Pour convertir la fréquence, il faut que la matrice cristalline soit non centrosymétrique avec des bonnes stabilités chimique, mécanique, thermique et optique. Elle doit aussi avoir une large bande d'accord de phase et une efficacité en conversion de fréquence.

Un matériau bifonctionnel sera privilégié s'il présente une faible diffusion optique, une faible absorption, un seuil de dommage optique élevé, une bonne dureté, une bonne tenue aux contraintes mécaniques et une faible dilatation thermique. Le paramètre essentiel reste la transparence, ces matériaux doivent avoir une large fenêtre de transparence entre l'absorption fondamentale dans l'UV et l'absorption des groupements moléculaires dans l'IR pour générer des bandes d'absorption et d'émission bien définies de la matrice dopée dans les domaines du visible et du proche IR.

L'élément dopant (lanthanides, éléments de transition), doit bien entendu avoir une bonne efficacité de fluorescence, un transfert vers l'état métastable efficace, une absorption efficace du pompage ainsi que des phénomènes de réabsorption de l'émission laser limités et une largeur de raie adéquate pour l'accord de phase. Une répartition homogène des ions dopants dans la matrice va également limiter les effets de « Quenching » de fluorescence.

Depuis maintenant une dizaine d'années, l'équipe MatONLP (Matériaux, Optique Non Linéaire et Plasmonique) de l'institut Néel a développé une ingénierie ayant comme objectif

la conception de matériaux non centrosymétriques convertisseurs de fréquence dans le domaine allant de l'ultraviolet au moyen voire à l'infrarouge lointain (0.3 à 12 µm, voir Figure I.11) permettant ainsi des applications industrielles dans les fenêtres II et III de l'atmosphère (3-5 µm et 8-12 µm), domaines très peu couverts jusqu'à aujourd'hui.

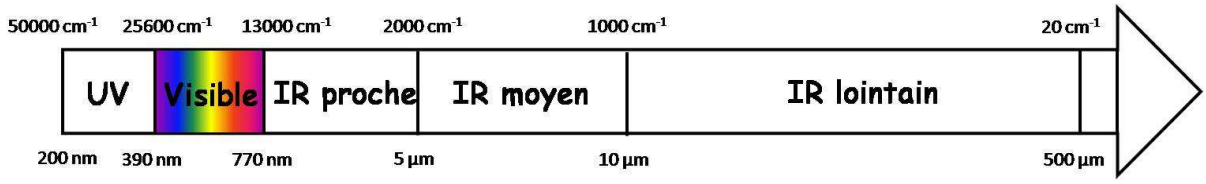


Figure I.11 : Spectre électromagnétique de l'UV à l'IR lointain.

La recherche de nouveaux matériaux a été guidée par le compromis stabilité-transparence mis en valeur par les composés inorganiques au détriment de coefficients non linéaires plus faibles que pour les composés organiques. L'absorption de la liaison C-H (1,6 µm) dans un grand nombre de composés organiques limite grandement leurs utilisations. En élaborant de nouveaux cristaux inorganiques, on peut logiquement espérer un élargissement du domaine de transparence. De plus les composés inorganiques ont l'avantage d'associer compacité, solidité, résistance au flux laser et possèdent en général une meilleure réponse en fluorescence grâce à la quantité beaucoup plus importante en ions dopants que l'on peut insérer dans la matrice inorganique.

Le principal obstacle de l'ingénierie cristalline de matériaux inorganiques provient du faible pourcentage de structures acentriques (de l'ordre de 20%) et de la difficulté à prévoir la non centrosymétrie du composé **[83]**. L'équipe a développé ces dernières années une ingénierie basée sur l'utilisation de cations métalliques porteurs de paires libres d'électrons comme Sn(II), Pb(II), Sb(II) ou Bi(III) pouvant conduire à la formation d'environnements distordus et de ligands dissymétriques comme $[SCN]^-$, $[OCN]^-$ ou l'iodate $[IO_3]^-$ possédant un doublet non liant sur l'atome central permettent d'augmenter les chances d'obtenir une structure acentrique. Par ailleurs ces ligands polydentes conduisent à la formation de réseaux bi et tridimensionnels assurant ainsi la stabilité des matériaux par formation de liaisons fortes.

Ainsi certains thiocyanates métalliques $Hg_3CdCl_2(SCN)_6$ et $Hg_4CdBr_4(SCN)_6$ ont été obtenus au laboratoire **[84]** possédant des réponses non linéaires non négligeables (test sur poudre), un domaine de transparence s'étendant jusqu'à 5 µm avec une faible stabilité thermique. Après une recherche minutieuse dans la littérature, l'anion $[IO_3]^-$ s'est présenté comme un anion de choix pour la recherche et la conception de nouvelles phases acentriques.

Un examen des structures **[85-89]** met en évidence un environnement octaédrique déformé autour de l'iode I (V). L'iode est coordonné à six atomes d'oxygènes, trois par des liaisons fortes « covalentes » dont la longueur moyenne est égale à 1.8 Å et trois par des liaisons faibles « interactions » comprises entre 2.45 et 3 Å (Figure I.12).

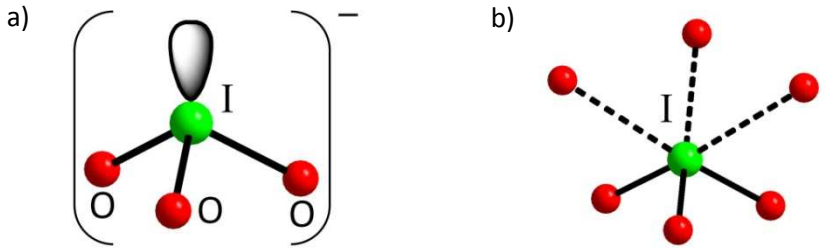


Figure I.12 : Anion $[IO_3]^-$ avec son environnement tétraédrique (a) et octaédrique (b).

Un certain nombre de composés de la famille des iodates a été caractérisé comme les phases acentriques du type MIO_3 (M = H, Li, K, Rb, Cs, NH_4) mettant en jeu une réponse en génération de seconde harmonique. Cependant seul α-$LiIO_3$ est un matériau utilisé et commercialisé **[5]**. Il possède un domaine de transparence assez large, allant du proche UV (0.3 µm) à l'IR moyen (6.5 µm). Ces propriétés seront présentées dans le chapitre II. Deux autres iodates ont été caractérisés, HIO_3 **[90]** et $K_2H(IO_3)_2Cl$ **[91]**, mais ces matériaux présentent des liaisons O-H (absorption à 3 et 6 µm) qui réduisent leur fenêtre de transparence et ainsi leur utilisation industrielle.

Les iodates métalliques ont déjà fait l'objet de trois thèses effectuées à l'Institut Néel, successivement réalisées par B. Bentria, D. Phanon et M. Taouti. Depuis la découverte des premiers iodates en 1838, un grand nombre de matériaux mettant en jeu l'anion $[IO_3]^-$ a été caractérisé, il s'agit d'iodates monométalliques et polymétalliques anhydres ou hydratés. L'utilisation de métaux de transition avec des coordinations élevées permet d'obtenir des environnements diversifiés et de pouvoir influencer la polarisation des liaisons M-O qui génère la réponse non linéaire du matériau dans le cas de structures asymétriques. De plus les iodates référencés dans la littérature présentent pour la plupart une stabilité thermique supérieure à 400°C, fait essentiel pour résister à l'intensité laser. Ces composés sont non hygroscopiques, et les études en transmission sur poudre ont révélé que ces matériaux sont transparents du proche UV (0.3 µm) jusqu'au début de l'IR lointain (12.5 µm en moyenne). Les tests de génération de seconde harmonique (GSH) montrent aussi une bonne efficacité en

doublement de fréquence sur poudre et un seuil de dommage optique élevé comparable à ce qui est observé pour un matériau commercial comme l'iodate de lithium $LiIO_3$.

Le but de ce travail étant de poursuivre la recherche de nouvelles phases acentriques pouvant jouer le rôle de matériaux laser convertisseurs de fréquence. Il s'agit donc en grande partie de synthétiser et d'étudier la structure de nouveaux iodates métalliques par DRX sur monocristal et/ou sur poudre, d'identifier les éléments chimiques par analyse élémentaire (Service Central d'Analyse à Solaize) ou par EDS avec un microscope électronique à balayage. Les différents composés synthétisés font l'objet d'une analyse thermique par DSC. Pour confirmer la non centrosymétrie, des tests GSH sont effectués ainsi que des tests d'endommagement pour connaître le seuil critique de rupture du matériau. Une analyse par spectroscopie IR et Raman permet de localiser les bandes d'absorptions et les modes de vibrations de liaisons présentes. Dans le cas de matériaux présentant un bon compromis entre toutes les propriétés visées, une croissance par abaissement lent de température (ALT) ou par circulation peut être réalisée comme dans le cas de NaI_3O_8 (chapitre VIII).

Références bibliographiques

[1] Maiman, T.: Stimulated optical radiation in ruby. *Nature* **187** (1960) 493-494.

[2] Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G.: Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.* **7**(4) (1961) 118-119.

[3] Courtois, J. Y.: Optique non linéaire. *EDP Sciences* (2002) 89-90.

[4] Kleinman, D.: Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Phys. Rev.* **126**(6) (1962) 1977-1979.

[5] Dmitriev, V. G.; Gurzadyan, G. G.; Nikogosyan, D. N.: Handbook of nonlinear optical crystals. *Springer Series in Optical Sciences, Ed. A. E. Siegman* **64** (1991).

[6] Midwinter, J. E.; Warner, J.: The effects of phase matching method and of uniaxial crystal symmetry on the polar distribution of second-order non-linear optical polarization. *Brit. J. Appl. Phys.* **16** (1965) 1135-1142.

[7] Schunemann, P. G.; Pollak, T. M.: Ultralow gradient HGF-grown $ZnGeP_2$ and $CdGeAs_2$ and their optical properties. *MRS Bull.* **23**(7) (1998) 23-27.

[8] Ohmer, M. C.; Pandey, R.: Emergence of chalcopyrites as nonlinear optical materials. *MRS Bull.* **23**(7) (1998) 16-22.

[9] Gu, Q. T.; Pan, Q. W.; Sun, X.; Shi, W.; Fang, C. S.: $CsGeCl_3$, a new IR nonlinear material. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **40** (2000) 89-95.

[10] Bentria, B.: Ingénierie cristalline pour l'optique non linéaire quadratique - préparation et caractérisation de nouveaux iodates métalliques. *Thèse de Doctorat*, Université de Batna-Algérie (2005).

[11] Nassau, K.; Lines, M. E.: Stacking-fault model for stoichiometry deviations in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ and the effect on the curie temperature. *J. Appl. Phys.* **41**(2) (1970) 533-537.

[12] Van Uitert, L. G.; Levinstein, H. J.; Rubin, J. J.; Capio, C. D.; Dearborn, E. F.; Bonner, W. A.: Some characteristics of niobates having "filled" tetragonal tungsten bronze-like structures. *Mater. Res. Bull.* **3**(1) (1968) 47-57.

[13] Fukurawa, Y.; Sato, M.; Kitamura, K.; Yajima, Y.; Minakat, M.: Optical damage resistance and crystal quality of $LiNbO_3$ single crystals with various [Li]/[Nb] ratios. *J. Appl. Phys.* **72**(8) (1992) 3250-3254.

[14] Zhong, G. G.; Jin, J.; Wu, Z. K.: Proceedings of the Eleventh International Conference on Quantum Electronics, IEEE. New York (1990) vol. 631.

[15] Li, M. H.; Wang, X. R.; Zhen, X. H.; Zhao, C. Z.: Second harmonic generation in Zn-doped Li-rich $LiNbO_3$ crystals. *Cryst. Res. Tech.* **36**(2) (2001) 191-195.

[16] Chen, C.; Wu, Y.; Jiang, A.; Wu, B.; You, G.; Li, R.; Lin, S.: New nonlinear-optical crystal, LiB_3O_5. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **6**(4) (1989) 616-621.

[17] Chen, C. T.; Wu, B. C.; Jiang, A. D.; You, G. M.: A new-type ultraviolet SHG crystal - β-BaB_2O_4. *Sci. Sinica Ser. B* **28**(3) (1985) 235-243.

[18] Bhar, G. C.; Chatterjee, U.; Rudra, A. M.; Kumbhakar, P.; Route, R. K.; Feigelson, R. S.: Generation of tunable 187.9-196 nm radiation in β-Ba_2BO_4. *Opt. Lett.* **22**(21) (1997) 1606-1608.

[19] Xu, X. W.; Chong, T. C.; Phuna, C. C.: Growth and optical properties of a new nonlinear optical lanthanum calcium borate crystal. *J. Cryst. Growth* **237** (2002) 649-653.

[20] Tordjman, I.; Masse, R.; Guitel, J. C.: Structure cristalline du monophosphate $KTiPO_5$. *Z. Kristallogr.* **139**(1-2) (1974) 103-115.

[21] Hansen, N. K.; Protas, J.; Marnier, G.: Atomic-structure, electron-Density and non-linear optical-properties of $KTiOPO_4$. *C. R. Acad. Sci. Ser. II.* **307**(5) (1988) 475-478.

[22] Hansen, N. K.; Protas, J.; Marnier, G.: The electron-density distribution in $KTiOPO_4$. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **47** (1991) 660-672.

[23] Stucky, G. D.; Phillips, M. L. F.; Gier, T. E.: The potassium titanyl phosphate structure field, a model for new nonlinear optical materials. *Chem. Mater.* (1989) 492-509.

[24] Pecaut, J.; Lévy, J. P.; Masse, R.: Structural evidence in 2-amino-5-nitropyridinium halides (Cl^-, Br^-) of herringbone motifs favorable to efficient quadratic nonlinear-optical properties. *J. Mater. Chem.* **3**(10) (1993) 999-1003.

[25] Boulanger, B.; Fève, J. P.; Marnier, G.; Cabirol, X.; Vileval, P.; Bonnin, C.: Relative sign and absolute magnitude of d(2) nonlinear coefficients of KTP from second-harmonic-generation measurements. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **11**(5) (1994) 750-757.

[26] Chen, W.; Mouret, G.; Boucher, D.; Tittel, F. K.: Mid-infrared trace gas detection using continuous-wave difference frequency generation in periodically poled $RbTiOAsO_4$. *Appl. Phys. B* **72** (2001) 873-876.

[27] Levine, B. F.; Bethea, C. G.; Thurmond, C. D.; Lynch, R. T.; Bernstein, J. L.: An organic crystal with an exceptionally large optical second-harmonic coefficient, 2-methyl-4-nitroaniline. *J. Appl. Phys.* **50**(4) (1979) 2523-2527.

[28] Zyss, J.; Nicoud, J. F.; Coquillay, M.: Chirality and hydrogen bonding in molecular crystals for phase-matched second-harmonic generation, N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol (NPP). *J. Chem. Phys.* **81**(9) (1984) 4160-4167.

[29] Barzoukas, M.; Blanchard-Desce, M.; Josse, D.; Lehn, J. M.; Zyss, J.: Very large quadratic nonlinearities in solution of two push-pull polyene series : Effect of the conjugation length and of the end groups. *Chem. Phys.* **133** (1989) 323-329.

[30] Chemla, D. S.; Zyss, J.: Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals. *Academic press Orlando* (1987).

[31] Flipse, M. C.; De Jonge, R.; Woundenberg, R. H.; Marsman, A. W.; Van Walree, C. A.; Jenneskens, L. J.: The determination of first hyperpolarizabilities ß using hyper-Rayleigh scattering : a caveat. *Chem. Phys. Lett.* **245**(2-3) (1995) 297-303.

[32] Williams, D. J.: Nonlinear optical properties of organic and polymeric materials. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* **233** (1983).

[33] Ledoux, I.; Josse, D.; Vidakovic, P.; Zyss, J.: Highly efficient single-cristalline organic thin-films for quadratic nonlinear optics. *Opt. Eng.* **25**(2) (1986) 202-210.

[34] Oudar, J. L.; Hierle, R.: Efficient organic crystal for nonlinear optics - méthyl-(2,4-dinitrophenyl)-aminopropanoate. *J. Appl. Phys.* **48**(7) (1977) 2699-2704.

[35] Zyss, J.: New organic molecular materials for nonlinear optics. *J. Non-Cryst. Solids* **47**(2) (1982) 211-225.

[36] Zyss, J.; Chemla, D. S.; Nicoud, J. F.: Demonstration of efficient nonlinear optical crystals with vanishing molecular dipole moment, second-harmonic generation in 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide. *J. Chem. Phys.* **74**(9) (1981) 4800-4811.

[37] Ibanez, A.; Lévy, J. P.; Mouget, C.; Prieur, E.: Crystal growth of a promising nonlinear optical material, 2-amino-5-nitropyridinium chloride. *J. Solid State Chem.* **129** (1997) 22-29.

[38] Kotler, Z.; Hierle, R.; Josse, D.; Zyss, J.; Masse, R.: Quadratic nonlinear-optical properties of a new transparent and highly efficient organic - inorganic crystal: 2-amino-5-nitropyridinium-dihydrogen phosphate (2A5NPDP). *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **9**(4) (1992) 534-547.

[39] Le Fur, Y.; Bagieu-Beucher, M.; Masse, R.; Nicoud, J. F.; Levy, J. P.: Crystal engineering of noncentrosymmetric structures based on 2-amino-5-nitropyridine and n-chloroacetic acid assemblies. *Chem. Mater.* **8** (1996) 68-75.

[40] Masse, R.; Zyss, J.: A new approach in the design of polar crystals for quadratic nonlinear optics exemplified by the synthesis and crystal structure of 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogen monophosphate (2A5NPDP). *Mol. Eng.* **1** (1991) 141-152.

[41] Pécaut, J.; Bagieu-Beucher, M.: 2-Amino-5-nitropyridinium monohydrogenphosphite. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **49** (1993) 834-837.

[42] Pecaut, J.; Le Fur, Y.; Masse, R.: Crystal engineering and structural investigation of the 2-amino-5-nitropyridinium salts $C_5H_6N_3O_2^+.HSO_4^-$ and $C_5H_6N_3O_2^+.\ H_2ASO_4^-$ *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **49** (1993) 535-541.

[43] Pécaut, J.; Lefur, Y.; Lévy, J. P.; Masse, R.: Anchorage of 4-nitropyridine N-oxide, an optically non-linear entity, onto $CdCl_2$ and CdI_2 host matrices. *J. Mater. Chem.* **3**(4) (1993) 333-338.

[44] Pécaut, J.; Lévy, J. P.: Crystal structure of ter(2-amino-5-nitro-pyridinium) hexachloroindate, $(C_5H_6N_3O_6)_3(InCl_6)$. *Z. Kristallogr.* **208** (1993) 235-237.

[45] Pecaut, J.; Masse, R.: 2-amino-5-nitropyridinium acetophosphonate - a deliberately engineered nonlinear-optical crystal. *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 1851-1854.

[46] Pécaut, J.; Masse, R.: Structure of bis(2-amino-5-nitropyridinium) dichromate as a step towards the design of efficient organic-inorganic non-linear optical crystals. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **49** (1993) 277-282.

[47] Pécaut, J.; Masse, R.: Crystal structure of dimethylammonium stilbazolium-N-hydroxide bis(dihydrogenphosphate)(trihydrogenphosphate) dihydrate, $(C_{15}H_{18}N_2O)(H_2PO_4)_2(H_3PO_4)(H_2O)_2$. *Z. Kristallogr.* **208**(2) (1993) 241-243.

[48] Watanabe, O.; Noritake, T.; Hirose, Y.; Okada, A.; Kurauchi, T.: Synthesis, crystal-structure and nonlinear-optical properties of 2-amino-5-nitropyridinium-L-(+)-tartrate, a new 2nd-harmonic-generation crystal. *J. Mater. chem.* **3** (1993) 1053-1057.

[49] Zaccaro, J.; Hartwig, J.; Baruchel, J.; Ibanez, A.: Rapid growth of hybrid organic–inorganic crystals for nonlinear optics. *J. Cryst. Growth* **204**(3) (1999) 325-332.

[50] Zyss, J.; Masse, R.; Bagieu-Beucher, M.; Lévy, J. P.: Quasi-perfect polar aligment of nonlinear chromophores in a crystalline H-bonded guest host structure - 2-amino-5-nitropyridinium-L-monohydrogentartrate. *Adv. Mater.* **5** (1993) 120-124.

[51] Zaccaro, J.: Cristallogenèse et caractérisations de la solution solide dihydrogénophosphate-arséniate de 2-amino-5-nitropyridinium, cristaux organiques pour l'optique non linéaire. *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble (1998).

[52] Evans, C. C.; Masse, R.; Nicoud, J. F.; Bagieu-Beucher, M.: A new octupolar material for quadratic non linear optics, tris(2,2'-bipyridyl)Zn(II) tetra(2-chloro-4-nitrophenolate)Zn(II). *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 1419-1423.

[53] Zyss, J.: Octupolar organic systems in quadratic nonlinear optics, molecules and materials. *Nonlinear Optics* **1** (1991) 3-18.

[54] Zyss, J.: Molecular engineering implications of rotational invariance in quadratic nonlinear optics, from dipolar to octupolar molecules and materials. *J. Chem. Phys.* **98**(9) (1993) 6583-6599.

[55] Schawlow, A. L.; Townes, C. H.: Infrared and optical masers. *Phys. Rev.* **112**(6) (1958) 1940-1949.

[56] Sorokin, P. P.; Stevenson, M. J.: Stimulated infrared emission from trivalent uranium. *Phys. Rev. Lett.* **5**(12) (1960) 557-559.

[57] Snitzer, E.: Optical maser action of Nd^{3+} in a barium crown glass. *Phys. Rev. Lett.* **7**(12) (1961) 444-446.

[58] Johnson, L. F.; Boyd, G. D.; Nassau, K.; Soden, R. R.: Continuous operation of $CaWO_4$-Nd^{3+} optical maser. *Proc. IRE* **50**(2) (1962) 213-&.

[59] But, S.; Lis, S.; Van Deun, R.; Parac-Vogt, T. N.; Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K.: Spectroscopic properties of neodymium(III) - containing polyoxometalates in aqueous solution. *Spectrochim. Acta, Part A* **62**(1-3) (2005) 478-482.

[60] Camy, P.; Doualan, J. L.; Petit, V.; Renard, S.; Thuau, M.; R., M.: Spectroscopy and laser function of $CaF_2 : Yb^{3+}$. *J. Phys IV* **119** (2004) 141-142.

[61] Jia, P. Y.; Lin, J.; Yu, M.: Sol-gel deposition and luminescence properties of $LiYF_4 : Tb^{3+}$ thin films. *J. Lumin.* **122** (2007) 134-136.

[62] Klink, I.; Keizer, H.; Hofstraat, H. W.; Van Veggel, J. M.: Transition metal complexes as a new class of photosensitizers for near-infrared lanthanide luminescence. *Synth. Met.* **127**(1-3) (2002) 213-216.

[63] Korovin, Y.; Rusakova, N.: Near-infrared luminescence of Yb^{3+}, Nd^{3+} and Er^{3+} in complexes with organic dyes. *J. Alloys Compd.* **374**(1-2) (2004) 311-314.

[64] Kumar, G. A.; Chen, C. W.; Ballato, J.; Riman, R. E.: Optical characterization of infrared emitting rare-earth-doped fluoride nanocrystals and their transparent nanocomposites. *Chem. Mater.* **19**(6) (2007) 1523-1528.

[65] Pettinari, C.; Marchetti, F.; Cingolani, A.; Drozdov, A.; Timokhin, I.; Troyanov, S. I.; Tsaryuk, V.; Zolin, V.: Syntheses, structural and spectroscopic investigation (IR, NMR and luminescence) of new terbium and europium acylpyrazolonates. *Inorg. Chim. Acta* **357**(14) (2004) 4181-4190.

[66] Sankar, R.; Subba roa, G. V.: Luminescence studies on doped borates, $A_6MM'(BO_3)_6$. *J. Alloys Compd.* **281**(2) (1998) 126-136.

[67] Schäfer, H.; Ptacek, P.; Kömpe, K.; Haase, M.: Lanthanide-doped $NaYF_4$ nanocrystals in aqueous solution displaying strong up-conversion emission. *Chem. Mater.* **19**(6) (2007) 1396-1400.

[68] Schipper, W. J.; Meijerink, A.; Blasse, G.: The luminescence of Tm^{2+} in strontium tetraborate. *J. Lumin.* **62**(2) (1994) 55-59.

[69] Wang, H.; Wang, R.; Sun, X.; Yan, R.; Li, Y.: Synthesis of red-luminescent Eu^{3+}-doped lanthanides compounds hollow spheres. *Mater. Res. Bull.* **40**(6) (2005) 911-919.

[70] Wickleder, C.: Crystal structure, thermal behavior, and luminescence of $BaZnCl_4$-II, Sm^{2+} and comparision to $BaZnCl_4$-I: Sm^{2+}. *J. Solid State Chem.* **162**(2) (2001) 237-242.

[71] Braud, A.; fromager, M.; Doualan, J. L.; Girard, S.; Moncorgé, R.; Thuau, M.; Ferrand, B.; Thony, P.: Passive Q-switching and wavelength tunability of a diode-pumped Tm : Yb : $YLiF_4$ laser around 1.5 µm. *Opt. Commun.* **183**(1-4) (2000) 175-179.

[72] Braud, A.; Girard, S.; Doualan, J. L.; Thuau, M.; Moncorgé, R.: Energy-transfer processes in Yb,Tm-doped KY_3F_{10}, $LiYF_4$, and BaY_2F_8 single crystals for laser operation at 1.5 and 2.3 µm. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **61** (2000) 5280-5292.

[73] Kaminskii, A. A.: Achievements of modern crystal-laser physics. *Ann. Phys. Fr.* **16**(6) (1991) 639-706.

[74] Weber, M. J.: Handbook of Laser Science and Technology. *CRC press* **1** (1982).

[75] Kaminskii, A. A.; Butashin, A.; Mill, B.; Boulon, G.: Growth and spectroscopy of Cr^{4+} (?)-doped $K_6Nb_6Si_4O_{26}$ single crystals. *Phys. Status Solidi A* **139**(2) (1993) K133-K136.

[76] Payne, S. A.; Chase, L. L.; Smith, L. K.; Kway, W. L.; Newkirk, H. W.: Laser performance of $LiSrAlF_6$-Cr^{3+}. *J. Appl. Phys.* **66**(3) (1989) 1051-1056.

[77] Payne, S. A.; Chase, L. L.; Wilke, G. D.: Optical spectroscopy of the new laser materials, $LiSrAlF_6 : Cr^{3+}$ and $LiCaAlF_6 : Cr^{3+}$. *J. Lumin.* **44**(3) (1989) 167-176.

[78] Moncorge, R.; Cormier, G.; Simkin, D. J.; Capobianco, J. A.: Fluorescence analysis of chromium-doped forsterite (Mg_2SiO_4). *IEEE. J. Quantum Electron.* **27**(1) (1991) 114-120.

[79] Moncorge, R.; Manaa, H.; Kaminskii, A. A.: Spectroscopic investigation of the chromium-doped $LiNbGeO_5$ laser crystal. *Chem. Phys. Lett.* **200**(6) (1992) 635-639.

[80] Moulton, P. F.: Spectroscopic and laser characterisatics of Ti-Al_2O_3. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **3**(1) (1986) 125-133.

[81] Ballato, J.; Lewis III, J. S.; Holloway, P.: Display Applications of Rare-Earth-Doped Materials. *MRS Bull.* **24**(9) (1999) 51-56.

[82] Kaminskii, A. A.: Lasers crystals, their physics and poperties. New York. *Springer-Verglas, Optical Sciences* (1990).

[83] Bergman, J. G.; Boyd, G. D.; Ashkin, A.; Kurtz, S. K.: New nonlinear optical materials: metal oxides with nonbonded electrons. *J. Appl. Phys.* **40**(7) (1969) 2860-2863.

[84] Mosset, A.; Bagieu-Beucher, M.; Masse, R.; Zaccaro, J.; Lecchi, A.: Crystal engineering strategy of thiocyanates for quadratic nonlinear optics, $Hg_3CdCl_2(SCN)_6$ and $Hg_4CdBr_4(SCN)_6$. *Solid State Sci.* **4**(6) (2002) 827-834.

[85] Bentria, B.; Benbertal, D.; Bagieu-Beucher, M.; Masse, R.; Mosset, A.: Crystal structure of anhydrous bismuth iodate, $Bi(IO_3)_3$. *J. Chem. Cryst.* **33**(11) (2003) 871-875.

[86] Bentria, B.; Benbertal, D.; Bagieu-Beucher, M.; Mosset, A.; Zaccaro, J.: Crystal engineering strategy for quadratic nonlinear optics Part II, $Hg(IO_3)_2$. *Solid State Sci.* **5**(2) (2003) 359-365.

[87] Bentria, B.; Benbertal, D.; Hebboul, Z.; Bagieu-Beucher, M.; Mosset, A.: Polymorphism of cadmium iodate - structure of ε-$Cd(IO_3)_2$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**(5) (2005) 894-901.

[88] Coquet, E.; Crettez, J. M.; Pannetier, J.; Bouillot, J.; Damien, J. C.: Effect of temperature on interatomic distances in pyroelectric α-$LiIO_3$. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **39** (1983) 408-413.

[89] Svensson, C.; Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.: Crystal structure and pyroelectric coefficient of $Co(IO_3)_2$ and structural relationships among the anhydrous noncentrosymmetric 3d-transition metal iodates. *J. Solid State Chem.* **36** (1981) 195-204.

[90] Kurtz, S. A.; Perry, T. T.: A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 3798-3813.

[91] Lanfredi, A. M. M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A.: The crystal structure of dipotassium hydrogen diiodate(V) chloride. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **28** (1972) 1822-1826.

Chapitre II : Bibliographie des iodates métalliques

II.1 Introduction **45**

II.2 Historique des iodates métalliques **45**

II.2.1 Iodates monométalliques 45

II.2.2 Iodates polymétalliques 57

II.3 Conclusion **60**

Références bibliographiques **62**

II.1 Introduction

Avant de présenter les derniers iodates obtenus à l'institut Néel au cours de ce travail, il serait intéressant de faire le point sur les structures iodates déjà connues et référencées dans la littérature. Il est nécessaire de citer le travail effectué au laboratoire par trois personnes, respectivement Bachir Bentria **[1]**, Delphine Phanon **[2]** et Mohamed Taouti **[3]**, qui ont contribué grandement à la synthèse et caractérisation d'un grand nombre d'iodates métalliques. Même si les premiers iodates ont été découverts avant 1840, les principales avancées ont eu lieu entre 1970 et 1990 puis après 2000, où il y a eu un regain d'intérêt. Plusieurs laboratoires de recherches ont développé une ingénierie cristalline basée sur la conception de nouveaux matériaux iodates pouvant posséder différentes propriétés telles que la conversion de fréquence, la piézoélectricité, ou la conductivité ionique.

II.2 Historique des iodates métalliques

II.2.1 Iodates monométalliques

En 1838, Rammelsberg est le premier scientifique à mettre en évidence des iodates métalliques, avec $AgIO_3$, $Cd(IO_3)_2$ et $Hg(IO_3)_2$ **[4]**. Marignac en 1856 **[5]** et Clarke en 1877 **[6]** ont également réussi à préparer $AgIO_3$. En 1896, une étude morphologique des cristaux fut effectuée par Eakle **[7]**. Il faudra attendre 1980, pour connaître avec précision la structure cristalline de l'iodate d'argent déterminée au Laboratoire de Cristallographie par R. Masse et J. C. Guitel **[8]**. Si la préparation de $Hg(IO_3)_2$ et ses propriétés chimiques remontent à 1846, **[9, 10]**, sa structure cristalline et ses propriétés physiques seront restées inexplorées jusqu'en 2003 **[11, 12]**. $Cd(IO_3)_2$, a été obtenu par mélange à chaud de solutions concentrées d'iodate de sodium et de nitrate de cadmium méthode mise en point par Rammelsberg en 1838 **[4]**. Des études de solubilité dans l'eau et de stabilité thermique seront réalisées en 1940 **[13, 14]**.

De nombreuses études sur les iodates métalliques ont eu lieu au cours des années 70 et 80, par le groupe « *Bell Laboratories* » qui s'est intéressé à leurs propriétés en optique non linéaire ainsi qu'à leurs propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques **[15-21]**. Comme souligné par Bergman en 1969 **[22]**, l'entité iodate $[IO_3]^-$ possède un doublet électronique non liant sur l'iode qui permet de favoriser l'obtention de structures acentriques, condition *sine qua non* pour avoir des effets non linéaires.

La littérature montre que les méthodes de synthèses pour obtenir des iodates métalliques sont variées. Cependant, les iodates anhydres sont généralement préparés en

solution aqueuse acide à basse température (entre 20 et 70°C). La synthèse de l'iodate de lithium conduit en milieu acide, à une solution solide $Li_{1-x}H_x(IO_3)$ avec insertion de protons, au lieu d'obtenir la phase pure $LiIO_3$ **[23-32]**. La synthèse en milieu aqueux mène le plus souvent à des phases hydratées présentant peu d'intérêt. Il est possible de synthétiser les phases par voie solide ou en bains de sels fondus (nitrate) comme dans le cas de l'iodate d'argent $AgIO_3$ **[8]**.

À l'exception de $LiIO_3$, les phases caractérisées dans la littérature sont essentiellement obtenues sous forme de poudres polycristallines, ou de monocristaux de faibles dimensions. Les études de ces matériaux ont donc été réalisées en grande partie sur poudre et sont souvent multiples et contradictoires où un même composé peut être caractérisé dans plusieurs groupes d'espaces. Les études optiques se limitent très souvent à de simples mesures de génération de second harmonique par la méthode Kurtz-Perry sur poudre **[33]**. Le tableau II.1 résume les principaux résultats sur les iodates anhydres de métaux (I).

Tableau II.1 : Données cristallographiques des métaux (I).

Composé	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	Angles (°)	*V* (Å^3) / Z	Groupe d'espace	Méthode de diffraction	Réf
α-$LiIO_3$	5.482(1)	5.482(1)	5.171(1)	120	134.55 / 2	***P*6$_3$**	Monocristal	**[20]**
α-$LiIO_3$	5.478(3)	5.478(3)	5.170(2)	120	134.36 / 2	***P*6$_3$**	Monocristal	**[34]**
$AgIO_3$	7.265(2)	15.17(4)	5.786(2)	90	637.68 / 8	***P*bc2$_1$**	Monocristal	**[8]**
$TlIO_3$	6.352(2)	6.352(2)	7.945(1)	120	277.62 / 3	***R*3m**	Monocristal	**[35]**
HIO_3	5.536(5)	5.869(5)	7.731(5)	90	251.19 / 4	***P*2$_1$2$_1$2$_1$**	Monocristal	**[36]**
HIO_3	5.5448(3)	5.8829(3)	7.7434(4)	90	252.59 / 4	***P*2$_1$2$_1$2$_1$**	Poudre	**[37]**
$NaIO_3$	5.750(1)	6.395(1)	8.128(1)	90	298.89 / 4	*P*bnm	Monocristal	**[38]**
KIO_3	8.923(5)	8.942(7)	7.709(6)	54.4(7), 125.3(3), 90.6(1)	355.56 / 4	***P*1**	Monocristal	**[39]**
$RbIO_3$	4.538(1)	4.538(1)	4.538(1)	89.71(1)	93.43 / 1	***R*3m**	Monocristal	**[40]**
$CsIO_3$	6.613	6.613	4.676	90.8(8)	204.47 / 2	***P*m**	Monocristal	**[41]**
NH_4IO_3	6.412(1)	9.171(1)	6.374(1)	90	374.77 / 4	***P*c2$_1$n**	Monocristal	**[42]**

De tous les iodates connus, seul α-$LiIO_3$ est un matériau étudié et utilisé, il s'agit d'un composé uniaxe. Ce matériau non centrosymétrique cristallise dans le groupe d'espace *P*6$_3$, il est obtenu par croissance cristalline à basse température sous forme de cristaux centimétriques de bonne qualité. Ainsi une caractérisation optique complète a pu être réalisée, menant aux résultats suivants **[25, 43]** :

Matériaux	Coefficients non linéaires d_{ij} (pm.V^{-1})	Domaine de transparence (µm)	Coef. d'absorption (cm^{-1}) à λ =1064 nm	Seuil de dommage optique (GW.cm^{-2}) à λ =1064 nm (pulsation)
α-$LiIO_3$	d_{31} = -7.11 ; d_{33} = -7.02	0.3-6	0.02-0.08	20 (0.045 ns) ; 8 (0.12 ns)

Il possède un domaine de transparence assez étendu du proche UV (0.3 µm) jusqu'à l'IR moyen (6 µm). Une faible variation de l'indice de réfraction $\Delta n = n_o - n_e$ (0.175 à 0.347 µm et 0.099 à 5.5 µm) lui confère une biréfringence dans l'ensemble du domaine de transparence. Ses coefficients non linéaires d_{31} et d_{33} sont dix fois supérieurs à ceux observés pour le KDP. Son faible coefficient d'absorption et sa bonne résistance au flux pourraient faire de lui un bon candidat pour les matériaux ONL, malheureusement le composé souffre d'un certain nombre de problème difficile à remédier. Ainsi son faible angle d'accord de phase dans le proche infrarouge influençant sensiblement le coefficient effectif (d_{eff}), le rend totalement inutilisable dans ce domaine. Par contre il est utilisé dans la génération de second harmonique moyenne et basse puissance du laser YAG : Nd^{3+} et dans la génération de rayonnement laser ultraviolet. D'autres inconvénients existent avec α-$LiIO_3$ comme sa grande hygroscopicité et son domaine de stabilité. Il est stable jusqu'à 227°C puis se transforme de façon réversible en phase γ-$LiIO_3$ **[25]**. La synthèse de ce composé est également difficile particulièrement en milieu acide où l'insertion de proton est observée $Li_{1-x}H_x(IO_3)$ **[24, 25]**.

L'iodate de lithium $LiIO_3$ présente du polymorphisme. la littérature met en évidence trois phases cristallines, deux phases α et β stables à température ambiante, et une phase métastable γ obtenue au delà de 227°C apparaissant lors de la séquence de transitions : $\alpha \leftrightarrow \gamma \rightarrow \beta$ **[25, 44-46]**.

Au delà de son intérêt en ONL, ce composé possède d'autres propriétés intéressantes comme la piézoélectricité ainsi que sa conductivité ionique. Cette conductivité ionique est assurée par la présence de canaux de conduction dans la structure. Des travaux réalisés par le laboratoire des Systèmes et Matériaux pour la Mécatronique (SYMME) ont montré l'influence des impuretés sur la conductivité ionique de $LiIO_3$ **[30, 31]**. Par la suite des études ont permis de mettre au point des couches $LiIO_3$/Laponite générant des propriétés optiques non linéaires alliées à des propriétés de conductivité ionique **[28, 32]**.

Deux autres iodates ont été caractérisés, il s'agit de l'acide iodique HIO_3 et de $K_2H(IO_3)_2Cl$. HIO_3 est un composé biaxe qui cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace non centrosymétrique $P2_12_12_1$, il possède un coefficient non linéaire unique d_{36} = 4.13 pm.V^{-1} **[43]**. $K_2H(IO_3)_2Cl$ cristallise dans le groupe $Pca2_1$, il est biaxe comme l'acide iodique **[47]**. Il possède trois coefficients non linéaires dont le plus élevé est égal à 5.40 pm.V^{-1} **[48]**. Ces deux matériaux n'ont cependant trouvé aucune application à cause de leur domaine de transparence (0.35-1.6 µm) beaucoup trop limité en raison des liaisons O-H.

Dans la famille des alcalins, seul l'iodate de sodium est centrosymétrique. Le tableau II.2 récapitule le résultat des tests GSH effectués sur poudre pour la famille des alcalins en utilisant comme référence, une poudre de quartz. Le rapport R indique la proportion de pouvoir GSH observée, à température ambiante comparée à la référence (poudre de quartz).

Tableau II.2 : Réponse GSH des alcalins, de HIO_3 et NH_4IO_3 **[1]**.

	NH_4IO_3	**HIO_3**	**$LiIO_3$**	**$NaIO_3$**	**KIO_3**	**$RbIO_3$**	**$CsIO_3$**
GE	$Pc2_1n$	$P2_12_12_1$	$P6_3$	*P*bmm	P1, R3m, $I\bar{4}3m$	*R*3m	*P*m
R	180	380	300	**0 (centro)**	**2000**	800	20

L'iodate de potassium KIO_3 (la phase *P*1) est de loin le matériau qui a la meilleure réponse en GSH sur poudre mais sa stabilité thermique et des problèmes de croissance cristalline liés aux différentes transitions de phases empêchent son utilisation.

Des iodates d'alcalino-terreux auquel on peut ajouter le plomb (comme M(II)) ont été caractérisés, ne montrant aucun intérêt ONL en raison de leur centrosymétrie (Tableau II.3).

Tableau II.3 : Données cristallographiques des iodates alcalino-terreux et du plomb.

Composé	***a* (Å)**	***b* (Å)**	***c* (Å)**	**Angles (°)**	***V* (Å^3) / Z**	**Groupe d'espace**	**Méthode de diffraction**	**Réf**
$Ca(IO_3)_2$	7.143(1)	11.297(3)	7.280(1)	106.35(1)	563.75 / 4	$P2_1/n$	Monocristal	**[49]**
$Sr(IO_3)_2$	7.013(1)	7.052(1)	13.088(1)	84.12(1), 84.80(1), 63.48(1)	575.4 / 4	$P\bar{1}$	Monocristal	**[50]**
$Ba(IO_3)_2$	13.638(9)	7.979(2)	9.036(6)	133.62(4)	711.83 / 4	*C*2/c	Monocristal	**[51]**
$Pb(IO_3)_2$	16.704(3)	5.578(1)	6.083(1)	90	566.78 / 4	*P*bcn	Monocristal	**[52]**

Les premiers iodates étudiés au laboratoire sont issus de la famille des éléments de transition avec une configuration nd^{10} (colonne 12 du tableau périodique), il s'agit en particulier de l'iodate de cadmium et de mercure. Les études précédentes ont mis en évidence la phase $Cd(IO_3)_2$ **[53]** (Tableau II.4).

Tableau II.4 : Données cristallographiques des iodates de cadmium et de mercure.

Composé	***a* (Å)**	***b* (Å)**	***c* (Å)**	***β* ou *γ* (°)**	***V* (Å^3) / Z**	**Groupe d'espace**	**Méthode de diffraction**	**Réf**
α-$Cd(IO_3)_2$	10.6300(6)	4.9068(3)	5.2511(4)	90.960(4)	273.85 / 2	-	Poudre	**[1]**
β-$Cd(IO_3)_2$	5.773	18.910	5.210	89.87	568.99 / 4	-	Poudre	**[1]**
γ-$Cd(IO_3)_2$	14.5222	5.3153	13.4508	91.57	1037.87 / 8	-	Poudre	**[1]**
δ-$Cd(IO_3)_2$	5.856(1)	17.470(3)	5.582(1)	90	571.06 / 4	$P2_12_12_1$	Monocristal	**[53]**
ε-$Cd(IO_3)_2$	17.581(2)	5.495(2)	11.163(2)	90	1078.52 / 4	$Pca2_1$	Monocristal	**[54]**
$Hg(IO_3)_2$	5.777(1)	5.602(1)	8.972(1)	102.89(1)	283.04 / 2	$P2_1$	Monocristal	**[12]**

B. Bentria a réussi à synthétiser l'iodate de mercure $Hg(IO_3)_2$ par évaporation lente d'une solution contenant du $HgCl_2$ et du KIO_3 à 70°C. Ce composé obtenu sous forme de monocristaux millimétriques (0.5 x 1 x 2 mm) cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique $P2_1$, son étude structurale révèle une organisation bidimensionnelle. Les tests GSH montrent un signal très intense pouvant induire de forts coefficients non linéaires. Des études au cours de la même année réalisées par Weil, montre que $Hg(IO_3)_2$ présente du dimorphisme **[55]**. La phase polymorphe α-$Hg(IO_3)_2$ non centrosymétrique obtenue par précipitation rapide n'est identifiée que par un simple diagramme de poudre non indexé. Il s'agit d'une phase métastable, qui se transforme en β-$Hg(IO_3)_2$ par chauffage.

Des travaux effectués par B. Bentria en 2003 ont mis en évidence un polymorphisme de l'iodate de $Cd(IO_3)_2$ anhydre. L'étude du système $CdCl_2$-IO_3^- a montré qu'il existe cinq phases polymorphes pour le cadmium, obtenues selon les conditions de synthèses **[1, 54]**.

- α-$Cd(IO_3)_2$: c'est une phase obtenue sous la forme d'une poudre blanche très fine inactive en GSH par l'intermédiaire d'une solution de $CdCl_2$ et HIO_3 très concentrée.
- β-$Cd(IO_3)_2$: le mélange en solution aqueuse de $CdCl_2$ avec deux équivalents de $LiIO_3$ conduit après quelques jours à la formation de l'iodate de Cadmium hydraté $Cd(IO_3)_2.H_2O$. La phase β-$Cd(IO_3)_2$ centrosymétrique est issue de la déshydratation de $Cd(IO_3)_2.H_2O$ à 250°C.
- γ-$Cd(IO_3)_2$: l'évaporation à 60°C d'une solution aqueuse diluée de $CdCl_2$ et de HIO_3 ou KIO_3 conduit à cette phase non centrosymétrique, Les études GSH montrent un signal inférieur à celui observé pour $LiIO_3$. γ-$Cd(IO_3)_2$ est stable thermiquement jusqu'à 380°C, s'ensuit une transformation réversible vers la phase ε-$Cd(IO_3)_2$.
- δ-$Cd(IO_3)_2$: il s'agit de la phase acentrique caractérisée en 1978 **[53]**. Dans les travaux de 2003, des monocristaux ont été synthétisés à partir d'une solution contenant 0.2 g de γ-$Cd(IO_3)_2$ dans 30 mL d'acide nitrique concentré. Comme pour la phase précédente le signal GSH observé est inférieur à celui de $LiIO_3$.
- ε-$Cd(IO_3)_2$: ce composé cristallise dans le groupe acentrique orthorhombique $Pca2_1$ par évaporation lente à 70°C d'une solution contenant 0.2 g de γ-$Cd(IO_3)_2$ dans 30 mL d'acide nitrique 30%. C'est également le produit final de l'évolution thermique des quatre autres phases du cadmium (α-$Cd(IO_3)_2$, β-$Cd(IO_3)_2$, γ-$Cd(IO_3)_2$, δ-$Cd(IO_3)_2$).

Il s'agit d'un système chimique complexe qui présente un polymorphisme important qui rend ces matériaux très difficiles à développer comme cristaux pour l'optique. De plus, toutes ces phases polymorphes ne sont pas acentriques, celles qui le sont ont un signal GSH faible inférieur à celui de $LiIO_3$.

Des analogies structurales entre plusieurs iodates anhydres acentriques de métaux de transition 3d de valence (+II) et (+III) et le magnésium, ont été mentionnées dans la littérature (similitude des diffractogrammes de poudre, et des paramètres de maille) mais n'ont jamais été établies **[21, 56-60]**. Les études par DRX sur poudre et/ou sur monocristal permettent d'identifier différents groupes d'espace comme $P6_3$, $P3$ et $P2_1$ sous-groupe de $P6_3$ (Tableau II.5). Il apparaît, de toute évidence, un rapport simple entre les volumes des différentes mailles et celle de α-$LiIO_3$.

Tableau II.5 : Données cristallographiques des iodates métalliques anhydres.

Composé	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*β* ou *γ* (°)	*V* (Å^3) / Z	Groupe d'espace	Méthode de diffraction	Réf
α-$LiIO_3$	5.482(1)	5.482(1)	5.171(1)	120	134.55 / 2	$P6_3$	Monocristal	**[20]**
α-$LiIO_3$	5.478(3)	5.478(3)	5.170(2)	120	134.4 / 2	$P6_3$	Monocristal	**[34]**
$Mg(IO_3)_2$	5.4777	5.4777	5.1282	120	133.26 / 1	$P6_3$	Poudre	**[58]**
$Mg(IO_3)_2$	10.943(1)	10.943(1)	5.163(1)	120	535.5 / 4	$P6_3$	Poudre	**[56]**
$Mn(IO_3)_2$	11.178(2)	11.178(2)	5.035(1)	120	544.7 / 4	$P3$	Poudre	**[21]**
$Co(IO_3)_2$	10.960(1)	10.960(1)	5.077(1)	120	528.2 / 4	$P3$	Monocristal	**[21]**
β-$Ni(IO_3)_2$	10.783(3)	10.783(3)	5.147(1)	120	518.3 / 4	$P3$	Poudre	**[21]**
α-$Cu(IO_3)_2$	5.569(1)	5.111(1)	9.270(1)	95.82(2)	262.5 / 2	$P2_1$	Monocristal	**[59]**
$Zn(IO_3)_2$	5.489(2)	5.124(3)	9.418(2)	90.5(3)	264.88 / 2	$P2_1$	Poudre	**[56, 60]**
$Zn(IO_3)_2$	5.469	10.938	5.116	120	265.03 / 2	$P112_1$	Poudre	**[57]**
β-$Sc(IO_3)_3$	9.548(8)	9.548(8)	5.112(4)	120	403.55 / 2	$P6_3$	Poudre	**[61]**
γ-$Sc(IO_3)_3$	9.738(1)	9.738(1)	13.938(1)	120	1144.65 / 6	$R\bar{3}$	Monocristal	**[62]**
$Cr(IO_3)_3$	9.080(7)	9.080(7)	5.226(3)	120	373.14 / 2	$P6_3$	Poudre	**[61]**
$Fe(IO_3)_3$	9.225(5)	9.225(5)	5.224(3)	120	385.01 / 2	$P6_3$	Monocristal	**[61]**
$Ga(IO_3)_3$	9.094	9.094	5.292	120	379.02 / 2	**Système hexagonal**	Poudre	**[63]**
$Zr(IO_3)_4$	8.38(1)	8.38(1)	7.49(1)	90	525.98 / 2	$P4/n$	Monocristal	**[64]**

Les études structurales menées au laboratoire par diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal des composés $M(IO_3)_2$ (M^{2+} = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}) ont conduit à revoir la plupart des résultats déjà publiés **[65]**. En effet, tous ces iodates sont isostructuraux cristallisant dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1$ non centrosymétrique avec les relations particulières suivantes : $a \approx c$ et $\beta \approx 120°$. Tous les cristaux d'iodates de ces métaux (II) sont maclés (Figure II.1.a) ; trois domaines positionnés à 120° génèrent une pseudo-mériédrie « imitant » une symétrie hexagonale (Figure II.1.b), c'est ce qui a conduit à de nombreux résultats erronés dans la littérature (Tableau II.5). La macle par mériédrie observée pour les métaux (II) limite fortement leur utilisation comme matériau ONL.

a) b)

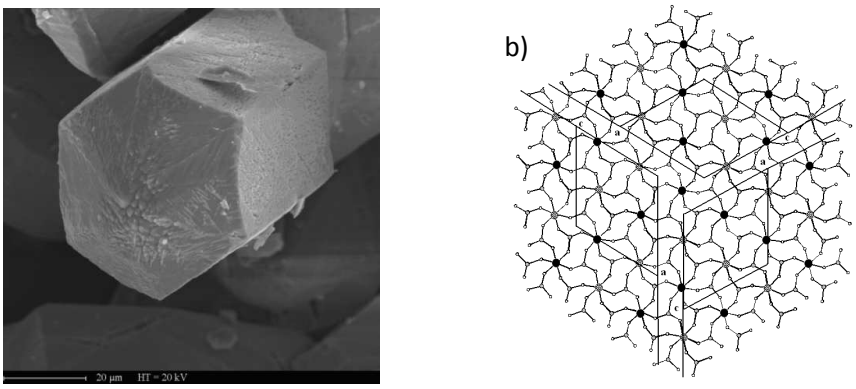


Figure II.1 : a) Morphologie hexagonale des cristaux maclés des composés $M(IO_3)_2$. Les différents individus ne sont pas observés sous lumière polarisée. b) Pseudo mériédrie dans les iodates $M(IO_3)_2$ « imitant » une symétrie hexagonale.

Les iodates de gallium et d'indium, inconnus jusqu'alors, ont été préparés au laboratoire et leurs structures cristallines révèlent des phases isostructurales de l'iodate de fer $Fe(IO_3)_3$. Ils cristallisent dans le groupe hexagonal non centrosymétrique $P6_3$. La conséquence de cette symétrie « exacte » est l'absence de maclage des cristaux dans cette famille qui sont aussi très actifs en génération de second harmonique (GSH) **[66]**.

Toutes ces études structurales mettent en évidence une parenté étroite entre les structures des composés $M(IO_3)_2$ et $M(IO_3)_3$ d'une part et l'iodate de lithium d'autre part. L'analogie structurale des composés de formule $M(IO_3)_n$ avec M^{n+} = (Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} pour n = 2 et Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} pour n = 3) avec $LiIO_3$ résulte de l'organisation en empilement hexagonal compact des anions iodates (considérés comme sphériques) dans laquelle les cations occupent les sites interstitiels octaédriques avec une fraction 1/n. Ainsi dans la structure de $LiIO_3$ tous les sites sont occupés, alors que les structures $M(IO_3)_2$ ou $M(IO_3)_3$ montrent des canaux vides le long de l'axe [001] (Figure II.2 et II.3).

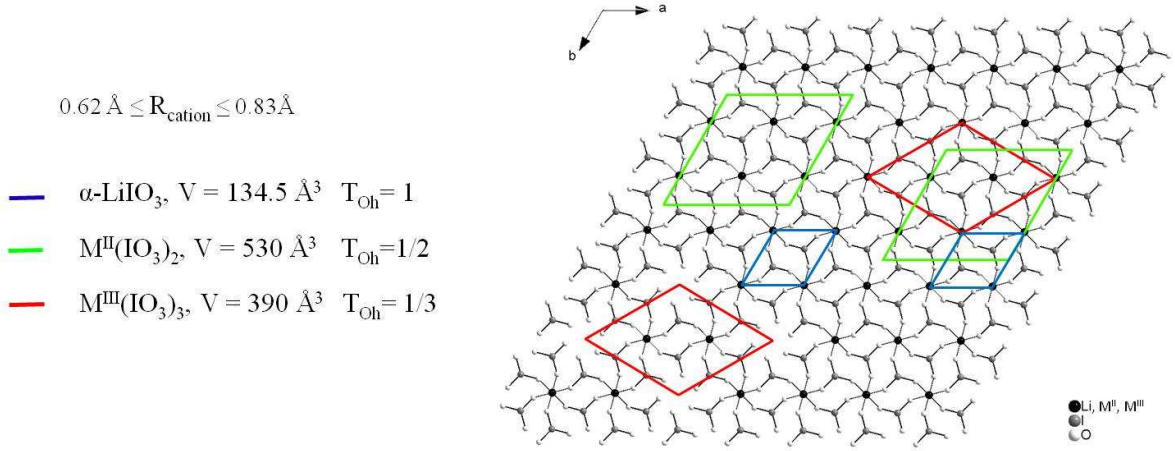


Figure II.2 : Projection perpendiculaire aux axes 6_3 et 2_1 des mailles de α-$LiIO_3$, $M(IO_3)_2$ et $M(IO_3)_3$.

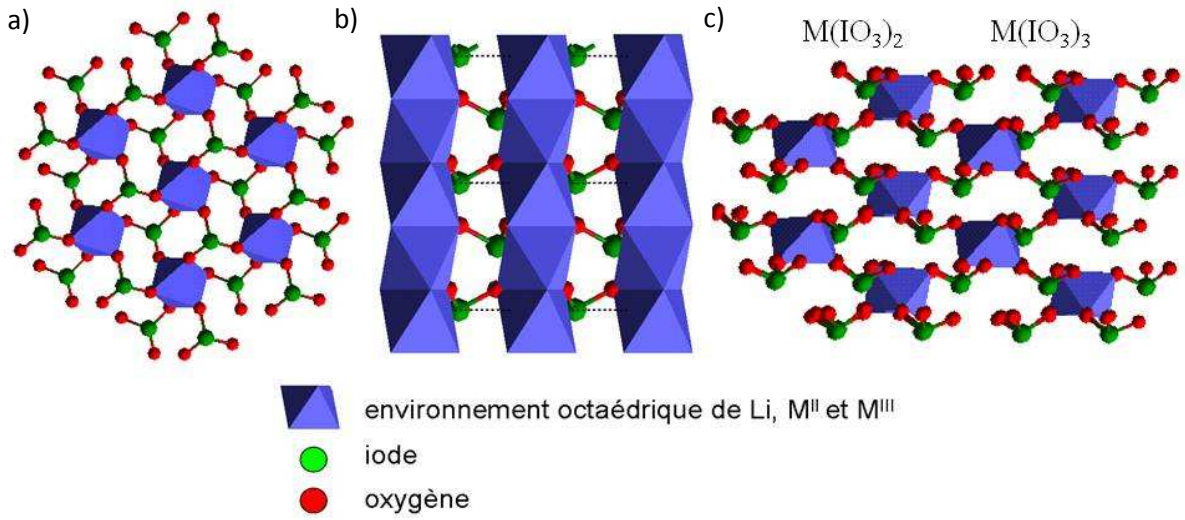


Figure II.3 : a) Projection des structures $M(IO_3)_n$ perpendiculairement aux axes polaires (6_3 et 2_1) montrant l'environnement octaédrique des métaux, b) Empilement suivant l'axe polaire ***c*** pour α-$LiIO_3$, c) Empilement suivant l'axe polaire ***b*** ou ***c*** pour $M(IO_3)_3$ et $M(IO_3)_2$.

L'orientation de la paire libre de ces iodates métalliques par rapport à l'axe polaire est un point important pour les propriétés ONL. Cela peut influencer la valeur des coefficients non linéaires d_{ij}. Il a été calculé une déviation de 0° pour α-$LiIO_3$, 6° en moyenne pour $M(IO_3)_2$ et 16° en moyenne pour les $M(IO_3)_3$.

L'iodate d'indium présente deux phases polymorphes : α-$In(IO_3)_3$ (non centrosymétrique isostructurale des autres métaux (III)) et β-$In(IO_3)_3$ (centrosymétrique) **[66]**. Des études thermiques ont montré que la phase α-$In(IO_3)_3$ se transforme de façon irréversible à 365°C en phase β-$In(IO_3)_3$.

Les derniers résultats sur les composés isostructuraux α-$LiIO_3$, $M(IO_3)_2$ et $M(IO_3)_3$ sont résumés dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : Données cristallographiques des composés isostructuraux α-$LiIO_3$, $M(IO_3)_2$ et $M(IO_3)_3$. Polymorphisme des iodates de scandium (α et β) et d'indium (α et β).

Composé	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*β* ou *γ* (°)	*V* (Å^3) / Z	Groupe d'espace	Méthode de diffraction	Réf
α-$LiIO_3$	5.482(1)	5.482(1)	5.171(1)	120	134.55 / 2	***P*6$_3$**	Monocristal	**[20]**
α-$LiIO_3$	5.478(3)	5.478(3)	5.170(2)	120	134.4 / 2	***P*6$_3$**	Monocristal	**[34]**
$Mg(IO_3)_2$*	10.947(1)	5.135(1)	10.967(1)	120.00(1)	533.9 / 4	***P*2$_1$**	Monocristal	**[65]**
$Mn(IO_3)_2$*	11.268(1)	5.050(1)	11.261(1)	120.34(1)	553.0 / 4	***P*2$_1$**	Monocristal	**[65]**
$Co(IO_3)_2$*	10.939(1)	5.086(1)	10.933(1)	119.93(1)	527.1 / 4	***P*2$_1$**	Monocristal	**[65]**
β-$Ni(IO_3)_2$*	10.807(1)	5.139(1)	10.812(1)	120.06(1)	519.7 / 4	***P*2$_1$**	Monocristal	**[65]**

α-Cu(IO$_3$)$_2$	5.569(1)	5.111(1)	9.270(1)	95.82(2)	262.5 / 2	***P*2$_1$**	Monocristal	**[59]**
Zn(IO$_3$)$_2$*	10.946(2)	5.131(1)	10.883(1)	119.62(1)	531.4 / 4	***P*2$_1$**	Monocristal	**[65]**
Al(IO$_3$)$_3$	9.003(1)	9.003(1)	5.241(1)	120	367.86 / 2	***P*6$_3$**	Monocristal	**[67]**
β-Sc(IO$_3$)$_3$	9.548(8)	9.548(8)	5.112(4)	120	403.55 / 2	***P*6$_3$**	Poudre	**[61]**
γ-Sc(IO$_3$)$_3$	9.738(1)	9.738(1)	13.938(1)	120	1144.65 / 6	$R\bar{3}$	Monocristal	**[62]**
Cr(IO$_3$)$_3$	9.080(7)	9.080(7)	5.226(3)	120	373.14 / 2	***P*6$_3$**	Poudre	**[61]**
Fe(IO$_3$)$_3$	9.225(5)	9.225(5)	5.224(3)	120	385.01 / 2	***P*6$_3$**	Monocristal	**[61]**
Ga(IO$_3$)$_3$*	9.167(1)	9.167(1)	5.265(1)	120	383.2 / 2	***P*6$_3$**	Monocristal	**[66]**
Ga(IO$_3$)$_3$	9.092(1)	9.092(1)	5.286(1)	120	378.46/ 2	***P*6$_3$**	Monocristal	**[68]**
α-In(IO$_3$)$_3$*	9.541(1)	9.541(1)	5.266(1)	120	415.1 / 2	***P*6$_3$**	Monocristal	**[66]**
β-In(IO$_3$)$_3$*	9.753(1)	9.753(1)	14.174(1)	120	1167.6 / 6	$R\bar{3}$	Monocristal	
In(IO$_3$)$_3$	9.546(1)	9.546(1)	5.275(1)	120	416.28 / 2	***P*6$_3$**	Monocristal	**[69]**
In(IO$_3$)$_3$	9.748(1)	9.748(1)	14.137(1)	120	1163.45 / 6	$R\bar{3}$	Monocristal	**[70]**

* : Composés caractérisés à l'institut Néel

Cet empilement hexagonal d'anions iodates peut accommoder des cations, dont le rayon ionique varie entre 0.62 Å pour Ga^{3+} et Cr^{3+} et 0.83 Å pour Mn^{2+} (configuration haut spin) avec des valences diverses et des environnements octaédriques plus ou moins distordus. Il est donc possible de synthétiser des composés bimétalliques de métaux (II) ou de métaux (III) de manière à obtenir des solutions solides.

Ainsi, des solutions solides de métaux (II) comme $Mn_{1-x}Zn_x(IO_3)_2$ **[2, 71]**, $Zn_{1-x}Cu_x(IO_3)_2$ **[3]**, ou de métaux (III) comme $In_{1-x}Fe_x(IO_3)_3$ ont été synthétisées et caractérisées **[66]**. Elles suivent la loi de Végard sur l'ensemble du domaine de composition. L'insertion d'éléments luminescents comme Pr^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+} et Er^{3+} ainsi que de certains éléments de transition comme Fe^{3+}, Cr^{3+} dans la matrice α-$In(IO_3)_3$ s'est avérée possible et a permis d'obtenir des bimétalliques de métaux (III). Il s'agit de $In_{1-x}Fe_x(IO_3)_3$, $In_{1-x}Cr_x(IO_3)_3$ et $In_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ avec Ln = Nd^{3+} ou Yb^{3+} qui donnent lieu à des solutions solides complètes ou partielles (Cr^{3+} : limite d'insertion de 20%) sur les domaines de composition **[66]**.

L'obtention de solutions solides soit de métaux (II) soit de métaux (III), a orienté les recherches sur des composés mixtes de métaux (II) et (III) du type $Fe_xZn_y(IO_3)_n$. Ainsi lors des essais de préparation d'un composé bimétallique du type $Fe_xZn_y(IO_3)_n$, il se forme en réalité des trimétalliques de formules $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$. L'insertion du lithium a lieu permettant ainsi d'obtenir l'électroneutralité des composés **[3]**. Ces composés $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ ($x \leq 0.4$) cristallisent dans une maille isotype de l'iodate de fer $Fe(IO_3)_3$. Les

atomes de fer et de zinc se partagent de façon aléatoires les positions (1/3, 2/3, z) et (2/3, 1/3, z+1/2) avec un environnement octaédrique alors que le lithium lui s'insère en position (0, 0, z) et (0, 0, z+1/2) qui sont indiqués par les étoiles jaunes sur la figure II.4.

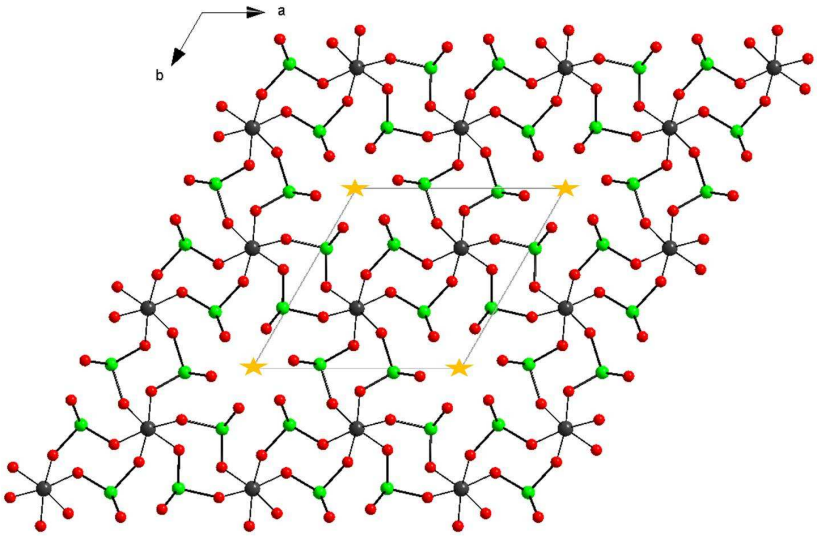


Figure II.4 : Représentation de la structure $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ (positions du lithium = étoiles).

Ces composés pourraient faire l'objet d'une étude de conductivité ionique des ions lithium. En effet dans les phases $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$, les atomes de lithium se placent dans les canaux laissés vides dans la structure de $Fe(IO_3)_3$ et n'en occupent par conséquent qu'une fraction, ce qui devrait faciliter une conduction de transport par lacune.

Des études sur l'iodate de fer $Fe(IO_3)_3$ ont été menées au Laboratoire SYMME d'Annecy afin d'obtenir des nanocristaux utilisables comme biomarqueurs pour l'étude des structures biologiques (cellules, bactéries) en utilisant la microscopie optique non linéaire **[23, 27]**. Par ailleurs, des couches nanocomposites piézoélectriques à matrice polymère ont été développées en vue d'éventuelles applications dans le domaine des capteurs acoustiques ou optiques **[26]**.

L'yttrium possède une sphère de coordination et un rayon ionique ($r_i(Dy) \leq r_i(Y^{3+})$ = 1.019 Å $\leq r_i(Ho)$) comparables à ceux de la famille des lanthanides. Les deux phases obtenues α-$Y(IO_3)_3$ et β-$Y(IO_3)_3$ ont été synthétisées au laboratoire en synthèse hydrothermale (6h pour α et 10h pour β). Ces phases α-$Y(IO_3)_3$ et β-$Y(IO_3)_3$ sont isostructurales des iodates de lanthanides qui cristallisent respectivement dans $P2_1/c$ **[16, 18, 72]** et dans $P2_1/n$ **[73]** (Tableau II.7, les phases α sont données dans le groupe $P2_1/c$ en inversant simplement les paramètres de maille *a* et *c* et non en $P2_1/a$ pour faciliter la comparaison). Ce sont deux

phases centrosymétriques, bidimensionnelle pour β et tridimensionnelle pour α, idéales pour le dopage par des ions luminescents. Il est ainsi possible d'obtenir des solutions solides avec le néodyme Nd^{3+} et l'ytterbium Yb^{3+} sur tout le domaine de composition en substituant l'yttrium par des ions lanthanides **[74]**.

Tableau II.7 : Données cristallographiques des iodates de bismuth, d'yttrium et des lanthanides anhydres.

Composé	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*β* (°)	*V* (Å^3) / Z	Groupe d'espace	Méthode de diffraction	Réf
α-Y(IO$_3$)$_3$	7.003(9)	8.440(5)	13.275(41)	99.60(15)	773.6 / 4	$P2_1/c^a$	Poudre	**[16]**
α-Y(IO$_3$)$_3$*	7.038(2)	8.446(1)	13.317(2)	99.65(1)	782.3 / 4	$P2_1/c$	Monocristal	**[73]**
α-Ce(IO$_3$)$_3$	7.214(12)	8.565(9)	13.555(20)	99.68(28)	825.6 / 4	$P2_1/c^a$	Poudre	**[16]**
α-Pr(IO$_3$)$_3$	7.198(8)	8.557(4)	13.520(8)	99.88(7)	820.4 / 4	$P2_1/c^a$	Poudre	**[16, 72]**
α-Nd(IO$_3$)$_3$	7.192(8)	8.534(6)	13.504(19)	100.05(12)	816.1 / 4	$P2_1/c^a$	Poudre	**[16, 72]**
α- Sm(IO$_3$)$_3$	7.143(2)	8.509(2)	13.404(5)	99.82(3)	802.8 / 4	$P2_1/c^a$	Poudre	**[16, 72]**
α-Eu(IO$_3$)$_3$	7.115(5)	8.486(4)	13.361(13)	99.88(10)	794.8 / 4	$P2_1/c^a$	Poudre	**[16, 72]**
α-Gd(IO$_3$)$_3$	7.106(2)	8.500(2)	13.389(6)	99.73(3)	797.1 / 4	$P2_1/c^a$	Poudre	**[16, 18]**
α-Tb(IO$_3$)$_3$	7.072(6)	8.482(5)	13.356(13)	99.60(8)	789.9 / 4	$P2_1/c^a$	Poudre	**[16, 72]**
α-Dy(IO$_3$)$_3$*	7.050(1)	8.429(1)	13.319(3)	99.70(1)	780.2 / 4	$P2_1/c$	Monocristal	**[73]**
α-Ho(IO$_3$)$_3$	7.010(3)	8.425(4)	13.283(6)	99.67(5)	773.3 / 4	$P2_1/c^a$	Poudre	**[16, 72]**
α-Er(IO$_3$)$_3$	7.003(5)	8.441(4)	13.262(12)	99.72(7)	772.7 / 4	$P2_1/c^a$	Poudre	**[16, 72]**
α-Tm(IO$_3$)$_3$	6.964(5)	8.408(4)	13.226(12)	99.65(8)	763.5 / 4	$P2_1/c^a$	Poudre	**[16]**
α-Yb(IO$_3$)$_3$	6.962(3)	8.390(3)	13.230(6)	99.72(3)	761.7 / 4	$P2_1/c^a$	Poudre	**[16]**
α-Lu(IO$_3$)$_3$	6.944(3)	8.398(3)	13.207(6)	99.82(3)	758.9 / 4	$P2_1/c^a$	Poudre	**[16]**
Yb(IO$_3$)$_3$	8.685(5)	6.066(2)	16.687(9)	115.0(2)	796.7 / 4	$P2_1/c$	Poudre	**[16]**
Lu(IO$_3$)$_3$	8.689(11)	6.057(5)	16.678(10)	114.3(2)	800.1 / 4	$P2_1/c$	Poudre	**[16]**
β-Y(IO$_3$)$_3$*	8.685(1)	5.964(1)	14.958(1)	96.99(2)	769.0 / 4	$P2_1/n$	Monocristal	**[73]**
β-Ce(IO$_3$)$_3$*	8.876(1)	5.934(1)	15.340(1)	97.04(2)	801.9 / 4	$P2_1/n$	Monocristal	**[73]**
β-Pr(IO$_3$)$_3$*	8.850(1)	5.924(1)	15.325(1)	96.91(2)	797.6 / 4	$P2_1/n$	Monocristal	**[73]**
β-Eu(IO$_3$)$_3$*	8.746(1)	5.902(1)	15.183(1)	96.89(2)	778.1 / 4	$P2_1/n$	Monocristal	**[73]**
β-Gd(IO$_3$)$_3$*	8.734(1)	5.900(1)	15.057(1)	97.01(2)	770.1 / 4	$P2_1/n$	Monocristal	**[73]**
β-Tb(IO$_3$)$_3$*	8.738(1)	5.924(1)	15.066(1)	96.85(2)	774.3 / 4	$P2_1/n$	Monocristal	**[73]**
β-Dy(IO$_3$)$_3$*	8.730(1)	5.935(1)	14.988(1)	96.85(2)	771.0 / 4	$P2_1/n$	Monocristal	**[73]**
β-Ho(IO$_3$)$_3$*	8.685(1)	5.937(1)	14.981(1)	96.98(2)	766.7 / 4	$P2_1/n$	Monocristal	**[73]**
β-Er(IO$_3$)$_3$*	8.672(1)	5.959(1)	14.949(1)	96.96(2)	766.8 / 4	$P2_1/n$	Monocristal	**[73]**
Bi(IO$_3$)$_3$*	8.888(1)	5.945(1)	15.245(1)	97.06(1)	799.3 / 4	$P2_1/n$	Monocristal	**[75]**

[a] : Transformation de maille de $P2_1/a$ à $P2_1/c$ (groupe standard) pour faciliter la comparaison.
* : Composés caractérisés à l'institut Néel

L'iodate de bismuth obtenu par B. Bentria est isostructural des phases β-*Ln*(IO$_3$)$_3$ **[75]**. L'atome de bismuth pouvait s'avérer intéressant par la présence de sa paire libre d'électrons, malheureusement cela n'a pas permis de favoriser l'obtention d'une phase acentrique ($P2_1/n$).

L'iodate de plomb $Pb(IO_3)_2$ possédant aussi une paire libre cristallise dans un groupe centrosymétrique *P*bcn **[52]**. Ce constat montre à quel point il est difficile de former des matériaux acentriques malgré l'utilisation de cations avec une géométrie déformée.

Certains iodates d'actinide ont été étudié entre 2001 et 2007 **[76-82],** afin d'évaluer leur potentialité comme stabilisateurs de radionucléides. Un certain nombre d'iodates anhydres ont été obtenus et sont référencés dans le tableau II.8. Il n'existe actuellement qu'un seul composé actinide $(NpO_2)(IO_3)$ qui présente une structure acentrique (Pna2_1).

Tableau II.8 : Données cristallographiques des iodates d'actinides.

Composé	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*β* (°)	*V* (Å^3) / Z	Groupe d'espace	Méthode de diffraction	Réf
$(UO_2)(IO_3)_2$	4.245(1)	16.636(5)	5.284(1)	107.57(2)	355.78 / 2	$P2_1/n$	Monocristal	**[76]**
$Np(IO_3)_4$	9.879(1)	9.879(1)	5.306(1)	90	517.87 / 2	$P4_2/n$	Monocristal	**[77]**
$(NpO_2)(IO_3)$	13.816(2)	5.895(1)	5.585(1)	90	454.89 / 4	***P*na2_1**	Monocristal	**[78]**
$Pu(IO_3)_4$	9.869(1)	9.869(1)	5.286(7)	90	514.81 / 2	$P4_2/n$	Monocristal	**[77]**
α-$Am(IO_3)_3$	7.230(1)	8.551(1)	13.536(1)	100.04(1)	824.05 / 4	$P2_1/c$	Monocristal	**[79]**
β-$Am(IO_3)_3$	8.871(3)	5.933(2)	15.315(4)	96.95(1)	800.06 / 4	$P2_1/n$	Monocristal	**[80]**
$Cm(IO_3)_3$	7.201(1)	8.506(1)	13.462(1)	100.14(1)	811.76 / 4	$P2_1/c$	Monocristal	**[81]**
$Cf(IO_3)_3$	8.799(1)	5.939(1)	15.157(2)	96.83(1)	786.43 / 4	$P2_1/n$	Monocristal	**[82]**

A noter aussi qu'un grand nombre de composés iodates ont été synthétisés avec des groupements H_2O ou $[OH]^-$ mais ne présentent aucun intérêt pour l'optique non linéaire à cause de leurs fenêtres de transparence étroites (présence liaisons O-H) et de leurs faibles stabilités thermiques par rapport au flux laser. Des groupements HIO_3, $[NH_4]^+$ voire Cl^- sont parfois présents dans des composés iodates.

II.2.2 Iodates polymétalliques

La littérature est très riche en composés polymétalliques, cependant la majorité des matériaux caractérisés sont centrosymétriques (Tableau II.9).

Tableau II.9 : Données cristallographiques des iodates polymétalliques.

Composé	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	Angles (°)	*V* (Å^3) / Z	Groupe d'espace	Méthode de diffraction	Réf
$LaTiO(IO_3)_5$	7.480(1)	18.065(2)	10.484(1)	91.74(1)	1416.0 / 4	$P2_1/n$	Monocristal	**[83]**
$BaTi(IO_3)_6$	11.471(1)	11.471(1)	11.147(2)	120	1270.2 / 3	$R\bar{3}$	Monocristal	**[83]**
$Li_2Ti(IO_3)_6$	9.383(1)	9.383(1)	5.118(1)	120	390.3 / 1	$P6_3$	Monocristal	**[84 , 85]**
$Na_2Ti(IO_3)_6$	9.649(3)	9.649(3)	5.198(3)	120	419.1 / 1	$P6_3$	Monocristal	**[85]**
$K_2Ti(IO_3)_6$	11.270(1)	11.270(1)	11.351(1)	120	1248.7 / 3	$R\bar{3}$	Monocristal	**[85]**
$Rb_2Ti(IO_3)_6$	11.376(2)	11.376(2)	11.426(3)	120	1280.5 / 3	$R\bar{3}$	Monocristal	**[85]**
$Cs_2Ti(IO_3)_6$	11.673(1)	11.673(1)	11.640(1)	120	1373.5 / 3	$R\bar{3}$	Monocristal	**[85]**
$Tl_2Ti(IO_3)_6$	11.417(1)	11.417(1)	11.395(1)	120	1286.3 / 3	$R\bar{3}$	Monocristal	**[85]**
$Ag_2Ti(IO_3)_6$	10.933(1)	10.933(1)	11.281(1)	120	1167.8 / 3	$R\bar{3}$	Monocristal	**[86]**
$K_2Ge(IO_3)_6$	11.164(1)	11.164(1)	11.336(1)	120	1223.6 / 3	$R\bar{3}$	Monocristal	**[87]**
$Rb_2Mo(IO_3)_6$	11.405(1)	11.405(1)	11.406(1)	120	1284.8 / 3	$R\bar{3}$	Monocristal	**[88]**
$Rb_2Zr(IO_3)_6$	11.558(1)	11.558(1)	11.499(1)	120	1330.2 / 3	$R\bar{3}$	Monocristal	**[88]**
$Cs_2Zr(IO_3)_6$	11.768(1)	11.768(1)	11.720(1)	120	1405.7 / 3	$R\bar{3}$	Monocristal	**[88]**
α-$K_3In(IO_3)_6$	39.596(7)	8.298(1)	11.258(2)	90	3699.1 / 8	***F*dd2**	Monocristal	**[89]**
β-$K_3In(IO_3)_6$	6.944(1)	7.069(1)	10.639(2)	98.14(3), 108.77(3), 102.72(3)	469.37 / 1	$P\bar{1}$	Monocristal	**[89]**
$LiFe_{0.33}(IO_3)_2$	5.4632(2)	5.4632(2)	5.0895(6)	120	131.55 / 1	$P6_3$	Poudre	**[90]**
$LiZn(IO_3)_3$	8.081	8.729	11.595	90	817.9 / 4	ortho	Poudre	**[91]**
$RbLi_2(IO_3)_3$	8.333(1)	11.292(3)	11.121(1)	111.64(4)	972.69 / 4	$P112_1/b$	Monocristal	**[92]**
$NaCu(IO_3)_3$	7.311(2)	7.725(2)	8.205(2)	70.04(1), 73.27(2), 80.81(2)	416.15 / 2	$P\bar{1}$	Monocristal	**[93]**
$KAu(IO_3)_4$	5.648(1)	7.194(1)	8.138(1)	105.26(1), 93.59(1), 111.84(1)	291.29 / 1	***P*1**	Monocristal	**[94]**

$LiFe_{0.33}(IO_3)_2$ obtenu uniquement sous forme de poudre a été considéré comme isostructural de $LiIO_3$. L'iodate $KAu(IO_3)_4$ a également été caractérisé sous la forme d'une phase non centrosymétrique **[94]**.

La famille des alcalins, l'argent et le thallium forment des composés du type $M_2Ti(IO_3)_6$. Selon la taille du cation, on obtient soit une phase acentrique (Li^+ et Na^+) soit une phase centrosymétrique (K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+) **[84-86]**, qui fera l'objet d'explications ultérieures dans le chapitre sur les iodates de titane.

De nouveaux matériaux ont été développés dans l'idée de servir de matrice hôte pour l'insertion d'ions luminescents. C'est dans cette optique que plusieurs bimétalliques ont été synthétisés au laboratoire, il est possible de citer deux matériaux combinant l'indium avec le sodium ou l'argent menant à $NaIn(IO_3)_4$ et $AgIn(IO_3)_4$. Ces phases centrosymétriques cristallisant dans le groupe $P2_1/c$, peuvent servir comme matrices laser (dopage Cr^{3+}, Fe^{3+} ou Ln^{3+}). D'autres bimétalliques ont été obtenus par synthèse hydrothermale, il s'agit de $AgY(IO_3)_4$, $AgBi(IO_3)_4$, $NaY(IO_3)_4$, $AgGd(IO_3)_4$, et $NaGd(IO_3)_4$, cinq composés isostructuraux dont les paramètres sont répertoriés dans le tableau II.10.

Tableau II.10 : Données cristallographiques des iodates bimétalliques obtenus au laboratoire.

Composé	***a* (Å)**	***b* (Å)**	***c* (Å)**	***β* (°)**	***V* (Å^3) / Z**	**Méthode de diffraction**	**Groupe d'espace**
$NaIn(IO_3)_4$	7.234(1)	15.211(1)	14.957(1)	101.63(2)	1612.0 / 6	Monocristal	***P*2$_1$/c**
$AgIn(IO_3)_4$	7.318(1)	15.167(1)	14.945(1)	100.99(2)	1628.4 / 6	Monocristal	***P*2$_1$/c**
$NaY(IO_3)_4$	31.159(1)	5.553(1)	12.537(1)	91.12(2)	2168.8 / 8	Monocristal	***C*c**
$AgY(IO_3)_4$	31.227(1)	5.547(1)	12.556(1)	91.11(2)	2178.0 / 8	Monocristal	***C*c**
$AgBi(IO_3)_4$	31.606(1)	5.588(1)	12.729(1)	90.79(2)	2247.9 / 8	Monocristal	***C*c**
$AgGd(IO_3)_4$	31.374(3)	5.581(1)	12.638(1)	91.13(1)	2212.5 / 8	Monocristal	***C*c**
$NaGd(IO_3)_4$	31.335(3)	5.596(3)	12.642(3)	91.031(3)	2216.50 / 8	Poudre	***C*c**

Ces composés non centrosymétriques cristallisent dans le groupe *C*c. Le dopage par les terres rares luminescentes a été réalisé pour les composés $AgY(IO_3)_4$ et $AgGd(IO_3)_4$ où l'yttrium et le gadolinium ont été substitués par le néodyme et l'ytterbium. Une mesure de la durée des temps de vie a été effectuée et montre des résultats comparables à d'autres iodates mesurés (α et β-$Y(IO_3)_3$), ou à certains matériaux commerciaux ($KGd(WO_4)_2$, $KY(WO_4)_2$, $LuVO_4$).

Une série de matériaux iodates comportant des oxydes métalliques a été synthétisée et caractérisée. On peut citer les groupements formés avec le molybdène comme les entités neutres $Mo^{(VI)}O_3$ ou chargés $[Mo^{(VI)}O_2]^{2+}$ et $[Mo^{(VI)}O_4]^{2-}$, avec l'uranium comme l'entité $[U^{(VI)}O_2]^{2+}$, avec le vanadium comme les cations $[V^{(V)}O]^{3+}$, $[V^{(V)}O_2]^{+}$ et $[V_2{}^{(V)}O_4]^{2+}$, et avec le chrome comme le chromate $[Cr^{(VI)}O_4]^{2-}$. Certains composés peuvent même présenter une combinaison de plusieurs groupements en plus d'une ou plusieurs entités iodates (Tableau II.11).

Tableau II.11 : Données cristallographiques sur monocristal des iodates polymétalliques.

Composé	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	Angles (°)	*V* (Å^3) / Z	Groupe d'espace	Réf
$LiMoO_3(IO_3)$	5.410(1)	5.316(1)	9.003(1)	106.86(1)	247.78 / 2	***P*2$_1$**	**[95]**
$KMoO_3(IO_3)$	7.799(1)	7.337(1)	19.270(1)	90	1102.67 / 8	*P*bca	**[96]**
β-$KMoO_3(IO_3)$	7.500(1)	7.474(1)	10.527(1)	109.02(1)	557.83 / 4	*P*2$_1$/n	**[97]**
$RbMoO_3(IO_3)$	7.728(1)	10.214(1)	7.344(1)	90	579.67 / 4	***P*na2$_1$**	**[96]**
$CsMoO_3(IO_3)$	7.863(1)	10.392(1)	7.387(1)	90	603.62 / 4	***P*na2$_1$**	**[96]**
$K_2(MoO_2)(IO_3)_4$	12.959(2)	6.079(1)	17.748(3)	102.41(1)	1365.54 / 4	*C*2/c	**[83]**
$Ag_2(MoO_2)(IO_3)_4$	12.629(1)	5.703(1)	17.521(2)	99.78(1)	1243.5 / 4	*C*2/c	**[86]**
$K(UO_2(IO_3)_3)$	11.495(1)	7.229(1)	25.394(2)	90	2110.26 / 8	*P*bca	**[98]**
$K_2((UO_2)_3(IO_3)_4O_2)$	7.037(1)	7.773(1)	8.985(1)	93.39(1), 105.67(1), 91.34(1)	471.98 / 1	$P\bar{1}$	**[99, 100]**
$Rb_2((UO_2)_3(IO_3)_4O_2)$	7.083(1)	7.894(1)	9.092(1)	91.74(1), 105.11(1), 92.21(1)	489.99 / 1	$P\bar{1}$	**[100]**
$Tl_2((UO_2)_3(IO_3)_4O_2)$	7.060(1)	7.948(1)	9.018(1)	91.87(1), 105.60(1), 91.58(1)	486.75 / 1	$P\bar{1}$	**[100]**
$K(VO_2)(IO_3)_2$	9.400(1)	5.238(1)	15.725(3)	104.80(1)	748.62 / 4	*P*2$_1$/n	**[101]**
$Rb(VO_2)(IO_3)_2$	5.288(1)	7.983(1)	9.669(2)	72.46(1), 89.69(1), 87.93(1)	388.91 / 2	$P\bar{1}$	**[101]**
$Ba_2(VO_2)(IO_3)_5$	7.501(1)	33.032(4)	7.215(1)	116.61(1)	1598.33 / 4	*P*2$_1$/c	**[83]**
$Ag_2(VO_2)(IO_3)_3$	35.245(4)	7.776(1)	7.172(1)	90	1965.5 / 8	*P*bca	**[86]**
$Ag_2(V_2O_4)(IO_3)_4$	17.599(1)	10.709(1)	14.286(1)	90	2692.6 / 8	*P*ccn	**[86]**
$Cs((VO)_2(IO_3)_3O_2)$	14.181(1)	10.318(1)	8.076(1)	90	1181.6 / 4	***I*ma2**	**[101]**
$Rb((VO)_2(IO_3)_3O_2)$	14.121(1)	10.239(1)	8.030(1)	90	1161.06 / 4	***I*ma2**	**[101]**
$Th(CrO_4)(IO_3)_2$	7.367(1)	9.362(1)	11.920(1)	90	822.12 / 4	***P*2$_1$2$_1$2$_1$**	**[102]**
$K_2(UO_2(CrO_4)(IO_3)_2)$	11.134(1)	7.288(1)	15.566(1)	107.98(1)	1201.47 / 4	*P*2$_1$/c	**[103]**
$K_2(UO_2(MoO_4)(IO_3)_2)$	11.372(1)	7.290(1)	15.712(1)	108.17(1)	1237.66 / 4	*P*2$_1$/c	**[103]**
$Rb_2(UO_2(CrO_4)(IO_3)_2)$	11.346(1)	7.326(1)	15.933(1)	108.17(1)	1258.4 / 4	*P*2$_1$/c	**[103]**
$Cs_2((UO_2)(CrO_4)(IO_3)_2)$	7.393(1)	8.135(1)	22.126(2)	90.65(1)	1330.53 / 4	*P*2$_1$/n	**[103, 104]**
$Ag_4(UO_2)_4(IO_3)_2(IO_4)_2O_2$	15.040(7)	8.051(4)	18.332(8)	100.74(1)	2180.9 / 4	*P*2$_1$/n	**[105]**

Le tableau montre que dans le cas de ces matériaux, quelques phases acentriques sont obtenues comme avec les alcalins $AMoO_3(IO_3)$ avec A = (Li, Cs, Rb). Ces phases cristallisent dans les groupes d'espace *P*2$_1$ pour le lithium **[95]**, et *P*na2$_1$ pour le césium et le rubidium **[96]**. Deux autres phases avec des alcalins du type $A((VO)_2(IO_3)_3O_2)$ avec A = Cs, Rb décrites dans le groupe d'espace *I*ma2 pourraient éventuellement donner lieu à des

phénomènes ONL. Une structure du thorium Th(IV) ($Th(CrO_4)(IO_3)_2$) présente une structure acentrique et cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ **[102]**.

Comme dans le cas des iodates monométalliques, de nombreux composés polymétalliques hydratés ou porteurs de groupements HIO_3, $[NH_4]^+$, $[OH]^-$ voire Cl^- sont référencés dans la littérature, mais ne seront pas présentés dans ce chapitre.

II.3 Conclusion

Les études structurales des iodates réalisées au laboratoire montrent la complexité et la variété des modes de coordination des iodates sur les atomes métalliques. Deux modes sont particulièrement observés, il s'agit du mode bismonodente pontant deux métaux et le mode trismonodente pontant trois métaux. Ainsi les métaux possédant des coordinences élevées présentent un nombre important de schéma de coordination possible du ligand sur les métaux.

La recherche de nouvelles phases acentriques s'est portée sur les iodates métalliques qui présentent un large domaine de transparence comprenant l'infrarouge moyen et le début de l'infrarouge lointain (fenêtre II et III). Leur stabilité thermique et leur résistance au flux laser font d'eux de bons candidats comme matériaux ONL. La figure II.5 montre les domaines de transparence de différents matériaux sur le marché (KTP, KDP, α-$LiIO_3$) comparés aux iodates caractérisés au laboratoire ($M(IO_3)_x$, $M^IM^{III}(IO_3)_4$, $Y(IO_3)_3$, …).

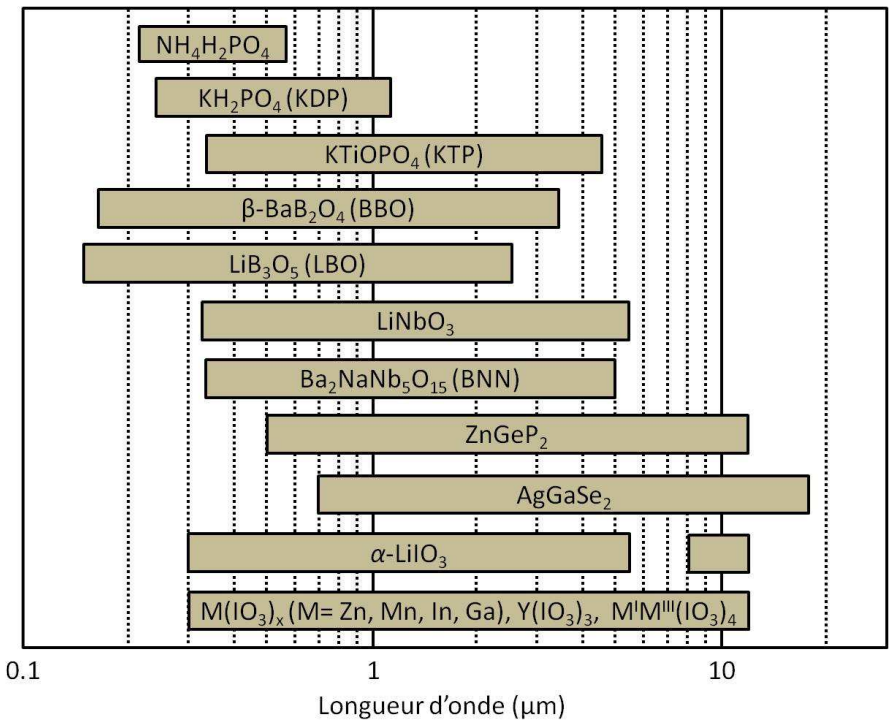


Figure II.5 : Domaine de transparence des matériaux commercialisés comparés aux iodates.

Les principales caractéristiques des composés iodates déjà synthétisés au laboratoire sont présentées dans le tableau II.12.

Tableau II.12 : Propriétés thermiques et optiques de certains iodates métalliques synthétisés.

Composés	**Température de décomposition ou de transition**	**Domaine de transparence (µm)**	**Seuil de dommage optique ($GW.cm^{-2}$) (l = 1.064 mm, 150 ps, 5Hz)**
$Zn(IO_3)_2$	580°C	2.5 – 13	2.4 ± 0.3
$Mn(IO_3)_2$	480°C	2.5 – 13	2.4 ± 0.3
$Mg(IO_3)_2$	625°C	2.5 – 12.2	2.4 ± 0.3
β-$Ni(IO_3)_2$	580°C	2.5 – 13	2.4 ± 0.3
$Co(IO_3)_2$	425°C	2.5 – 13	3.6 ± 0.3
β-$Y(IO_3)_3$	600°C	2.5 – 13.4	3.6 ± 0.3
α-$Y(IO_3)_3$	600°C	2.5 – 12.8	1.2 ± 0.3
β-$In(IO_3)_3$	535°C	/	1.2 ± 0.3
α-$In(IO_3)_3$	365°C	2.5 – 13	4.2 ± 0.3
$Ga(IO_3)_3$	525°C	2.5 – 12.5	6.0 ± 0.3
$Fe(IO_3)_3$	520°C	2.5 – 12.5	2.4 ± 0.3
$Cr(IO_3)_3$	450°C	2.5 – 12.5	/
α-$La(IO_3)_3$	470°C	2.5 – 11.5	4.67 ± 0.3
$AgY(IO_3)_4$	430°C	2.5 – 13.1	4.2 ± 0.3
$NaY(IO_3)_4$	550°C	2.5 – 12.5	4.2 ± 0.3
$AgIn(IO_3)_4$	470°C	2.5 – 13.6	3.0 ± 0.3
$NaIn(IO_3)_4$	525°C	2.5 – 13.3	0.6 ± 0.3
$AgBi(IO_3)_4$	490°C	2.5 – 14.5	4.2 ± 0.3
$AgGd(IO_3)_4$	/	2.5 – 11.5	2.47 ± 0.3
$NaGd(IO_3)_4$	/	2.5 – 11.5	3.61 ± 0.3

Références bibliographiques

[1] Bentria, B.: Ingénierie cristalline pour l'optique non linéaire quadratique - préparation et caractérisation de nouveaux iodates métalliques. *Thèse de Doctorat*, Université de Batna-Algérie (2005).

[2] Phanon, D.: Ingénierie cristalline pour l'optique non linéaire quadratique - iodates métalliques. *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble (2006).

[3] Taouti, M. B.: Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux lasers convertisseurs de fréquences. *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble et Batna-Algérie (2008).

[4] Rammelsberg, C. F.: *Pogg. Ann.* **55** (1838) 588-&.

[5] De Marignac, C.: *Ann. Mines (oeuvres 1, 476)* **9**(1) (1856).

[6] Clarke, F. W.: *Am. J. Sci.* **3**(14) (1877) 281-&.

[7] Eakle, A. S.: *Z. Kristallogr.* **26** (1896) 558-&.

[8] Masse, R.; Guitel, J. C.: Préparation chimique et structure cristalline de l'iodate d'argent $AgIO_3$. *J. Solid State Chem.* **32** (1980) 177-180.

[9] Million, R.: *Ann. Chim. Phys.* **18** (1846) 367-&.

[10] Castagnou, R.; Devasle, M.: *Bull. Soc. Trav. Pharm. Bordeaux* **84** (1946) 67-&.

[11] Matthias, W.: Dimorphism in mercury(II) iodate(V), preparation and thermal behaviour of α- and β-$Hg(IO_3)_2$, and single crystal structure analysis of β-$Hg(IO_3)_2$. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci* **58** (2003) 627-632.

[12] Bentria, B.; Benbertal, D.; Bagieu-Beucher, M.; Mosset, A.; Zaccaro, J.: Crystal engineering strategy for quadratic nonlinear optics, Part II, $Hg(IO_3)_2$. *Solid State Sci.* **5**(2) (2003) 359-365.

[13] Oelke, W. C.; Wagner, C.: *Proc. Iowa Acad. Sci.* **46** (1940) 187-&.

[14] Varhelyi, C.; Kekedy, E.: *Ser. Chem.* **1** (1962) Studia Universitatis Babes-Bolyai 11.

[15] Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.: Absolute sense of pyroelectric p_3 and piezoelectric d_{33} coefficients in $3La(IO_3)_3(HIO_3)\cdot 7H_2O$. *Solid State Commun.* **27**(10) (1978) 973-976.

[16] Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.; Nassau, K.: Transition metal iodates VII, crystallographic and nonlinear optic survey of the 4f-iodates. *J. Solid State Chem.* **16** (1976) 173-184.

[17] Abrahams, S. C.; Sherwood, R. C.; Bernstein, J. L.; Nassau, K.: Transition metal iodates II, crystallographic, magnetic, and nonlinear optic survey of the 3d iodates. *J. Solid State Chem.* **7** (1973) 205-212.

[18] Liminga, R.; Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.: Paramagnetic $Gd(IO_3)_3$, crystal structure of the transition metal iodates IV. *J. Chem. Phys.* **67**(3) (1977) 1015-1023.

[19] Nassau, K.; Shiever, J. W.; Prescott, B. E.: Transition metal iodates I, preparation and characterization of the 3d iodates. *J. Solid State Chem.* **7** (1973) 186-204.

[20] Rosenzweig, A.; Morosin, B.: A reinvestigation of the crystal structure of $LiIO_3$. *Acta Cryst.* **20** (1966) 758-761.

[21] Svensson, C.; Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.: Crystal structure and pyroelectric coefficient of $Co(IO_3)_2$ and structural relationships among the anhydrous noncentrosymmetric 3d-transition metal iodates. *J. Solid State Chem.* **36** (1981) 195-204.

[22] Bergman, J. G.; Boyd, G. D.; Ashkin, A.; Kurtz, S. K.: New nonlinear optical materials, metal oxides with nonbonded electrons. *J. Appl. Phys.* **40**(7) (1969) 2860-2863.

[23] Bonacina, L.; Mugnier, Y.; Courvoisier, R.; Le Dantec, R.; Extermann, J.; Lambert, Y.; Boutou, V.; Galez, C.; Wolf, J. P.: Polar $Fe(IO_3)_3$ nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy. *Appl. Phys. B* **87** (2007) 399-403.

[24] Coquet, E.; Crettez, J. M.; Pannetier, J.; Bouillot, J.; Damien, J. C.: Effect of temperature on interatomic distances in pyroelectric α-$LiIO_3$. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **39** (1983) 408-413.

[25] Crettez, J. M.; Coquet, E.; Pannetier, J.; Bouillot, J.; Durant-Le Floch, M.: Neutron structure refinement of γ- and β-lithium iodate, comparison between α, γ and β phases. *J. Solid State Chem.* **56** (1985) 133-147.

[26] Eschbach, J.; Rouxel, D.; Vincent, B.; Mugnier, Y.; Galez, C.; Le Dantec, R.; Bourson, P.; Krûger, J. K.; Elmazria, O.; Alnot, P.: Development and characterization of nanocomposite materials. *Mater. Sci. Eng., C* **27**(5-8) (2007) 1260-1264.

[27] Galez, C.; Mugnier, Y.; Bouillot, J.; Lambert, Y.; Le Dantec, R.: Synthesis and characterisation of $Fe(IO_3)_3$ nanosized powder. *J. Alloys Compd.* **416**(1-2) (2006) 261-264.

[28] Lambert, Y.; Le Dantec, R.; Mugnier, Y.; Galez, C.; Plenet, J. C.; Bouillot, J.; Hayakawa, H.; Uesu, Y.: Second-harmonic generation imaging of $LiIO_3$/Laponite nanocomposite waveguides. *Jap. J. of Appl. Phys.* **45**(9B) (2006) 7525-7530.

[29] Le Roy, J.; Crettez, J. M.; Coquet, E.; Bouillot, J.: Structure of lithium iodate - iodic acid solid solution $Li_{1-x}H_xIO_3$ (x=0.33). *Solid State Commun.* **75**(7) (1990) 539-543.

[30] Mugnier, Y.; Galez, C.; Crettez, J. M.; Bourson, P.; Bouillot, J.: Dielectric characterization and ionic conductivity of α-$LiIO_3$ crystals related to the growth conditions. *Solid State Commun.* **115**(11) (2000) 619-623.

[31] Mugnier, Y.; Galez, C.; Crettez, J. M.; Bourson, P.; Opagiste, C.; Bouillot, J.: Low-frequency relaxation phenomena in α-$LiIO_3$, the nature and role of defects. *J. Solid State Chem.* **168**(1) (2002) 76-84.

[32] Teyssier, J.; Le Dantec, R.; Galez, C.; Mugnier, Y.; Bouillot, J.; Plenet, J. C.: Lithium iodate nanocrystals in Laponite matrix for nonlinear optical applications. *Appl. Phys. Lett.* **85**(5) (2004) 710-711.

[33] Kurtz, S. A.; Perry, T. T.: A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials. *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 3798-3813.

[34] de Boer, J. L.; van Bolhuis, F.; Olthof-Hazekamp; Vos, A.: Reinvestigation of the crystal structure of lithium iodate. *Acta Cryst.* **21** (1966) 841-843.

[35] Bergman, J. G.; Wood, J. S.: Structure of thallium(I) iodate. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **43** (1987) 1831-1832.

[36] Rogers, M. T.; Helmhotz, L.: The crystal structure of iodic acid. *J. Am. Chem. Soc.* **63**(1) (1941) 278-284.

[37] Stahl, K.; Szafranski, M.: A neutron powder diffraction study of HIO_3 and DIO_3. *Acta crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **48** (1992) 1571-1574.

[38] Svensson, C.; Stahl, K.: The structure of $NaIO_3$ at 293K. *J. Solid State Chem.* **77** (1988) 112-116.

[39] Hamid, S. A.: Symmetry of KJO_3 and structure of room-temperature phase. *Z. Kristallogr.* **137**(5-6) (1973) 412-421.

[40] Alcock, N. W.: The crystal structure of α-rubidium iodate. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **28** (1972) 2783-2788.

[41] Wang, C. G.: The crystal structure of cesium iodate. *Acta Chim. Sinica* **43** (1985) 271-274.

[42] Keve, E. T.; Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.: Pyroelectric ammonium iodate, a potential ferroelastic - crystal structure. *J. Chem. Phys.* **54**(6) (1971) 2556-2563.

[43] Dmitriev, V. G.; Gurzadyan, G. G.; Nikogosyan, D. N.: Handbook of Nonlinear Optical Crystals. *Springer Series in Optical Sciences, Ed. A. E. Siegman* **64** (1991).

[44] Chae, J. S.; Lee, K.; Jang, M. S.; Ro, J. H.: Infrared spectroscopic study of structural phase transition in α-$LiIO_3$. *J. Korean Phys. Soc.* **35**(5) (1999) 1367-1371.

[45] Crettez, J. M.; Coquet, E.; Michaux, B.; Pannetier, J.; Bouillot, J.; Orlans, P.; Nonat, A.; Mutin, J. C.: Lithium iodate - phase-transitions revisited. *Physica B + C* **144**(3) (1987) 277-291.

[46] Liang, J. K.; Rao, G. H.; Zhang, Y. M.: Polymorphism phase-transition and the relative stability of various phases in the $LiIO_3$ crystal. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **39**(1) (1989) 459-466.

[47] Lanfredi, A. M. M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A.: The crystal structure of dipotassium hydrogen diiodate(V) chloride. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **28** (1972) 1822-1826.

[48] Tofield, B. C.; Crane, G. R.; Bergman, J. G.: Structural aspects of nonlinear optics - optical-properties of $K_2H(IO_3)_2Cl$ and related compounds. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **70**(8) (1974) 1488-1495.

[49] Ghose, S.; Wan, C.: The crystal structure of synthetic lautarite, $Ca(IO_3)_2$. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **34** (1978) 84-88.

[50] Chen, X.; Xiao, W. Q.; Chang, X. N.; Zang, H. G.: Hydrothermal synthesis and crystal structure of strontium iodate, $Sr(IO_3)_2$. *J. Alloys Compd.* **381**(1-2) (2004) 229-233.

[51] Petricek, V.; Maly, K.; Kratochvil, B.; Podlahova, J.; Loub, J.: Barium iodate (VII). *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **36** (1980) 2130-2132.

[52] Kellersohn, T.; Alici, E.; Esser, D.; Lutz, H. D.: $Pb(IO_3)_2$ - 1st halate of a bivalent main-group metal with layered structure - crystal-structure, IR-spectrum and Raman-spectrum. *Z. Kristallogr.* **203** (1993) 225-233.

[53] Bach, H.; Küppers, H.: Cadmium diiodate. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **34** (1978) 263-265.

[54] Bentria, B.; Benbertal, D.; Hebboul, Z.; M., B.-B.; Mosset, A.: Polymorphism of anhydrous cadmium iodate structure of ε-$Cd(IO_3)_2$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**(5) (2005) 894-&.

[55] Weil, M.: Dimorphism in mercury(II) iodate(V), preparation and thermal behaviour of α- and β-$Hg(IO_3)_2$, and single crystal structure analysis of β-$Hg(IO_3)_2$. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **58**(7) (2003) 627-632.

[56] Bach, H.: Dissertation. Kristallchemie und wachstumseigenschaften der neutralen jodate zweiwertiger kationen. *Dissertation*, Köln (1976).

[57] Liang, J. K.; Wang, C. G.: The structure of $Zn(IO_3)_2$ crystal. *Acta Chim. Sinica* **40**(11) (1982) 985-993.

[58] Liang, J. K.; Yu, Y. D.; Ding, S. L.: The structure and phase transitions of magnesium iodate crystals. *Acta Phys. Sinica* **27** (1978) 710-722.

[59] Liminga, R.; Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.: Pyroelectric α-$Cu(IO_3)_2$, crystal structure of the transition metal iodates III. *J. Chem. Phys.* **62**(11) (1975) 4388-4399.

[60] Peter, S.; Pracht, G.; Lange, N.; Lutz, H. D.: Zinc iodates - infrared and raman spectra, crystal structure of $Zn(IO_3)_2$•$2H_2O$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000) 208-215.

[61] Jansen, M.: Zur kristallstruktur von FeJ_30_9. *J. Solid State Chem.* **17** (1976) 1-6.

[62] Hector, A. L.; Henderson, S. J.; Levason, W.; Webster, M.: Hydrothermal synthesis of rare earth iodates from the corresponding periodates, structures of $Sc(IO_3)_3$, $Y(IO_3)_3$•$2H_2O$, $La(IO_3)_3$•$1/2H_2O$ and $Lu(IO_3)_3$•$2H_2O$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 198-202.

[63] Shklovskaya, R. M.; Arkhipov, S. M.; Kidyarov, B. I.; Tokareva, A. G.; Kuzina, V. A.: Solubility in the $Ga(IO_3)_3$-$LiIO_3$-H_2O system at 25°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* **25**(4) (1980) 618-620.

[64] Larson, A. C.; Cromer, D. T.: The crystal structure of $Zr(IO_3)_4$. *Acta Cryst.* **14** (1961) 128-132.

[65] Phanon, D.; Bentria, B.; Jeanneau, E.; Benbertal, D.; Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.: Crystal structure of $M(IO_3)_2$ metal iodates, twinned by pseudo-merohedry, with M^{II}: Mg^{II}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II} and Zn^{II}. *Z. Kristallogr.* **221**(9) (2006) 635-642.

[66] Phanon, D.; Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.: New materials for infrared non-linear optics. Syntheses, structural characterisations, second harmonic generation and optical transparency of $M(IO_3)_3$ metallic iodates. *J. Mater. Chem.* **17**(11) (2007) 1123-1130.

[67] Chen, X. A.; Xue, H. P.; Chang, X. A.; Zang, H. G.; Xiao, W. Q.: Hydrothermal synthesis and crystal structures of $Nd(IO_3)_3$ and $Al(IO_3)_3$. *J. Alloys Compd.* **398** (2005) 173-178.

[68] Chen, X. A.; Xue, H. P.; Chang, X. A.; Zang, H. G.; Xiao, W. Q.: Gallium tris(iodate), $Ga(IO_3)_3$. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **61** (2005) i109-i110.

[69] Chen, X. A.; Xue, H. P.; Chang, X. A.; Zhang, L.; Zang, H. G.; Xiao, W. Q.: Hydrothermal synthesis and crystal structures of two NLO compounds, $NaIO_3.(H_2O)$ and $In(IO_3)_3$. *J. Alloys Compd.* **415** (2006) 261-265.

[70] Ngo, N.; Kalachnikova, K.; Assefa, Z.; Haire, R. G.; Sykora, R. E.: Synthesis and structure of $In(IO_3)_3$ and vibrational spectroscopy of $M(IO_3)_3$ (M = Al, Ga, In). *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 3824-3830.

[71] Phanon, D.; Bentria, B.; Benbertal, D.; Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.: New potential materials for infrared nonlinear optics, preparation, characterisation and optical transparency of monometallic and bimetallic iodates. *Solid State Sci.* **8**(12) (2006) 1466-1472.

[72] Douglas, P.; Hector, A. L.; Levason, W.; Light, M. E.; Matthews, M. L.; Webster, M.: Hydrothermal synthesis of rare earth iodates from the corresponding periodate I, synthesis and structures of $Ln(IO_3)_3$ (*Ln* = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er) and $Ln(IO_3)_3$•$2H_2O$ (*Ln* = Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 479-483.

[73] Phanon, D.; Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.: New iodate materials as potential laser matrices, preparation and characterisation of α-$M(IO_3)_3$ (M = Y, Dy) and β-$M(IO_3)_3$ (M = Y, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er), structural evolution as a function of the Ln^{3+} cationic radius. *Solid State Sciences* **9**(6) (2007) 496-505.

[74] Phanon, D.; Brenier, A.; Gautier-Luneau, I.: Luminescence studies of Nd^{3+}- and Yb^{3+}-doped α-$Y(IO_3)_3$ and β-$Y(IO_3)_3$, transparent host matrix in the mid- and beginning of the far-infrared. *J. Lumin.* **129**(3) (2009) 203-207.

[75] Bentria, B.; Benbertal, D.; Bagieu-Beucher, M.; Masse, R.; Mosset, A.: Crystal structure of anhydrous bismuth iodate, $Bi(IO_3)_3$. *J. Chem. Crystallogr.* **33** (2003) 867-873.

[76] Bean, A. C.; Peper, S. M.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Structural relationships, interconversion, and optical properties of the uranyl iodates, $UO_2(IO_3)_2$ and $UO_2(IO_3)_2$•(H_2O), a comparison of reactions under mild and supercritical conditions. *Chem. Mater.* **13**(4) (2001) 1266-1272.

[77] Bray, T. H.; Ling, J.; Choi, E. S.; Brooks, J. S.; Beitz, J. V.; Sykora, R. E.; Haire, R. G.; Stanbury, D. M.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Critical role of water content in the formation and reactivity of uranium, neptunium, and plutonium iodates under hydrothermal conditions, implications for the oxidative dissolution of spent nuclear fuel. *Inorg. Chem.* **46**(9) (2007) 3663-3668.

[78] Albrecht-Schmitt, T. E.; Almond, P. M.; Sykora, R. E.: Cation-cation interactions in neptunyl(V) compounds, hydrothermal preparation and structural characterization of $NpO_2(IO_3)$ and α- and β-$AgNpO_2(SeO_3)$. *Inorg. Chem.* **42**(12) (2003) 3788-3795.

[79] Sykora, R. E.; Assefa, Z.; Haire, R. G.; Albrecht-Schmift, T. E.: Synthesis, structure, and spectroscopic properties of $Am(IO_3)_3$ and the photoluminescence behavior of $Cm(IO_3)_3$. *Inorg. Chem.* **44**(16) (2005) 5667-5676.

[80] Runde, W.; Bean, A. C.; Brodnax, L. F.; Scott, B. L.: Synthesis and characterization of f-element iodate architectures with variable dimensionality, α- and β-$Am(IO_3)_3$. *Inorg. Chem.* **45**(6) (2006) 2479-2482.

[81] Sykora, R. E.; Assefa, Z.; Haire, R. G.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Hydrothermal synthesis, structure, raman spectroscopy, and self-irradiation studies of $^{248}Cm(IO_3)_3$. *J. Solid State Chem.* **177**(12) (2004) 4413-4419.

[82] Sykora, R. E.; Assefa, Z.; Haire, R. G.; Albrecht-Schmitt, T. E.: The first structural determination of a trivalent californium compound with oxygen coordination. *Inorg. Chem.* **45**(2) (2006) 475-477.

[83] Ok, K. M.; Halasyamani, P. S.: New d(0) transition metal iodates - synthesis, structure, and characterization of $BaTi(IO_3)_6$, $LaTiO(IO_3)_5$, $Ba_2VO_2(IO_3)_4$•(IO_3), $K_2MoO_2(IO_3)_4$, and $BaMoO_2(IO_3)_4$•H_2O. *Inorg. Chem.* **44**(7) (2005) 2263-2271.

[84] Chang, H. Y.; Kim, S. H.; Halasyamani, P. S.; Ok, K. M.: Alignment of lone pairs in a new polar material, synthesis, characterization, and functional properties of $Li_2Ti(IO_3)_6$ *J. Am. Chem. Soc.* **131**(7) (2009) 2426-2427.

[85] Chang, H. Y.; Kim, S. H.; Ok, K. M.; Halasyamani, P. S.: Polar or nonpolar? A^+ cation polarity control in $A_2Ti(IO_3)_6$ (A = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl). *J. Am. Chem. Soc.* **131**(19) (2009) 6865-6873.

[86] Sun, C. F.; Hu, C. L.; Kong, F.; Yang, B. P.; Mao, J. G.: Syntheses and crystal structures of four new silver(I) iodates with d^0-transition metal cations. *Dalton Trans.* **39** (2010) 1473-1479.

[87] Schellhaas, F.; Hartl, H.; Frydrych, R.: Die kristallstruktur von kaliumhexajodatogermanat(IV). *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **28** (1972) 2834-2838.

[88] Shehee, T. C.; Pehler, S. F.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Hydrothermal synthesis and structures of the homoleptic iodate complexes $[M(IO_3)_6]^{2-}$ (M = Mo, Zr). *J. Alloys Compd.* **388**(2) (2005) 225-229.

[89] Liu, X. M.; Li, G. H.; Hu, Y. W.; Yang, M.; Kong, X. G.; Shi, Z.; Feng, S. H.: Hydrothermal synthesis and crystal structure of polar and nonpolar compounds in indium iodate family. *Cryst. Growth Des.* **8**(7) (2008) 2453-2457.

[90] Lan, Y. C.; Chen, X. L.; Tao, Z.; Xie, A. Y.; Jiang, P. Z.; Xu, T.; Xu, Y. P.: X-ray powder diffraction data and rietveld refinement for a new iodate: $(LiFe_{1/3})(IO_3)_2$. *Powder Diffr.* **17**(2) (2002) 132-134.

[91] Tang, D. S.; Fu, Z. M.; Li, W. X.: Investigation of the pseudo-binary system $LiIO_3$-$Zn(IO_3)_2$. *Acta Chim. Sinica* **30**(2) (1981) 234-241.

[92] Kalinin, V. R.; Iliukhin, V. V.; Belov, N. V.: Refinment crystal-structure of mixed rubidium and lithium iodate, $RbIO_3$*$2LiIO_3$. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **241** (1978) 583-585.

[93] Sen Gupta, P. K.; Ghose, S.; Schlemper, E. O.: Structural chemistry of copper and zinc minerals, the crystal-structure and predicted magnetic-behavior of $NaCu(IO_3)_3$ a quasi-one-dimensional magnetic system. *Z. Kristallogr.* **181** (1987) 167-177.

[94] Ling, J.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Square-planar noble metal iodate $[M(IO_3)_4]^{n-}$ (M = Pd^{II}, Au^{III}; n=2, 1) anions and their ability to form polar and centrosymmetric architectures. *Eur. J. Inorg. Chem.* (5) (2007) 652-655.

[95] Chen, X. A.; Zhang, L.; Chang, X. N.; Xue, H. P.; Zang, H. G.; Xiao, W. Q.; Song, X. M.; Yan, H.: $LiMoO_3(IO_3)$, A new molybdenyl iodate based on (WO_3)-type sheets with large SHG response. *J. Alloys Compd.* **428**(1-2) (2007) 54-58.

[96] Sykora, R. E.; Ok, K. M.; Halasyamani, P. S.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Structural modulation of molybdenyl iodate architectures by alkali metal cations in $AMoO_3(IO_3)$ (A = K, Rb, Cs), a facile route to new polar materials with large SHG responses. *J. Am. Chem. Soc.* **124**(9) (2002) 1951-1957.

[97] Sykora, R. E.; Wells, D. M.; Albrecht-Schmitt, T. E.: New molybdenyl iodates: Hydrothermal preparation and structures of molecular $K_2MoO_2(IO_3)_4$ and two-dimensional β-$KMoO_3(IO_3)$. *J. Solid State Chem.* **166**(2) (2002) 442-448.

[98] Shvareva, T. Y.; Almond, P. M.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Crystal chemistry and ion-exchange properties of the layered uranyl iodate $K[UO_2(IO_3)_3]$. *J. Solid State Chem.* **178**(2) (2005) 499-504.

[99] Bean, A. C.; Ruf, M.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Excision of uranium oxide chains and ribbons in the novel one-dimensional uranyl iodates $K_2[(UO_2)_3(IO_3)_4O_2]$ and $Ba[(UO_2)_2(IO_3)_2O_2]$•(H_2O). *Inorg. Chem.* **40**(16) (2001) 3959-3963.

[100] Bean, A. C.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Cation effects on the formation of the one-dimensional uranyl iodates $A_2[(UO_2)_3(IO_3)_4O_2]$ (A = K, Rb, Tl) and $AE[(UO_2)_2(IO_3)_2O_2]$•(H_2O) (AE = Sr, Ba, Pb). *J. Solid State Chem.* **161**(2) (2001) 416-423.

[101] Sykora, R. E.; Ok, K. M.; Halasyamani, P. S.; Wells, D. M.; Albrecht-Schmitt, T. E.: New one-dimensional vanadyl iodates, hydrothermal preparation, structures, and NLO properties of $A[VO_2(IO_3)_2]$ (A = K, Rb) and $A[(VO)_2(IO_3)_3O_2]$ (A = NH4, Rb, Cs). *Chem. Mater.* **14**(6) (2002) 2741-2749.

[102] Sullens, T. A.; Almond, P. M.; Byrd, J. A.; Beitz, J. V.; Bray, T. H.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Extended networks, porous sheets, and chiral frameworks - thorium materials containing mixed geometry anions, structures and properties of $Th(SeO_3)(SeO_4)$, $Th(IO_3)_2(SeO_4)(H_2O)_3$•$H_2O$,and $Th(CrO_4)(IO_3)_2$. *J. Solid State Chem.* **179**(4) (2006) 1192-1201.

[103] Sykora, R. E.; McDaniel, S. M.; Wells, D. M.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Mixed-metal uranium(VI) iodates, hydrothermal syntheses, structures, and reactivity of $Rb[UO_2(CrO_4)(IO_3)$•$(H_2O)]$, $A_2[UO_2(CrO_4)(IO_3)_2]$ (A = K, Rb, Cs), and $K_2[UO_2(MoO_4)(IO_3)_2]$. *Inorg. Chem.* **41**(20) (2002) 5126-5132.

[104] Sykora, R. E.; Wells, D. M.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Hydrothermal synthesis and structure of a new one-dimensional, mixed-metal U(VI) iodate, $CS_2[(UO_2)(CrO_4)(IO_3)_2]$. *Inorg. Chem.* **41**(9) (2002) 2304-2306.

[105] Bean, A. C.; Campana, C. F.; Kwon, O.; Albrecht-Schmitt, T. E.: A new oxoanion: $[IO_4]^{3-}$ containing I(V) with a stereochemically active lone-pair in the silver uranyl iodate tetraoxoiodate(V), $Ag_4(UO_2)_4(IO_3)_2(IO_4)_2O_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **123**(36) (2001) 8806-8810.

Chapitre III : Mise en évidence d'un nouvel anion de l'iode (V), découvert avec les alcalins

III.1 Introduction **69**

III.2 Découverte du nouvel oxo-anion $[I_3O_8]^-$ dans NaI_3O_8 ..... **71**

III.2.1 Synthèse de NaI_3O_8 71

III.2.2 Étude structurale de NaI_3O_8 71

III.3 Étude de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ **74**

III.3.1 Synthèse de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 74

III.3.2 Caractérisation par DRX sur poudre de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 74

III.3.3 Étude structurale de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 75

III.3.4 Comparaison structurale avec β-$Cs_2I_4O_{11}$ 81

III.4 Étude de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ **82**

III.4.1 Synthèse de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 82

III.4.2 Caractérisation par DRX sur poudre de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 83

III.4.3 Étude structurale de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 84

III.4.4 Comparaison structurale avec α-$Cs_2I_4O_{11}$ 91

III.4.5 Spectroscopie infrarouge de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 92

III.4.6 GSH sur poudre de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ 92

III.5 Étude de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ **93**

III.5.1 Synthèse de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ 93

III.5.2 Caractérisation par DRX sur poudre de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ 94

III.5.3 Étude structurale de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ 94

III.5.4 Comparaison structurale avec $Rb_2I_6O_{15}(OH)_2 \cdot (H_2O)$ 103

III.6 Principe de la valence de liaison **104**

III.7 Calculs DFT et analyse ELF dans $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ **106**

III.8 Étude de $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$ **109**

III.8.1 Caractérisation par DRX sur poudre de $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$ 110

III.8.2 Caractérisation par DRX sur monocristal de $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$ 110

III.9 Conclusion **115**

Références bibliographiques **117**

III.1 Introduction

L'anion $[I_3O_8]^-$ a été mis en évidence pour la première fois, à l'Institut Néel par D. Phanon en 2006, dans la phase non centrosymétrique NaI_3O_8 **[1, 2]**. Cet anion $[I_3O_8]^-$ a été mentionné dans la littérature en 1941 pour les composés KI_3O_8 et RbI_3O_8 **[3]** mais aucune caractérisation structurale n'a été réalisée. Cet anion avait été nommé « pyroiodate » car obtenu par mélange de l'iodate d'alcalin (KIO_3 ou $RbIO_3$) et de l'anhydride iodique I_2O_5 chauffé à 170°C. Quant au composé HI_3O_8 cité dans certaines publications **[4-9],** il devrait être identifié comme le complexe **[**HIO_3]·[I_2O_5] avec une interaction intermoléculaire I···O (2.572(2) Å) entre l'acide et l'anhydride iodique.

Jusqu'à présent, seuls des anions polynucléaires de l'iode heptavalent étaient connus comme $[I_2O_9]^{4-}$, $[I_2O_{10}]^{6-}$ ou encore $[I_3O_{14}]^{7-}$ **[10]**. Pour l'iode pentavalent I(V), il existe deux anions iodate simples : $[IO_3]^-$ largement étudié et $[IO_4]^{3-}$ récemment caractérisé dans les phases $Ag_4(UO_2)_4(IO_3)_2(IO_4)_2O_2$ et $Ba[(MoO_2)_6(IO_4)_2O_4].H_2O$ **[11, 12]**.

L'anion $[I_3O_8]^-$ est donc le premier anion polynucléaire de l'iode pentavalent caractérisé, possédant trois paires libres d'électrons (Figure III.1). Il est issu de la condensation de groupements $[IO_3]^-$ en solution d'acide nitrique concentré **[1, 2]**.

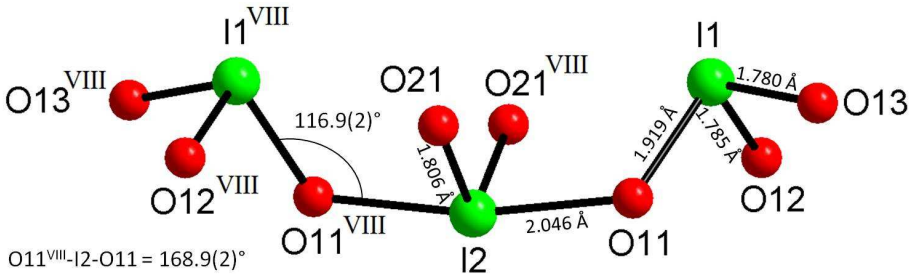


Figure III.1 : Représentation de l'anion $[I_3O_8]^-$ dans NaI_3O_8.
Carte de symétrie : ^{VIII} (-x+1, -y, z).

Les premières caractérisations de NaI_3O_8 montrent qu'il cristallise avec une structure non centrosymétrique, possède un comportement thermique et un seuil de dommage optique sur poudre satisfaisants, est transparent dans l'infrarouge. De plus, lors de la synthèse, il peut être obtenu sous forme de cristaux de taille millimétrique. Aussi ce composé est prometteur comme matériau pour l'ONL quadratique (voir chapitre VIII).

La découverte de $[I_3O_8]^-$ a ouvert la voie à une nouvelle chimie. Aussi nos efforts se sont portés sur la recherche de nouvelles phases pouvant contenir cet anion. De nombreuses tentatives d'échange des ions Na^+ de NaI_3O_8, par K^+, Rb^+ et Cs^+ en solution ou avec résine échangeuse d'ions sont restés vaines.

Les synthèses par voie hydrothermale ont donc été entreprises. Elles ont conduit à l'obtention de deux phases centrosymétriques contenant l'anion $[I_3O_8]^-$: les composés β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ et $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ **[13]**.

Une recherche dans les banques de données ICSD montre que ces composés ont déjà été caractérisés comme β-$Cs_2I_4O_{11}$ et $Rb_2I_6O_{15}(OH)_2.(H_2O)$ **[14].** Dans ces précédentes études, ces deux structures ont été décrites comme l'agencement de groupements $\{IO_3\}$ et $\{IO_4\}$ asymétriques séparés par des cations Cs^+ ou Rb^+, l'anion $[I_3O_8]^-$ n'a pas été mentionné **[15]**.

Dans les structures d'iodates contenant l'anion $[IO_3]^-$, l'environnement de l'atome d'iode I(V) est formé par trois liaisons fortes I-O de longueur moyenne égale à 1.80 Å menant à une configuration tétraédrique AX_3E. Il complète sa sphère de coordination par trois interactions I···O avec des distances comprises entre 2.45 Å et 3.00 Å, situées autour de la paire libre d'électrons. Cela conduit à une géométrie octaédrique déformée de l'atome d'iode **[16]**. Dans le cas de l'anion $[IO_4]^{3-}$ **[11, 12]**, l'atome d'iode possède une géométrie AX_4E avec deux liaisons courtes I-O comprises entre 1.818(6) Å et 1.88(2) Å et deux liaisons axiales plus longues comprises entre 1.97(2) Å et 2.054(6) Å en accord avec les calculs effectués par méthode DFT (Théorie fonctionnelle de la densité) **[11]**. Deux interactions I···O entre 2.71 Å et 2.95 Å complètent la sphère octaédrique déformée autour de l'atome d'iode.

Les deux descriptions établies en 2005 par Ok et ses collaborateurs sur les complexes alcalins β-$Cs_2I_4O_{11}$ et $Rb_2I_6O_{15}(OH)_2.(H_2O)$ sont basées sur des choix différents de longueur de liaison I-O **[15]**. Par exemple pour β-$Cs_2I_4O_{11}$, les groupements $\{IO_4\}$ sont décrits avec trois liaisons fortes I-O comprises entre 1.784(4) Å et 1.938(4) Å et une quatrième liaison égale à 2.441(4) Å et 2.481(4) Å. Cette distance longue est habituellement considérée comme une interaction intermoléculaire **[7]**.

Par ailleurs, dans $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$, la plus courte interaction I···O entre un anion $[IO_3]^-$ et une molécule d'acide iodique HIO_3 est égale à 2.316(5) Å. Cette distance I···O est du même ordre de grandeur que la plus longue distance (2.201(4) Å) que l'on a considérée comme liaison. Ainsi pour justifier notre description chimique de cette structure, des calculs de valence de liaison (BV « *Bond Valence* » et BVS « *Bond Valence Sum* ») et de DFT ont été effectués. Pour ces calculs, une collaboration avec Hélène Jamet du Département Chimie Moléculaire (DCM) de Grenoble et Julien Pilmé du Laboratoire de Chimie Théorique de Paris a été établie.

Par ailleurs, une phase polymorphe du césium α-$Cs_2I_4O_{11}$ avait été également caractérisée par Ok et ces collaborateurs en 2004 **[17]**. Nous avons à nouveau synthétisé cette phase afin d'en donner une nouvelle description. Cette phase, renommée α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$, met en évidence le premier anion polymère de l'iode pentavalent $[I_3O_8^-]_\infty$.

Le composé $RbIO_3(HIO_3)_2$ isolé au cours de la synthèse de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$, sera également étudié dans ce chapitre.

III.2 Découverte du nouvel oxo-anion $[I_3O_8]^-$ dans NaI_3O_8

III.2.1 Synthèse de NaI_3O_8

NaI_3O_8 a été obtenu pour la première fois au laboratoire au cours de la synthèse d'un bimétallique $NaIn(IO_3)_4$, en fort excès d'iodate de sodium $NaIO_3$ par rapport au sel d'indium **[1]**. NaI_3O_8 est obtenu en milieu acide nitrique concentré. De nombreux essais ont permis d'optimiser la synthèse. La concentration en $NaIO_3$ doit être comprise entre 0.1M et 0.4M sous peine de ne pas former la bonne phase. L'iodate de sodium $NaIO_3$ est solubilisé dans l'acide nitrique 7M, le mélange réactionnel est chauffé entre 45 et 70°C. Pour des températures inférieures à 45°C, il se forme un mélange de deux phases, l'une étant la phase souhaitée NaI_3O_8 et l'autre correspondant à $HIO_3 \cdot I_2O_5$ **[5].** L'utilisation de l'eau comme solvant conduit à la phase $NaIO_3 \cdot H_2O$. Tandis que l'ajout d'acide iodique HIO_3 ou d'iodate de lithium $LiIO_3$ en plus de $NaIO_3$ permet d'augmenter le rapport molaire $[IO_3]/[Na]$, mais mène de nouveau à l'obtention de la phase $HIO_3 \cdot I_2O_5$ **[5]**. La cristallisation dans l'acide nitrique débute lorsqu'on atteint un mélange correspondant à la composition azéotropique du système eau-acide nitrique (14.4M). Le temps au bout duquel on voit l'apparition des cristaux en solution dépend fortement de la concentration en acide nitrique. Ainsi, une solution faiblement concentrée en acide nitrique nécessite une évaporation presqu'à sec alors qu'une solution plus concentrée, comme le 7M par exemple, permet une cristallisation quand la moitié du solvant s'est évaporée.

III.2.2 Étude structurale de NaI_3O_8

NaI_3O_8 cristallise dans le système quadratique, groupe d'espace $P\bar{4}$ avec les paramètres de maille suivants : a = 8.082(1) Å, c = 5.741(1) Å, V = 375.0(1) Å^3, Z' = 2. L'unité asymétrique est formée de deux atomes de sodium en position spéciale sur les axes $\bar{4}$ (site 1b et 1d) et d'un groupement iodate $\{IO(IO_3)\}$ où l'un des atomes d'iode est également en position spéciale sur un axe 2 (site 2g) permettant l'obtention de l'anion $[I_3O_8]^-$.

L'anion $[I_3O_8]^-$ est constitué de deux groupements iodate terminaux $I(1)O_3^-$ dans lesquels l'atome d'iode I1 est en géométrie tétraédrique du type AX_3E. L'atome d'iode central possède une géométrie bipyramidale trigonale du type AX_4E. Les distances I-O terminales comprises entre 1.780(4) Å et 1.806(4) Å correspondent à des liaisons doubles alors que les distances I-O pontant deux atomes d'iode (I-O-I, liaisons simples) sont plus longues et sont égales à 1.919(3) Å et 2.046(3) Å (Figure III.1). Les atomes d'iode I1 et I2 complètent leurs sphères de coordination respectivement par trois et deux interactions I···O comprises entre 2.479(4) Å et 2.910(4) Å conduisant à des géométries octaédriques.

L'anion $[I_3O_8]^-$ peut être considéré comme issu de la condensation de trois groupements iodate $[IO_3]^-$. Ainsi la condensation de deux groupements par déshydratation conduit à l'anhydride iodique. Un troisième groupement iodate se condense par formation d'une liaison dative (Figure III.2).

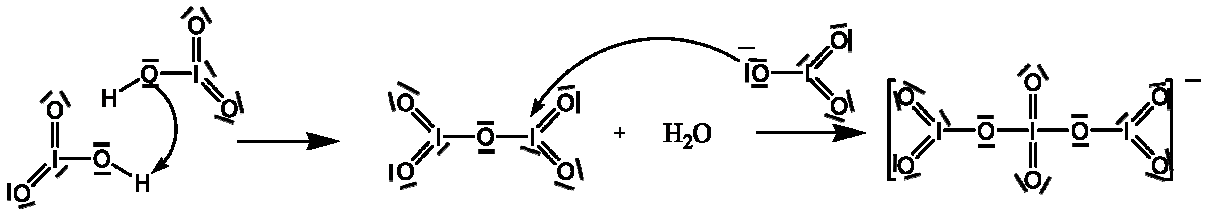


Figure III.2 : Schéma réactionnel de la formation de l'anion $[I_3O_8]^-$.

L'anion $[I_3O_8]^-$ coordonne quatre atomes de sodium, deux de façon monodente via des atomes d'oxygène O12 et deux de façon chélatante par l'intermédiaire des atomes d'oxygène O11 et O13 menant à des cycles à quatre chaînons. Les atomes d'oxygène O21 ne coordonnent aucun métal (figure III.3).

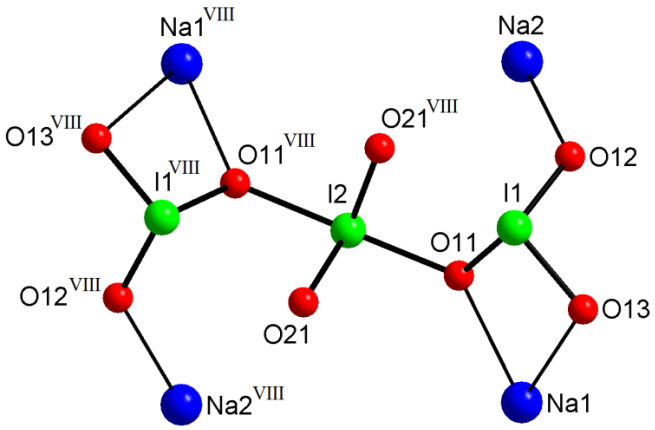


Figure III.3 : Mode de coordination de l'anion $[I_3O_8]^-$ sur les atomes de sodium.
Carte de symétrie : ^{VIII} (-x+1, -y, z).

L'atome de sodium Na1 est coordonné à huit atomes d'oxygène provenant de quatre anions $[I_3O_8]^-$ et forme un prisme trigonal bicapé déformé (Figure III.4) avec un angle entre

les deux plans trigonaux de 22.3°. Les distances Na1-O et les angles O-Na1-O sont respectivement comprises entre 2.420(3) Å et 2.707(4) Å et entre 60.5(1)° et 146.2(1)°. Pour Na2, il s'agit d'une géométrie tétraédrique légèrement déformée. Les distances Na2-O sont toutes égales à 2.319(4) Å (axe $\bar{4}$). Les angles O-Na2-O varient entre 107.5(1)° et 113.5(2)° autour des valeurs du tétraèdre parfait (109.5°).

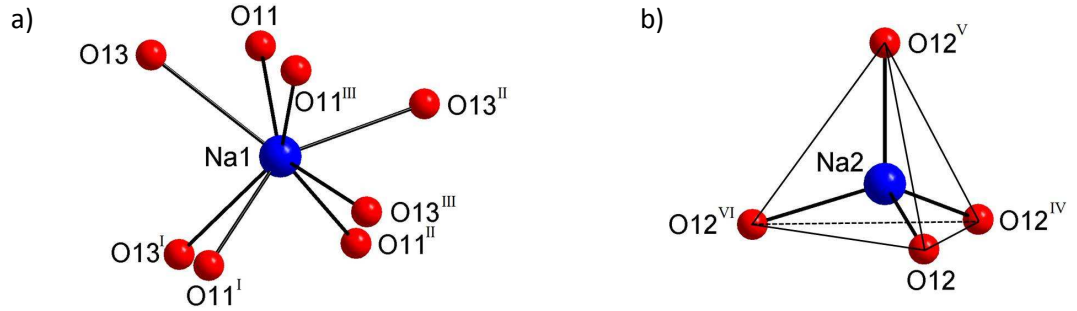


Figure III.4 : Environnement des atomes de sodium Na1 (a) et Na2 (b) dans NaI_3O_8.
Cartes de symétrie : ^{I} (-x+1, -y+1, z) ; ^{II} (-y+1, x, -z+1) ; ^{III} (y, -x+1, -z+1) ; ^{IV} (-y, x, -z+1) ; ^{V} (-x, -y, z) ; ^{VI} (y, -x, -z+1).

L'étude structurale révèle une organisation bidimensionnelle en feuillets qui s'étendent parallèlement au plan (001). Les atomes de sodium situés dans un même plan mènent aux distances intermétalliques Na1···Na1 = Na2···Na2 =8.082(1) Å. Des distances plus courtes entre un atome Na1 et quatre voisins Na2 sont observées (5.715(1) Å). Les connexions entre les atomes de sodium se font par l'intermédiaire de ponts iodate $[I_3O_8]^-$. Les feuillets s'empilent selon la direction [001] et se connectent les uns aux autres par l'intermédiaire d'interactions I···O (I1-O13 = 2.643(4) Å et I1-O21 = 2.479(4) Å) conduisant à un réseau tridimensionnel. Les distances inter-feuillets sont égales à 5.741(1) Å correspondant au paramètre *c* (Figure III.5).

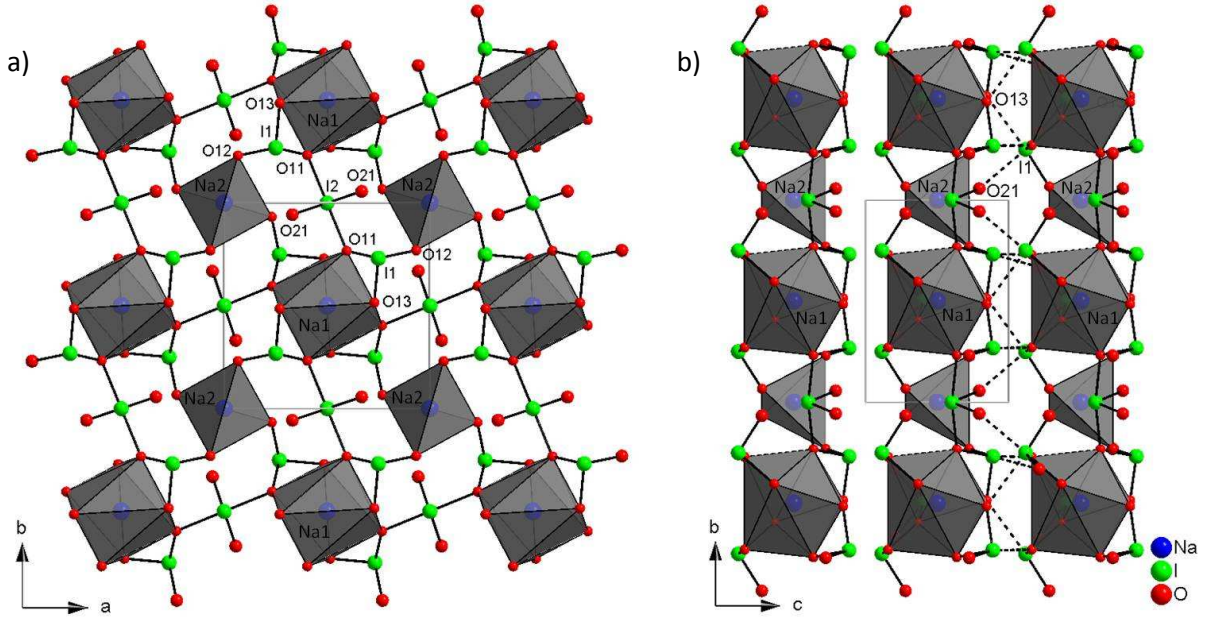


Figure III.5 : Projection de la structure de NaI_3O_8 dans les plans (001) (a) et (100) (b).

III.3 Étude de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$

III.3.1 Synthèse de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$

Les cristaux de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ sont obtenus par synthèse hydrothermale avec un rapport molaire [I]/[Cs] = 3. Ainsi, $2x10^{-3}$ mol de carbonate de césium (Cs_2CO_3), $1.2x10^{-2}$ mol d'acide iodique (HIO_3) et 6 mL d'eau conduisent à une solution laiteuse blanche avec un dégagement gazeux (CO_2). Le mélange réactionnel est placé dans un autoclave puis chauffé dans une étuve jusqu'à 220°C pendant 48 heures. Un refroidissement lent de 10°C/h jusqu'à température ambiante conduit à l'obtention de cristaux en forme de plaquettes incolores au sein d'une solution de couleur jaune limpide. Ces cristaux sont filtrés, rincés avec de l'eau distillée et à l'éthanol puis séchés à 80°C dans une étuve. Le rendement molaire de la réaction avoisine les 94%. L'analyse élémentaire de ce composé donne la composition suivante :

% massiques calculés : Cs 28.00 ; I 53.46 ; O 18.54

% massiques expérimentaux : Cs 27.6 ; I 52.38

III.3.2 Caractérisation par DRX sur poudre de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$

Le diffractogramme de poudre de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ a été enregistré sur un diffractomètre Siemens D5000 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha1}$ (λ = 1.54056 Å) puis comparé au diffractogramme calculé à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal (Figure III.6). La similitude des diagrammes montre que la phase obtenue est pure.

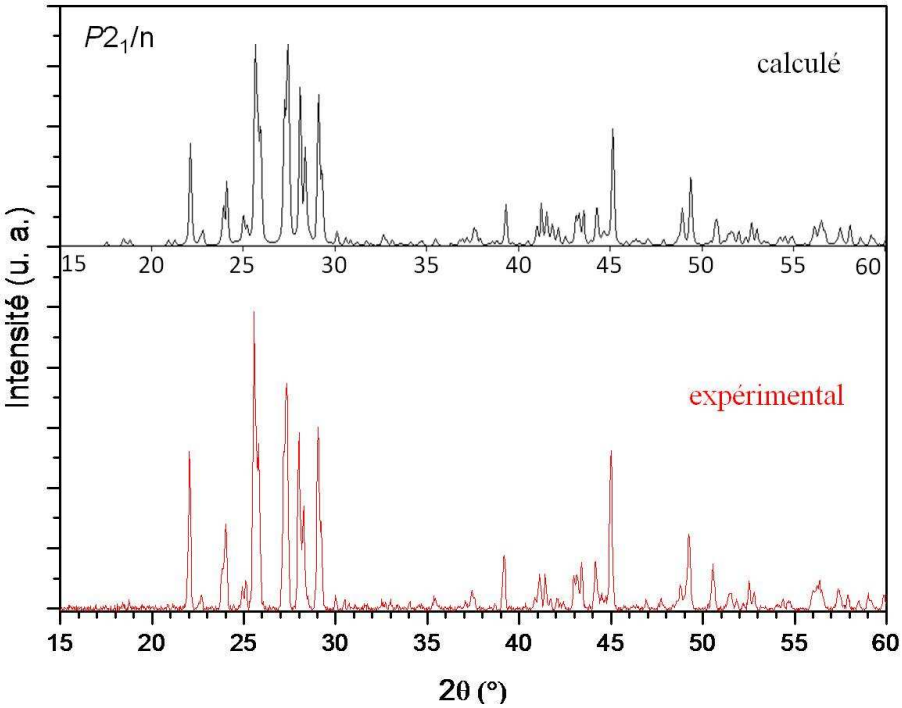


Figure III.6 : Diffratogrammes de poudre expérimental à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha1}$ (λ = 1.54056 Å) (rouge) et calculé (noir) avec le programme Poudrix de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

III.3.3 Étude structurale de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$

Une plaquette monocristalline a été choisie puis montée sur une tête goniométrique. Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ce composé sont présentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Données cristallographiques et affinement structural de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

Formule	**β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$**
Forme - Couleur	Plaquette incolore
Dimension du cristal (mm)	0. 055x0.16x0.25
Masse molaire (g.mol^{-1})	949.42
Système cristallin	Monoclinique
Température (K)	293
λ ($K_{\bar{\alpha}}$(Ag)) (Å)	0.56087
Groupe d'espace (n°)	$P2_1/n$ (14)
***a* (Å)**	12.733(1)
***b* (Å)**	7.437(1)
***c* (Å)**	14.359(1)
***β* (°)**	106.98(1)
***V* (Å^3)**	1300.4(2)
Z	4
D_x (g.cm^{-3})	4.849
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	8.016
F(000)	1640
Domaine de balayage en θ (°)	3.2-21.4
Limites d'indice (h k l)	-16≤15; -9≤9; -18≤16
Réflexions mesurées	20721
Réflexions indépendantes	2973
Nombre de paramètres affinés	155
R_{int}	0.037
R_1 [(a)]	0.031 (pour 2704 réflexions avec I>2σ (I))
ωR_2 [(b)]	0.065
Qualité de l'affinement (S)	1.291
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e.Å^{-3})	2.160/-1.222

[(a)]$R_1 = \Sigma\, ||Fo|-|Fc||/\Sigma|Fo|$, [(b)]$\omega R_2 = [\Sigma(\omega(Fo^2-Fc^2)^2)/\Sigma(\omega(Fo^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1/[(\sigma^2Fo^2)+(aP)^2+bP]$ et $P = (\max(Fo^2)+2Fc^2)/3$

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope (U_{eq}) sont présentés dans le tableau III.2 tandis que les facteurs de déplacement anisotrope sont présentés dans le tableau III.3. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés respectivement dans les tableaux III.4, III.5 et III.6.

Tableau III.2 : Coordonnées atomiques du composé β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

Atome	**x**	**y**	**z**	**U_{eq} (Å^2)**
Cs1	0.4408(1)	-0.2524(1)	0.5709(1)	0.025(1)
Cs2	0.4358(1)	0.2542(1)	1.0602(1)	0.026(1)
I1	0.7441(1)	0.4636(1)	0.7371(1)	0.012(1)
I2	0.5018(1)	0.2767(1)	0.7693(1)	0.012(1)
I3	0.2749(1)	0.0182(1)	0.7673(1)	0.013(1)
I4	0.2758(1)	0.2201(1)	0.5049(1)	0.015(1)
O11	0.6414(4)	0.6133(8)	0.7546(5)	0.023(1)
O12	0.7113(5)	0.4654(9)	0.6080(4)	0.028(1)
O21	0.5549(5)	0.3200(9)	0.8964(4)	0.023(1)

O22	0.5034(4)	0.0357(7)	0.7656(4)	0.019(1)
O23	0.6594(4)	0.2546(7)	0.7481(4)	0.016(1)
O24	0.3414(4)	0.2536(7)	0.7793(4)	0.016(1)
O31	0.1416(4)	0.1136(8)	0.7503(5)	0.021(1)
O32	0.3165(5)	-0.0305(9)	0.8947(4)	0.027(1)
O41	0.3204(5)	0.0753(9)	0.4225(4)	0.026(1)
O42	0.4090(5)	0.2894(9)	0.5800(4)	0.026(1)
O43	0.2415(5)	0.0478(9)	0.5797(4)	0.026(1)

Tableau III.3 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs1	0.023(1)	0.028(1)	0.025(1)	0.001(1)	0.007(1)	0.001(1)
Cs2	0.033(1)	0.024(1)	0.023(1)	-0.001(1)	0.009(1)	0.001(1)
I1	0.013(1)	0.013(1)	0.013(1)	0.002(1)	0.005(1)	0.000(1)
I2	0.012(1)	0.011(1)	0.012(1)	0.000(1)	0.002(1)	0.000(1)
I3	0.012(1)	0.013(1)	0.014(1)	0.002(1)	0.005(1)	0.000(1)
I4	0.016(1)	0.018(1)	0.009(1)	-0.000(1)	0.002(1)	0.000(1)
O11	0.017(3)	0.019(3)	0.035(4)	0.004(3)	0.012(3)	0.004(2)
O12	0.037(3)	0.030(3)	0.015(3)	-0.002(3)	0.006(3)	-0.009(3)
O21	0.020(3)	0.037(4)	0.010(3)	-0.003(2)	0.001(2)	-0.003(3)
O22	0.018(3)	0.007(2)	0.033(3)	0.004(2)	0.009(2)	0.000(2)
O23	0.014(2)	0.009(2)	0.027(3)	0.001(2)	0.007(2)	-0.001(2)
O24	0.012(2)	0.008(2)	0.030(3)	0.000(2)	0.009(2)	-0.002(2)
O31	0.013(3)	0.022(3)	0.031(3)	0.000(3)	0.009(2)	0.000(2)
O32	0.036(3)	0.029(3)	0.014(3)	-0.001(3)	0.003(3)	-0.012(3)
O41	0.035(3)	0.033(3)	0.010(3)	-0.002(3)	0.007(2)	0.009(3)
O42	0.020(3)	0.041(4)	0.017(3)	-0.003(3)	0.003(2)	-0.004(3)
O43	0.038(3)	0.028(3)	0.014(3)	0.004(3)	0.009(3)	-0.009(3)

Tableau III.4 : Distances interatomiques Cs-O (Å) dans le composé β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Cs1	$O12^{III}$	3.155(6)	Cs2	O21	3.187(6)
Cs1	$O31^{VIII}$	3.204(6)	Cs2	O32	3.214(6)
Cs1	$O11^{XI}$	3.247(6)	Cs2	$O22^{IV}$	3.221(6)
Cs1	$O41^{III}$	3.289(7)	Cs2	$O21^{VII}$	3.222(7)
Cs1	$O42^{III}$	3.293(6)	Cs2	$O11^{VII}$	3.246(6)
Cs1	O41	3.304(6)	Cs2	$O31^{XIV}$	3.332(6)
Cs1	O43	3.410(7)	Cs2	$O43^{V}$	3.354(6)
Cs1	O22	3.427(6)	Cs2	$O32^{IV}$	3.456(7)
Cs1	$O42^{XI}$	3.439(7)	Cs2	$O12^{XIII}$	3.529(7)

Cartes de symétrie : ^{I} (x, y+1, z) ; ^{II} (-x+1, -y-1, -z+1) ; ^{III} (-x+1, -y, -z+1) ; ^{IV} (-x+1, -y, -z+2) ; ^{V} (-x+1/2, y+1/2, -z+3/2) ; ^{VI} (-x+3/2, y+1/2, -z+3/2) ; ^{VII} (-x+1, -y+1, -z+2) ; ^{VIII} (-x+1/2, y-1/2, -z+3/2) ; ^{IX} (x-1/2, -y+1/2, z-1/2) ; ^{X} (x+1/2, -y+1/2, z-1/2) ; ^{XI} (x, y-1, z) ; ^{XII} (-x+3/2, y-1/2, -z+3/2) ; ^{XIII} (x-1/2, -y+1/2, z+1/2) ; ^{XIV} (x+1/2, -y+1/2, z+1/2) ; ^{XV} (-x+1, -y+1, -z+1).

Tableau III.5 : Distances I-O (Å), valeurs de Bond Valence (BV) et de Bond Valence Sum (BVS) calculées pour les atomes d'iode à partir des données cristallographiques de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

Atomes	Distances / BV[a]	Atomes	Distances / BV
I1-O12	1.777(6) / 1.84	I3-O32	1.787(6) / 1.79
I1-O11	1.790(5) / 1.78	I3-O31	1.789(5) / 1.78
I1-O23	1.925(5) / 1.23	I3-O24	1.930(5) / 1.22
$I1\cdots O23^{VI}$	2.467(5) / 0.29	$I3\cdots O24^{VIII}$	2.436(5) / 0.31
$I1\cdots O41^{XIV}$	2.570(6) / 0.22	I3···O43	2.610(6) / 0.19
$I1\cdots O11^{XII}$	2.971(6) / 0.07	I3···O22	2.919(5) / 0.08
BVS[b] (I1)	**5.43**	**BVS[b] (I3)**	**5.37**

I2-O21	1.781(6) / 1.82	I4-O42	1.799(6) / 1.74
I2-O22	1.793(5) / 1.76	I4-O43	1.805(6) / 1.71
I2-O24	2.096(5) / 0.78	I4-O41	1.809(6) / 1.69
I2-O23	2.122(5) / 0.72	I4···O21^{IX}	2.804(6) / 0.11
I2···O42	2.631(6) / 0.18	I4···O32^{V}	2.809(6) / 0.11
I2···O31^{V}	3.064(6) / 0.06	I4···O12^{XV}	2.879(6) / 0.09
BVS^{b} (I2)	**5.32**	**BVS^{b} (I4)**	**5.45**

BV^{a} = exp ((R_0 - R_{ij})/b), b = 0.37 et R_0 (I-O) = 2.003, R_{ij}= distance I-O
BVS^{b} = ∑ exp ((R_0 - R_{ij})/b) avec la référence [18]
Cartes de symétrie : ^{V} (-x+1/2, y+1/2, -z+3/2) ; ^{VI} (-x+3/2, y+1/2, -z+3/2) ; ^{VIII} : (-x+1/2, y-1/2, -z+3/2) ; ^{IX} (x-1/2, -y+1/2, z-1/2) ; ^{XII} (-x+3/2, y-1/2, -z+3/2) ; ^{XIV} (x+1/2, -y+1/2, z+1/2) ; ^{XV} (-x+1, -y+1, -z+1).

Tableau III.6 : Angles (°) dans le composé β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O12^{III}	Cs1	O31^{VIII}	103.3(2)	O21	Cs2	O32	77.3(2)
O12^{III}	Cs1	O11^{XI}	131.1(2)	O21	Cs2	O22^{IV}	128.1(2)
O31^{VIII}	Cs1	O11^{XI}	67.5(1)	O32	Cs2	O22^{IV}	95.0(2)
O12^{III}	Cs1	O41^{III}	124.5(2)	O21	Cs2	O21^{VII}	89.6(2)
O31^{VIII}	Cs1	O41^{III}	128.2(1)	O32	Cs2	O21^{VII}	140.6(2)
O11^{XI}	Cs1	O41^{III}	66.3(2)	O22^{IV}	Cs2	O21^{VII}	121.4(2)
O12^{III}	Cs1	O42^{III}	76.0(2)	O21	Cs2	O11^{VII}	151.8(2)
O31^{VIII}	Cs1	O42^{III}	152.9(2)	O32	Cs2	O11^{VII}	128.0(2)
O11^{XI}	Cs1	O42^{III}	92.2(2)	O22^{IV}	Cs2	O11^{VII}	68.2(1)
O41^{III}	Cs1	O42^{III}	48.9(2)	O21^{VII}	Cs2	O11^{VII}	63.0(2)
O12^{III}	Cs1	O41	77.7(2)	O21	Cs2	O31^{XIV}	97.4(1)
O31^{VIII}	Cs1	O41	123.2(1)	O32	Cs2	O31^{XIV}	152.7(2)
O11^{XI}	Cs1	O41	149.0(2)	O22^{IV}	Cs2	O31^{XIV}	66.9(1)
O41^{III}	Cs1	O41	88.5(2)	O21^{VII}	Cs2	O31^{XIV}	64.9(1)
O42^{III}	Cs1	O41	83.5(2)	O11^{VII}	Cs2	O31^{XIV}	66.0(1)
O12^{III}	Cs1	O43	94.2(2)	O21	Cs2	O43^{V}	80.8(2)
O31^{VIII}	Cs1	O43	75.6(1)	O32	Cs2	O43^{V}	84.0(2)
O11^{XI}	Cs1	O43	126.0(2)	O22^{IV}	Cs2	O43^{V}	150.2(1)
O41^{III}	Cs1	O43	115.4(1)	O21^{VII}	Cs2	O43^{V}	57.1(2)
O42^{III}	Cs1	O43	131.4(2)	O11^{VII}	Cs2	O43^{V}	88.9(1)
O41	Cs1	O43	48.0(1)	O31^{XIV}	Cs2	O43^{V}	122.0(2)
O12^{III}	Cs1	O22	156.8(2)	O21	Cs2	O32^{IV}	66.9(2)
O31^{VIII}	Cs1	O22	66.0(1)	O32	Cs2	O32^{IV}	91.7(2)
O11^{XI}	Cs1	O22	65.7(1)	O22^{IV}	Cs2	O32^{IV}	62.1(1)
O41^{III}	Cs1	O22	74.5(1)	O21^{VII}	Cs2	O32^{IV}	117.2(1)
O42^{III}	Cs1	O22	123.2(1)	O11^{VII}	Cs2	O32^{IV}	118.1(1)
O41	Cs1	O22	91.0(1)	O31^{XIV}	Cs2	O32^{IV}	62.1(1)
O43	Cs1	O22	63.8(1)	O43^{V}	Cs2	O32^{IV}	147.5(2)
O12^{III}	Cs1	O42^{XI}	58.8(2)	O21	Cs2	O12^{XIII}	143.3(2)
O31^{VIII}	Cs1	O42^{XI}	65.9(2)	O32	Cs2	O12^{XIII}	66.7(2)
O11^{XI}	Cs1	O42^{XI}	74.8(1)	O22^{IV}	Cs2	O12^{XIII}	64.1(1)
O41^{III}	Cs1	O42^{XI}	120.9(2)	O21^{VII}	Cs2	O12^{XIII}	113.8(1)
O42^{III}	Cs1	O42^{XI}	92.3(2)	O11^{VII}	Cs2	O12^{XIII}	61.6(2)
O41	Cs1	O42^{XI}	135.9(2)	O31^{XIV}	Cs2	O12^{XIII}	117.7(1)
O43	Cs1	O42^{XI}	123.4(1)	O43^{V}	Cs2	O12^{XIII}	88.6(2)
O22	Cs1	O42^{XI}	126.2(1)	O32^{IV}	Cs2	O12^{XIII}	119.2(1)
				O22	I2	O23	84.2(2)
O12	I1	O11	100.6(3)	O24	I2	O23	170.0(2)
O12	I1	O23	97.2(3)	O32	I3	O31	101.9(3)
O11	I1	O23	92.3(2)	O32	I3	O24	95.8(3)
O21	I2	O22	102.0(3)	O31	I3	O24	91.5(2)
O21	I2	O24	91.8(2)	O42	I4	O43	101.3(3)
O22	I2	O24	86.6(2)	O42	I4	O41	98.1(3)
O21	I2	O23	93.9(2)	O43	I4	O41	98.2(3)

Le composé β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/n$ (n°14) avec les paramètres de maille suivants : a = 12.733(1) Å, b = 7.437(1) Å, c = 14.359(1) Å, β = 106.985(1)°, et V = 1300.4(2) Å^3. L'unité asymétrique est constituée de deux atomes de césium, un anion $[I_3O_8]^-$ et un anion iodate $[IO_3]^-$. Tous les atomes de ce composé sont en position générale.

L'anion $[I_3O_8]^-$ est constitué de deux groupements iodate terminaux ($I(1)O_3$ et $I(3)O_3$) où les atomes d'iode I1 et I3 sont en géométrie tétraédrique du type AX_3E alors que l'atome d'iode central I2 est lui en géométrie bipyramide trigonale du type AX_4E (Figure III.7). Les atomes d'iode I1 et I3 possèdent deux liaisons courtes avec un caractère de double liaison (I=O) dont la distance moyenne est égale à 1.786(5) Å. Les distances I1-O23 (1.925(5) Å) et I3-O24 (1.930(5) Å) sont plus longues puisque les atomes d'oxygène O23 et O24 sont en pont entre deux atomes d'iode (I1-O23-I2 et I2-O24-I3). L'atome d'iode I2 possède deux liaisons courtes avec un caractère de double liaison (I=O) (I2-O21 = 1.781(6) Å et I2-O22 = 1.793(5) Å) et deux longues (I2-O23 = 2.122(5) Å et I2-O24 = 2.096(5) Å). La géométrie AX_4E de l'atome d'iode central I2 est très similaire à ce qui est observé sur l'anion $[I_3O_8]^-$ dans NaI_3O_8 (I2-O11 = 2.046(3) Å et I2-O21 = 1.806(4) Å **[2]**), et dans l'anion $[IO_4]^{3-}$ pour lequel les liaisons axiales sont du même ordre de grandeur, elles sont comprises entre 1.97(2) Å et 2.054(6) Å **[11, 12]**. L'angle O23-I2-O24 vaut 170.0(2)°, valeur proche de celle observée dans NaI_3O_8 (168.9(2)°) et intermédiaire de celles observées dans l'anion $[IO_4]^{3-}$ (153.9(7)° et 175.7(2)°).

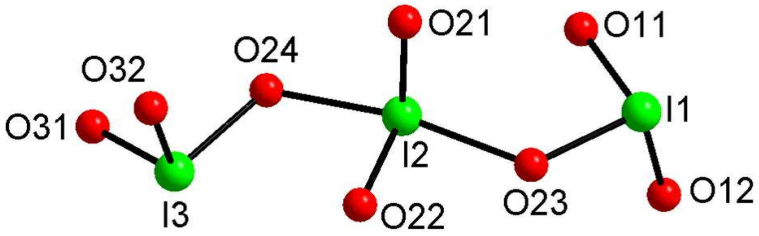


Figure III.7 : Représentation de l'anion $[I_3O_8]^-$ dans β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

L'environnement de l'atome d'iode I4 dans l'anion $I(4)O_3^-$ est formé de trois liaisons fortes de longueur moyenne égale à 1.804(6) Å, correspondant à une configuration AX_3E. Trois interactions I···O viennent compléter la sphère de coordination de l'iode avec des distances comprises entre 2.804(6) Å et 2.879(6) Å menant à un octaèdre déformé. L'anion $I(4)O_3^-$ coordonne quatre atomes de césium (3 Cs1 et 1 Cs2). Chaque atome d'oxygène ponte deux atomes de césium (Figure III.8). On observe la formation de deux cycles chélatants à quatre chaînons (O42 Cs1^{III} O41 I4) et (O41 Cs1 O43 I4).

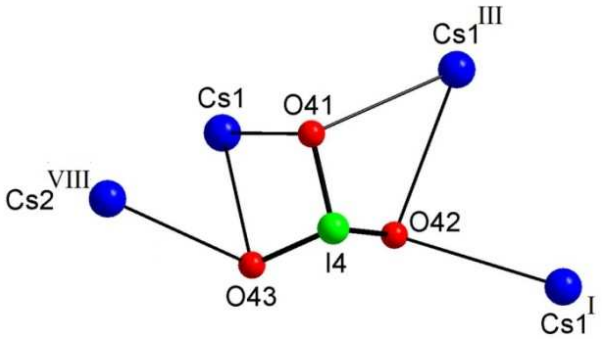


Figure III.8 : Coordination de l'anion $I(4)O_3^-$ sur les atomes de césium dans β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.
Cartes de symétrie : [I] (x, y+1, z) ; [III] (-x+1, -y, -z+1) ; [VIII] (-x+1/2, y-1/2, -z+3/2).

Pour les atomes d'iode terminaux I1 et I3 de l'anion $[I_3O_8]^-$, trois interactions viennent compléter la sphère de coordination octaédrique déformée (de 2.436(5) Å à 2.971(6) Å). Seules deux interactions I···O complètent celle deI2 (2.631(6) Å et 3.064(6) Å) **[16]** (Figure III.9). La géométrie des atomes d'iode ainsi que le calcul de BVS (BVS(I1) = 5.43, BVS(I2) = 5.32, BVS (I3) = 5.37 **[18]**) confirment la présence de leur paire libre. La différence entre la valeur du BVS calculé et théorique s'explique par la présence de la paire libre **[19]**.

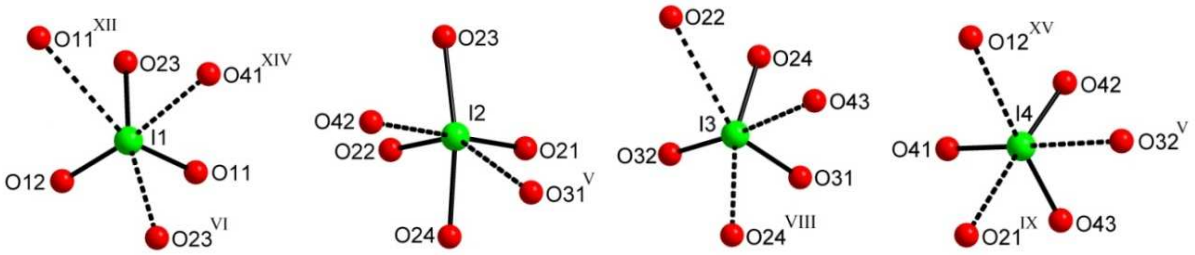


Figure III.9 : Environnement des atomes d'iode I1, I2, I3, et I4 pour les anions $[I_3O_8]^-$ (a, b et c) et $[IO_3]^-$ (d) dans β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.
Cartes de symétrie : [V] (-x+1/2, y+1/2, -z+3/2); [VI] (-x+3/2, y+1/2, -z+3/2); [VIII] (-x+1/2, y-1/2, -z+3/2); [IX] (x-1/2, -y+1/2, z-1/2); [XII] (-x+3/2, y-1/2, -z+3/2); [XIV] (x+1/2, -y+1/2, z+1/2); [XV](-x+1, -y+1, -z+1).

Le mode de coordination de l'anion $[I_3O_8]^-$ dans β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ est complexe (Figure III.10). Il coordonne neuf atomes de césium (4 Cs1 et 5 Cs2). Dans cet anion, six des huit atomes d'oxygène sont liés à des métaux, seuls O23 et O24 sont libres contrairement à $[I_3O_8]^-$ dans NaI_3O_8, où ce sont les atomes d'oxygène O21 et O21' de l'atome d'iode central qui ne sont pas liés aux métaux. Ainsi $[I_3O_8]^-$ coordonne de façon pontante six atomes de césium (4 Cs1 et 2 Cs2), par l'intermédiaire de O11, O12, O22, et O31, tandis que les trois atomes de césium restants sont chélatés par l'anion, conduisant à la formation de quatre cycles à six chaînons (O23 I1 O11 Cs2^{VII} O21 I2), (O21 Cs2 O32 I3 O24 I2), (O32 Cs2^{IV} O22 I2 O24 I3) et (O32 Cs2^{IV} O22 I2 O21 Cs2).

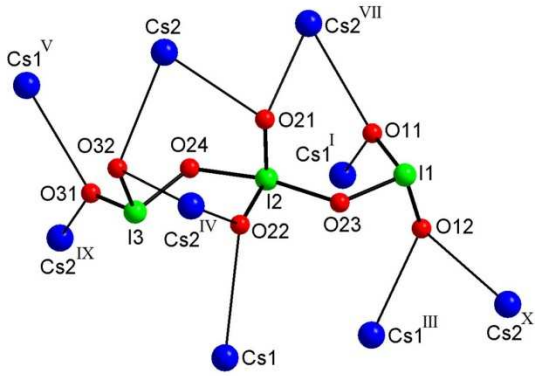


Figure III.10 : Coordination de l'anion $[I_3O_8]^-$ sur les atomes de césium (β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$).
Cartes de symétrie : [I] (x, y+1, z) ; [III] (-x+1, -y, -z+1); [IV] (-x+1, -y, -z+2) ; [V] (-x+1/2, y+1/2, -z+3/2) ; [VII] (-x+1, -y+1, -z+2) ; [IX] (x-1/2, -y+1/2, z-1/2) ; [X] (x+1/2, -y+1/2, z-1/2).

Les deux atomes de césium Cs1 et Cs2 sont coordonnés à neuf atomes d'oxygène. Pour décrire la géométrie autour des atomes de césium, il faut étudier les polyèdres susceptibles de se former avec une coordinence de neuf **[20]**. Ainsi il existe deux polyèdres possibles, le prisme trigonal tricapé et l'antiprisme d'Archimède monocapé. L'étude des polyèdres pour les atomes Cs1 et Cs2 laisse plutôt penser à des antiprismes d'Archimède monocapés (Figure III.11). Il est possible de définir deux plans pour chacun des deux polyèdres : ($O11^{XI}$ $O31^{VIII}$ $O12^{III}$ $O42^{III}$) et ($O41^{III}$ O22 O43 O41) pour Cs1 et (O32 $O22^{IV}$ $O11^{VII}$ $O43^{V}$) et (O21 $O32^{IV}$ $O31^{XIV}$ $O21^{VII}$) pour Cs2. L'écart des atomes au plan moyen est de 0.315(3) Å et 0.198(5) Å pour les deux plans formés autour de Cs1 avec un angle dièdre de 21.2(1)°. Pour Cs2, l'écart au plan moyen est de 0.319(3) Å et 0.230(4) Å avec un angle dièdre de 14.3(2)°. Les distances Cs-O sont comprises entre 3.155(6) Å et 3.439(7) Å pour Cs1 et entre 3.187(6) Å et 3.529(7) Å pour Cs2. Les angles O-Cs-O varient entre 48.0(1)° à 156.8(2)° pour Cs1 et de 57.1(2)° à 152.7(2)° pour Cs2. Le calcul de BVS donne des valeurs de 0.84 et 0.85 respectivement pour Cs1 et Cs2 **[18]**.

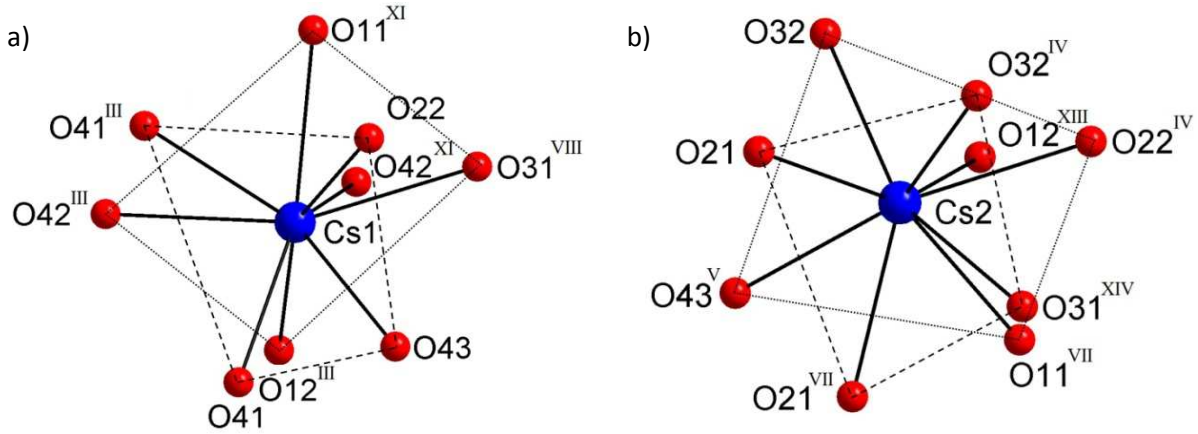


Figure III.11 : Environnement des atomes de césium Cs1 (a) et Cs2 (b) (β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$).
Cartes de symétrie : [III] (-x+1, -y, -z+1) ; [IV] (-x+1, -y, -z+2) ; [V] (-x+1/2, y+1/2, -z+3/2) ; [VII] (-x+1, -y+1, -z+2) ; [VIII] (-x+1/2, y-1/2, -z+3/2) ; [XI] (x, y-1, z) ; [XIII] (x-1/2, -y+1/2, z+1/2) ; [XIV] (x+1/2, -y+1/2, z+1/2).

Les atomes de césium sont donc coordonnés à neuf atomes d'oxygène chacun provenant de quatre anions $[I_3O_8]^-$ et trois anions $[IO_3]^-$ pour Cs1 et de cinq anions $[I_3O_8]^-$ et un anion $[IO_3]^-$ pour Cs2.

L'étude structurale révèle une organisation tridimensionnelle très compacte. Les atomes de césium sont interconnectés entre eux via des groupements iodate $[IO_3]^-$ et $[I_3O_8]^-$. En représentant les polyèdres de coordination des atomes de césium, on remarque que ces polyèdres $Cs(1)O_9$ et $Cs(2)O_9$ se partagent des arêtes et des faces conduisant à des distances intermétalliques Cs···Cs comprises entre 4.548(1) Ået 5.067(1) Å (Figure III.12).

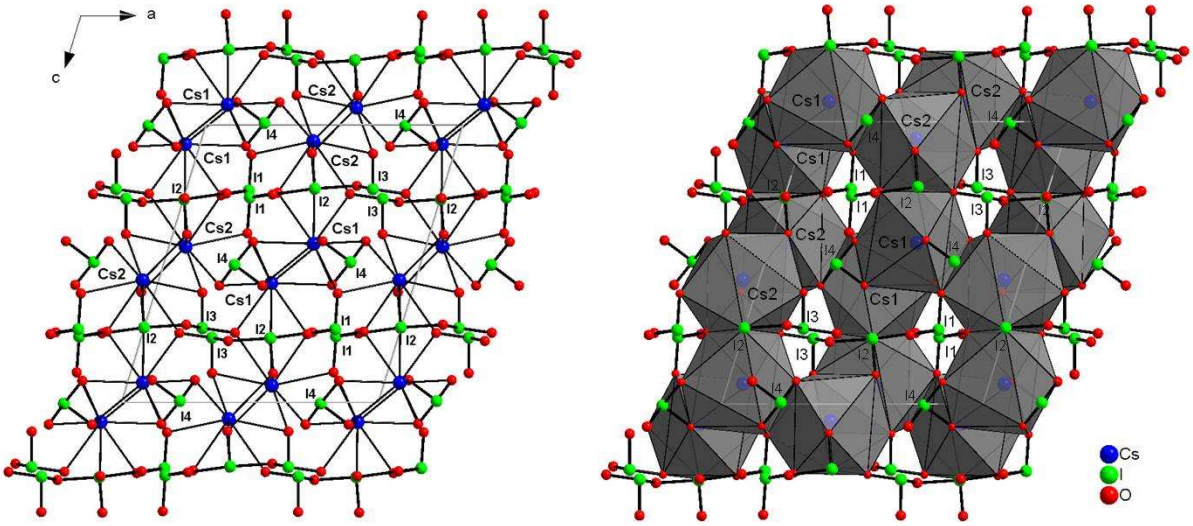


Figure III.12 : Projection de la structure de β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ dans le plan (010).

III.3.4 Comparaison structurale avec β-$Cs_2I_4O_{11}$

En 2005, Ok et Halasyamani **[15]** ont donné une description différente de celle présentée dans ce travail. Dans la précédente description, les auteurs considèrent que la structure cristalline révèle une organisation avec un groupement $\{IO_3\}$ et trois groupements $\{IO_4\}$, séparés par les atomes de césium Cs^+. Cependant, dans la structure, seul un atome d'iode possède réellement quatre atomes d'oxygène avec des distances I-O qui s'étendent entre 1.790(4) Å et 2.125(4) Å. Dans les deux autres groupements $\{IO_4\}$ considérés, il y a trois distances I-O comprises entre 1.784(4) Å et 1.938(4) Å, la quatrième distance étant égale à 2.441(4) Å et 2.481(4) Å. Elles sont 32 à 35% plus longues que les distances courtes (moyenne à 1.838 Å). Pour justifier cela, les auteurs s'appuient sur des structures d'iodates précédemment publiées dans la littérature **[21-25]**. Cependant la lecture de ces différentes publications montre que les distances I-O considérées comme des liaisons chimiques sont

comprises entre 1.72(6) Å et 1.97(6) Å alors que celles considérées comme des interactions sont comprises entre 2.61 Å et 3.30 Å. Seul l'acide iodique HIO_3 présente une distance I···O intermédiaire égale à 2.481(2) Å considérée comme une interaction et non comme une liaison chimique **[24]**.

Ces descriptions différentes pour une même structure soulèvent la question suivante : comment choisir entre liaison et interaction afin de donner une description structurale chimiquement raisonnable ?

Dans la présente description, la différence entre les liaisons chimiques (1.777(6) – 2.122(5) Å) et interactions (2.436(5) – 3.064(6) Å) est importante justifiant l'environnement des atomes d'iode comme décrit par Brown et Jansen dans les structures d'iodates **[7, 16]**. En accord avec Jansen **[7]**, les distances I-O longues (supérieures à 2.4 Å) peuvent être classées comme des contacts intermoléculaires intermédiaires ou faibles. En négligeant les contacts intermoléculaires dans la description précédente, un seul groupe $\{IO_4\}$ (au lieu de trois) est effectivement caractérisé par quatre liaisons covalentes. Deux atomes d'oxygène de ce groupement pontent deux groupements $\{IO_3\}$ menant à l'anion $[I_3O_8]^-$. Tous ces arguments nous amènent à proposer la modification de la formule d'Ok et Halasyamani en la nouvelle formulation β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ car il n'y a aucun doute concernant la présence de l'anion $[I_3O_8]^-$ dans cette structure.

III.4 Étude de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$

III.4.1 Synthèse de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$

La synthèse a été reproduite suivant les conditions expérimentales utilisées par Ok et Halasyamani **[17]**. Les cristaux de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ ont été synthétisés par voie hydrothermale avec un rapport molaire [I]/[Cs] > 10 en solution aqueuse en utilisant de l'oxyde de niobium Nb_2O_5. Sans oxyde de niobium, seul des cristaux de la phase β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ sont obtenus **[26]**.

Nb_2O_5 intervenant comme catalyseur, nous avons réalisé le broyage de Nb_2O_5 dans un mortier pour augmenter sa surface spécifique. Nous avons optimisé la synthèse en réduisant les quantités en oxyde de niobium et en iodate utilisé. Il est ainsi possible de diminuer le rapport molaire [Nb]/[Cs] de 2 à 0.05 (divisé par 40) et le rapport molaire [I]/[Cs] de 15 à 10 (divisé par 1.5). Le cristal utilisé pour la mesure DRX a été obtenu dans les conditions suivantes : on mélange Cs_2CO_3 (0.325 g, 10^{-3} mol), Nb_2O_5 (0.053 g, $2x10^{-4}$ mol) et HIO_3

(3.518 g, $2x10^{-2}$ mol, soit un rapport molaire [I]/[Cs] égal à 10) dans 10 mL d'eau. On obtient ainsi une solution laiteuse blanche avec un dégagement gazeux (CO_2). Le mélange réactionnel est ensuite introduit dans un flacon en téflon lui-même mis dans un autoclave qui est porté à 220°C dans une étuve pendant 24 heures. Puis s'ensuit un refroidissement progressif de 8°C/h jusqu'à température ambiante pour obtenir les cristaux sous forme de prismes hexagonaux incolores mélangés à une poudre blanche (Nb_2O_5). Ces cristaux et la poudre sont filtrés, rincés avec de l'eau distillée puis séchés à 60°C dans une étuve. L'analyse élémentaire de ce composé donne la composition suivante :

% massiques calculés : Cs 28.00 ; I 53.46 ; O 18.54

% massiques expérimentaux : Cs 25.6 ; 52.28

III.4.2 Caractérisation par DRX sur poudre de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$

Le diffractogramme de poudre de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ a été enregistré sur un diffractomètre Siemens D5000 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å) puis comparé au diffractogramme calculé à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal (Figure III.13). La similitude des diagrammes montre que la phase obtenue est pure.

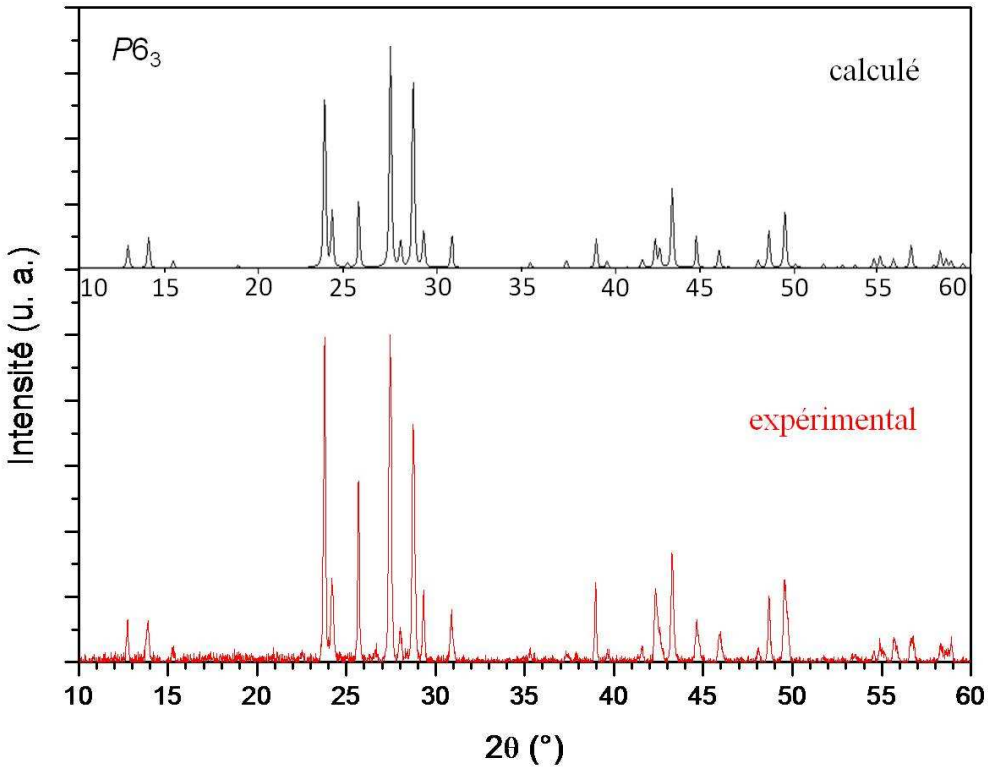


Figure III.13 : Diffractogrammes de poudre expérimental à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å) (rouge) et calculé (noir) avec le programme Poudrix, de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

III.4.3 Étude structurale de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$

Un monocristal sous forme de baguette à base hexagonale a été choisi puis monté sur une tête goniométrique. Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ce composé sont présentées dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Données cristallographiques et affinement structural de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

Formule	**α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$**
Forme - Couleur	Baguette incolore à base hexagonale
Dimension du cristal (mm)	0. 025x0.03x0.08
Masse molaire (g.mol^{-1})	949.42
Système cristallin	Hexagonal
Température (K)	293
λ ($K_{\bar{\alpha}}$(Ag)) (Å)	0.56087
Groupe d'espace (n°)	$P6_3$ (173)
***a* (Å)**	7.366(1)
***c* (Å)**	13.883(1)
***V* (Å^3)**	652.3(1)
Z' / multiplicité du groupe d'espace	2 / 6
D_x (g.cm^{-3})	4.833
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	7.99
F(000)	820
Domaine de balayage en θ (°)	3.4-21.4
Limites d'indice (h k l)	-9≤9; -9≤9; -16≤18
Réflexions mesurées	9060
Réflexions indépendantes	979
Contribution des 2 domaines	0.427(3)/0.573(3)
Flack	0.0(5)
Nombre de paramètres affinés	53
R_{int}	0.089
R_1 [(a)]	0.048 (pour 825 réflexions avec I>2σ (I))
ωR_2 [(b)]	0.074
Qualité de l'affinement (S)	1.213
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e.Å^{-3})	1.234/-1.446

[(a)] $R_1 = \Sigma\, ||Fo|-|Fc||/\Sigma|Fo|$, [(b)] $\omega R_2 = [\Sigma(\omega(Fo^2-Fc^2)^2)/\Sigma(\omega(Fo^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1/[(\sigma^2Fo^2)+(aP)^2+bP]$ et $P = (\max(Fo^2)+2Fc^2)/3$

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope (U_{eq}) sont présentés dans le tableau III.8 tandis que les facteurs de déplacement anisotrope sont présentés dans le tableau III.9. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés respectivement dans les tableaux III.10, III.11 et III.12.

Tableau III.8 : Coordonnées atomiques du composé α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

Atome	**x**	**y**	**z**	**s.o.f**	**site**	**U_{eq} (Å^2)**
Cs1	2/3	1/3	0.4914(1)	1/3	2b	0.033(1)
Cs2	1/3	2/3	0.3609(1)	1/3	2b	0.026(1)
I1	0.8553(2)	0.6657(2)	0.1727(3)	1	6c	0.034(1)
I2	0	0	0.4274(6)	1/3	2a	0.030(1)
O11	0.614(1)	0.670(2)	0.173(2)	1	6c	0.025(2)
O12	0.887(2)	0.652(2)	0.317(1)	1	6c	0.027(3)
O13	2/3	1/3	0.168(4)	1/3	2b	0.019(4)
O14	1	1	0.155(2)	1/3	2a	0.019(7)
O21	0.091(3)	0.246(2)	0.497(1)	1	6c	0.043(5)

Tableau III.9 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs1	0.033(2)	0.033(2)	0.031(2)	0	0	0.017(1)
Cs2	0.028(2)	0.028(2)	0.022(2)	0	0	0.014(1)
I1	0.017(1)	0.029(1)	0.060(1)	0.004(2)	0.013(1)	0.015(1)
I2	0.020(1)	0.020(1)	0.050(1)	0	0	0.010(1)
O11	0.010(6)	0.023(4)	0.040(6)	0.01(1)	0.01(1)	0.008(5)
O12	0.024(7)	0.022(7)	0.023(6)	0.021(6)	0.002(5)	0.002(7)
O13	0.015(4)	0.015(4)	0.03(1)	0	0	0.008(2)
O14	0.016(5)	0.016(5)	0.03(2)	0	0	0.008(3)
O21	0.05(1)	0.024(8)	0.041(9)	-0.014(7)	-0.005(9)	0.010(9)

Tableau III.10 : Distances interatomiques Cs-O (Å) dans le composé α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Cs1	$O12^{XII}$	3.19(1)	Cs2	$O12^{II}$	3.29(1)
Cs1	$O12^{X}$	3.19(1)	Cs2	$O12^{XIII}$	3.29(1)
Cs1	O12	3.19(1)	Cs2	$O12^{X}$	3.29(1)
Cs1	$O11^{XIX}$	3.25(3)	Cs2	$O21^{XVIII}$	3.29(2)
Cs1	$O11^{XX}$	3.25(3)	Cs2	$O21^{XVII}$	3.29(2)
Cs1	$O11^{VIII}$	3.25(3)	Cs2	O21	3.29(2)
Cs1	$O21^{VII}$	3.50(2)	Cs2	$O11^{XVIII}$	3.32(2)
Cs1	$O21^{XXII}$	3.50(2)	Cs2	$O11^{XVII}$	3.32(2)
Cs1	$O21^{XVII}$	3.50(2)	Cs2	O11	3.32(2)

Cartes de symétrie : ^{I} (x-1, y-1, z) ; ^{II} (x-1, y, z) ; ^{III} (x, y+1, z) ; ^{IV} (-x+1, -y+1, z-1/2) ; ^{V} (-x+2, -y+1, z-1/2) ; ^{VI} (x, y-1, z) ; ^{VII} (x+1, y, z) ; ^{VIII} (-x+1, -y+1, z+1/2) ; ^{IX} (-x+2, -y+1, z+1/2) ; ^{X} (-y+1, x-y, z) ; ^{XI} (-y+2, x-y+1, z) ; ^{XII} (-x+y+1, -x+1, z) ; ^{XIII} (-x+y+1, -x+2, z) ; ^{XIV} (x-y, x-1, z+1/2) ; ^{XV} (y, -x+y+1, z+1/2) ; ^{XVI} (x+1, y+1, z) ; ^{XVII} (-y+1, x-y+1, z) ; ^{XVIII} (-x+y, -x+1, z) ; ^{XIX} (x-y+1, x, z+1/2) ; ^{XX} (y, -x+y, z+1/2) ; ^{XXI} (-y, x-y, z) ; ^{XXII} (-x+y, -x, z).

Tableau III.11 : Distances I-O (Å), angles O-I-O (°), valeurs de Bond Valence (BV) et de Bond Valence Sum (BVS) calculés pour les atomes d'iode à partir des données cristallographiques de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

Atomes	Distances / BV[a]	Atomes	Angles
I1-O11	1.790(8) / 1.78	O11-I1-O14	84.8(3)
I1-O12	2.03(1) / 0.93	O11-I1-O13	86.3(3)
I1-O13	2.127(2) / 0.72	O11-I1-O12	98(1)
I1-O14	2.153(3) / 0.67	O12-I1-O13	90(2)
I1···$O21^{IV}$	2.50(1) / 0.26	O12-I1-O14	99.6(7)
I1···$O11^{XI}$	3.05(1) / 0.06	O14-I1-O13	168.0(9)
I1···$O11^{XII}$	3.08(1) / 0.06	O21-I2-$O21^{XXI}$	95.3(7)
BVS[b] (I1)	**4.48**		
(I2-O21)	1.86(1) / 1.48	I1-O13-$I1^{XII}$	119.9(2)
(I2···O12)	2.74(2) / 0.14	I1-O14-$I1^{XI}$	118.8(2)
BVS[b] (I2)	**4.86**		

BV[a] = exp ((R_0 - R_{ij})/b), b = 0.37 et R_0 (I-O) = 2.003, R_{ij}= distance I-O
BVS[b] = $\sum$ exp ((R_0 - R_{ij})/b) avec la référence [18]
Cartes de symétrie : ^{IV} (-x+1, -y+1, z-1/2) ; ^{XI} (-y+2, x-y+1, z) ; ^{XII} (-x+y+1, -x+1, z) ; ^{XXI} (-y, x-y, z).

Tableau III.12 : Angles O-Cs-O (°) dans le composé α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
$O12^{XII}$	Cs1	$O12^{X}$	68.8(5)	$O12^{II}$	Cs2	$O12^{XIII}$	116.7(2)
$O12^{XII}$	Cs1	O12	68.8(5)	$O12^{II}$	Cs2	$O12^{X}$	116.7(2)

O12^{X}	Cs1	O12	68.8(5)	O12^{XIII}	Cs2	O12^{X}	116.7(2)
O12^{XII}	Cs1	O11^{XIX}	132.9(4)	O12^{II}	Cs2	O21^{XVIII}	57.4(5)
O12^{X}	Cs1	O11^{XIX}	152.7(3)	O12^{XIII}I	Cs2	O21^{XVIII}	90.8(5)
O12	Cs1	O11^{XIX}	101.1(4)	O12^{X}	Cs2	O21^{XVIII}	147.6(4)
O12^{XII}	Cs1	O11^{XX}	101.1(4)	O12^{II}	Cs2	O21^{XVII}	147.6(4)
O12^{X}	Cs1	O11^{XX}	132.9(4)	O12^{XIII}	Cs2	O21^{XVII}	57.4(5)
O12	Cs1	O11^{XX}	152.7(3)	O12^{X}	Cs2	O21^{XVII}	90.8(4)
O11^{XIX}	Cs1	O11^{XX}	66.4(6)	O21^{XVIII}	Cs2	O21^{XVII}	90.3(3)
O12^{XII}	Cs1	O11^{VIII}	152.7(3)	O12^{II}	Cs2	O21	90.8(5)
O12^{X}	Cs1	O11^{VIII}	101.1(4)	O12^{XIII}	Cs2	O21	147.6(4)
O12	Cs1	O11^{VIII}	132.9(4)	O12^{X}	Cs2	O21	57.4(5)
O11^{XIX}	Cs1	O11^{VIII}	66.4(6)	O21^{XVIII}	Cs2	O21	90.3(3)
O11^{XX}	Cs1	O11^{VIII}	66.4(6)	O21^{XVII}	Cs2	O21	90.3(3)
O12^{XII}	Cs1	O21^{VII}	58.2(4)	O12^{II}	Cs2	O11^{XVIII}	62.6(3)
O12^{X}	Cs1	O21^{VII}	126.9(3)	O12^{XIII}	Cs2	O11^{XVIII}	117.6(4)
O12	Cs1	O21^{VII}	88.8(4)	O12^{X}	Cs2	O11^{XVIII}	64.0(3)
O11^{XIX}	Cs1	O21^{VII}	76.3(3)	O21^{XVIII}	Cs2	O11^{XVIII}	119.9(4)
O11^{XX}	Cs1	O21^{VII}	65.1(4)	O21^{XVII}	Cs2	O11^{XVIII}	149.8(4)
O11^{VIII}	Cs1	O21^{VII}	127.3(4)	O21	Cs2	O11^{XVIII}	89.4(4)
O12^{XII}	Cs1	O21^{XXII}	88.8(4)	O12^{II}	Cs2	O11^{XVII}	64.0(3)
O12^{X}	Cs1	O21^{XXII}	58.2(4)	O12^{XIII}	Cs2	O11^{XVII}	62.6(3)
O12	Cs1	O21^{XXII}	126.9(3)	O12^{X}	Cs2	O11^{XVII}	117.6(4)
O11^{XIX}	Cs1	O21^{XXII}	127.3(4)	O21^{XVIII}	Cs2	O11^{XVII}	89.4(4)
O11^{XX}	Cs1	O21^{XXII}	76.3(3)	O21^{XVII}	Cs2	O11^{XVII}	119.9(4)
O11^{VIII}	Cs1	O21^{XXII}	65.1(4)	O21	Cs2	O11^{XVII}	149.8(4)
O21^{VII}	Cs1	O21^{XXII}	119.95(2)	O11^{XVIII}	Cs2	O11^{XVII}	64.9(6)
O12^{XII}	Cs1	O21^{XVII}	126.9(3)	O12^{II}	Cs2	O11	117.6(4)
O12^{X}	Cs1	O21^{XVII}	88.8(4)	O12^{XIII}	Cs2	O11	64.0(3)
O12	Cs1	O21^{XVII}	58.2(4)	O12^{X}	Cs2	O11	62.6(3)
O11^{XIX}	Cs1	O21^{XVII}	65.1(4)	O21^{XVIII}	Cs2	O11	149.8(4)
O11^{XX}	Cs1	O21^{XVII}	127.3(4)	O21^{XVII}	Cs2	O11	89.4(4)
O11^{VIII}	Cs1	O21^{XVII}	76.3(3)	O21	Cs2	O11	119.9(4)
O21^{VII}	Cs1	O21^{XVII}	119.95(2)	O11^{XVIII}	Cs2	O11	64.9(6)
O21^{XXII}	Cs1	O21^{XVII}	119.95(2)	O11^{XVII}	Cs2	O11	64.9(6)

Le composé α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ cristallise dans le système hexagonal, groupe d'espace non centrosymétrique $P6_3$ (n°173) avec les paramètres de maille suivants : a = 7.366(1) Å, c = 13.883(1) Å et V = 652.3(1) Å^3. L'unité asymétrique est constituée de deux atomes de césium en position spéciale sur des axes 3 (site 2b), d'un anion iodate $[IO_3]^-$ où l'atome d'iode I2 est en position spéciale sur un axe 3 (site 2a) et d'un groupement formel $\{IO_4\}$ qui conduit à l'anion polymère $[I_3O_8^-]_\infty$. Ce groupement $\{I(1)O_4\}$ est constitué de l'atome d'iode I1, de deux atomes d'oxygène (O11 et O12) en position générale, et de deux atomes d'oxygène (O13 et O14) en position spéciale sur les axes 3 (site 2a et 2b).

L'atome d'iode I1 possède un environnement bipyramidal trigonal correspondant à une géométrie AX_4E (Figure III.14.a). Il s'agit de la configuration observée dans le cas de l'atome d'iode central dans les composés précédents. Cependant, i1 n'a qu'une seule liaison courte I-O (I1-O11 = 1.790(8) Å) avec un caractère de double liaison. La distance I1-O12 plus longue (2.03(1) Å) est caractéristique d'une liaison simple, l'atome d'oxygène O12 est

porteur de la charge anionique. Les deux liaisons axiales I1-O13 et I1-O14 respectivement égales à 2.127(2) Å et 2.153(3) Å sont les liaisons les plus longues correspondant aux atomes d'oxygène pontant μ_3-oxo. Les angles O11-I1-O12 et O13-I1-O14 sont respectivement égaux à 98(1)° et 168.0(9)°. Les atomes I1, O11, O13 et O14 sont quasiment situés dans le même plan, avec une déviation moyenne de 0.07(2) Å (Figure III.14.b). Seuls les atomes d'oxygène O11 et O12 sont coordonnés à quatre atomes de césium (2 Cs1 et 2 Cs2) (Figure III.14.c). Trois interactions I···O comprises entre 2.50(1) Å et 3.08(1) Å complètent la sphère de coordination de I1 et mènent à une coordinence sept (octaèdre monocapé C_{3v}) **[20]** (Figure III.15).

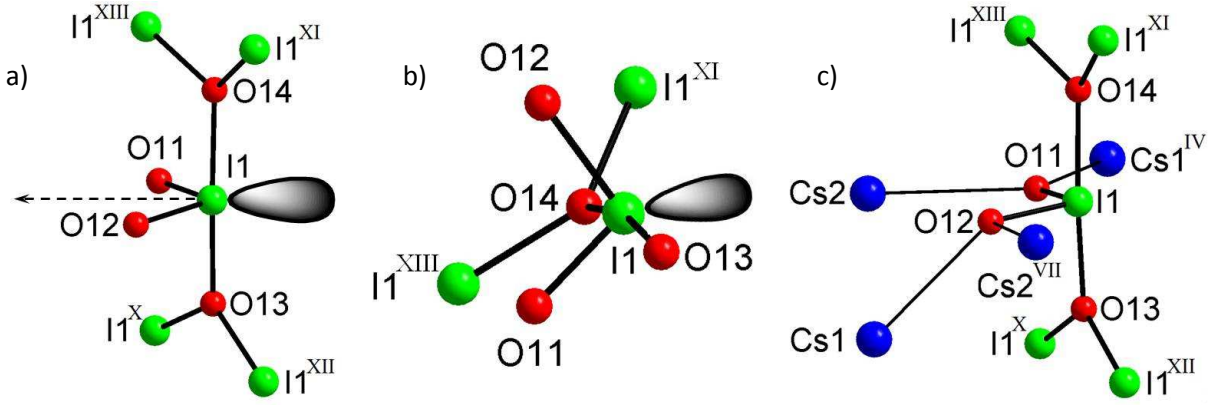


Figure III.14 : Groupe $\{IO_4\}$ avec la paire libre d'électrons (a et b) et mode de coordination de $\{IO_4\}$ sur les atomes de césium (c) dans α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.
Cartes de symétrie : ^{IV} (-x+1, -y+1, z-1/2) ; ^{VII} (x+1, y, z) ; ^{X} (-y+1, x-y, z) ; ^{XI} (-y+2, x-y+1, z) ; ^{XII} (-x+y+1, -x+1, z) ; ^{XIII} (-x+y+1, -x+2, z).

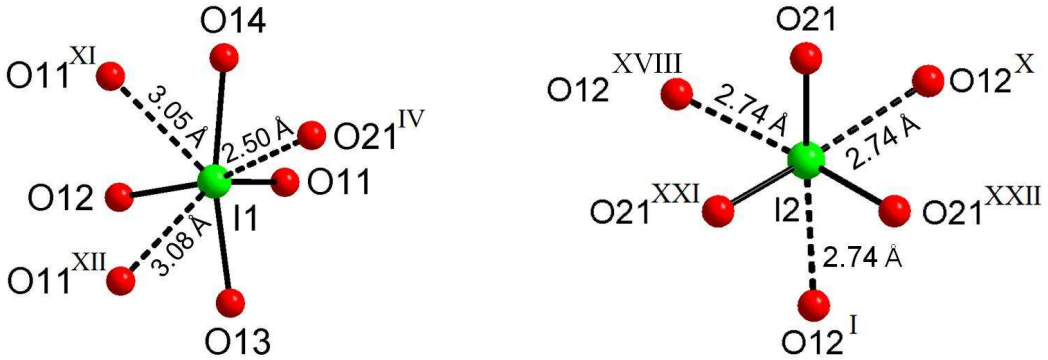


Figure III.15 : Environnement des atomes d'iode I1, I2 dans α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.
Cartes de symétrie : ^{I} (x-1, y-1, z) ; ^{IV} (-x+1, -y+1, z-1/2) ^{X} (-y+1, x-y, z) ; ^{XI} (-y+2, x-y+1, z) ; ^{XII} (-x+y+1, -x+1, z) ; ^{XVIII} (-x+y, -x+1, z); ^{XXI} (-y, x-y, z) ; ^{XXII} (-x+y, -x, z).

La répétition par la symétrie de l'axe 3 de l'unité $\{IO_2O_{2/3}\}$ génère un anion bidimensionnel infini $[I_3O_8^-]_\infty$ constitué de cycles à six entités $\{IO_4\}$ dans lesquelles trois liaisons I1-O11 pointent vers le centre (Figure III.16). Les angles I1-O13-I1' et I1-O14-I1'' impliquant les atomes d'oxygène μ_3-oxo sont respectivement égaux à 119.9(2)° et 118.8(2)°. La dernière liaison I1-O12 est presque perpendiculaire au plan de l'anion avec un angle dièdre

de 82°. Il est intéressant de noter que tous les atomes d'oxygène O12 (porteur de la charge anionique) sont du même côté du plan, conduisant à un anion dissymétrique (Figure III.16).

En prenant en compte les quatre liaisons I-O et les trois interactions I···O, la valeur du BVS pour I1 est seulement égale à 4.48, c'est à notre connaissance la plus faible valeur observée dans les structures cristallines d'iodates où il est généralement compris entre 5.2 et 5.4 **[18, 19]**. Cette valeur faible de BVS peut être expliquée par un transfert de charge dans le plan bidimensionnel où chaque atome d'oxygène montre un état d'hybridation sp^2.

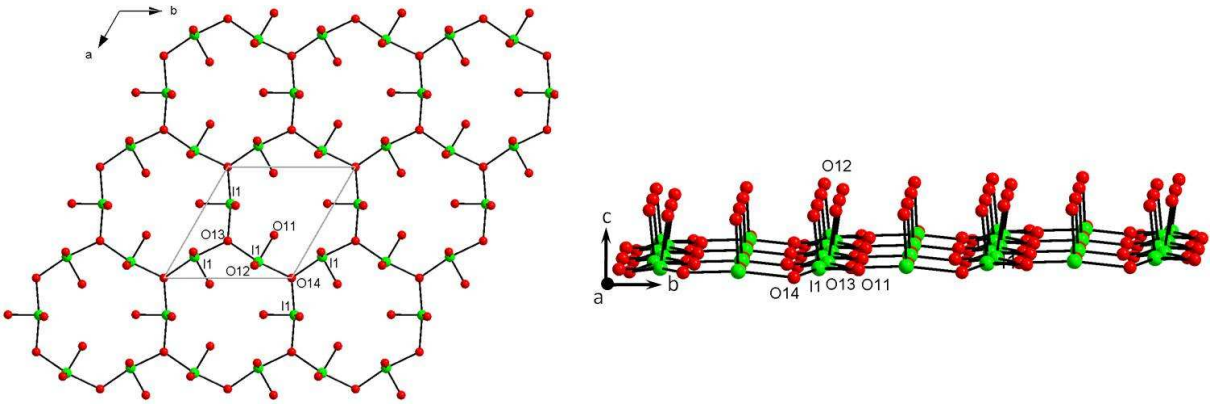


Figure III.16 : Anion polymérique bidimensionnel $[I_3O_8^-]_\infty$ dans α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

L'atome d'iode I2 de l'anion $I(2)O_3^-$ est positionné sur un axe 3 et possède donc trois distances I2-O21 (1.86(1) Å) ainsi que trois interactions I2···O12 (2.74(2) Å) équivalentes qui conduisent à une géométrie octaédrique déformée (Figure III.15). L'anion $I(2)O_3^-$ est lié à six atomes de césium (3 Cs1 et 3 Cs2). Chaque atome d'oxygène du groupement $I(2)O_3^-$ ponte deux atomes de césium (Figure III.17).

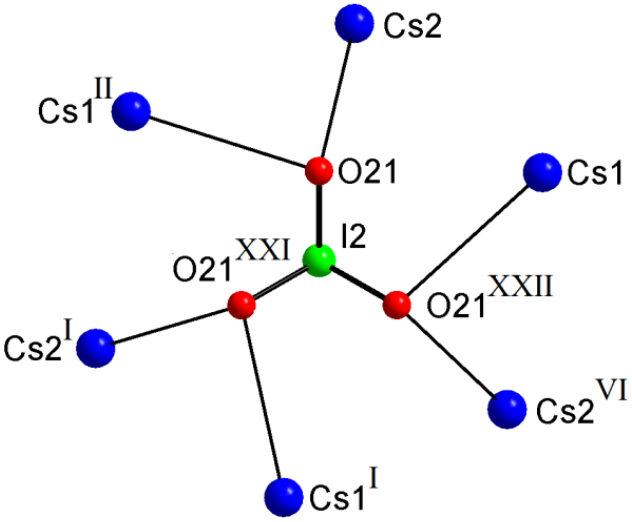


Figure III.17 : Coordination de l'anion $I(2)O_3^-$ sur les atomes de césium (α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$).
Cartes de symétrie : ^{I} (x-1, y-1, z) ; ^{II} (x-1, y, z) ; ^{VI} (x, y-1, z) ; ^{XXI} (-y, x-y, z) ; ^{XXII} (-x+y, -x, z).

Les deux atomes de césium Cs1 et Cs2 sont coordonnés à neuf atomes d'oxygène qui proviennent de six groupements $\{I(1)O_4\}$ différents et de trois entités distinctes $I(2)O_3^-$ pour Cs1 ainsi que pour Cs2. La présence des atomes de césium sur des éléments de symétrie (axe 3) facilite la description de leurs polyèdres de coordination qui sont des prismes trigonaux tricapés **[20]** (Figure III.18). Pour Cs1, il est possible de définir trois plans ($O11^{XX}$ $O11^{XIX}$ $O11^{VIII}$), ($O12^{X}$ $O12^{XII}$ O12) et ($O21^{XVII}$ $O21^{XXII}$ $O21^{VII}$) qui sont parfaitement parallèles les uns aux autres. Cs1 est quasiment situé dans le plan formé par les trois atomes d'oxygène O21 (déviation de 0.08(2) Å de Cs1 par rapport au plan), les angles O21-Cs1-O21' sont égaux à 119.95(2)°. Les distances Cs1-O sont comprises entre 3.19(1) Å et 3.50(2) Å et les angles O-Cs1-O varient entre 58.2(4)° et 152.7(3)°. Les trois plans parfaitement parallèles définis pour Cs2 sont ($O11^{XVII}$ $O11^{XVIII}$ O11), ($O12^{II}$ $O12^{X}$ $O12^{XIII}$) et ($O21^{XVIII}$ O21 $O21^{XVII}$). Cs2 est situé à 0.61(1) Å du plan formé par les trois atomes d'oxygène O12. Les distances Cs2-O sont comprises entre 3.29(1) Å et 3.32(2) Å et les angles O-Cs2-O entre 57.4(5)° et 149.8(4)°. Le calcul de BVS donne des valeurs de 0.85 et 0.83 pour respectivement Cs1 et Cs2 **[18]**.

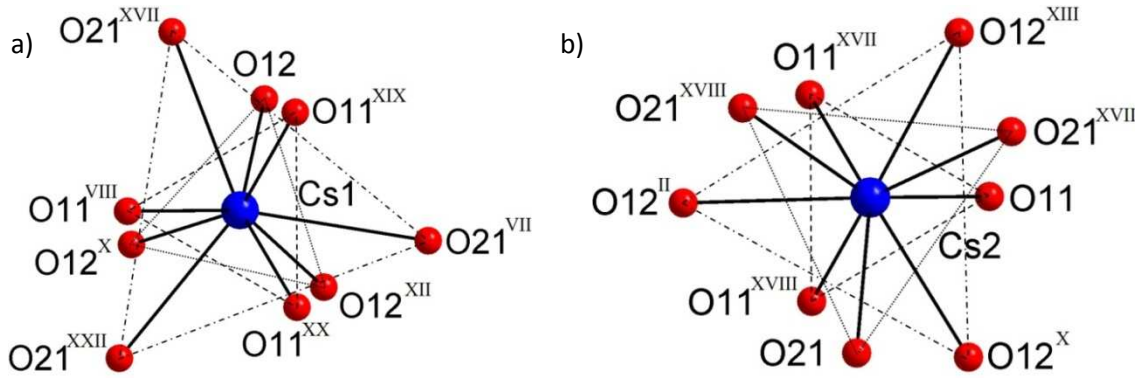


Figure III.18 : Environnement des atomes de césium Cs1 (a) et Cs2 (b) (α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$).
Cartes de symétrie : [II] (x-1, y, z) ; [VII] (x+1, y, z) ; [VIII] (-x+1, -y+1, z+1/2) ; [X] (-y+1, x-y, z) ; [XII] (-x+y+1, -x+1, z) ; [XIII] (-x+y+1, -x+2, z) ; [XVII] (-y+1, x-y+1, z) ; [XVIII] (-x+y, -x+1, z) ; [XIX] (x-y+1, x, z+1/2) ; [XX] (y, -x+y, z+1/2) ; [XXII] (-x+y, -x, z).

La connexion des polyèdres de coordination des atomes de césium Cs1 et Cs2 induit une structure tridimensionnelle comme vu sur les figures III.19 et III.20. $Cs(1)O_9$ partage trois arêtes avec trois polyèdres $Cs(2)O_9$ via les atomes d'oxygène O12 et O21, conduisant à des distances Cs···Cs courtes égales à 4.223(1) Å. D'autre part, $Cs(1)O_9$ partage une face formée par trois atomes d'oxygène O11 avec un polyèdre $Cs(2)O_9$ conduisant à une distance Cs···Cs de 5.130(2) Å.

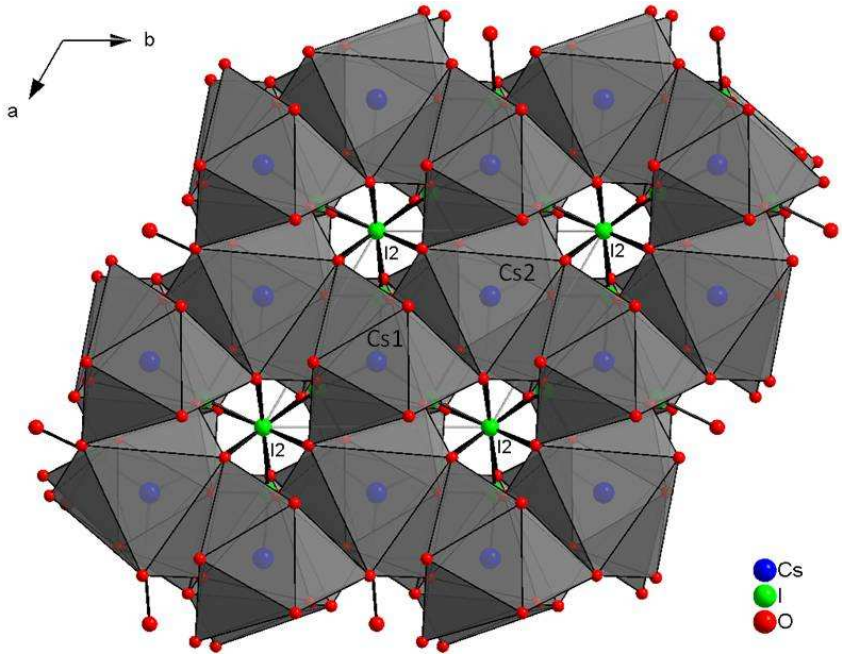


Figure III.19 : Projection de la structure de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ dans le plan (010).

La structure cristalline révèle un empilement, selon l'axe polaire *c*, de plans polymères $[I_3O_8^-]_\infty$ entre lesquels s'intercalent les atomes de césium et les groupements iodate $I(2)O_3^-$ (Figure III.20). Cs1 et Cs2 se situent presqu'à la même cote z que l'atome d'iode I2. Les paires libres d'électrons des anions $I(2)O_3^-$ pointent selon la direction $[00\bar{1}]$ et produisent un moment dipolaire qui s'ajoute à la contribution de la paire libre des atomes d'iode I1 de l'anion polymère.

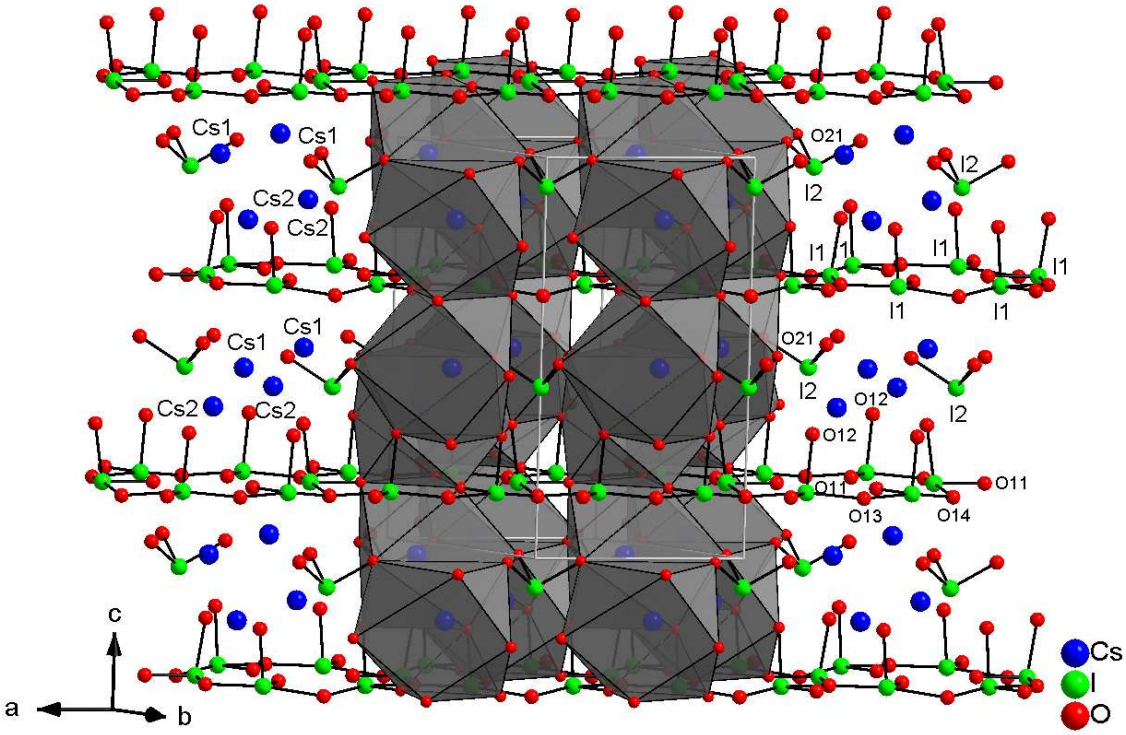


Figure III.20 : Représentation de la structure α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$.

L'anion polymère $[I_3O_8^-]_\infty$ formé par condensation d'ions iodate $[IO_3]^-$ montre une ressemblance importante avec les structures bien connues des silicates et ultraphosphates **[27]**. Il est particulièrement similaire au feuillet silicaté $[Si_4O_{10}^{4-}]$ observé dans les familles des talcs et pyrophillites mais aussi des micas où l'atome de silicium est partiellement substitué par de l'aluminium **[28]**. Ce feuillet $[Si_4O_{10}^{4-}]$ est formé d'un réseau hexagonal de tétraèdres avec un atome d'oxygène de chaque tétraèdre qui pointe du même coté du plan moyen Si-O.

La phase α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ révèle la présence d'un anion polymère $[I_3O_8^-]_\infty$, formé par des chaînons $\{IO_4\}$ dans une structure non centrosymétrique. L'organisation particulière de ce composé avec la formation de plans anioniques va pouvoir favoriser le transfert de charge et ainsi augmenter les effets non linéaires.

III.4.4 Comparaison structurale avec α-$Cs_2I_4O_{11}$

Comme pour le composé précédent, Ok et Halasyamani ont proposé une description différente de celle qui est présentée dans ce manuscrit **[17]**. La structure donnée sous la forme α-$Cs_2I_4O_{11}$ met en évidence une structure du type oxyde de tungstène à couche hexagonale par assemblage de polyèdres dissymétriques $\{IO_5\}$ et $\{IO_3\}$. Le groupement $\{IO_5\}$ possède une liaison courte I-O (1.783(9) Å), trois liaisons intermédiaires (2.027(15) Å, 2.128(2) Å et 2.150(2) Å) et une liaison longue (2.441(16) Å) dont l'atome d'oxygène est lui-même lié à l'autre atome d'iode. Cette dernière liaison doit être considérée comme une interaction moléculaire avec les mêmes arguments que pour β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ (voir paragraphe III.3.4). Les polyèdres $\{IO_5\}$ et $\{IO_3\}$ décrivent une structure en couche comme dans notre description mais avec un choix de polyèdres différents. En terme de connectivité, une couche est présentée comme un anion complexe $[3(IO_{2/3}O_{2/1}O_{1/2})^{4/3-}(IO_{3/2})^{2+}]^{2-}$ comparé à notre proposition : $[3(IO_{2/3}O_{2/1})^{1/3-}]^-$ et $[3(I_{1/3}O_1)^{1/3-}]$ menant respectivement aux anions $[I_3O_8^-]_\infty$, $[IO_3]^-$.

Les auteurs considèrent que la paire libre de l'atome d'iode I1 est dirigée dans le plan formé par les cycles à six chaînons donnant lieu à une couche $\{IO_5\}$ pseudo-centrosymétrique. Par conséquence, leurs calculs des coefficients non linéaires sont faux, et les coefficients sous-estimés. En réalité, la paire libre est dans la direction opposée de l'angle bissecteur O11-I1-O12 en considérant un environnement bipyramide trigonal pour l'atome d'iode I1 (Figure III.14). Comme les atomes I1, O11, O13 et O14 sont dans le même plan (déviation moyenne au plan moyen 0.07(2) Å), l'angle dièdre entre ce plan et la paire libre est

d'environ 50°. Dans ce cas la contribution de la paire libre dans le moment dipolaire n'est pas négligeable.

III.4.5 Spectroscopie infrarouge de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$

α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ révèle un large domaine de transparence (Figure III.21) qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 787 cm^{-1} (2.5 – 12.7 µm). Les bandes d'absorption observées au delà de 830 cm^{-1} (12.4 µm) sont liées aux modes de vibration υ_1, $2\upsilon_2$, υ_{3a}, υ_{3b}, $2\upsilon_4$ et $\upsilon_2 + \upsilon_4$ des groupements iodate (voir Annexes, **[29, 30]**).

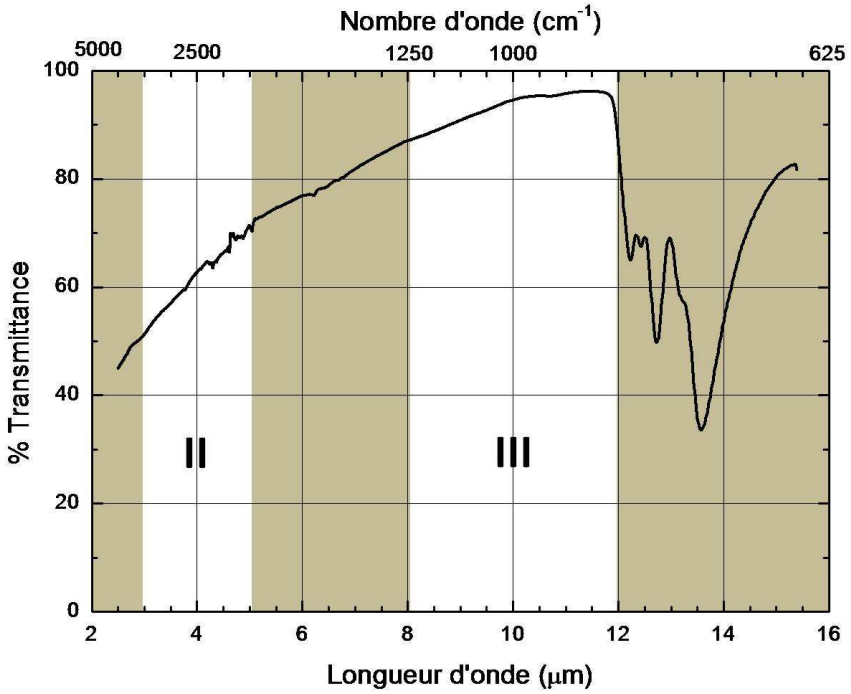


Figure III.21 : Étude de transmission de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ par spectroscopie infrarouge.

III.4.6 GSH sur poudre de α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$

Le phénomène de génération de second harmonique met en évidence l'absence de centre d'inversion dans un matériau. Ainsi un matériau non centrosymétrique soumis à une longueur d'onde dans l'infrarouge à λ = 1064 nm (laser YAG-Nd^{3+}), produit un rayonnement vert dans le visible à la longueur d'onde $\lambda/2$ = 532 nm par doublement de fréquence (voir Annexes).

Pour mesurer un signal en GSH, la poudre est placée entre deux lames de verre séparées par une rondelle creuse en nylon permettant d'avoir toujours la même épaisseur de produit.

Il s'agit d'une observation visuelle qui nous permet d'estimer l'efficacité du doublement de fréquence. Ainsi un matériau avec de forts coefficients non linéaires générera un rayonnement vert très intense, alors qu'un autre matériau avec des coefficients non linéaires faibles aura une réponse beaucoup plus faible voire difficile à détecter.

La phase α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ révèle un signal vert assez intense confirmant la non centrosymétrie du matériau. Comparé à d'autres matériaux comme KTP ou α-$LiIO_3$, le signal est plus faible. La phase ne résiste pas longtemps au flux laser, on observe très rapidement la disparition du signal vert. L'apparition de taches brunes à la surface de l'échantillon révèle la dégradation de l'anion polymère.

III.5 Étude de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$

III.5.1 Synthèse de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$

$Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ est obtenu par synthèse hydrothermale en deux étapes. $2.5x10^{-3}$ mol de carbonate de rubidium (Rb_2CO_3), $1.5x10^{-2}$ mol d'acide iodique (HIO_3) sont mélangées (rapport molaire [I]/[Rb] = 3) dans 6 mL d'eau. On obtient ainsi une solution laiteuse blanche avec un dégagement gazeux de CO_2. Le mélange réactionnel est placé dans un autoclave puis chauffé dans une étuve jusqu'à 220°C pendant 48 heures. Après refroidissement lent de 10°C/h jusqu'à température ambiante nous obtenons des cristaux prismatiques incolores $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$ avec un rendement de 82%. L'étude structurale a révélé qu'il s'agissait d'une phase déjà connue **[31]**. La résolution réalisée au laboratoire s'avère de meilleure qualité que celle observée dans la littérature. L'analyse élémentaire de ce composé donne :

% massiques calculés : Rb 13.96 ; I 62.19 ; O 23.52 ; H 0.33

% massiques expérimentaux : Rb 13.84 ; I 62.03 ; H < 0.3

Ces cristaux sont ensuite broyés et pesés ($2.5x10^{-3}$ mol), et partiellement dissous dans 5 mL d'eau. Le mélange réactionnel est introduit dans un récipient en téflon lui-même placé dans un autoclave chauffé dans une étuve à 220°C pendant 48 heures. Le retour à température ambiante est réalisé via un refroidissement contrôlé de 10°C/h. La solution limpide obtenue contient des cristaux sous la forme de plaquettes incolores. Les cristaux sont filtrés et rincés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve à 80°C. L'analyse élémentaire de ce composé donne :

% massiques calculés : Rb 13.96 ; I 62.19 ; O 23.52 ; H 0.33

% massiques expérimentaux : Rb 12.79 ; I 62.75 ; H < 0.3

III.5.2 Caractérisation par DRX sur poudre de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$

Le diffractogramme de poudre de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ a été enregistré sur un diffractomètre Siemens D5000 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å) puis comparé au diffractogramme calculé à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal (Figure III.22). La similitude des diagrammes montre que la phase obtenue est pure.

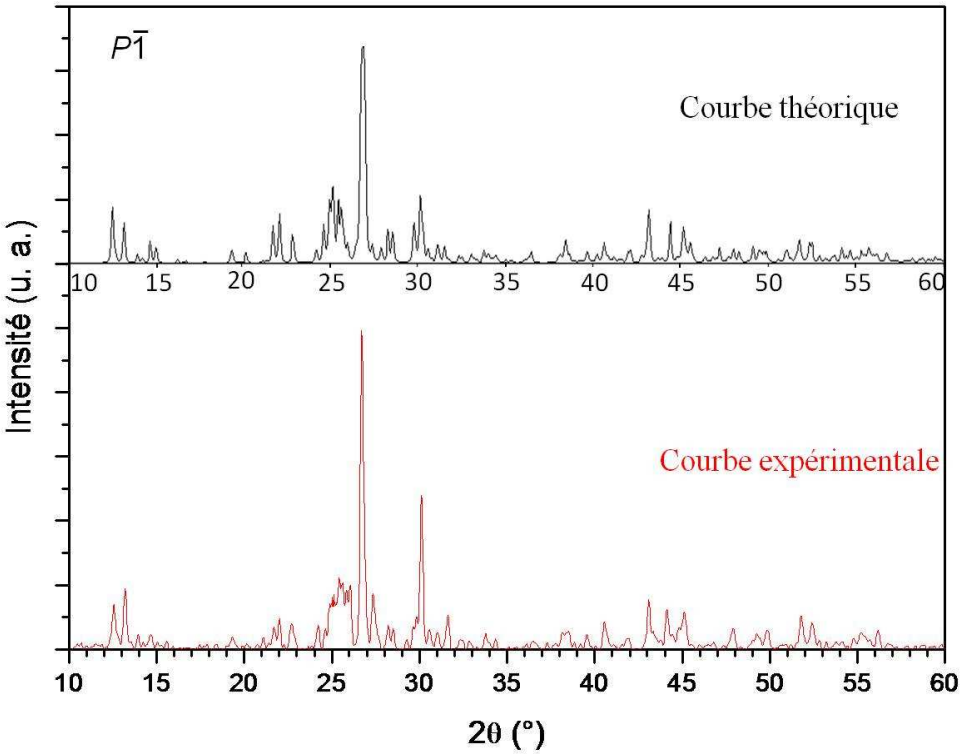


Figure III.22 : Diffratogrammes de poudre expérimental à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å) (rouge) et calculé avec le programme Poudrix (noir) de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$.

III.5.3 Étude structurale de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$

Un monocristal sous forme d'une plaquette a été choisi puis monté sur une tête goniométrique. Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ce composé sont présentées dans le tableau III.13.

Tableau III.13 : Données cristallographiques et affinement structural du composé $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$.

Formule	**$Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$**
Forme - Couleur	Plaquette incolore
Dimension du cristal (mm)	0.08x0.1x0.18
Masse molaire (g.mol^{-1})	1224.37
Système cristallin	Triclinique
Température (K)	293
λ ($K_{\bar{\alpha}}$(Ag)) (Å)	0.56087
Groupe d'espace (n°)	$P\bar{1}$ (2)
***a* (Å)**	7.043(1)
***b* (Å)**	7.496(1)
***c* (Å)**	18.203(3)
***α* (°)**	79.70(2)
***β* (°)**	85.04(2)
***γ* (°)**	70.66(1)
***V* (Å^3)**	891.8(2)
Z	2
D_x (g.cm^{-3})	4.56
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	8.502
F(000)	1080
Domaine de balayage en θ (°)	3-21.4
Limites d'indice (h k l)	-9≤9; -9≤9; -23≤23
Réflexions mesurées	27191
Réflexions indépendantes	4038
Nombre de paramètres affinés	235
R_{int}	0.048
R_1 [(a)]	0.031 (pour 3398 réflexions avec I>2σ (I))
ωR_2 [(b)]	0.053
Qualité de l'affinement (S)	1.099
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e.Å^{-3})	1.153/-2.095

[(a)]$R_1 = \Sigma\, ||Fo|-|Fc||/\Sigma|Fo|$, [(b)]$\omega R_2 = [\Sigma(\omega(Fo^2-Fc^2)^2)/\Sigma(\omega(Fo^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1/[(\sigma^2Fo^2)+(aP)^2+bP]$ et $P = (\max(Fo^2)+2Fc^2)/3$

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope (U_{eq}) sont présentés dans le tableau III.14 tandis que les facteurs de déplacement anisotrope sont présentés dans le tableau III.15. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés respectivement dans les tableaux III.16, III.17 et III.18.

Tableau III.14 : Coordonnées atomiques du composé $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$.

Atome	**x**	**y**	**z**	**U_{eq} (Å^2)**
Rb1	0.4436(1)	-0.0884(1)	0.3321(1)	0.020(1)
Rb2	0.2913(2)	-0.1475(2)	-0.0018(1)	0.051(1)
I1	0.9367(1)	0.4445(1)	0.3350(1)	0.012(1)
I2	0.4866(1)	0.3618(1)	0.4264(1)	0.012(1)
I3	0.1138(1)	0.1507(1)	0.5303(1)	0.012(1)
I4	0.4751(1)	-0.5948(1)	0.1997(1)	0.015(1)
I5	0.0012(1)	-0.5176(1)	0.1094(1)	0.015(1)
I6	0.0056(1)	-0.0747(1)	0.1981(1)	0.016(1)
O1	0.519(1)	-0.061(1)	0.1048(4)	0.083(3)
O11	0.9490(7)	0.4167(7)	0.4342(3)	0.023(1)
O12	0.9096(8)	0.6928(7)	0.3144(3)	0.022(1)
O21	0.3523(7)	0.3257(7)	0.3541(2)	0.018(1)
O22	0.3459(7)	0.6006(6)	0.4385(2)	0.018(1)
O23	0.6652(7)	0.4694(7)	0.3348(2)	0.018(1)
O24	0.3450(7)	0.2247(7)	0.5133(2)	0.017(1)

O31	0.1675(7)	0.0048(7)	0.4581(3)	0.019(1)
O32	0.2276(7)	-0.0345(6)	0.6071(2)	0.017(1)
O41	0.6061(8)	-0.8466(7)	0.2109(3)	0.026(1)
O42	0.4845(7)	-0.5363(8)	0.0985(3)	0.024(1)
O43	0.2182(7)	-0.6031(7)	0.2077(3)	0.022(1)
O51	-0.1781(7)	-0.5094(7)	0.1861(2)	0.020(1)
O52	-0.1970(7)	-0.4726(7)	0.0358(3)	0.024(1)
O53	0.0017(8)	-0.2744(7)	0.0944(3)	0.023(1)
O61	0.0183(8)	0.1060(7)	0.1207(3)	0.026(1)
O62	0.2663(7)	-0.2117(7)	0.2061(3)	0.026(1)
O63	0.0090(7)	0.0592(7)	0.2771(3)	0.020(1)

Tableau III.15 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes dans composé $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb1	0.020(1)	0.019(1)	0.021(1)	-0.003(1)	0.000(1)	-0.006(1)
Rb2	0.058(1)	0.064(1)	0.040(1)	-0.000(1)	0.000(1)	-0.037(1)
I1	0.012(1)	0.011(1)	0.012(1)	-0.002(1)	0.002(1)	-0.004(1)
I2	0.013(1)	0.011(1)	0.012(1)	-0.003(1)	-0.002(1)	-0.002(1)
I3	0.013(1)	0.012(1)	0.011(1)	-0.002(1)	0.001(1)	-0.003(1)
I4	0.011(1)	0.020(1)	0.015(1)	-0.002(1)	-0.001(1)	-0.006(1)
I5	0.017(1)	0.018(1)	0.011(1)	-0.003(1)	0.002(1)	-0.008(1)
I6	0.017(1)	0.014(1)	0.015(1)	0.001(1)	0.001(1)	-0.005(1)
O1	0.087(7)	0.125(8)	0.056(5)	0.004(5)	0.004(4)	-0.072(6)
O11	0.022(3)	0.027(3)	0.013(2)	-0.004(2)	-0.001(2)	0.000(2)
O12	0.031(3)	0.012(2)	0.024(3)	0.001(2)	0.001(2)	-0.009(2)
O21	0.017(3)	0.023(3)	0.016(2)	-0.005(2)	-0.003(2)	-0.007(2)
O22	0.024(3)	0.010(2)	0.017(2)	-0.003(2)	0.003(2)	-0.002(2)
O23	0.011(2)	0.025(3)	0.016(2)	0.000(2)	0.001(2)	-0.006(2)
O24	0.013(2)	0.022(3)	0.019(2)	-0.002(2)	-0.000(2)	-0.010(2)
O31	0.022(3)	0.020(3)	0.018(2)	-0.010(2)	0.005(2)	-0.008(2)
O32	0.018(3)	0.015(2)	0.013(2)	0.001(2)	-0.002(2)	-0.002(2)
O41	0.020(3)	0.019(3)	0.034(3)	-0.008(2)	0.002(2)	-0.001(2)
O42	0.017(3)	0.042(3)	0.013(2)	-0.001(2)	0.001(2)	-0.014(2)
O43	0.015(3)	0.036(3)	0.018(2)	-0.004(2)	0.001(2)	-0.014(2)
O51	0.014(3)	0.036(3)	0.013(2)	-0.009(2)	0.003(2)	-0.010(2)
O52	0.022(3)	0.037(3)	0.012(2)	-0.001(2)	-0.004(2)	-0.010(2)
O53	0.034(3)	0.018(3)	0.020(3)	-0.001(2)	-0.002(2)	-0.012(2)
O61	0.037(3)	0.022(3)	0.019(3)	0.000(2)	0.009(2)	-0.013(2)
O62	0.015(3)	0.025(3)	0.034(3)	-0.007(2)	0.001(2)	-0.003(2)
O63	0.021(3)	0.021(3)	0.019(2)	-0.007(2)	0.003(2)	-0.009(2)

Tableau III.16 : Distances interatomiques Rb-O (Å) dans le composé $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Rb1	O31	2.903(5)	Rb2	O1^{VII}	2.767(7)
Rb1	O22^{I}	2.980(5)	Rb2	O53	2.864(5)
Rb1	O41^{II}	2.995(5)	Rb2	O1	2.903(8)
Rb1	O21	3.048(5)	Rb2	O42	3.095(5)
Rb1	O63	3.080(5)	Rb2	O61^{VI}	3.109(5)
Rb1	O32^{III}	3.108(5)	Rb2	O42^{V}	3.122(5)
Rb1	O62	3.113(5)	Rb2	O61	3.261(5)
Rb1	O24^{III}	3.143(5)	Rb2	O52^{IV}	3.299(5)
Rb1	O23^{I}	3.155(5)	Rb2	O53^{VI}	3.388(5)
Rb1	O12^{I}	3.164(5)			

Cartes de symétrie : ^{I}(x, y-1, z) ; ^{II}(x, y+1, z) ; ^{III}(-x+1, -y, -z+1) ; ^{IV}(-x, -y-1, -z) ; ^{V}(-x+1, -y-1, -z) ; ^{VI}(-x, -y, -z) ; ^{VII}(-x+1, -y, -z) ; ^{VIII}(x+1, y, z) ; ^{IX}(x-1, y, z) ; ^{X}(x+1, y+1, z) ; ^{XI}(-x+1, -y+1, -z+1) ; ^{XII}(-x, -y, -z+1) ; ^{XIII}(-x, -y+1, -z+1) ; ^{XIV}(x-1, y-1, z) ; ^{XV}(x-1, y+1, z).

Tableau III.17 : Distances I-O (Å), Angles (°), valeurs de Bond Valence (BV) et de Bond Valence Sum (BVS) calculés pour les atomes d'iode à partir des données cristallographiques de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$.

Atomes	Distances / BV[a] ou Angles	Atomes	Distances / BV ou Angles
		I4-O41	1.788(5) / 1.79
I1-O12	1.780(4) / 1.83	I4-O42	1.816(4) / 1.66
I1-O11	1.787(4) / 1.79	I4-O43	1.823(4) / 1.63
I1-O23	1.859(4) / 1.48	I4···O51^{VIII}	2.704(4) / 0.15
I1···O21^{VIII}	2.796(5) / 0.12	I4···O62	2.777(5) / 0.12
I1···O51^{X}	2.824(4) / 0.11	I4···O21^{I}	2.884(4) / 0.09
BVS[b] (I1)	**5.33**	**BVS[b] (I4)**	**5.44**
I2-O22	1.778(4) / 1.84	I5-O51	1.795(4) / 1.75
I2-O21	1.792(4) / 1.77	I5-O53	1.796(5) / 1.75
I2-O24	2.092(4) / 0.79	I5-O52	1.925(5) / 1.23
I2-O23	2.201(4) / 0.59	I5···O43	2.316(5) / 0.43
I2···O32^{III}	2.737(4) / 0.14	I5···O61^{I}	2.755(5) / 0.13
I2···O22^{XI}	2.914(5) / 0.09	I5···O52^{V}	2.875(5) / 0.09
BVS[b] (I2)	**5.22**	**BVS[b] (I5)**	**5.38**
I3-O31	1.795(4) / 1.75	I6-O62	1.786(5) / 1.8
I3-O32	1.812(4) / 1.68	I6-O61	1.790(5) / 1.78
I3-O24	1.872(4) / 1.42	I6-O63	1.900(4) / 1.32
I3···O11^{IX}	2.441(5) / 0.31	I6···O53	2.617(5) / 0.19
I3···O31^{XII}	2.588(5) / 0.21	I6···O12^{XIV}	2.682(5) / 0.16
BVS[b] (I3)	**5.37**	I6···O41^{XV}	2.782(5) / 0.12
		BVS[b] (I6)	**5.37**
Atomes	**Angles**	**Atomes**	**Angles**
O12-I1-O11	97.8(2)	O41-I4-O42	99.9(2)
O12-I1-O23	97.4(2)	O41-I4-O43	98.5(2)
O11-I1-O23	95.4(2)	O42-I4-O43	96.2(2)
O22-I2-O21	101.7(2)	O51-I5-O53	99.9(2)
O22-I2-O24	96.9(2)	O51-I5-O52	93.5(2)
O21-I2-O24	94.6(2)	O53-I5-O52	94.8(2)
O22-I2-O23	90.4(2)	O62-I6-O61	100.2(2)
O21-I2-O23	85.5(2)	O62-I6-O63	93.1(2)
O24-I2-O23	172.6(2)	O61-I6-O63	98.8(2)
O31-I3-O32	98.4(2)		
O31-I3-O24	96.3(2)	I1-O23-I2	127.0(2)
O32-I3-O24	91.8(2)	I2-O24-I3	139.1(2)

BV[a] = exp ((R_0 - R_{ij})/b), b = 0.37 et R_0 (I-O) = 2.003, R_{ij}= distance I-O
BVS[b] = $\sum$ exp ((R_0 - R_{ij})/b) avec la référence [18].
Cartes de symétrie : ^{I} (x, y-1, z) ; ^{III} (-x+1, -y, -z+1) ; ^{IV} (-x, -y-1, -z) ; ^{VIII} (x+1, y, z) ; ^{IX} (x-1, y, z) ; ^{X} x+1, y+1, z) ; ^{XI} (-x+1, -y+1, -z+1) ; ^{XII} (-x, -y, -z+1) ; ^{XIV} (x-1, y-1, z) ; ^{XV} (x-1, y+1, z).

Tableau III.18 : Angles (°) dans le composé $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O31	Rb1	O22^{I}	60.1(1)	O63	Rb1	O12^{I}	152.5(1)
O31	Rb1	O41^{II}	132.3(1)	O32^{III}	Rb1	O12^{I}	57.0(1)
O22^{I}	Rb1	O41^{II}	167.5(1)	O62	Rb1	O12^{I}	102.1(1)
O31	Rb1	O21	68.0(1)	O24^{III}	Rb1	O12^{I}	68.0(1)
O22^{I}	Rb1	O21	126.9(1)	O23^{I}	Rb1	O12^{I}	51.3(1)
O41^{II}	Rb1	O21	64.9(1)	O1^{VII}	Rb2	O1	83.4(2)
O31	Rb1	O63	71.1(1)	O53	Rb2	O1	101.5(2)
O22^{I}	Rb1	O63	89.7(1)	O1^{VII}	Rb2	O42	128.0(2)
O41^{II}	Rb1	O63	96.1(1)	O53	Rb2	O42	67.5(1)
O21	Rb1	O63	83.3(1)	O1	Rb2	O42	75.4(2)

O31	Rb1	O32^{III}	93.7(1)	O1^{VII}	Rb2	O61^{VI}	89.8(2)
O22^{I}	Rb1	O32^{III}	111.6(1)	O53	Rb2	O61^{VI}	81.6(1)
O41^{II}	Rb1	O32^{III}	69.4(1)	O1	Rb2	O61^{VI}	162.5(2)
O21	Rb1	O32^{III}	60.3(1)	O42	Rb2	O61^{VI}	120.97(1)
O63	Rb1	O32^{III}	143.6(1)	O1^{VII}	Rb2	O42^{V}	81.3(2)
O31	Rb1	O62	114.2(1)	O53	Rb2	O42^{V}	108.5(1)
O22^{I}	Rb1	O62	88.1(1)	O1	Rb2	O42^{V}	118.6(2)
O41^{II}	Rb1	O62	87.0(1)	O42	Rb2	O42^{V}	69.2(1)
O21	Rb1	O62	124.2(1)	O61^{VI}	Rb2	O42^{V}	75.9(1)
O63	Rb1	O62	51.2(1)	O1^{VII}	Rb2	O61	112.0(2)
O32^{III}	Rb1	O62	151.6(1)	O53	Rb2	O61	58.6(1)
O31	Rb1	O24^{III}	66.7(1)	O1	Rb2	O61	65.2(2)
O22^{I}	Rb1	O24^{III}	61.6(1)	O42	Rb2	O61	101.2(1)
O41^{II}	Rb1	O24^{III}	118.9(1)	O61^{VI}	Rb2	O61	103.0(1)
O21	Rb1	O24^{III}	89.2(1)	O42^{V}	Rb2	O61	166.8(1)
O63	Rb1	O24^{III}	136.8(1)	O1^{VII}	Rb2	O52^{IV}	123.0(2)
O32^{III}	Rb1	O24^{III}	50.1(1)	O53	Rb2	O52^{IV}	62.7(1)
O62	Rb1	O24^{III}	145.4(1)	O1	Rb2	O52^{IV}	137.1(2)
O31	Rb1	O23^{I}	114.5(1)	O42	Rb2	O52^{IV}	61.7(1)
O22^{I}	Rb1	O23^{I}	55.0(1)	O61^{VI}	Rb2	O52^{IV}	59.5(1)
O41^{II}	Rb1	O23^{I}	112.5(1)	O42^{V}	Rb2	O52^{IV}	47.2(1)
O21	Rb1	O23^{I}	161.6(1)	O61	Rb2	O52^{IV}	120.7(1)
O63	Rb1	O23^{I}	115.0(1)	O1^{VII}	Rb2	O53^{VI}	62.7(2)
O32^{III}	Rb1	O23^{I}	101.4(1)	O53	Rb2	O53^{VI}	101.8(1)
O62	Rb1	O23^{I}	72.6(1)	O1	Rb2	O53^{VI}	107.6(2)
O24^{III}	Rb1	O23^{I}	76.0(1)	O42	Rb2	O53^{VI}	169.2(1)
O31	Rb1	O12^{I}	134.7(1)	O61^{VI}	Rb2	O53^{VI}	55.1(1)
O22^{I}	Rb1	O12^{I}	96.6(1)	O42^{V}	Rb2	O53^{VI}	116.4(1)
O41^{II}	Rb1	O12^{I}	73.3(1)	O61	Rb2	O53^{VI}	71.7(1)
O21	Rb1	O12^{I}	113.0(1)	O52^{IV}	Rb2	O53^{VI}	114.4(1)

Le composé $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace centrosymétrique $P\bar{1}$ (n°2) avec les paramètres de maille suivants : a = 7.043(1) Å, b = 7.496(1) Å, c = 18.203(3) Å, α = 79.70(2)°, β = 85.04(2) °, γ = 70.66(1) et V = 891.8(2) Å^3. L'unité asymétrique est constituée de deux atomes de rubidium, d'un anion $[I_3O_8]^-$, d'un anion iodate $[IO_3]^-$, de deux molécules d'acide iodique HIO_3 et d'une molécule d'eau. Tous les atomes sont en position générale.

Les atomes d'iode I4, I5 et I6 ont un environnement habituel avec trois liaisons fortes respectivement comprises entre 1.788(5) Å et 1.823(4) pour I4, entre 1.795(4) Å et 1.925(5) Å pour I5, et entre 1.786(5) Å et 1.900(4) Å pour I6. Les deux liaisons légèrement plus longues (I5-O52 = 1.925(5) Å et I6-O63 = 1.900(4) Å) correspondent aux atomes d'oxygène protonés (I-OH) des molécules d'acide iodique. Trois interactions viennent compléter la sphère de coordination de chaque atome d'iode le faisant passer d'une géométrie tétraédrique à une configuration octaédrique (Figure III.23), le calcul de BVS donne les valeurs respectives 5.44, 5.38 et 5.37 **[18]**. Ces interactions sont comprises pour les trois atomes d'iode I4, I5 et I6 entre 2.316(5) Å et 2.875(5) Å. L'interaction I5···O43 (2.316(5) Å) est la plus courte

observée jusqu'à présent dans les structures d'iodates **[14]**. L'anion $I(4)O_3^-$ coordonne trois atomes de rubidium (1 Rb1 et 2 Rb2) de façon monodente pour O41 et μ_2-oxo pontant pour O42. L'atome d'oxygène O43 n'est lié à aucun métal. La molécule d'acide iodique $I(5)O_3H$ connecte trois atomes de rubidium (3 Rb2) via les atomes d'oxygène O53 μ_2-oxo pontant et O52(-H) monodente, O51 reste libre. L'acide iodique $I(6)O_3H$ coordonne trois atomes de rubidium (1Rb1 et 2Rb2) de façon pontante pour les deux Rb2 via O61 et chélatante pour Rb1 par l'intermédiaire de O62 et O63(-H) avec formation d'un cycle à quatre chaînons (I6 O62 Rb1 O63)

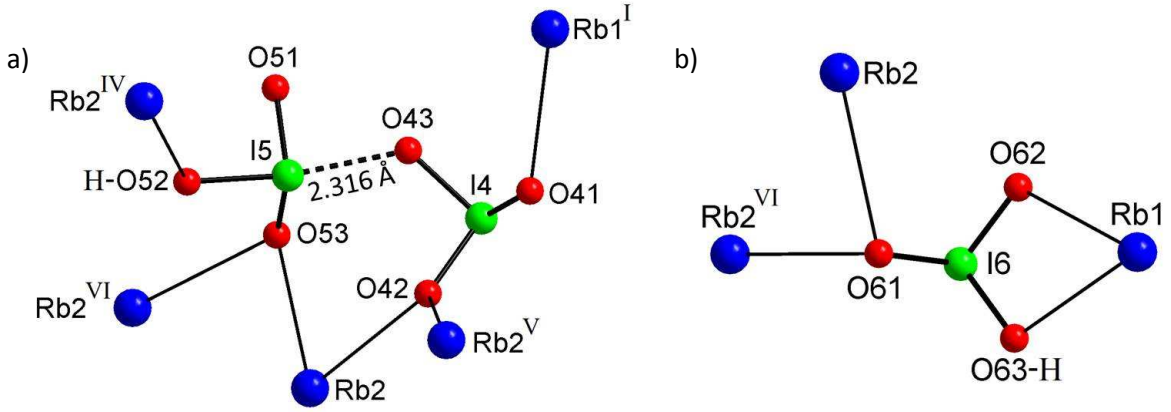


Figure III.23 : Coordination de $I(5)O_3H\cdots I(4)O_3^-$ (a) et de $I(6)O_3H$ (b) sur les atomes de rubidium.

Cartes de symétrie : ^{I}(x, y-1, z) ; ^{IV}(-x, -y-1, -z) ; ^{V}(-x+1, -y-1, -z) ; ^{VI}(-x, -y, -z).

L'anion $[I_3O_8]^-$ est constitué de deux groupements iodate terminaux ($I(1)O_3$ et $I(3)O_3$) avec un environnement tétraédrique du type AX_3E et d'un atome d'iode I2 central avec une géométrie bipyramide trigonale du type AX_4E. Chaque atome d'iode possède deux liaisons courtes (I=O) avec une distance moyenne de 1.793(4) Å. Le schéma de liaison pour les atomes d'oxygène pontant est plus dissymétrique que ceux observés dans NaI_3O_8 et β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$. En effet, les longueurs de liaison pour l'atome central sont plus longues (I2-O23 = 2.201(4) Å et I2-O24 = 2.092(4) Å) tandis que les liaisons avec des atomes d'iode terminaux sont plus courtes (I1-O23 = 1.859(4) Å et I3-O24 = 1.872(4) Å). L'élongation de la liaison I2-O23 peut être expliquée par le mode de coordination de l'anion sur les atomes de rubidium. L'angle O23-I2-O24 de 172.6(2)° est comparable aux valeurs observées dans NaI_3O_8 (168.9(2)°) et dans β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ (170.0(2)°) (Figure III.24).

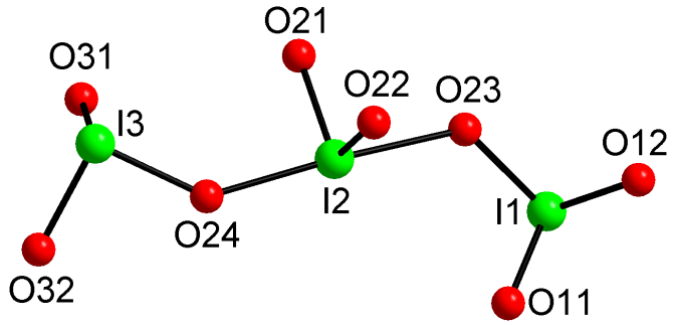


Figure III.24 : Représentation de l'anion $[I_3O_8]^-$ dans $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$.

Sept des huit atomes d'oxygène sont liés à trois atomes de rubidium (Rb1), seul O11 est libre (Figure III.25). Trois atomes d'oxygène sont coordonnés de façon chélatante au même atome $Rb1^{II}$, formant ainsi deux cycles à quatre chaînons qui sont très contraints. Deux des trois liaisons Rb-O qui interviennent dans ces cycles contraints sont les plus longues observées (Rb1-O23 = 3.155(5) Å et Rb1-O12 = 3.164(5) Å), la troisième est l'une des plus courtes (Rb1-O22 = 2.980(5) Å).

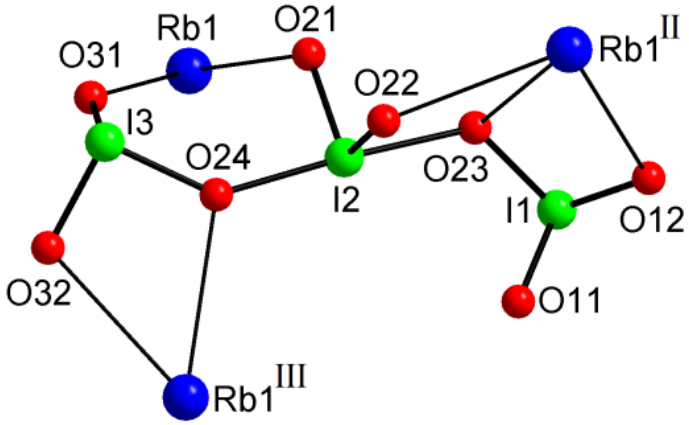


Figure III.25 : Coordination de $[I_3O_8]^-$ sur les atomes de rubidium dans $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$.
Cartes de symétrie : ^{II} (x, y+1, z) ; ^{III} (-x+1, -y, -z+1).

Dans $[I_3O_8]^-$, seules deux interactions I···O viennent compléter la sphère de coordination des atomes d'iode terminaux I1 et I3 menant à un environnement octaédrique déformé avec un sommet vacant. Pour I2, on observe une géométrie octaédrique déformée. Ces interactions I···O sont comprises entre 2.441(5) Å et 2.914(5) Å. Le calcul de BVS donne les valeurs 5.33, 5.22 et 5.37 respectivement pour I1, I2 et I3 **[18]**.

La figure III.26 montre l'environnement des atomes d'iode dans le composé $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$.

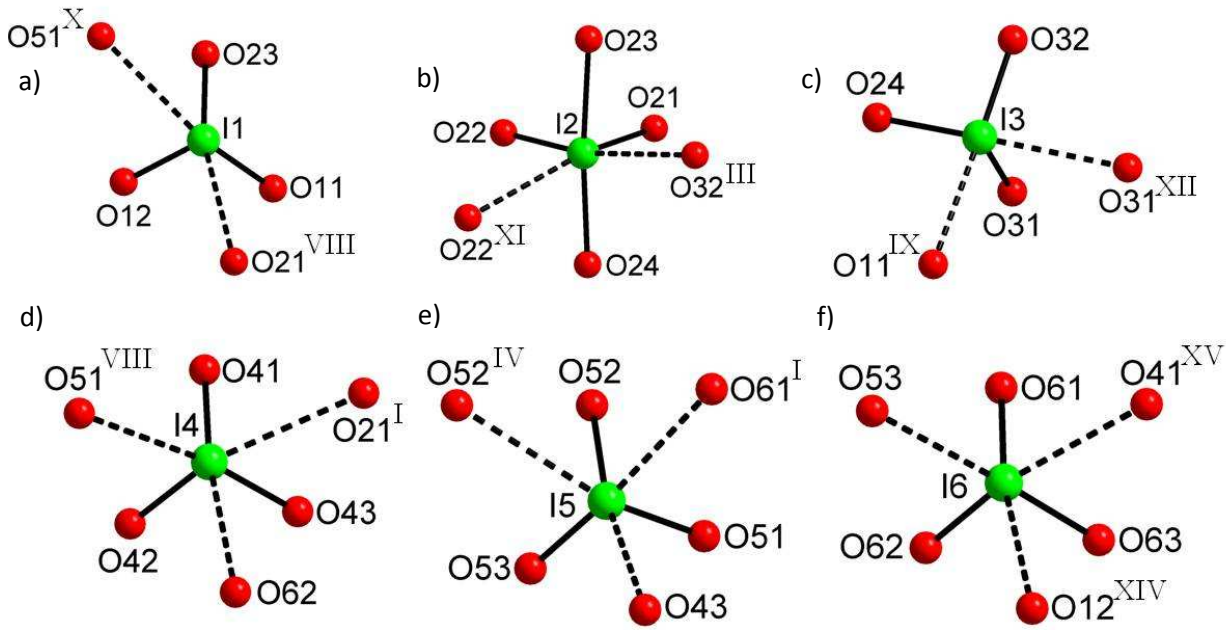


Figure III.26 : Environnements des atomes d'iode I1, I2, I3, I4, I5 et I6 (a → f) dans $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$.

Cartes de symétrie : ^{I} (x, y-1, z) ; ^{III} (-x+1, -y, -z+1) ; ^{IV} (-x, -y-1, -z) ; ^{VIII} (x+1, y, z) ; ^{IX} (x-1, y, z) ; ^{X} (x+1, y+1, z); ^{XI} (-x+1, -y+1, -z+1) ; ^{XII} (-x, -y, -z+1) ; ^{XIV} (x-1, y-1, z) ; ^{XV} (x-1, y+1, z).

Les atomes de rubidium Rb1 et Rb2 sont coordonnés respectivement à dix et neuf atomes d'oxygène (Figure III.27). Autour de Rb1, la géométrie observée est difficile à identifier, nous remarquons la formation de deux plans atomiques P1 ($O22^{I}$ $O12^{I}$ $O41^{II}$ O63) et P2 (O21 O31 $O24^{III}$ $O32^{III}$) avec les derniers atomes O62 et $O23^{I}$ qui sont dirigés dans des directions différentes **[20]**. Ainsi le déplacement moyen des atomes est de 0.230(2) Å et 0.056(2) Å dans P1 et P2. L'angle dièdre formé entre ces deux plans est égal à 7.8(2)°. Les distances Rb1-O sont comprises entre 2.903(5) Å et 3.164(5) Å tandis que les angles O-Rb1-O varient entre 50.1(1)° et 167.5(1)°.

Pour Rb2, la coordinence de neuf peut être décrite comme un cube monocapé **[20]**. Il est donc possible de définir six plans ($O1^{VII}$ $O53^{VI}$ O61 O1) (O61 O53 $O61^{VI}$ $O53^{VI}$) ($O1^{VII}$ $O53^{VI}$ $O61^{VI}$ $O42^{V}$) (O1 $O1^{VII}$ $O42^{V}$ O42) ($O42^{V}$ $O61^{VI}$ O53 O42) et (O1 O61 O53 O42) qui correspondent aux six faces du cube. Ainsi les angles entre ces faces sont compris entre 72.2(1)° et 90.0(2)° pour les faces adjacentes et entre 2.5(2)° et 12.0(1)° pour les faces parallèles. Les distances Rb2-O sont comprises entre 2.767(7) Å et 3.388(5) Å et les angles O-Rb2-O varient entre 47.2(1)° et 169.2(1)°. Les valeurs de BVS sont respectivement égales à 1.16 et 1.11 pour Rb1 et Rb2 **[18]**.

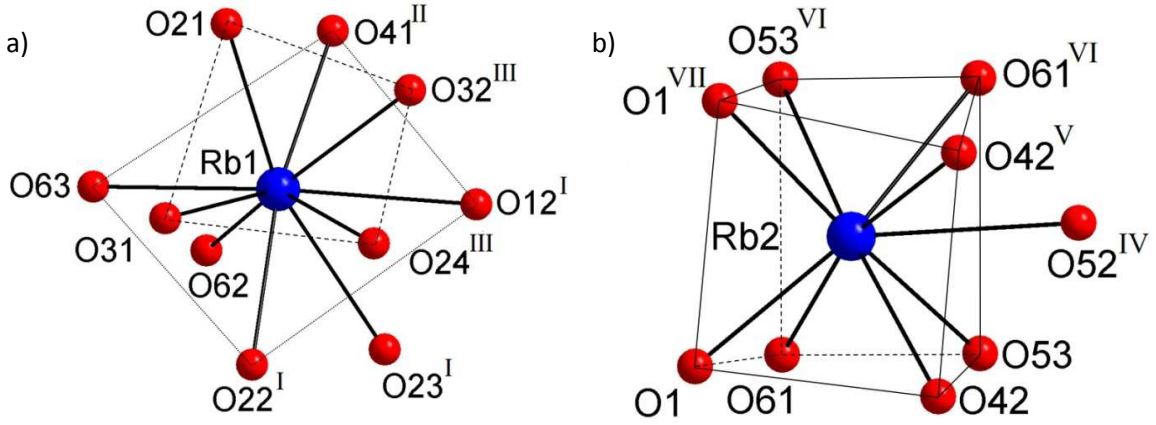


Figure III.27 : Environnement des atomes de rubidium Rb1 (a) et Rb2 (b) dans $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$.

Cartes de symétrie : [I] (x, y-1, z) ; [II] (x, y+1, z) ; [III] (-x+1, -y, -z+1) ; [IV] (-x, -y-1, -z) ; [V] (-x+1, -y-1, -z) ; [VI] (-x, -y, -z) ; [VII] (-x+1, -y, -z).

Les dix atomes d'oxygène liés à Rb1 proviennent de trois anions $[I_3O_8]^-$, d'un anion $I(4)O_3^-$ et d'une molécule d'acide iodique $I(6)O_3H$. Rb1 possède via les groupements $[I_3O_8]^-$, $[IO_3]^-$ et HIO_3 huit voisins Rb (4 Rb1 et 4 Rb2). Les atomes d'oxygène liés à Rb2, proviennent de deux groupements iodate (2 $I(4)O_3^-$), de cinq molécules d'acide iodique (3 $I(5)O_3^-$ et 2 $I(6)O_3^-$) et de deux molécules d'eau (O1). Rb2 possède dix voisins (4 Rb1 et 6 Rb2) au travers des anions, et des molécules d'acide iodique ou d'eau.

L'étude structurale révèle une organisation tridimensionnelle qui met en évidence des feuillets parallèles au plan (001) qui contiennent uniquement des atomes Rb2. Entre deux feuillets, des rubans $\{Rb1(I_3O_8)\}$ s'étendent selon la direction [010] (Figure III.28).

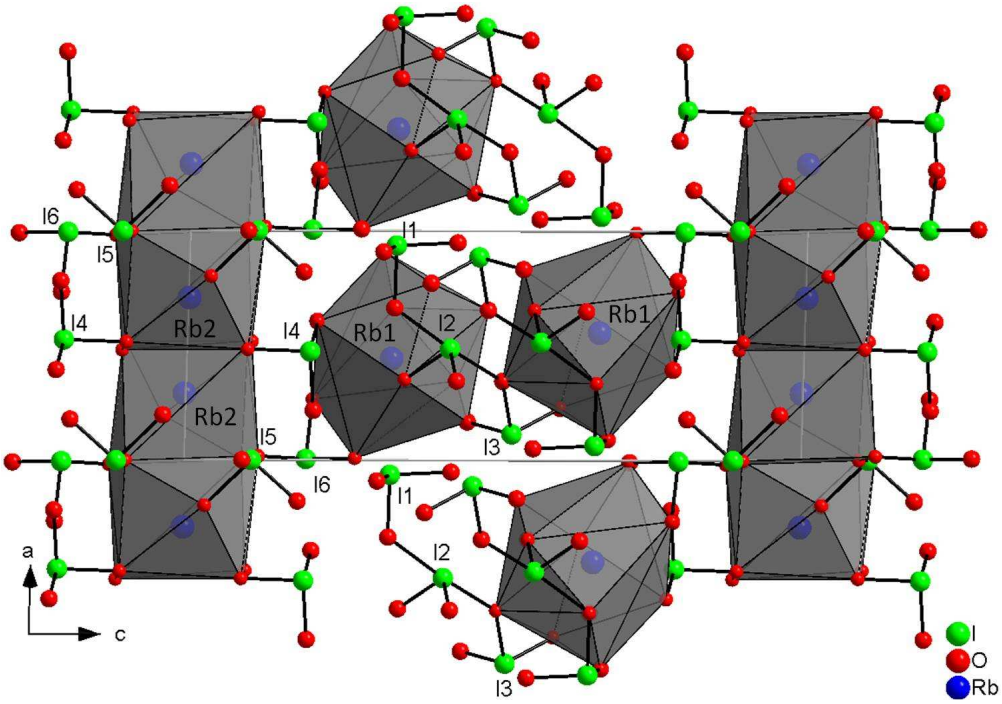


Figure III.28 : Projection de la structure de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ dans le plan (010).

Les polyèdres $Rb(1)O_{10}$ et $Rb(2)O_9$ permettent de mieux visualiser l'organisation structurale du matériau. Les polyèdres $Rb(1)O_{10}$ s'interconnectent via les anions $[I_3O_8]^-$ (Distance Rb1···Rb1 comprises entre 6.648(2) Å et 7.757(2) Å) conduisant à des rubans parallèles à la direction [010]. Chaque polyèdre $Rb(2)O_9$ a trois polyèdres voisins avec qui il partage respectivement une arête (O1 $O1^{VII}$), une arête (O42 $O42^{V}$) et une face (O61 O53 $O61^{VI}$ $O53^{VI}$). Les polyèdres $Rb(2)O_9$ forment des feuillets parallèles au plan (001) (Figure III.29). Ainsi les distances Rb2···Rb2 varient entre 3.966(2) Å et 5.117(2) Å. Enfin les feuillets formés par les polyèdres $Rb(2)O_9$ sont connectés aux rubans à travers des groupements $[IO_3]^-$ et des molécules HIO_3 selon la direction [001] (Distances Rb1···Rb2 comprises entre 6.262(2) Å et 8.283(2) Å).

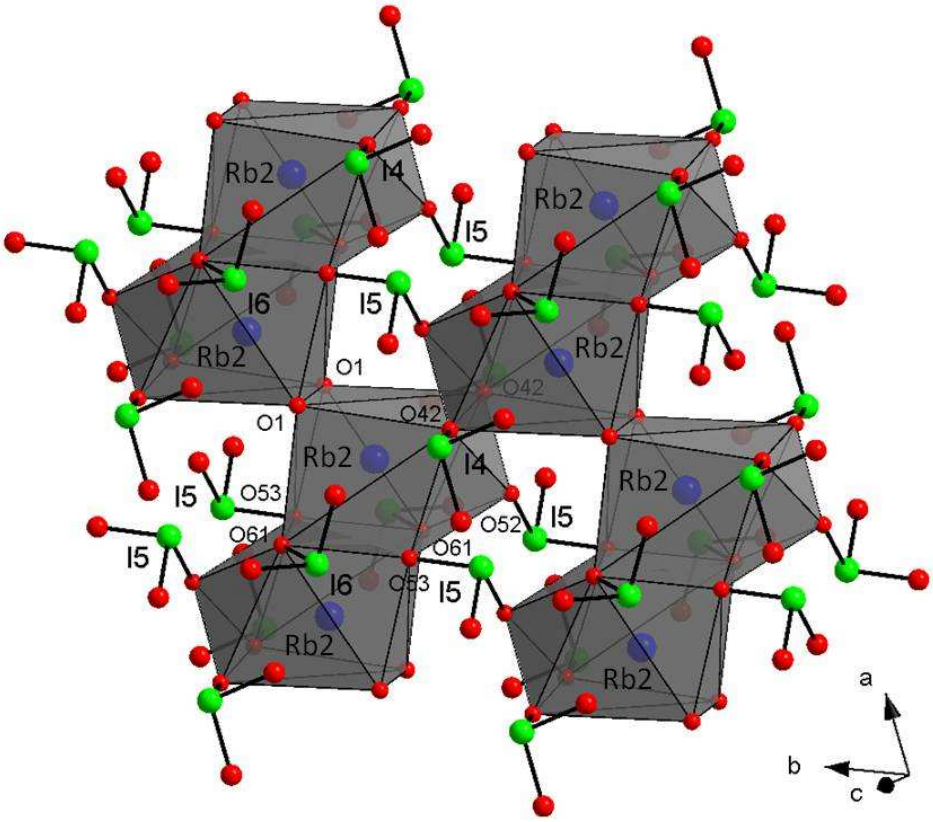


Figure III.29 : Représentation d'un feuillet constitué de polyèdres $Rb(2)O_9$.

III.5.4 Comparaison structurale avec $Rb_2I_6O_{15}(OH)_2\cdot(H_2O)$

Ok et Halasyamani donnent une description chimique différente de cette structure. Ils considèrent que la structure cristalline de $Rb_2I_6O_{15}(OH)_2\cdot(H_2O)$ consiste en l'agencement de polyèdres $\{IO_3\}$ et $\{IO_4\}$, d'un dimère libre $[I_2O_5(OH)]^-$ et d'un monomère libre $IO_2(OH)$ **[15]**. Ils ont encore fait le choix d'une géométrie dissymétrique pour le groupement $\{IO_4\}$, trois liaisons comprises entre 1.796(8) Å et 1.869(8) Å et une quatrième égal à 2.428(8) Å. Dans notre description cette distance iode-oxygène représente une interaction entre deux

anions $[I_3O_8]^-$. Ils ont aussi décrit la distance iode-oxygène égale à 2.323(8) Å comme une liaison dans l'entité dimère $[I_2O_5(OH)]^-$ que nous considérons comme une interaction dans le complexe $[HI(5)O_3]\cdot[I(4)O_3]^-$. Cependant dans notre description structurale de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$, la longueur de liaison la plus longue (I2-O23 = 2.201(4) Å) dans l'anion $[I_3O_8]^-$ et l'interaction I···O la plus courte (I5-O43 = 2316(5) Å) dans le complexe $[HI(5)O_3]\cdot[I(4)O_3]^-$ sont du même ordre de grandeur (Δd = 0.115 Å). Ainsi il est fondamental de justifier le choix dans l'attribution des liaisons I-O et des interactions I···O qui conduit à deux descriptions chimiques différentes.

III.6 Principe de la valence de liaison

A partir des études sur les oxydes binaires (I(III), I(V) et I(VII) publiées en 1997 **[7]**, Jansen et Kraft proposent d'établir trois classes pour définir les contacts I-O :

- 1) Les contacts intramoléculaires forts pour : $1.73 \leq d_{I\text{-}O} \leq 2.02$ Å.
- 2) Les contacts intermoléculaires moyens pour : $2.09 \leq d_{I\text{-}O} \leq 2.46$ Å.
- 3) Les contacts intermoléculaires faibles pour : $2.54 \leq d_{I\text{-}O} \leq 3.15$ Å.

A cette époque, aucune structure contenant les anions $[I_3O_8]^-$ et/ou $[IO_4]^{3-}$ n'avait été rapportée dans la littérature. Après l'étude de ces structures, il apparaît évident que les limites des contacts intramoléculaires doivent être réévaluées.

Pour cela nous nous sommes appuyés sur l'évolution de la valence de liaison en fonction de la longueur de la liaison I-O de l'iode pentavalent qui est pris en compte dans le concept de « Bond Valence Sum ». Ce concept issu des travaux de Pauling (1929) a été développé par Brown (1974) et a évolué au cours des années **[16, 18, 19, 32-39]**. Il permet de déterminer la valence d'un atome en tenant compte des différentes longueurs de liaison de la première et/ou deuxième sphère de coordination. Pour cela on utilise la formule empirique :

$$\mathbf{V_M = \sum v_{M-O}} \quad \textbf{(BVS)}$$

Où, $v_{M\text{-}O}$ correspond à la contribution de chaque liaison M-O (BV). Cette contribution est calculée avec l'expression suivante :

$$\mathbf{v_{M-O} = e^{\left[\frac{(R_0 - R_{ij})}{b}\right]}} \quad \textbf{(BV)}$$

R_0 est une valeur standard de la distance M-O (en Å) qui est déterminée à partir des environnements cationiques présents dans la littérature et qui dépend de l'atome M considéré

(ainsi R_0(I-O) = 2.003 **[18]**). Le terme R_{ij} est la longueur de liaison M-O (en Å). Le dernier paramètre, b est une constante universelle valant 0.37.

Les différentes valeurs de valence de liaison pour les différentes distances I-O des structures décrites dans ce travail (α- et β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ et $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$, tableaux III.5, III.11 et III.17) ainsi que pour NaI_3O_8 et les deux structures mettant en évidence l'anion $[IO_4]^{3-}$ **[11, 12]** ont été calculées et sont représentées sur la figure III.30 **[18]**.

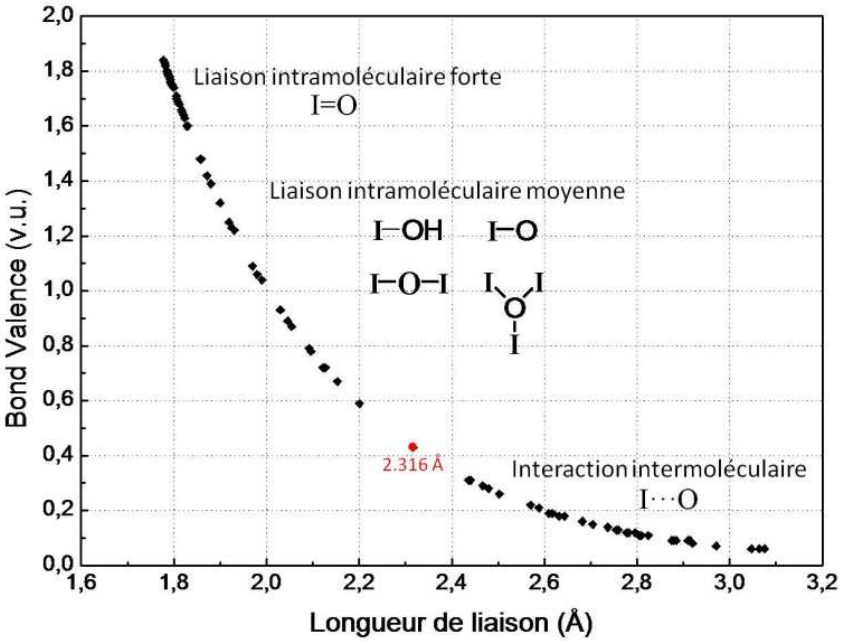


Figure III.30 : Evolution de la valence de liaison en fonction des distances I-O pour α-, β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$, $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$, NaI_3O_8, et les structures avec l'anion $[IO_4]^{3-}$.

Au vu de la courbe présentant l'évolution de la valence de liaison (BV) pour l'iode pentavalent en fonction de la longueur de liaison, les 3 classes de contacts I-O peuvent être redéfinies de la façon suivante :

- **I) Les liaisons intramoléculaires fortes avec une liaison covalente double (I=O).** Ces liaisons courtes I-O sont comprises entre 1.777(6) et 1.823(4) Å avec des valeurs de bond valence (BV) variant entre 1.84 et 1.63 v.u.
- **II) Les liaisons intramoléculaires moyennes avec une liaison covalente simple (I-O$^-$, I-OH fonction acide, I-O-I atome d'oxygène μ_2-oxo et μ_3-oxo).** Ces liaisons I-O s'étendent entre 1.859(4) et 2.201(4) Å avec des valeurs de BV comprises entre 1.48 et 0.59 v.u. L'écart à 1 des bornes supérieures et inférieures est comparable.
- **III) Les interactions intermoléculaires (I···O).** Les distances I···O varient entre 2.436(5) et 3.08(1) Å avec des valeurs de BV qui s'étalent entre 0.31 et 0.06 v.u.

On peut signaler un écart important entre la plus grande longueur de liaison et la plus courte interaction présente dans les structures d'iodates.

Le modèle de la valence de liaison montre clairement que les différences observées dans les distances I-O des composés α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ et β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ sont suffisantes pour distinguer liaisons chimiques et interactions, justifiant notre description structurale. Par contre ce n'est pas aussi clair pour $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ où il reste une ambigüité. La distance I5···O43 (2.316(5) Å, 0.43 vu) dans le complexe $[HI(5)O_3]\cdot[I(4)O_3]^-$ se trouve intermédiaire (point rouge sur la courbe) entre les liaisons intramoléculaires et les interactions intermoléculaires. Aussi, des calculs DFT (*Density Function Theory*) couplés à l'analyse topologique ELF (*Electron Localization Function*) ont été menés dans le but de pouvoir comprendre la liaison chimique dans cette structure.

III.7 Calculs DFT et analyse ELF dans $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$

Ce travail a été réalisé par H. Jamet du Département Chimie Moléculaire de Grenoble et J. Pilmé du Laboratoire de Chimie Théorique de Paris. Pour évaluer notre description, des informations sur la nature et la force des liaisons et interactions doivent être obtenues. Des calculs DFT (*Density Function Theory*) couplés à l'analyse topologique **[40]** de la fonction ELF (*Electron Localization Function*) **[41]** ont été réalisés. Cette approche est un outil puissant pour décrire la liaison chimique car la fonction ELF est couramment interprétée comme la signature des distributions de paires électroniques **[42]**. Depuis plusieurs années, ELF est largement utilisé pour l'analyse de la liaison chimique et de la réactivité chimique **[43-46]**. Son analyse topologique permet de fractionner l'espace moléculaire en régions chimiques distinctes qui sont des volumes appelés bassins : la région du noyau (nommée C(A) pour un atome A), la région de la liaison (nommée V(A, B) pour une liaison A-B) et la région d'une non-liaison ou d'une paire libre d'électrons (nommée V(A)). La population d'un bassin est calculée en intégrant la fonction ELF sur le volume du bassin en question. Enfin les charges sur les atomes ont été calculées à l'aide de l'approche AIM « Atoms In Molecules » **[47]**. Cette approche est basée cette fois sur l'analyse topologique de la densité électronique et les charges sont obtenues en intégrant cette densité sur les bassins atomiques de la molécule.

Les calculs ont été effectués sur l'entité $[I_3O_8]^-$ et le complexe $[HIO_3]\cdot[IO_3]^-$ à partir des données cristallographiques. La figure III. 31 montrent les domaines de localisation ELF de ces deux entités **[13]**.

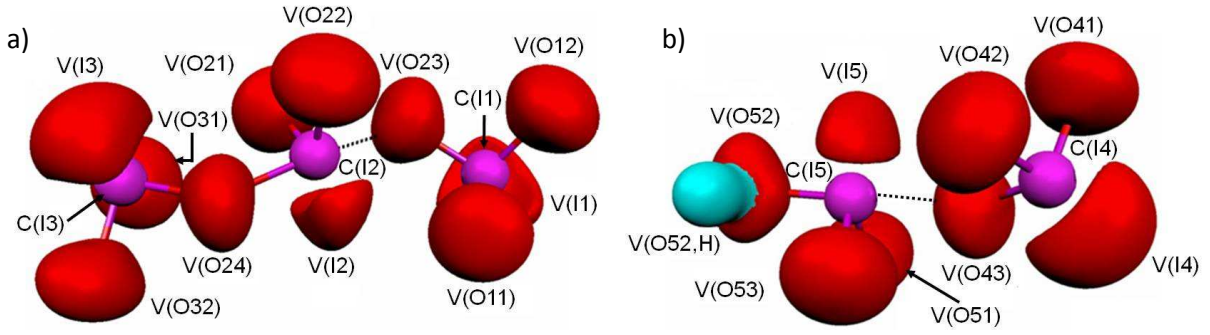


Figure III.31 : Domaines de localisation ELF dans $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$: a) entité $[I_3O_8]^-$ (ELF isosurface = 0.73). b) complexe $[HIO_3]\cdot[IO_3]^-$ (ELF isosurface = 0.7). Code couleur : rouge = paire libre d'électrons pour les atomes d'iode et d'oxygène ; violet = noyau des atomes d'iode ; les traits en pointillés = liaison longue et interaction courte.

Les champs de répartition ELF correspondent aux bassins de cœur C(I) et C(O), aux bassins des paires libres des atomes d'oxygène V(O) et d'iode V(I), et au bassin de la liaison protonée V(O52,H) pour le complexe $[HIO_3]\cdot[IO_3]^-$. A première vue, aucun bassin additionnel V(O,I) n'est identifié entre les atomes d'iode et d'oxygène ce qui indique que les liaisons I-O sont essentiellement ioniques. Cela est confirmé par l'analyse AIM qui donne les charges des atomes d'iode et d'oxygène pour l'entité $[I_3O_8]^-$ et le complexe $[HIO_3]\cdot[IO_3]^-$ (Tableau III.19).

Tableau 19 : Charges atomiques des atomes d'iode et d'oxygène [e] calculées avec l'analyse AIM dans l'entité $[I_3O_8]^-$ et le complexe $[HIO_3]\cdot[IO_3]^-$ pour $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$.

Atome	charge atomique	Atome	charge atomique
I1	2.48	I4	2.48
I2	2.57	I5	2.55
I3	2.45	O41	-1.08
O11	-1.06	O42	-1.08
O12	-1.04	O43	-1.11
O23	-1.10	O51	-1.06
O22	-1.04	O52	-1.22
O21	-1.04	O53	-1.04
O24	-1.10		
O31	-1.00		
O32	-1.02		

Les charges ainsi calculées sont égales à $+2.5e^-$ pour les atomes d'iode et à $-1e^-$ pour les atomes d'oxygène. Cette situation est probablement due à une forte polarité des liaisons chimiques dans ces deux entités. Des résultats similaires ont déjà été mentionnés dans les molécules AF_6E **[45]**. Cependant, dans le cadre des interactions purement ioniques, la population d'un bassin de valence pour un atome d'oxygène doit être complètement localisée sur l'atome d'oxygène. Dans le système étudié, de petites contributions de charge des atomes d'iode mais significatives sont observées dans les bassins V(O) des atomes d'oxygène (Tableau III.20).

Tableau III.20 : Population [e] des bassins de valence des atomes d'oxygène V(O) dans l'entité $[I_3O_8]^-$ (atomes d'iode I1, I2 et I3) et le complexe $[HIO_3]\cdot[IO_3]^-$ (atome d'iode I4 et I5) avec les distances interatomiques I-O [Å] associées pour $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$.

Bassin	Distance I-O (Å)	Pop.	Cont. [(a)] oxyg.	Cont. [(b)] iode	Bassin	Distance I-O (Å)	Pop.	Cont. [(a)] oxyg.	Cont. [(b)] iode
V(O11)	I1-O11 1.787(4)	7.52	6.94	0.58	V(O51)	I5-O51 1.795(4)	7.65	6.95	0.70
V(O12)	I1-O12 1.780(4)	7.55	6.94	0.61	V(O52)*	I5-O52 1.925(5)	6.10	5.83	0.27
V(O23)	I1-O23 1.859(4)	7.46	6.96	0.40 (I1)	V(O53)	I5-O53 1.796(5)	7.60	6.92	0.68
	I2-O23 2.201(4)			*0.10 (I2)*					
V(O22)	I2-O22 1.778(4)	7.65	6.91	0.74	V(O43)	*I5···O43 2.316(5)*	7.48	6.98	*0.04(I5)*
V(O21)	I2-O21 1.792(4)	7.67	6.93	0.74		I4-O43 1.823(4)			*0.46(I4)*
V(O24)	I2-O24 2.092(4)	7.51	7.00	0.17 (I2)	V(O42)	I4-O42 1.816(4)	7.55	6.97	0.58
	I3-O24 1.872(4)			0.34 (I3)					
V(O31)	I3-O31 1.795(4)	7.53	6.90	0.63	V(O41)	I4-O41 1.788(5)	7.55	6.97	0.58
V(O32)	I3-O32 1.812(4)	7.52	6.91	0.61					

Contributions atomique des atomes d'oxygène[(a)] et d'iode[(b)] sur la population des bassins de valence des atomes d'oxygène [e]. La distance longue I-O et l'interaction courte I···O dans $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ sont indiquées en italique. *O52 est lié à un atome d'hydrogène.

Ainsi, un certain pourcentage de caractère covalent caractérise ces liaisons I-O. Par exemple, l'atome d'iode I1 dans l'entité $[I_3O_8]^-$ a une contribution égale à $0.58e^-$ dans le bassin V(O) localisé sur l'atome d'oxygène terminal O11 pour une distance I-O de 1.787(4) Å. Les calculs pour l'entité $[I_3O_8]^-$ mènent à une contribution de $0.10e^-$ de l'atome d'iode I2 sur le bassin V(O23) avec une distance I-O longue (I2-O23 = 2.201(4) Å), tandis que pour le complexe $[HIO_3]\cdot[IO_3]^-$, l'atome d'iode I5 a la contribution la plus faible observée dans ce composé ($0.04e^-$) pour une interaction courte (I5···O43 = 2.316(5)Å).

Pour établir une référence, les structures en phase gazeuse du complexe $[HIO_3]\cdot[IO_3]^-$ avec différentes distances interatomiques I5···O43 ont été optimisées **[13]**. Leurs structures électroniques ont été étudiées pour différentes distances I···O et l'analyse de la fonction ELF pour ces différentes structures a été réalisée. Les contributions atomiques de l'atome d'iode I5 sur le bassin V(O) lié à l'atome d'oxygène O43 ont été calculées. Pour des distances I···O égale à 2 Å, 2.1 Å, 2.2 Å, 2.3 Å et 2.4 Å, la contribution de l'atome d'iode I5 est respectivement égale à $0.19e^-$, $0.17e^-$, $0.14e^-$, $0.10e^-$, $0.01e^-$. Pour les deux derniers calculs à 2.3 Å et 2.4 Å, l'écart plus important entre les valeurs de contribution ($0.10e^-$ et $0.01e^-$ respectivement) souligne un changement dans la force de la liaison. Ainsi, les valeurs de contribution atomique de $0.10e^-$ pour I2 sur le bassin V(O23) et de $0.04e^-$ pour I5 sur le bassin V(O43) sont proches de ces valeurs limites hautes et basses caractérisées dans le modèle en phase gazeuse. En se basant sur ces résultats, les interactions entre I2 et O23, et entre I5 et O43, respectivement, correspondent à une liaison chimique qui mène à l'entité $[I_3O_8]^-$, et à une interaction électrostatique entre les entités HIO_3 et $[IO_3]^-$, en accord avec notre description de la structure $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$.

Comme observé dans le modèle de la valence de liaison (BV), l'interaction entre les entités HIO_3 et $[IO_3]^-$ est à la frontière et peut être sujet à controverse, bien qu'il semble plus raisonnable de considérer une interaction électrostatique entre les entités HIO_3 et $[IO_3]^-$, qu'une liaison chimique qui mène à un anion $[HI_2O_6^-]$ jamais mis en évidence jusqu'à présent.

Enfin, des arguments chimiques viennent renforcer nos différentes propositions. Nous avons mis en évidence la présence de l'anion $[I_3O_8]^-$ dans tous ces composés, anion clairement identifié dans NaI_3O_8 **[2]**. La formation de l'ion $[I_3O_8]^-$ par condensation de trois groupements iodate requière des conditions de synthèses particulières : soit en milieu d'acide nitrique concentré (NaI_3O_8), soit en conditions hydrothermales (α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$, β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ et $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$). Cependant, une fois formés, ces composés sont stables. En effet, NaI_3O_8, β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ et $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ sont solubles dans l'eau à température ambiante et l'évaporation de ces solutions aqueuses reconduit à l'obtention des mêmes composés. Le composé α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ est plus difficile à solubiliser dans l'eau, probablement à cause de la présence de l'anion polymère $[I_3O_8^-]_\infty$. L'évaporation de la solution aqueuse mène à un mélange de deux phases : α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ et β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$. Comme expliqué dans la partie expérimentale, la phase α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ est obtenue seulement en condition hydrothermale en présence de l'oxyde de niobium (Nb_2O_5) qui joue le rôle de catalyseur et favorise la condensation de l'anion polymère. Sans Nb_2O_5, seule la phase β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ est obtenue, ce qui explique la cristallisation de cette phase quand on solubilise la phase α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$. L'anion polymère $[I_3O_8^-]_\infty$ est moins stable que le monomère $[I_3O_8]^-$ en solution aqueuse.

III.8 Étude de $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$

$Rb(IO_3)(HIO_3)_2$ a été obtenu lors des essais de synthèse de la phase $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$. La caractérisation par DRX sur monocristal a été réalisée puisque cette structure a juste été répertoriée sans faire l'objet de description dans la littérature **[31]**.

On remarque que deux molécules $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$ conduisent à une molécule de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ par condensation de $[IO_3]^-$ et deux HIO_3 menant à l'anion $[I_3O_8]^-$ et une molécule H_2O. De plus le volume de la maille de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ (891.8 $Å^3$) est le double de celui de $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$ (445.8 $Å^3$).

III.8.1 Caractérisation par DRX sur poudre de $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$

$Rb(IO_3)(HIO_3)_2$ a été caractérisé par DRX sur poudre sur un diffractomètre Siemens D5000 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha1}$ (λ = 1.54056 Å). Cette phase a été affinée sur poudre dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ avec le logiciel Fullprof **[48]** par la méthode Lebail (la position des raies et le profil) en utilisant les données caractérisées par DRX sur monocristal (paramètres de maille et groupe d'espace). Les paramètres de maille ainsi obtenus après affinement sont : a = 8.2385(7) Å, b = 8.2780(7) Å, c = 8.3403(7) Å, α = 85.821(2)°, β = 66.115(2)°, γ = 60.641(2)° et V = 447.62(5) Å^3 (Figure III.32). Les résultats d'affinement donnent les facteurs de reliabilité suivants : ***R_p = 10.8, R_{wp} = 11.1, R_{exp} = 9.79 et χ^2 =1.29***.

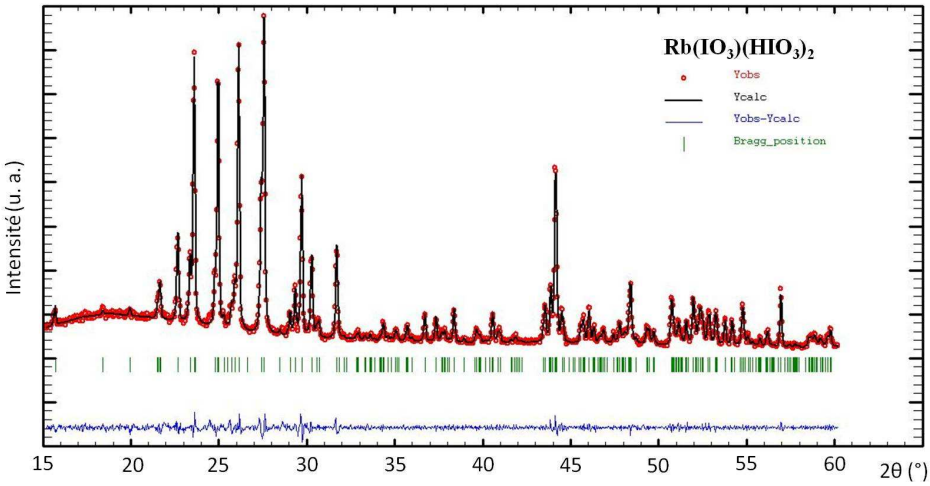


Figure III.32 : Diffractogramme de poudre de $RbIO_3(HIO_3)_2$ enregistré sur le diffractomètre D5000 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha1}$ (λ = 1.54056 Å) et affiné dans $P\bar{1}$.

III.8.2 Caractérisation par DRX sur monocristal de $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$

Un monocristal sous forme de prisme incolore a été choisi puis monté sur une tête goniométrique. Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ce composé sont présentées dans le tableau III.21.

Tableau III.21 : Données cristallographiques et affinement structural de $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$.

Formule	**$Rb(IO_3)(HIO_3)_2$**
Forme - Couleur	Prisme incolore
Dimension du cristal (mm)	0.04x0.26x0.5
Masse molaire (g.mol^{-1})	612.17
Système cristallin	Triclinique
Température (K)	293
λ ($K_{\bar{\alpha}}$(Ag)) (Å)	0.56087
Groupe d'espace (n°)	$P\bar{1}$ (2)
***a* (Å)**	8.226(2)
***b* (Å)**	8.266(1)
***c* (Å)**	8.334(1)
α (°)	85.79(1)
β (°)	66.10(1)

γ (°)	60.62(1)
V (Å^3)	445.8(1)
Z	2
D_x (g.cm^{-3})	4.545
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	8.503
F(000)	536
Domaine de balayage en θ (°)	3.4-21.4
Limites d'indice (h k l)	-10≤10; -10≤10; -10≤10
Réflexions mesurées	9407
Réflexions indépendantes	2020
Nombre de paramètres affinés	119
R_{int}	0.042
R_1 [(a)]	0.031 (pour 1870 réflexions avec I>2σ (I))
ωR_2 [(b)]	0.079
Qualité de l'affinement (S)	1.156
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e.Å^{-3})	2.026/-1.670
Exti	0.071(2)

[(a)]$R_1 = \Sigma \, ||Fo|-|Fc||/\Sigma|Fo|$, [(b)]$\omega R_2 = [\Sigma(\omega(Fo^2-Fc^2)^2)/\Sigma(\omega(Fo^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1/[(\sigma^2Fo^2)+(aP)^2+bP]$ et $P = (\max(Fo^2)+2Fc^2)/3$

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope (U_{eq}) sont présentés dans le tableau III.22 tandis que les facteurs de déplacement anisotrope sont présentés dans le tableau III.23. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés respectivement dans les tableaux III.24 et III.25.

Tableau III.22 : Coordonnées atomiques du composé $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Rb	0.4891(1)	0.2709(1)	0.2173(1)	0.024(1)
I1	0.0832(1)	0.6987(1)	0.7002(1)	0.012(1)
I2	0.5682(1)	0.1897(1)	0.6834(1)	0.015(1)
I3	0.0172(1)	0.7595(1)	0.2347(1)	0.016(1)
O11	0.1459(6)	0.6010(5)	0.4837(4)	0.023(1)
O12	0.1548(6)	0.8794(5)	0.6365(4)	0.023(1)
O13	0.3121(5)	0.5322(5)	0.7280(5)	0.024(1)
O21	0.7246(5)	-0.0541(5)	0.6818(4)	0.019(1)
O22	0.4158(5)	0.1625(5)	0.5846(4)	0.022(1)
O23	0.3781(5)	0.2267(5)	0.9208(4)	0.020(1)
O31	0.2698(5)	0.7327(5)	0.1487(4)	0.024(1)
O32	0.0835(6)	0.5278(5)	0.1603(4)	0.024(1)
O33	-0.0496(6)	0.8740(5)	0.0527(4)	0.023(1)

Tableau III.23 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes de $RbIO_3(HIO_3)_2$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb	0.027(1)	0.030(1)	0.021(1)	0.006(1)	-0.011(1)	-0.018(1)
I1	0.013(1)	0.011(1)	0.012(1)	0.002(1)	-0.005(1)	-0.006(1)
I2	0.014(1)	0.012(1)	0.015(1)	0.002(1)	-0.006(1)	-0.004(2)
I3	0.014(1)	0.013(1)	0.022(1)	0.000(1)	-0.006(1)	-0.008(2)
O11	0.032(2)	0.022(2)	0.017(2)	0.001(1)	-0.013(1)	-0.013(2)
O12	0.028(2)	0.019(2)	0.021(2)	0.003(1)	-0.004(1)	-0.017(2)
O13	0.020(2)	0.017(2)	0.035(2)	0.004(1)	-0.019(2)	-0.005(2)
O21	0.014(2)	0.011(2)	0.027(2)	0.003(1)	-0.009(1)	-0.001(1)
O22	0.021(2)	0.022(2)	0.026(2)	-0.000(1)	-0.014(2)	-0.009(1)
O23	0.021(2)	0.022(2)	0.015(2)	0.005(1)	-0.006(1)	-0.011(2)
O31	0.016(2)	0.037(2)	0.021(2)	0.006(2)	-0.007(1)	-0.017(2)
O32	0.029(2)	0.017(2)	0.024(2)	0.000(1)	-0.007(2)	-0.012(2)
O33	0.034(2)	0.021(2)	0.026(2)	0.009(1)	-0.021(2)	-0.017(2)

Tableau III.24: Distances interatomiques (Å) dans le composé $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Rb	O31^{III}	2.880(3)	I1	O21^{VIII}	2.703(4)
Rb	O11	2.932(3)	I1	O32^{IX}	2.766(4)
Rb	O21^{IV}	2.947(3)	I1	O33^{X}	2.897(3)
Rb	O13^{V}	2.976(4)	I2	O21	1.778(3)
Rb	O22	3.028(3)	I2	O22	1.855(3)
Rb	O23^{VI}	3.060(4)	I2	O23	1.888(3)
Rb	O32	3.171(4)	I2	O13	2.502(4)
Rb	O12^{V}	3.272(4)	I2	O31^{V}	2.575(4)
Rb	O33^{VII}	3.357(4)	I2	O12^{V}	2.579(3)
Rb	O31	3.451(4)	I3	O32	1.796(3)
			I3	O31	1.802(3)
I1	O11	1.796(3)	I3	O33	1.858(3)
I1	O13	1.805(4)	I3	O11	2.676(4)
I1	O12	1.831(3)	I3	O22^{IX}	2.985(4)
			I3	O12^{XI}	2.676(3)

Cartes de symétrie : ^{I}(x-1, y+1, z) ; ^{II}(x, y, z+1) ; ^{III}(-x+1, -y+1, -z) ; ^{IV}(-x+1, -y, -z+1) ; ^{V}(-x+1, -y+1, -z+1) ; ^{VI}(x, y, z-1) ; ^{VII}(x+1, y-1, z) ; ^{VIII}(x-1, y+1, z) ; ^{IX}(-x, -y+1, -z+1) ; ^{X}(x, y, z+1) ; ^{XI}(-x, -y+2, -z+1).

Tableau III.25 : Angles (°) dans le composé $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O31^{III}	Rb	O11	127.2(1)	O32	Rb	O12^{V}	162.3(1)
O31^{III}	Rb	O21^{IV}	121.8(1)	O31^{III}	Rb	O33^{VII}	68.7(1)
O11	Rb	O21^{IV}	94.0(1)	O11	Rb	O33^{VII}	154.9(1)
O31^{III}	Rb	O13^{V}	81.0(1)	O21^{IV}	Rb	O33^{VII}	91.2(1)
O11	Rb	O13^{V}	76.3(1)	O13^{V}	Rb	O33^{VII}	89.1(1)
O21^{IV}	Rb	O13^{V}	155.5(1)	O22	Rb	O33^{VII}	89.2(1)
O31^{III}	Rb	O22	156.1(1)	O23^{VI}	Rb	O33^{VII}	94.1(1)
O11	Rb	O22	70.9(1)	O32	Rb	O33^{VII}	144.1(1)
O21^{IV}	Rb	O22	65.5(1)	O12^{V}	Rb	O33^{VII}	53.3(1)
O13^{V}	Rb	O22	90.0(1)	O31^{III}	Rb	O31	74.2(1)
O31^{III}	Rb	O23^{VI}	58.3(1)	O11	Rb	O31	53.1(1)
O11	Rb	O23^{VI}	110.7(1)	O21^{IV}	Rb	O31	124.4(1)
O21^{IV}	Rb	O23^{VI}	70.2(1)	O13^{V}	Rb	O31	67.3(1)
O13^{V}	Rb	O23^{VI}	134.2(1)	O22	Rb	O31	122.6(1)
O22	Rb	O23^{VI}	135.6(1)	O23^{VI}	Rb	O31	81.2(1)
O31^{III}	Rb	O32	89.0(1)	O32	Rb	O31	49.1(1)
O11	Rb	O32	60.7(1)	O12^{V}	Rb	O31	118.1(1)
O21^{IV}	Rb	O32	76.7(1)	O33^{VII}	Rb	O31	138.7(1)
O13^{V}	Rb	O32	115.7(1)	O11	I1	O13	100.5(2)
O22	Rb	O32	114.8(1)	O11	I1	O12	98.9(2)
O23^{VI}	Rb	O32	50.0(1)	O13	I1	O12	96.2(2)
O31^{III}	Rb	O12^{V}	99.1(1)	O21	I2	O22	96.1(2)
O11	Rb	O12^{V}	102.2(1)	O21	I2	O23	92.9(2)
O21^{IV}	Rb	O12^{V}	111.4(1)	O22	I2	O23	94.7(2)
O13^{V}	Rb	O12^{V}	51.1(1)	O32	I3	O31	100.3(2)
O22	Rb	O12^{V}	58.8(1)	O32	I3	O33	97.4(2)
O23^{VI}	Rb	O12^{V}	146.9(1)	O31	I3	O33	96.6(2)

Cartes de symétrie : ^{I}(x-1, y+1, z) ; ^{II}(x, y, z+1) ; ^{III}(-x+1, -y+1, -z) ; ^{IV}(-x+1, -y, -z+1) ; ^{V}(-x+1, -y+1, -z+1) ; ^{VI}(x, y, z-1) ; ^{VII}(x+1, y-1, z) ; ^{VIII}(x-1, y+1, z) ; ^{IX}(-x, -y+1, -z+1) ; ^{X}(x, y, z+1) ; ^{XI}(-x, -y+2, -z+1).

Le composé $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$ cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace $P\bar{1}$ (n°2) avec les paramètres de maille suivants : a = 8.226(2) Å, b = 8.266(1) Å, c = 8.334(1) Å, α = 85.79(1)°, β = 66.10(1) °, γ = 60.62(1) et V = 445.8(1) Å^3. L'unité asymétrique est

constituée d'un atome de rubidium, un anion $[IO_3]^-$, et deux molécules d'acide iodique. Tous les atomes sont en position générale.

L'atome de rubidium est coordonné à dix atomes d'oxygène (Figure III.33) provenant de deux groupements $I(1)O_3^-$ et de six molécules d'acide iodique (trois $I(2)O_3H$ et trois $I(3)O_3H$). La géométrie autour de l'atome de rubidium est très difficile à identifier **[20]**. Les distances Rb-O varient entre 2.880(3) et 3.451(4) Å et les angles O-Rb-O entre 49.1(1)° et 162.3(1)°. Le calcul de BVS pour Rb donne la valeur de 1.14 **[18]**.

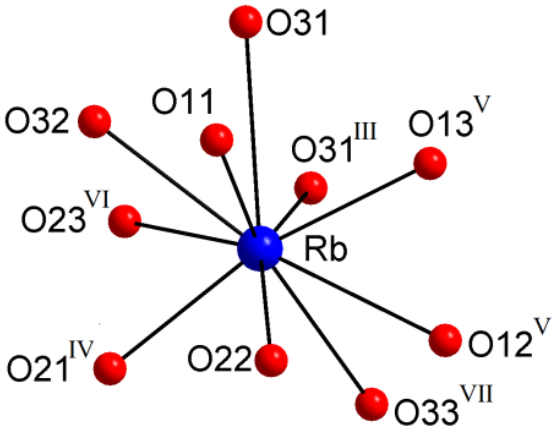


Figure III.33 : Environnement de l'atome de rubidium Rb dans $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$.
Cartes de symétrie : ^{III} (-x+1, -y+1, -z) ; ^{IV} (-x+1, -y, -z+1) ; ^{V} (-x+1, -y+1, -z+1) ; ^{VI} (x, y, z-1) ; ^{VII} (x+1, y-1, z).

L'environnement de l'atome d'iode I1 est constitué de trois liaisons covalentes (I=O) de longueur moyenne 1.811(4) Å. Les atomes d'iode I2 et I3 possèdent chacun deux liaisons covalentes de longueur moyenne respectivement égale à 1.817(3) Å et 1.799(3) Å, et une liaison plus longue, caractéristique d'une liaison I-O-H (I2-O23 = 1.888(3) Å et I3-O33 = 1.858(3) Å). Chaque atome d'iode (I1, I2 et I3) a une géométrie tétraédrique du type AX_3E et complète sa sphère de coordination par trois interactions I···O menant à une géométrie octaédrique déformée (2.502(4) à 2.985(4) Å). L'anion iodate et les deux molécules d'acide iodique montrent différents modes de coordination sur les atomes de rubidium. L'anion $I(1)O_3^-$ coordonne deux atomes de rubidium, un de façon monodente (O11) et l'autre de façon chélatante via O12 et O13 menant à la formation d'un cycle à quatre chaînons. L'entité $I(2)O_3H$ ponte trois atomes de rubidium de façon tris-monodente via ces trois atomes d'oxygène. Le groupement $I(3)O_3H$ coordonne trois atomes de rubidium, un de façon monodente via O33 un de façon chélatante (par O31 et O32) et un de façon pontante avec O31 (Figure III.34).

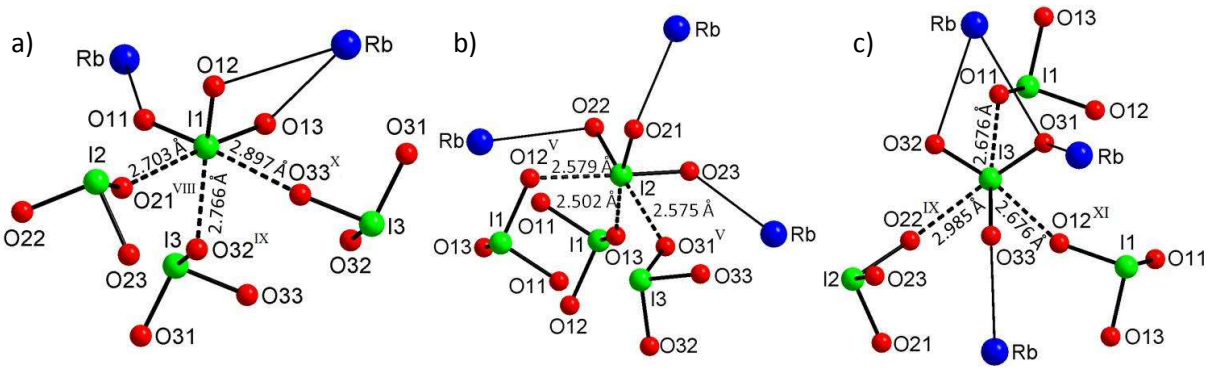


Figure III.34 : Environnement des atomes d'iode I1, I2 et I3 (a → c) dans $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$.
Cartes de symétrie : ^{V} (-x+1, -y+1, -z+1) ; ^{VIII} (x-1, y+1, z) ; ^{IX} (-x, -y+1, -z+1) ; ^{X} (x, y, z+1) ; ^{XI} (-x, -y+2, -z+1).

L'étude structurale révèle une organisation tridimensionnelle dans laquelle chaque atome de rubidium est connecté à neuf autres atomes de rubidium à travers des ponts iodate. La plus courte distance intermétallique Rb···Rb observée (5.062(1) Å) correspond à des atomes de rubidium doublement pontés par deux atomes d'oxygène O31. Ainsi les polyèdres se partagent une arête. Ces entités dinucléaires sont connectées entre elles via des groupements iodate en pont conduisant aux distances intermétalliques Rb···Rb comprises entre 5.856(1) to 8.334(1) Å (Figure III.35).

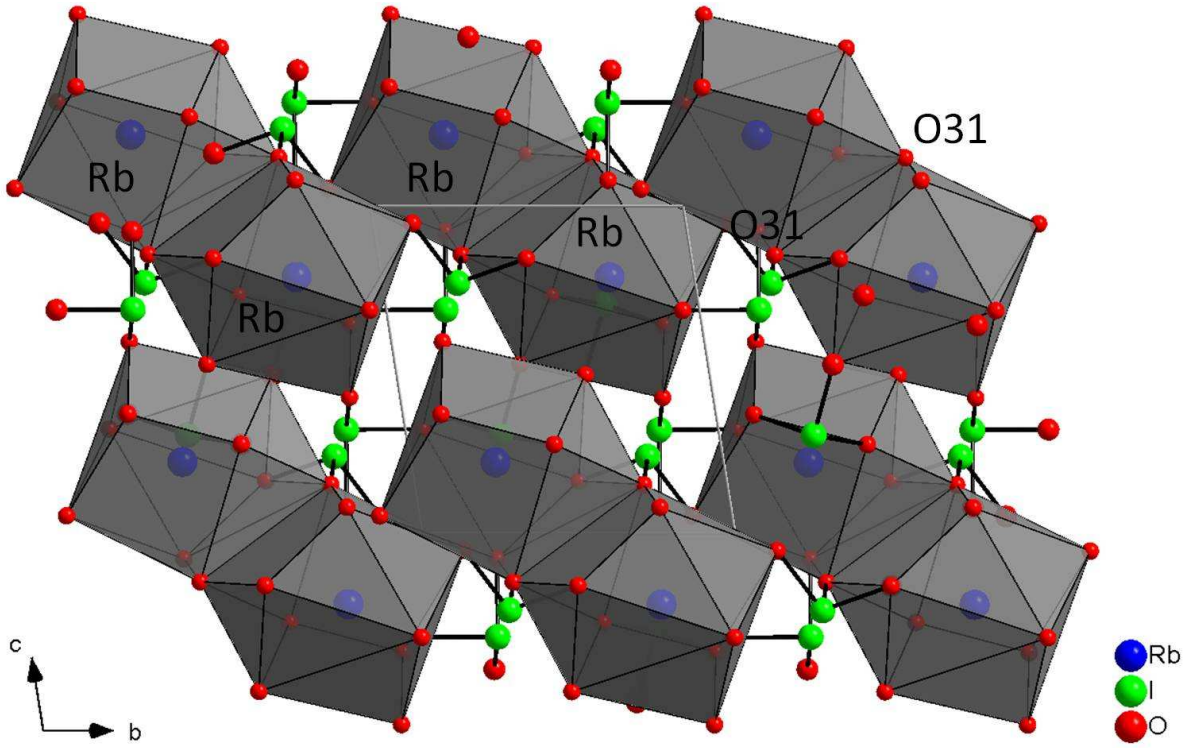


Figure III.35 : Projection de la structure de $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$ dans le plan (010).

III.9 Conclusion

Cette étude mène à la description des phases α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$, β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ et $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ préalablement nommées α-$Cs_2I_4O_{11}$, β-$Cs_2I_4O_{11}$ et $Rb_2I_6O_{15}(OH)_2\cdot(H_2O)$ **[15, 17]**. Elles mettent en évidence la présence de l'anion $[I_3O_8]^-$ caractérisé la première fois dans NaI_3O_8 **[2]**. Cet anion $[I_3O_8]^-$ a été obtenu par condensation de groupements iodate soit par évaporation en solution d'acide nitrique concentré (NaI_3O_8) soit par synthèse hydrothermale (α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$, β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ et $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$).

Des essais d'échange en solution et/ou par résine échangeuse d'ions de ces phases par des sels métalliques comme Na^+, K^+, Cs^+, Rb^+, Ag^+ Ca^{2+}, Ba^{2+}, In^{3+}, La^{3+}, Bi^{3+} ont été tentés sans pour autant former de nouvelle phase contenant l'anion $[I_3O_8]^-$.

Dans les précédentes descriptions, un choix différent dans les liaisons I-O conduit à des groupements $\{IO_4\}$ désignés avec trois liaisons I-O comprises entre 1.78 et 1.94 Å et une quatrième aux environs de 2.4 Å **[15]**. Aucune justification n'est donnée quant au choix des liaisons prises en compte dans la description.

La question soulevée par l'étude de ces structures est : comment choisir entre liaison et interaction pour donner une description chimique raisonnable ?

Bien que la variation dans les distances interatomiques semble être continue, les calculs de la valence de liaison montrent trois domaines pour les distances I-O avec l'iode pentavalent :

- I) Les liaisons intramoléculaires fortes avec une liaison covalente double :

  $1.77 \leq$ I-O ≤ 1.82 Å avec BV > 1.6 v.u.
- II) Les liaisons intramoléculaires moyennes avec une liaison covalente simple :

  $1.86 \leq$ I-O ≤ 2.20 Å avec $0.6 \leq$ BV ≤ 1.5 v.u.
- III) Les interactions intermoléculaires :

  I···O$\geq$ 2.43 Å avec BV < 0.3 v.u.

Un écart important est observé entre la plus grande longueur de liaison et la plus courte interaction présente dans les structures d'iodates.

Ainsi avec ce classement, l'interaction courte à 2.316 Å (0.43 v.u.) observée dans le composé $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ se trouve à l'intermédiaire entre les liaisons intramoléculaires et les interactions intermoléculaires. Aussi les calculs DFT et l'analyse de la

fonction ELF ont été utilisés pour décrire les liaisons I-O dans ce composé. Les résultats obtenus confirment la nouvelle description de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ avec une interaction intermoléculaire forte.

Ce travail souligne l'importance de justifier le choix entre liaisons chimiques et interactions dans le cas de structures avec des distances interatomiques intermédiaires. Nous considérons qu'il est préférable de prendre en compte la réalité des espèces chimiques pour décrire les structures. Sans une réelle justification, toutes les descriptions deviennent possibles, comme observées dans des publications récentes sur des composés iodate. Ainsi, dans la structure $Ga(IO_3)_3(2,2'\text{-bipy})\cdot HIO_3$ **[49]**, des entités $[I_2O_6]^{2-}$ sont décrites alors qu'il aurait été préférable de considérer deux groupements $[IO_3]^-$ liés par une interaction intermoléculaire égale à 2.43 Å. De la même façon, dans la structure $In(IO_3)_3$ **[50]** (précédemment décrite dans d'autres publications **[51, 52]**), des groupements $[IO_4]^{3-}$ sont incorrectement décrits en prenant en compte une distance I-O longue (2.55 Å) et ne correspond en aucun cas à l'anion $[IO_4]^{3-}$ caractérisé dans $Ag_4(UO_2)_4(IO_3)_2(IO_4)_2O_2$ et $Ba[(MoO_2)_6(IO_4)_2O_4].H_2O$ **[11, 12]**.

Une interaction intermoléculaire encore plus courte I···O (2.23 Å) est observée dans la structure cristalline de l'anhydride iodique I_2O_5. La structure moléculaire de I_2O_5 possède des interactions intermoléculaires comprises entre 2.23 et 3.25 Å **[7, 53]**. Cette interaction courte qui connecte les molécules I_2O_5 « tête bêche » mène à un ruban monodimensionnel infini. Par ailleurs, le composé $LaTiO(IO_3)_5$ (voir chapitre 5) présente une interaction forte I···O (2.197(5) Å) entre un groupement iodate et un atome d'oxygène d'une fonction titanyle Ti=O (1.695(5) Å) **[54]**. Considérant cette interaction comme une liaison, le groupement iodate possède la géométrie de l'anion $[IO_4]^{3-}$. Il serait intéressant d'entreprendre une étude DFT sur ces composés dans le but de mieux comprendre les liaisons et interactions de force intermédiaire.

Références bibliographiques

[1] Phanon, D.: Ingénierie cristalline pour l'optique non linéaire quadratique - iodates métalliques. *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble (2006).

[2] Phanon, D.; Gautier-Luneau, I.: Promising material for infrared nonlinear optics, NaI_3O_8 salt containing a new octaoxotriiodate(V) anion formed from condensation of IO_3^- iodate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8488-8491.

[3] Croatto, U.; Bryk, G.: *Gazz. Chim. Ital.* **71** (1941) 590-596.

[4] Dupuis, T.; Lecomte, J.: Etude par spectroscopie infrarouge de l'acide iodique $(HIO_3)_n$ et de ses produits de déshydratation, en particulier de l'acide anhydroiodique HI_3O_8. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **252**(1) (1961) 26-31.

[5] Feikema, Y. D.; Vos, A.: Crystal structures of 2 oxy-acids of iodine, II, an X-ray diffraction study of anhydro-iodic acid HI_3O_8. *Acta Crystallogr.* **20** (1966) 769-777.

[6] Fischer, A.: Redetermination of HI_3O_8, an adduct of formula HIO_3 center dot I_2O_5. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **61** (2005) i278-i279.

[7] Jansen, M.; Kraft, T.: The structural chemistry of binary halogen oxides in solid state. *Chem. Ber.* **130** (1997) 307-317.

[8] Okuda, T.; Gotou, H.; Nishiyama, Y.; Shimauchi, A.: Nuclear-quadrupole resonance frequencies of I-127 in HI_3O_8 and I_2O_5. *Science of Light* **26**(2) (1977) 183-191.

[9] Stahl, K.; Svensson, C.; Szafranski, M.: A combined neutron powder and X-ray single-crystal diffraction study of anhydro-iodic acid, $DIO_3.I_2O_5$, at 293K. *J. Solid State Chem.* **102**(2) (1993) 408-413.

[10] Nikitina, Z. K.; Nikitina, N. I.; Shilov, G. V.: Synthesis and characterization of some rubidium orthoperiodates. *Russ. J. Inorg. Chem.* **49**(8) (2004) 1143-1147.

[11] Bean, A. C.; Campana, C. F.; Kwon, O.; Abrecht-Schmitt, T. E.: A new oxoanion: $[IO_4]^{3-}$ containing I(V) with a stereochemically active lone-pair in the silver uranyl iodate tetraoxoiodate(V), $Ag_4(UO_2)_4(IO_3)_2(IO_4)_2O_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 8806-8810.

[12] Sykora, R. E.; Wells, D. M.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Further evidence for the tetraoxoiodate(V) anion, IO_4^{3-}, hydrothermal syntheses and structures of $Ba[(MoO_2)_6(IO_4)_2O_4]\bullet H_2O$ and $Ba_3[(MoO_2)_2(IO_6)_2]\bullet 2H_2O$. *Inorg. Chem.* **41**(10) (2002) 2697-2703.

[13] Gautier-Luneau, I.; Suffren, Y.; Jamet, H.; Pilmé, J.: Reinterpretation of three crystal structure of alkali oxoiodate(V) - description of the $[I_3O_8]^-$ anion and the infinite 2D $[I_3O_8^-]_\infty$ anion. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **636** (2010) 1368-1379.

[14] ICSD: Inorganic Crystal Structure Database, version 1.4.2, 2007-2.

[15] Ok, K. M.; Halasyamani, P. S.: New metal iodates: Syntheses, structures, and characterizations of noncentrosymmetric $La(IO_3)_3$ and $NaYl_4O_{12}$ and centrosymmetric β-$Cs_2I_4O_{11}$ and $Rb_2I_6O_{15}(OH)_2\bullet H_2O$. *Inorg. Chem.* **44**(25) (2005) 9353-9359.

[16] Brown, I. D.: Bond valence as an aid to understanding the stereochemistry of O and F complexes of Sn(II), Sb(III), Te(IV), I(V) and Xe(VI). *J. Solid State Chem.* **11** (1974) 214-233.

[17] Ok, K. M.; Halasyamani, P. S.: The lone-pair cation I^{5+} in a hexagonal tungsten oxide-like framework, Synthesis, structure, and second-harmonic generating properties of $Cs_2I_4O_{11}$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**(41) (2004) 5489-5491.

[18] Brown, I. D.; Altermatt, D.: Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **41** (1985) 244-247.

[19] Liebau, F.; Wang, X.: Stoechiometric valence versus structural valence, conclusions drawn from a study of the inflence of polyhedron distortion on bond valence sums. *Z. Kristallogr.* **220** (2005) 589-591.

[20] Muetterties, E. L.; Guggenberger, L. J.: Idealized Polytopal Forms - description of real molecules referenced to idealized polygons or polyhedra in geometric reaction path form. *J. Am. Chem. Soc.* **96**(6) (1974) 1748-1756.

[21] Alcock, N. W.: The Crystal-structure of α–rubidium iodate. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **28** (1972) 2783-2788.

[22] Coquet, E.; Crettez, J. M.; Pannetier, J.; Bouillot, J.; Damien, J. C.: Effect of temperature on interatomic distances in pyroelectric α-$LiIO_3$. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **39** (1983) 408-413.

[23] Lucas, B. W.: Structure (neutron) of room-temperature phase III potassium iodate, KIO_3. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **40** (1984) 1989-1992.

[24] Stahl, K.; Szafranski, M.: A single-crystal neutron-diffraction study of HIO_3 at 295K and 30K and DIO_3 at 295K. *Acta chem. scand.* **46** (1992) 1146-1148.

[25] Svensson, C.; Stahl, K.: The crystal-structure of $NaLO_3$ at 293K. *J. Solid State Chem.* **77**(1) (1988) 112-116.

[26] Védrine, J. C.; Coudurier, G.; Ouqour, A.; Pries de Oliviera, P. G.; Volta, J. C.: Niobium oxide based materials as catalysts for acidic and partial oxidation type reactions. *Catal. Today* **28** (1996) 3-15.

[27] Averbuch-Pouchot, M. T.; Durif, A.: Topics in Phosphate Chemistry. *World Scientific Publishing Co, Pte.Ltd* (1996).

[28] Klein, C.; Hurlbut Jr., C. S.: Manual of Mineralogy. *21st Edition, John Wiley Ed* (1993).

[29] Dasent, W. E.; Waddington, T. C.: Iodine-oxygen compounds, part I, infrared spectra and structure of iodates. *J. Chem. Soc.* (Jun) (1960) 2429-2432.

[30] Nassau, K.; Shiever, J. W.; Prescott, B. E.: Transition Metal Iodates I. Preparation and Characterization of the 3d Iodates. *J. Solid State Chem.* **7** (1973) 186-204.

[31] Soldatov, E. A.; Ilyukin, V. V.; Kuz'min, E. A.; Belov, N. V.: Determination of the crystal structure of rubidium iodate di-iodic acid $RbIO_3(HIO_3)_2$ without using fourier series. *Dokl. Akad. Nauk* **252**(3) (1980) 615-618.

[32] Altermatt, D.; Brown, I. D.: The automatic searching for chemical bonds in inorganic crystal structures. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **41** (1985) 240-244.

[33] Brese, N. E.; O'Keeffe, M.: Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **47** (1991) 192-197.

[34] Brown, I. D.: What factors determine cation coordination numbers ? *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **44** (1988) 545-553.

[35] O'Keeffe, M.; Brese, N. E.: Bond-valence parameters for anion-anion bonds in solids. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **48** (1992) 152-154.

[36] Wang, X.; Liebau, F.: Influence of lone-pair electrons of cations on bond-valence parameters. *Z. Kristallogr.* **211** (1996) 437-439.

[37] Wang, X.; Liebau, F.: Studies on bond and atomic valences, I, correlation between bond valence and bond angles in Sb^{III} chalcogen compounds : the influence of lone-electron pair. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **52** (1996) 7-15.

[38] Zocchi, F.: Accurate bond valence parameters for lanthanide-oxygen bonds. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **805** (2007) 73-78.

[39] Zocchi, F.: Accurate bond valence parameters for M-O bonds (M = C, N, La, Mo, V). *Chem. Phys. Lett.* **421** (2006) 277-280.

[40] Silvi, B.; Savin, A.: Classification of chemical bonds based on topological anlysis of electron localization functions. *Nature* **371**(6499) (1994) 683-686.

[41] Becke, A. D.; Edgecombe, K. E.: A simple measure of electron localisation in atomic and molecular-systems. *J. Chem. Phys.* **92**(9) (1990) 5397-5403.

[42] Silvi, B.: The spin-pair compositions as local indicators of the nature of the bonding. *J. Phys. Chem. A.* **107** (2003) 3081-3085.

[43] Fourré, I.; Silvi, B.: What can we learn from two center three electron bonding with the topological analysis of ELF? *Heteroatom Chem.* **18**(2) (2007) 135-160.

[44] Pilmé, J.; Berthoumieux, H.; Fleurat-Lessard, P.; Robert, V.: Unusual bond formation in aspartic protease inhibitors, a theoretical study. *Chem. Eur. J.* **13**(19) (2007) 5388-5393.

[45] Pilmé, J.; Robinson, E. A.; Gillespie, R. J.: A topological study of the geometry of AF_6E molecules, weak and inactive lone pairs. *Inorg. Chem.* **45**(16) (2006) 6198-6204.

[46] Poater, J.; Duran, M.; Sola, M.; Silvi, B.: Theoretical evaluation of electron delocalization in aromatic molecules by means of atoms in molecules (AIM) and electron localization function (ELF) topological approaches. *Chem. Rev.* **105**(10) (2005) 3911-3947.

[47] Bader, R. F. W.: Atoms in Molecules, A Quantum Theory. *Oxford Univ. Press, Oxford* (1990).

[48] Rodriguez-Carvajal, J.; Roisnel, T. *FullProf program, version march 2009*, 3.5d; 2009.

[49] Liu, X. M.; Li, G. H.; Hu, B.; Yu, Y.; Hu, Y. W.; Bi, M. H.; Shi, Z.; Feng, S. H.: Hydrothermal synthesis, structural characterisations, and photoluminescence properties of four inorganic-organic hybrid compounds in the indium/gallium iodate family. *Eur. J. Inorg. Chem.* (16) (2008) 2522-2529.

[50] Gurbanova, O. A.; Ivanova, A. G.; Belokoneva, E. L.; Dimitrova, O. V.; Mochenova, N. N.: New isoformula iodates $In(IO_3)_3$ and $Sm(IO_3)_3$. *Crystallogr. Rep.* **53** (2008) 47-52.

[51] Ngo, N.; Kalachnikova, K.; Assefa, Z.; Haire, R. G.; Sykora, R. E.: Synthesis and structure of $In(IO_3)_3$ and vibrational spectroscopy of $M(IO_3)_3$ (M = Al, Ga, In). *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 3824-3830.

[52] Phanon, D.; Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.: New materials for infrared non-linear optics. Syntheses, structural characterisations, second harmonic generation and optical transparency of $M(IO_3)_3$ metallic iodates. *J. Mater. Chem.* **17**(11) (2007) 1123-1130.

[53] Selte, K.; Kjekshus, A.: Iodine Oxides. *Acta Chem. Scand.* **24**(6) (1970) 1912-1924.

[54] Ok, K. M.; Halasyamani, P. S.: New d(0) transition metal iodates - synthesis, structure, and characterization of $BaTi(IO_3)_6$, $LaTiO(IO_3)_5$, $Ba_2VO_2(IO_3)_4$•(IO_3), $K_2MoO_2(IO_3)_4$, and $BaMoO_2(IO_3)_4$•H_2O. *Inorg. Chem.* **44**(7) (2005) 2263-2271.

Chapitre IV : Transition structurale de l'iodate d'argent sous haute pression

IV.1 Introduction **123**
IV.2 Synthèse sous Haute Pression **123**
IV.2.1 Introduction à la synthèse haute pression 123
IV.2.2 Synthèse par voie solide sous haute pression 125
IV.3 Résultats expérimentaux des synthèses sous haute pression **125**
IV.3.1 Synthèses à partir de α-$AgIO_3$ et NaI_3O_8 125
IV.3.2 Synthèses à partir α-$AgIO_3$ et I_2O_5 126
IV.3.3 Synthèses à partir de $M(IO_3)_3$ avec M = Fe, Ga, In 127
IV.4 Études structurales par DRX d'iodates d'argent **128**
IV.4.1 Étude structurale par DRX sur monocristal de α-$AgIO_3$ 128
IV.4.2 Étude structurale par DRX sur poudre de la phase β-$AgIO_3$ 136
IV.4.2.1 Spectroscopie infrarouge de α-$AgIO_3$ et β-$AgIO_3$ 137
IV.4.2.2 GSH sur poudre de α-$AgIO_3$ et β-$AgIO_3$ 138
IV.4.2.3 Étude structurale par DRX sur poudre de β-$AgIO_3$ 138
IV.4.3 Comparaisons entre les phases α-$AgIO_3$ et β-$AgIO_3$ 148
IV.5 Analyses thermiques des phases α-$AgIO_3$ et β-$AgIO_3$ **151**
IV.5.1 Comportement thermique de la phase α-$AgIO_3$ 151
IV.5.2 DRX en fonction de la température de la phase α-$AgIO_3$ 152
IV.5.3 Comportement thermique de la phase β-$AgIO_3$ 153
IV.5.4 DRX en fonction de la température de la phase β-$AgIO_3$ 154
IV.6 Conclusion **156**
Références bibliographiques **157**

IV.1 Introduction

La découverte du nouvel oxo-anion $[I_3O_8]^-$ dans NaI_3O_8, α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$, β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ et $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ en solution d'acide nitrique concentré ou par synthèse hydrothermale a été un élément fort dans l'idée de commencer des synthèses d'iodates sous pression. En effet, la difficulté d'obtenir de nouvelles phases avec cet anion dans des conditions de synthèse classiques nous a conduits à essayer de synthétiser de nouveaux composés par voie solide sous pression. Ces études ont été entreprises avec la collaboration de C. Darie de l'équipe SMPCE (Structure et Propriétés des Matériaux Conditions Extrêmes) de l'Institut Néel. A notre connaissance, un seul article, paru en 2002, mentionne l'étude de l'évolution structurale de α-$LiIO_3$ par DRX sur poudre en fonction de la pression **[1]**. Cette étude a montré la stabilité de α-$LiIO_3$ à température ambiante jusqu'à 75 GPa. Seule une compression des paramètres de maille est observée par augmentation de la pression.

Nous avons donc essayé d'obtenir de nouvelles phases contenant l'anion $[I_3O_8]^-$ en utilisant la synthèse à l'état solide sous haute pression. Pour cela des essais ont été menés pour obtenir un composé bimétallique $NaAg(IO_3)(I_3O_8)$ en faisant réagir les phases α-$AgIO_3$ et NaI_3O_8. En parallèle d'autres synthèses ont été effectuées dans le but d'obtenir la phase monométallique AgI_3O_8 par réaction de α-$AgIO_3$ avec I_2O_5. Les principaux résultats en condition de haute pression seront présentés. Une nouvelle phase β-$AgIO_3$ obtenue sous haute pression sera caractérisée par DRX sur poudre. Au préalable, la structure de la phase α-$AgIO_3$ sera rappelée **[2],** afin d'établir les comparaisons structurales entre ces deux phases polymorphes et de comprendre la formation de la phase β-$AgIO_3$ obtenue sous haute pression.

IV.2 Synthèse sous Haute Pression

IV.2.1 Introduction à la synthèse haute pression

La pression peut intervenir de deux façons différentes au niveau de la liaison chimique. Soit elle influence la compressibilité des liaisons chimiques déjà existantes soit, elle permet la création de nouvelles liaisons. Ces liaisons chimiques sont classées en deux grandes catégories : les plus énergétiques comme la liaison covalente, ionique ou métallique et les plus faibles comprenant la liaison hydrogène et les interactions de Van der Waals.

La pression est un facteur qui peut améliorer la réactivité de certains précurseurs au cours d'une réaction chimique à l'échelle macroscopique (molécule, précurseur) comme à l'échelle microscopique (atomes). Ainsi la réactivité accrue des précurseurs peut être mise en évidence dans l'effet de densification et dans les réactions solvothermales. La pression peut aussi avoir un rôle de stabilisateur de précurseurs instables (réaction de décomposition avec production d'une phase gazeuse ou pour la sublimation). Dans ce cas, la pression n'intervient que sur l'extension du domaine de stabilité thermique des réactifs.

L'utilisation des hautes pressions a rendu possible l'obtention de certains composés tels que les pérovskites $ACrO_3$ (A= Ca, Sr, Ba, Pb) **[3-6]**, les pyrochlores comme $Ln_2Mn_2O_7$, $Ln_2Pb_2O_7$ **[7]**, $Tl_2Mn_2O_7$ **[8]** ou encore $Hg_2M_2O_7$ avec M = Sb ou Bi **[9, 10]**, ainsi que les composés de structure bronze de tungstène Hg_xWO_3 **[11]**. De même, l'accroissement de la stabilité et de la réactivité des réactifs a permis l'obtention de composés originaux comme par exemple les composés à anions mixtes, tels les oxyfluorures $KTiO_2F$ **[12]** et $Tl^{I}Tl^{III}O_2F_2$ **[13]**. Le phénomène de densification a aussi ouvert la voie à la synthèse de nouveaux matériaux comme l'étude du système Al_2O_3-B_2O_3 qui en fonction de la pression ne donne pas les mêmes résultats. A pression atmosphérique, les deux phases obtenues, sont $9Al_2O_3$-$2B_2O_3$ et $2Al_2O_3$-B_2O_3 alors qu'à 4 GPa, les deux phases stabilisées sont différentes, Al_3BO_6 et $AlBO_3$ **[14]**.

L'étude des synthèses de matériaux à base d'éléments légers (B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl) a connu un grand intérêt avec la découverte du diamant et son fort développement industriel qui a suivi **[15, 16]** mais aussi avec la première caractérisation du nitrure de bore cubique (BN-c) **[17]**. Au cours de ces dernières années, de nombreux travaux portant sur la synthèse d'éléments légers ont été développés, en passant par l'étude de la solution solide diamant-nitrure de bore **[18]**, la préparation de sub-oxyde de bore afin d'évaluer leurs propriétés **[19-22]**, la stabilisation de carbonitrures **[23-27]**, l'élaboration de nouveaux matériaux basés sur la structure B_4C **[28]**, ou encore l'obtention de nouvelles compositions dans le système B-N-Si **[29]** et la découverte de super-diamants comme CNH et NeC_2 **[30]**.

D'autre part, il est possible de stabiliser des matériaux contenant un élément à un degré d'oxydation élevé comme les métaux de transition (Fe(IV ou V), Cr(V), Co(III ou IV), Ni(III), Cu(III),…) via des hautes pressions d'oxygène. Il s'agit notamment de stabiliser le métal dans un réseau oxygéné comme ceux dérivant des pérovskites **[31-43]**.

L'utilisation des hautes pressions peut avoir des effets sur les atomes ou les ions en modifiant leurs tailles comme dans le cas des oxydes $A_2B_2O_7$ **[44, 45]** et/ou en modifiant leurs structures électroniques pour les composés métalliques K_3Ag et KAg_2 **[46]**.

Les hautes pressions s'avèrent de nos jours importantes dans la création de liaisons chimiques afin d'obtenir de nouveaux matériaux par stabilisation des précurseurs et/ou par accroissement de la réactivité. L'application de la pression peut induire de grandes modifications des liaisons chimiques et l'étude des phases obtenues sous pression permet de mieux comprendre les propriétés électroniques en conditions extrêmes.

IV.2.2 Synthèse par voie solide sous haute pression

Les différentes synthèses ont été effectuées à l'état solide. Ainsi il s'agit de préparer une poudre contenant le ou les sels de départ. Dans le cas d'un mélange de plusieurs réactifs, on introduit les sels métalliques en condition stœchiométrique souhaitée. La poudre est préparée en grande quantité afin de pouvoir faire plusieurs expériences en pression avec le même mélange de départ. Après avoir pesé précisément les espèces de départ, une étape de broyage mécanique s'ensuit afin d'obtenir une poudre fine et d'avoir le mélange le plus homogène possible. Le mélange est ensuite introduit dans une capsule en or ou en platine (d'un diamètre de 3 mm) à l'aide d'un dispositif spécialement conçu pour le remplissage de celle-ci (voir Annexes). La capsule est ensuite placée dans la cellule de pression de la presse adaptée (Belt ou Conac). Puis un traitement sous pression et température est exercé sur la capsule contenant la poudre. Une fois le cycle terminé, la capsule est ouverte pour récupérer le ou les produits formés au cours de la réaction.

IV.3 Résultats expérimentaux des synthèses sous haute pression

IV.3.1 Synthèses à partir de α-$AgIO_3$ et NaI_3O_8

Lors des essais pour obtenir le composé $NaAg(IO_3)(I_3O_8)$, les réactifs utilisés sont NaI_3O_8 et α-$AgIO_3$ préalablement synthétisés au laboratoire. On mélange ces deux composés dans un rapport molaire [Na]/[Ag] = 1. Ainsi 6.14×10^{-4} mol d'iodate de sodium (0.326 g) avec 6.14×10^{-4} mol d'iodate d'argent (0.174 g) mènent à un mélange total de 0.5 g qui est broyé dans un mortier. La poudre préparée est ensuite introduite dans la capsule (Ø = 3 mm), elle même placée dans la cellule Belt de haute pression. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Conditions expérimentales et phases obtenues après synthèses sous haute pression en Belt 12 et augmentation de température pour un mélange α-$AgIO_3$ + NaI_3O_8.

Mélanges	Pression (GPa)	Température (°C) et Puissance (W)	Durée (min)	Vitesse de rampe (W/min)	Phases obtenues DRX sur poudre
NaI_3O_8 + α-$AgIO_3$ (1:1)	2.7	120 °C et 100 W	30	10	NaI_3O_8 + α-$AgIO_3$
NaI_3O_8 + α-$AgIO_3$ (1:1)	2.7	220 °C et 188 W	30	20	NaI_3O_8 + β-$AgIO_3$ (HP)
NaI_3O_8 + α-$AgIO_3$ (1:1)	2.7	300 °C et 250 W	30	20	NaI_3O_8 + β-$AgIO_3$ (HP) + impureté

Comme le montre ce tableau, la phase souhaitée au départ n'a pas été obtenue. Par contre, on s'aperçoit qu'au delà de 220°C, la phase de l'iodate d'argent ne correspond pas à celle de départ. Il s'agit d'une nouvelle phase de l'iodate d'argent nommée β-$AgIO_3$, qualifiée de phase Haute Pression (HP), dont l'étude est présentée ultérieurement. On notera que NaI_3O_8 n'est pas modifié dans ces conditions et par conséquent présente une bonne stabilité sous ces pressions. En partant uniquement de l'iodate d'argent de départ, il est possible de synthétiser cette nouvelle phase dans les conditions données dans le tableau IV.2. La phase β-$AgIO_3$ (HP) a été obtenue à 2.7 GPa avec la température variant de 220°C à 300°C. A noter qu'une synthèse en plus gros volume (Ø = 10 mm, Conac) a également été réalisée afin d'avoir une quantité suffisante de produit pour effectuer toutes les analyses possibles sur ce nouveau matériau.

Tableau IV.2 : Conditions expérimentales et phases obtenues après synthèses sous haute pression en Belt 12 ou Conac 40 et augmentation de température en partant de α-$AgIO_3$.

Mélanges	Pression (GPa)	Température (°C) et Puissance (W)	Durée (min)	Vitesse de rampe (W/min)	Phases obtenues DRX sur poudre
α-$AgIO_3$	2.7	220 °C et 188 W	30	20	β-$AgIO_3$ (HP)
α-$AgIO_3$	2.7	230 °C et 195 W	30	20	β-$AgIO_3$ (HP)
α-$AgIO_3$	2.7	300 °C et 250 W	30	20	β-$AgIO_3$ (HP)
α-$AgIO_3$	2.7 (Conac)	300 °C et 250 W	30	20	β-$AgIO_3$ (HP)

IV.3.2 Synthèses à partir α-$AgIO_3$ et I_2O_5

Pour essayer d'obtenir AgI_3O_8, plusieurs synthèses ont été effectuées. Les réactifs utilisés sont l'iodate d'argent α-$AgIO_3$ et l'anhydride iodique I_2O_5. On mélange 8.1×10^{-4} moles d'argent (0.229 g) avec 8.1×10^{-4} moles d'anhydride iodique (0.271 g) qui permet

d'obtenir un mélange final de 0.5 g qui pourra être introduit, après broyage, dans plusieurs capsules de pression. Les résultats sur ces essais sont regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Conditions expérimentales et phases obtenues après synthèses sous haute pression en Belt 12 et augmentation de température pour un mélange α-$AgIO_3$ + I_2O_5.

Mélanges	Pression (GPa)	Température (°C) et Puissance (W)	Durée (min)	Vitesse de rampe (W/min)	Phases obtenues DRX sur poudre
α-$AgIO_3$ + I_2O_5 (1:1)	2.7	220 °C et 188 W	30	20	β-$AgIO_3$ (HP) + I_2O_5
α-$AgIO_3$ + I_2O_5 (1:1)	2.7	320 °C et 260 W	30	20	β-$AgIO_3$ (HP) + I_2O_5 + Autre phase (4-5 pics)
α-$AgIO_3$ + I_2O_5 (1:1)	2.7	400 °C et 310 W	30	20	amorphe
α-$AgIO_3$ + I_2O_5 (1:1)	4.5	300 °C et 250 W	60	20	β-$AgIO_3$ (HP) + I_2O_5
α-$AgIO_3$ + I_2O_5 (1:1)	2.7	300 °C et 250 W	120	20	β-$AgIO_3$ (HP) + I_2O_5 + Autre phase (4-5 pics)

La phase recherchée AgI_3O_8 n'a pas été obtenue, on retrouve un mélange de phase contenant I_2O_5 avec β-$AgIO_3$ et dans certains cas quelques autres pics d'une phase qui n'a pu être identifiée. L'augmentation de la température, de la pression ou de la durée d'expérience n'a pas permis la formation de la phase recherchée.

IV.3.3 Synthèses à partir de $M(IO_3)_3$ avec M = Fe, Ga, In

L'obtention d'une nouvelle phase pour l'argent en synthèse sous pression nous a conduits à réaliser d'autres essais. A savoir, existe-t-il d'autres phases d'iodates connues et caractérisées au laboratoire ou dans la littérature pouvant présenter du polymorphisme en condition de pression. Ainsi, trois phases non centrosymétriques de métaux (III) du type $M(IO_3)_3$ avec M = Fe^{3+}, Ga^{3+} et α-In^{3+}, ont été testées en synthèse sous pression. Les conditions utilisées ont été les suivantes : 2.7 GPa, 250 W soit 300°C, pendant 30 minutes avec une vitesse de chauffe 20 W/min (Pastille en Or). Les résultats montrent une stabilité en pression des composés avec M = Fe^{3+}, Ga^{3+}. En revanche, la phase α-$In(IO_3)_3$ non centrosymétrique se transforme en phase β-$In(IO_3)_3$ centrosymétrique **[47]**. Cette transition a également été observée par chauffage à 365°C à pression atmosphérique. Ainsi une transition structurale irréversible de la phase α-$In(IO_3)_3$ (cinétiquement favorisée) vers la phase β-$In(IO_3)_3$ (thermodynamiquement stable) a été mise en évidence. Ceci montre que cette transition est obtenue dans toute une gamme de pression pour des températures autour de 300°C.

IV.4 Études structurales par DRX d'iodates d'argent

IV.4.1 Étude structurale par DRX sur monocristal de α-$AgIO_3$

La phase α-$AgIO_3$ a été découverte en 1980 par R. Masse et J. C. Guitel **[2]**. La synthèse a été réalisée par la méthode des flux, en bain fondu de nitrate d'argent $AgNO_3$ à 350°C avec la réaction suivante : $AgNO_3 + KIO_3 \rightarrow KNO_3 + \alpha\text{-}AgIO_3$. Ainsi, des cristaux millimétriques ont été obtenus sous forme de plaquettes. Nous avons réobtenu cette phase par synthèse hydrothermale en utilisant, dans un rapport équimolaire, du nitrate d'argent $AgIO_3$ et de l'acide iodique HIO_3. Cette phase obtenue sous forme de petits blocs incolores a été affinée sur poudre avec le logiciel Fullprof **[48]**. Les paramètres de maille de ce composé ont été affinés dans le système orthorhombique, groupe d'espace Pbc2_1 (Figure IV.1) en utilisant les données cristallographiques publiées **[2]**. Les paramètres de maille obtenus après affinement sont : a = 7.2506(3) Å, b = 15.1510(6) Å, c = 5.7732(3) et V = 634.21(5) Å^3. Les résultats d'affinement (méthode Lebail) donnent de bons facteurs de reliabilité :

$$R_p = 4.89 \; ; \; R_{wp} = 4.53 \; ; \; R_{exp} = 3.04 \text{ et } \chi^2 = 2.22$$

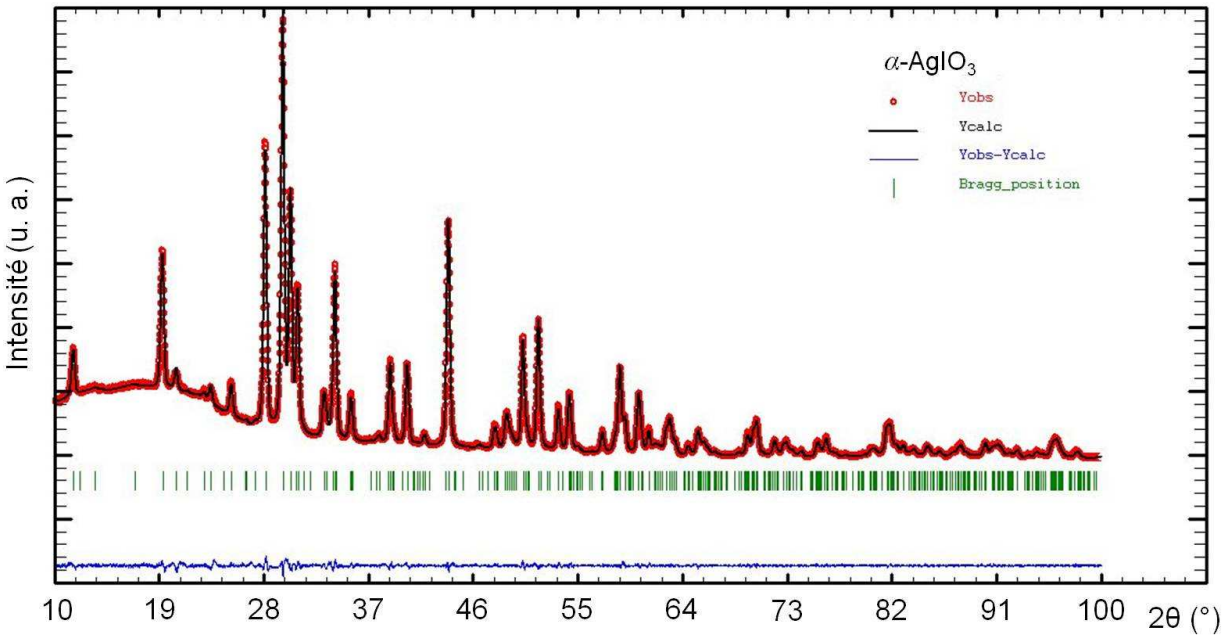


Figure IV.1 : Diffractogramme de poudre du composé α-$AgIO_3$ enregistré sur le diffractomètre D5000 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å) et affiné dans le groupe Pbc2_1.

L'étude sur monocristal n'a pas été refaite, les données cristallographiques utilisées sont celles enregistrées par R. Masse **[2]**. Les données cristallographiques issues des banques de données sont résumées dans le tableau IV.4. Nous allons décrire la phase α-$AgIO_3$ pour mieux comprendre sa transformation en β-$AgIO_3$ (HP). En effet cette structure nous a été utile pour la résolution de la phase haute pression.

Tableau IV.4 : Données cristallographiques et affinement structural du composé α-$AgIO_3$.

Formule	**α-$AgIO_3$**
Forme - Couleur	Cube taillé dans une plaquette incolore
Dimension du cristal (mm)	0.16x0.16x0.17
Masse molaire (g.mol^{-1})	282.77
Système cristallin	Orthorhombique
Température (K)	293
λ ($K_{\bar{\alpha}}$(Ag)) (Å)	0.56087
Groupe d'espace (n°)	Pbc2$_1$ (29)
***a* (Å)**	7.265(2)
***b* (Å)**	15.17(4)
***c* (Å)**	5.786(2)
***V* (Å^3)**	638(2)
Z / multiplicité du groupe	8 / 4
D_x (g.cm^{-3})	5.89
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	8.04
Domaine de balayage en θ (°)	3-28
Réflexions mesurées	1347
R_1	0.051 (1280 (F_O>10))

Données structurales de la phase α-$AgIO_3$ caractérisée par R Masse **[2]**.

Les positions atomiques, les facteurs équivalents (B_{eq}) et les facteurs de déplacement anisotrope sont présentés dans les tableaux IV.5 et IV.6. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés dans les tableaux IV.7 et IV.8.

Tableau IV.5 : Coordonnées atomiques du composé α-$AgIO_3$ **[2]**.

Atome	**x**	**y**	**z**	**B_{eq} (Å²)**
Ag1	0.3923(1)	0.2962(1)	0	1.63(2)
Ag2	0.8704(1)	0.2936(1)	0.0068(3)	1.43(2)
I1	0.1309(1)	0.4115(1)	0.3969(4)	1.09(2)
I2	0.6353(1)	0.4102(1)	0.4787(4)	0.87(2)
O1	0.440(1)	0.3916(8)	0.679(2)	2.0(2)
O2	0.324(1)	0.4359(7)	0.209(2)	1.8(2)
O3	0.829(1)	0.3814(7)	0.671(2)	1.8(2)
O4	-0.058(1)	0.4352(6)	0.209(2)	1.7(2)
O5	0.135(1)	0.2931(6)	0.355(3)	1.8 (2)
O6	0.627(1)	0.3057(6)	0.331(2)	1.7 (2)

Tableau IV.6 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes du composé α-$AgIO_3$ **[2]**.

Atome	***B*11**	***B*22**	***B*33**	***B*12**	***B*13**	***B*23**
Ag1	0.010(1)	0.002(1)	0.010(1)	0.000(1)	0.000(1)	-0.001(1)
Ag2	0.009(1)	0.001(1)	0.008(1)	-0.000(1)	-0.000(1)	-0.000(1)
I1	0.004(1)	0.001(1)	0.011(1)	0.000(1)	-0.002(1)	-0.000(1)
I2	0.004(1)	0.001(1)	0.007(1)	0.000(1)	0.001(1)	0.000(1)
O1	0.006(2)	0.004(1)	0.009(3)	-0.001(1)	0.000(2)	0.002(1)
O2	0.007(2)	0.002(1)	0.014(4)	-0.001(1)	0.002(2)	0.001(1)
O3	0.007(2)	0.002(1)	0.015(4)	-0.000(1)	-0.000(2)	0.001(1)
O4	0.008(2)	0.001(1)	0.016(4)	0.001(1)	-0.004(2)	0.001(1)
O5	0.007(1)	0.001(1)	0.020(4)	0.000(1)	0.000(2)	-0.001(1)
O6	0.008(1)	0.001(1)	0.016(3)	0.000(1)	-0.003(2)	-0.002(1)

Tableau IV.7 : Distances interatomiques (Å) dans le composé α-$AgIO_3$ **[2]**.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Ag1	$O1^{I}$	2.38(1)	I1	O2	1.81(1)
Ag1	O2	2.49(1)	I1	O4	1.78(1)
Ag1	O5	2.77(1)	I1	O5	1.81(1)
Ag1	$O5^{II}$	2.46(1)	I1	O1	2.79(1)
Ag1	O6	2.57(1)	I1	$O3^{V}$	2.74(1)
Ag1	$O6^{II}$	2.50(1)	I1	$O4^{VI}$	2.99(1)
Ag2	$O3^{I}$	2.37(1)	I2	O1	1.85(1)
Ag2	$O4^{III}$	2.50(1)	I2	O3	1.85(1)
Ag2	$O5^{III}$	2.78(1)	I2	O6	1.80(1)
Ag2	$O5^{IV}$	2.49(1)	I2	O2	2.77(1)
Ag2	O6	2.58(1)	I2	$O2^{VII}$	2.71(1)
Ag2	$O6^{II}$	2.54(1)	I2	$O4^{III}$	2.74(1)

Cartes de symétrie : ^{I} (x, y, z-1) ; ^{II} (x, -y+1/2, z-1/2) ; ^{III} (x+1, y, z) ; ^{IV} (x+1, -y+1/2, z-1/2) ; ^{V} (x-1, y, z) ; ^{VI} (-x, -y+1, z+1/2) ; ^{VII}(-x+1, -y+1, z+1/2).

Tableau IV.8 : Angles (°) dans le composé α-$AgIO_3$ **[2]**.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
$O1^{I}$	Ag1	O2	83.7(4)	$O3^{I}$	Ag2	$O4^{III}$	85.7(4)
$O1^{I}$	Ag1	O5	133.3(4)	$O3^{I}$	Ag2	$O5^{III}$	132.8(4)
$O1^{I}$	Ag1	$O5^{II}$	100.4(4)	$O3^{I}$	Ag2	$O5^{IV}$	96.0(4)
$O1^{I}$	Ag1	O6	116.6(4)	$O3^{I}$	Ag2	O6	117.9(4)
$O1^{I}$	Ag1	$O6^{II}$	88.3(4)	$O3^{I}$	Ag2	$O6^{II}$	85.3(4)
O2	Ag1	O5	61.3(4)	$O4^{III}$	Ag2	$O5^{III}$	61.3(4)
O2	Ag1	$O5^{II}$	118.9(4)	$O4^{III}$	Ag2	$O5^{IV}$	117.3(4)
O2	Ag1	O6	73.8(4)	$O4^{III}$	Ag2	O6	75.0(4)
O2	Ag1	$O6^{II}$	148.4(4)	$O4^{III}$	Ag2	$O6^{II}$	147.4(4)
$O5^{II}$	Ag1	O5	74.3(4)	$O5^{III}$	Ag2	$O5^{IV}$	73.8(4)
O5	Ag1	O6	84.1(4)	$O5^{III}$	Ag2	O6	87.0(4)
O5	Ag1	$O6^{II}$	137.4(4)	$O5^{III}$	Ag2	$O6^{II}$	140.3(4)
$O5^{II}$	Ag1	O6	142.2(4)	$O5^{IV}$	Ag2	O6	145.3(4)
$O5^{II}$	Ag1	$O6^{II}$	92.4(4)	$O5^{IV}$	Ag2	$O6^{II}$	94.7(4)
O6	Ag1	$O6^{II}$	82.7(4)	$O6^{II}$	Ag2	O6	81.7(4)
O2	I1	O4	101.0(5)	O3	I2	O6	95.8(5)
O2	I1	O5	96.3(5)	O1	I2	O6	97.9(5)
O4	I1	O5	97.6(5)	O1	I2	O3	99.9(5)

Cartes de symétrie : ^{I} (x, y, z-1) ; ^{II} (x, -y+1/2, z-1/2) ; ^{III} (x+1, y, z) ; ^{IV} (x+1, -y+1/2, z-1/2) ; ^{V} (x-1, y, z) ; ^{VI} (-x, -y+1, z+1/2) ; ^{VII}(-x+1, -y+1, z+1/2).

Le composé α-$AgIO_3$ cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace non centrosymétrique $Pbc2_1$ (n°29) avec les paramètres de maille suivants : a = 7.265(2) Å, b = 15.17(4) Å, c = 5.786(2) Å, et V = 638(2) Å^3. L'unité asymétrique est constituée de deux entités indépendantes $AgIO_3$. Ainsi il faut définir deux atomes d'argent (Ag1 et Ag2), deux atomes d'iode (I1 et I2) et six atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4, O5 et O6). Tous les atomes sont en position générale.

Bien que les sphères de coordination des atomes d'argent aient été décrites précédemment comme des octaèdres **[2]**, elles sont plus proches de prismes à base triangulaire (Figure IV.2) **[49]**.

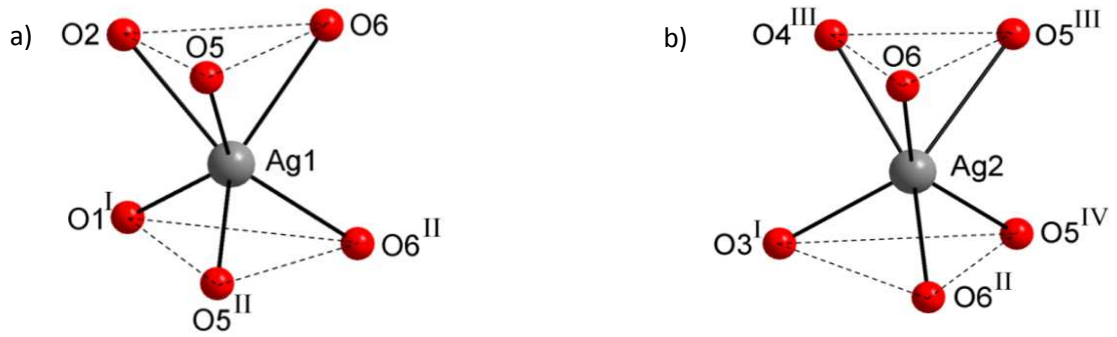


Figure IV.2: Environnement des atomes d'argent Ag1 (a) et Ag2 (b) dans α-$AgIO_3$.
Cartes de symétrie : ^{I} (x, y, z-1) ; ^{II} (x, -y+1/2, z-1/2) ; ^{III} (x+1, y, z) ; ^{IV} (x+1, -y+1/2, z-1/2).

Dans le cas d'Ag1, les plans triangulaires définis par les atomes (O2 O5 O6) et ($O1^{I}$ $O5^{II}$ $O6^{II}$) forment un angle dièdre égal à 3.64°. Les distances Ag1-O sont comprises entre 2.38(1) Å et 2.77(1) Å et les angles O-Ag1-O varient entre 61.3(4)° et 148.4(4)°. Pour Ag2, les deux plans triangulaires formés par ($O3^{I}$ $O6^{II}$ $O5^{IV}$) et ($O4^{III}$ O6 $O5^{III}$) ont un angle dièdre de 2.42°. Les distances Ag2-O sont comprises entre 2.37(1) Å et 2.78(1) Å et les angles O-Ag2-O varient entre 61.3(4)° et 147.4(4)°. Le calcul de BVS donne pour Ag1 et Ag2 les valeurs respectives 0.99 et 0.95 **[50]**.

Cette coordinence de six est assurée par des atomes d'oxygène provenant de cinq groupements iodate différents (Figure IV.3). Quatre sont liés au métal de façon monodente, le cinquième chélatant l'atome d'argent forme des cycles à quatre chaînons.

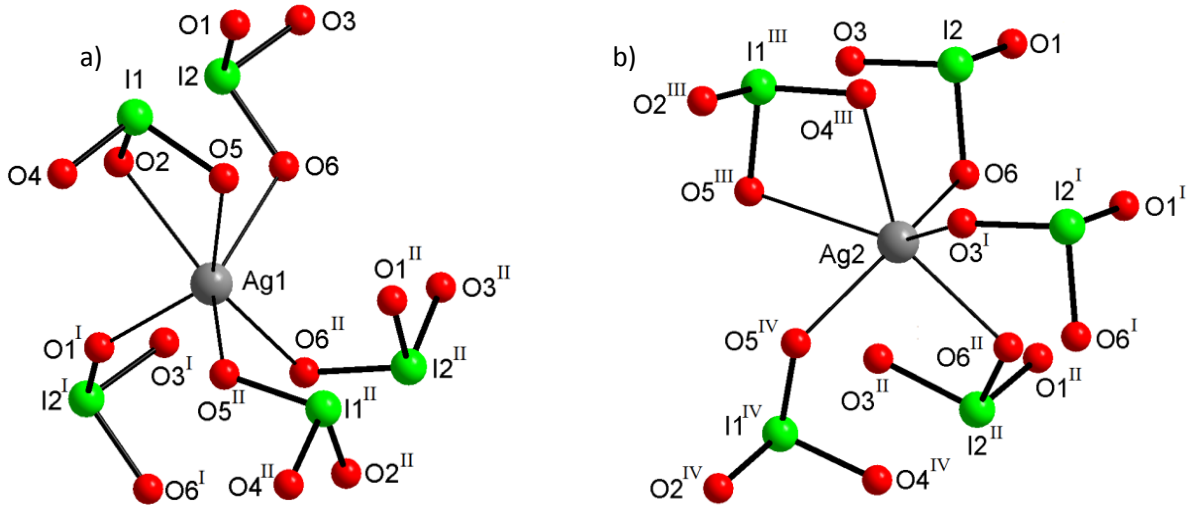


Figure IV.3 : Environnement des atomes d'argent Ag1 (a) et Ag2 (b) dans α-$AgIO_3$ (groupements iodate).
Cartes de symétrie : ^{I} (x, y, z-1) ; ^{II} (x, -y+1/2, z-1/2) ; ^{III} (x+1, y, z) ; ^{IV} (x+1, -y+1/2, z-1/2).

Dans α-$AgIO_3$, les deux atomes d'iode adoptent une configuration habituelle AX_3E (observée dans la plupart des structures d'iodates). Cette organisation tétraédrique possède trois liaisons covalentes comprises entre 1.78(1) Å et 1.81(1) Å pour I1 et entre 1.80(1) Å et 1.85(1) Å pour I2. Chaque atome d'iode complète sa sphère de coordination par trois interactions qui sont comprises entre 2.74(1) Å et 2.99(1) Å pour I1 et entre 2.71(1) Å et 2.77(1) Å pour I2. Ainsi on observe autour des atomes d'iode une géométrie octaédrique déformée. Les valeurs de BVS pour I1 et I2 sont égales à 5.52 et 5.17 **[50]**.

Le groupement iodate $I(1)O_3$ coordonne quatre atomes d'argent via les trois atomes d'oxygène. L'anion coordonne un atome Ag1 et un atome Ag2 de façon chélatante. L'atome d'oxygène O5 ponte quatre atomes d'argent (2 Ag1 et 2 Ag2). L'autre groupement iodate $I(2)O_3$ connecte six atomes d'argent (3 Ag1 et 3 Ag2) de façon monodente via O1 ou O3 et tétra-pontante via O6 (Figure IV.4). Ces deux groupements iodate présentent un mode de coordination encore jamais observé sur un même atome d'oxygène.

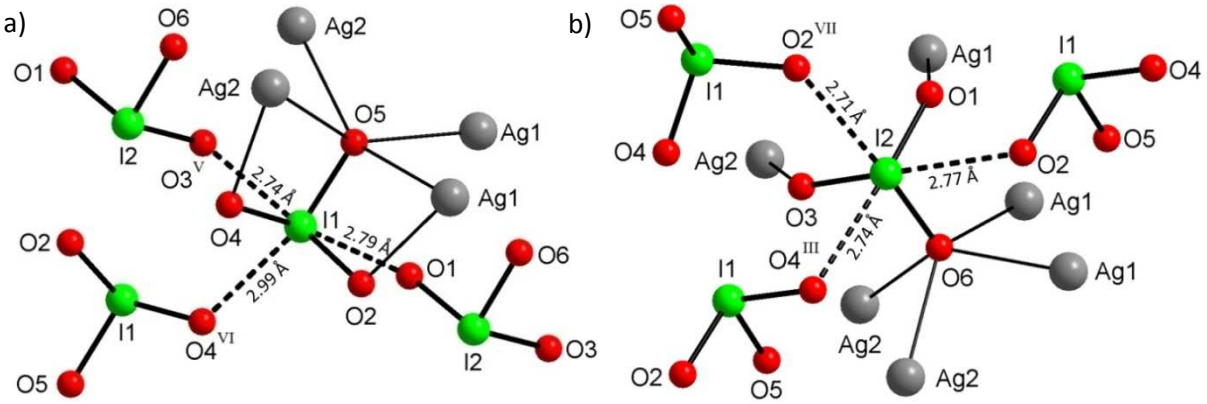
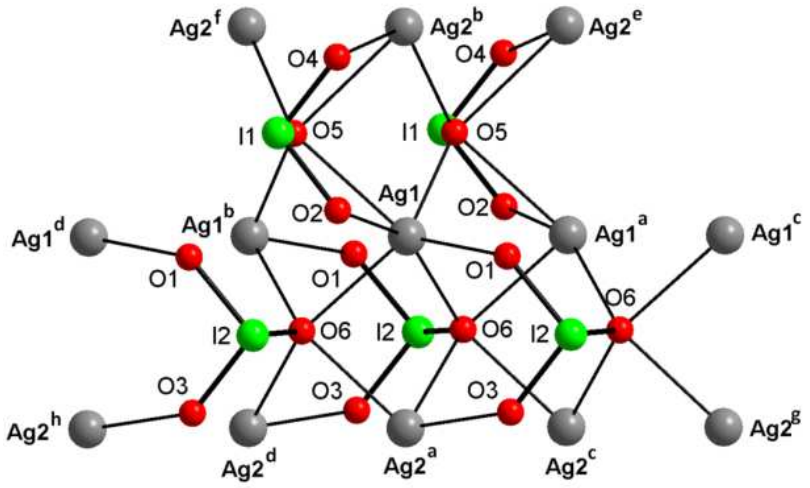


Figure IV.4: Environnement des entités iodate $I(1)O_3$ (a) et $I(2)O_3$ (b) dans α-$AgIO_3$.
Cartes de symétrie : ^{III} (x+1, y, z) ; ^{V} (x-1, y, z) ; ^{VI} (-x, -y+1, z+1/2) ; ^{VII}(-x+1, -y+1, z+1/2).

L'atome d'argent Ag1 possède douze voisins, il s'agit de quatre atomes d'argent Ag1 et huit atomes d'argent Ag2 qui lui sont connectés via les entités $I(1)O_3$ et $I(2)O_3$. $Ag1^a$ et $Ag1^b$ sont liés à Ag1 par l'intermédiaire de trois groupements iodate pontant (2 $I(2)O_3$ et 1 $I(1)O_3$), menant à la distance courte Ag1···Ag1 de 3.21(1) Å. Les atomes d'argent $Ag2^a$ et $Ag2^b$ sont interconnectés à Ag1 via trois groupements iodate $I(2)O_3$ pour $Ag2^a$ ou deux groupements iodate $I(1)O_3$ pour $Ag2^b$ conduisant aux distances Ag1···Ag2 comprises entre 3.47(1) Å et 3.79(1) Å. Ag1 est aussi lié à $Ag2^c$ et $Ag2^d$ par l'intermédiaire de deux entités $I(2)O_3$ en pont, les distances intermétalliques observées sont de 4.70(1) Å et 4.75(1) Å respectivement. $Ag2^e$ et $Ag2^f$ sont reliés à Ag1 via un seul groupement iodate $I(1)O_3$, cela mène à des distances intermédiaires comprises entre 4.94(1) Å et 4.98(1) Å. Ag1 possède

quatre autres atomes voisins $Ag1^c$, $Ag1^d$, $Ag2^g$ et $Ag2^h$ qui sont liés par l'intermédiaire d'un groupement iodate $I(2)O_3$ menant à des distances intermétalliques Ag1···Ag1 ou Ag1···Ag2 beaucoup plus élevées comprises entre 5.79(1) Å et 6.78(1) Å (Figure IV.5).



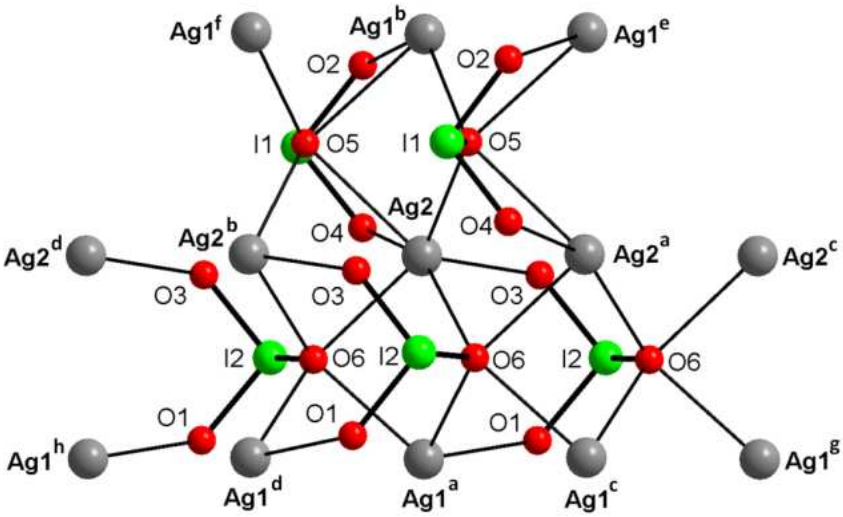
Distances intermétalliques :

d(Ag1···Ag1^a) = 3.21(1) Å
d(Ag1···Ag1^b) = 3.21(1) Å
d(Ag1···Ag1^c) = 5.79(1) Å
d(Ag1···Ag1^d) = 5.79(1) Å

d(Ag1···Ag2^a) = 3.47(1) Å
d(Ag1···Ag2^b) = 3.79(1) Å
d(Ag1···Ag2^c) = 4.70(1) Å
d(Ag1···Ag2^d) = 4.75(1) Å
d(Ag1···Ag2^e) = 4.94(1) Å
d(Ag1···Ag2^f) = 4.98(1) Å
d(Ag1···Ag2^g) = 6.72(1) Å
d(Ag1···Ag2^h) = 6.78(1) Å

Figure IV.5 : Environnement de l'atome d'argent Ag1 et ses proches voisins dans α-$AgIO_3$.

Pour l'atome d'argent Ag2, le nombre d'atomes voisins est identique à celui d'Ag1, il s'agit de quatre atomes d'argent Ag2 et huit atomes d'argent Ag1. Le mode de connexion entre Ag2 et ces différents voisins est semblable à celui observé pour Ag1. Seules changent les distances entre atomes d'argent Ag2. Les atomes $Ag2^a$ et $Ag2^b$ sont liés à Ag2 via trois entités iodate (2 ($I(2)O_3$ et 1 $I(1)O_3$) en pont et mènent aux distances intermétalliques les plus courtes observées (3.18(1) Å) dans ce composé. Deux distances Ag2···Ag2 de 5.79(1) Å sont aussi présentes, rendues possibles via un pont iodate $I(2)O_3$ respectivement entre Ag2 et les atomes d'argent $Ag2^c$ et $Ag2^d$ (Figure IV.6).



Distances intermétalliques :

d(Ag2···Ag2^a) = 3.18(1) Å
d(Ag2···Ag2^b) = 3.18(1) Å
d(Ag2···Ag2^c) = 5.79(1) Å
d(Ag2···Ag2^d) = 5.79(1) Å

d(Ag2···Ag1^a) = 3.47(1) Å
d(Ag2···Ag1^b) = 3.79(1) Å
d(Ag2···Ag1^c) = 4.75(1) Å
d(Ag2···Ag1^d) = 4.70(1) Å
d(Ag2···Ag1^e) = 4.98(1) Å
d(Ag2···Ag1^f) = 4.94(1) Å
d(Ag2···Ag1^g) = 6.78(1) Å
d(Ag2···Ag1^h) = 6.72(1) Å

Figure IV.6 : Environnement de l'atome d'argent Ag2 et ses proches voisins dans α-$AgIO_3$.

Chaque polyèdre $Ag(1)O_6$ ou $Ag(2)O_6$ partage quatre arêtes avec deux Ag1 et deux Ag2 (via les atomes d'oxygène O5 et O6). De plus chaque polyèdre partage des sommets avec ses voisins soit quatre Ag2 pour $Ag(1)O_6$ soit quatre Ag1 pour $Ag(2)O_6$ par l'intermédiaire des atomes d'oxygène O5 ou O6. Les polyèdres d'un même site d'argent Ag1 ou Ag2 se partagent donc une arête commune et les files $Ag(1)O_6$ et $Ag(2)O_6$ se propagent selon [001], il s'agit, de plus, des distances Ag···Ag les plus courtes observées dans ce composé (3.18(1) Å et 3.21(1) Å). Ces files sont connectées entre elles via d'autres arêtes pour former des feuillets $(AgIO_3)_{4n}$ qui se développent dans le plan (010) (Figure IV.7). La projection dans le plan (001) permet de mieux se rendre compte de l'organisation en feuillets (figure IV.8 et IV.9).

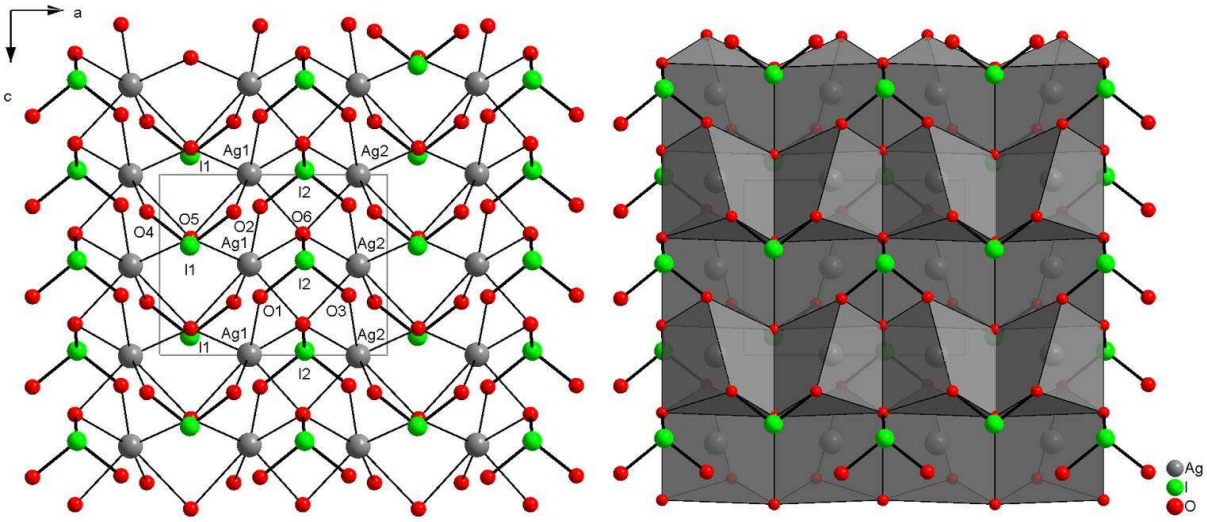


Figure IV.7: Projection d'un feuillet de α-$AgIO_3$ dans le plan (010).

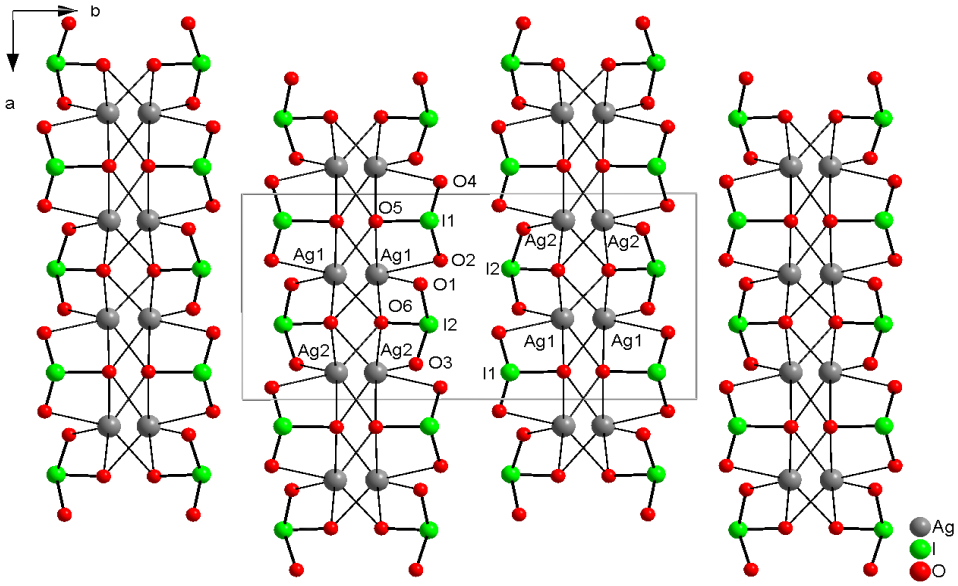


Figure IV.8: Projection de la structure de α-$AgIO_3$ dans le plan (001) montrant l'empilement des feuillets.

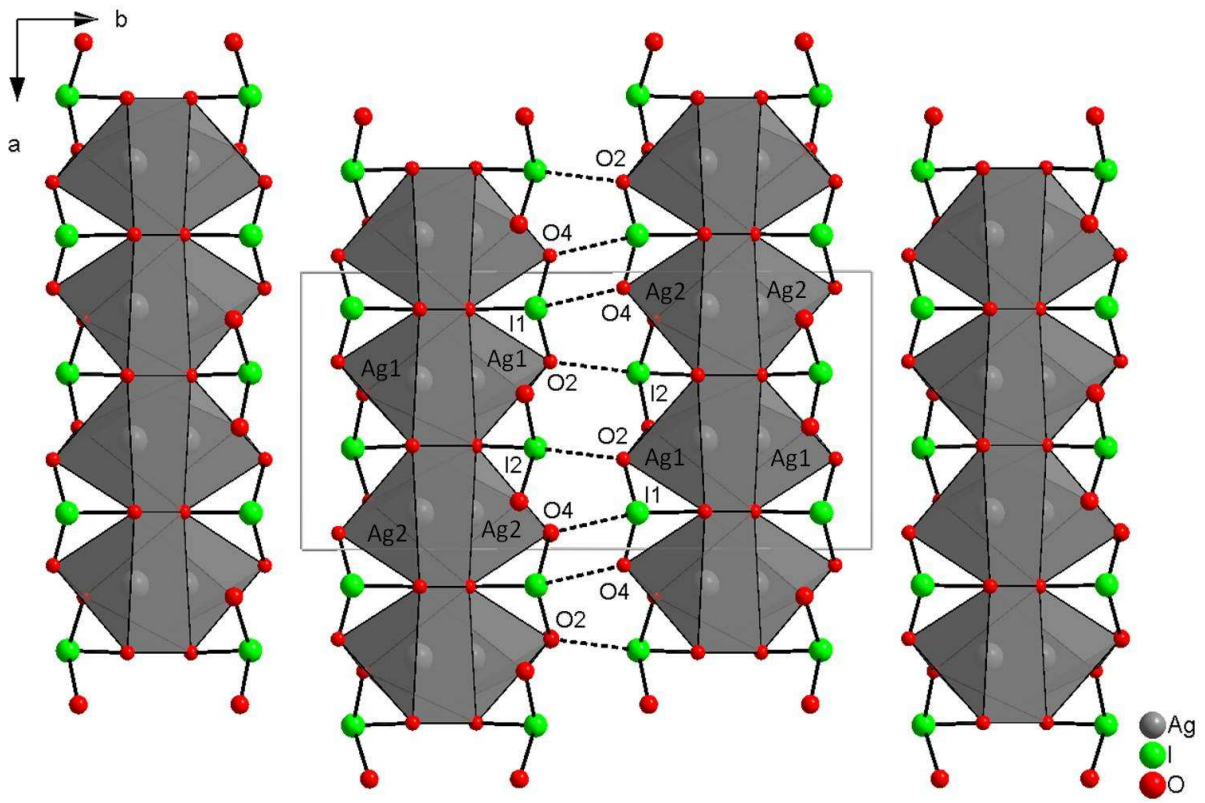


Figure IV.9: Représentation des polyèdres de coordination des atomes d'argent et des interactions I···O entre deux feuillets dans α-$AgIO_3$.

Les feuillets sont perpendiculaires à la direction [010] qui correspond à la direction normale de la plaquette cristalline. Le cristal se développe essentiellement dans le plan (010) (plan de clivage du cristal) et peu dans la direction [010]. La cohésion de la structure tridimensionnelle du matériau est assurée par les interactions inter-feuillets qui se propagent via des interactions I···O. Les feuillets $(AgIO_3)_{4n}$ s'empilent selon la direction [010] via les interactions I1···O4 = 2.99(1) Å et I2···O2 = 2.711() Å (distances I···I comprises ente 4.01(1) Å et 4.64(1) Å). En considérant les rayons de Van der Waals, on peut estimer la largeur d'un feuillet dans le plan (001), celle-ci est équivalente à ½ *b* soit 7.585 Å.

La figure IV.10 montre les éléments de symétrie présents dans le groupe d'espace Pbc2_1 dans le plan (001). Ce système orthorhombique met en évidence des axes 2_1 et des miroirs *b* et *c*. Le miroir *c* permet à lui seul de construire un feuillet (avec translations de réseau *a* et *c*). L'axe 2_1 et le miroir *b* permettent de dupliquer ce feuillet à l'infini selon la direction [010].

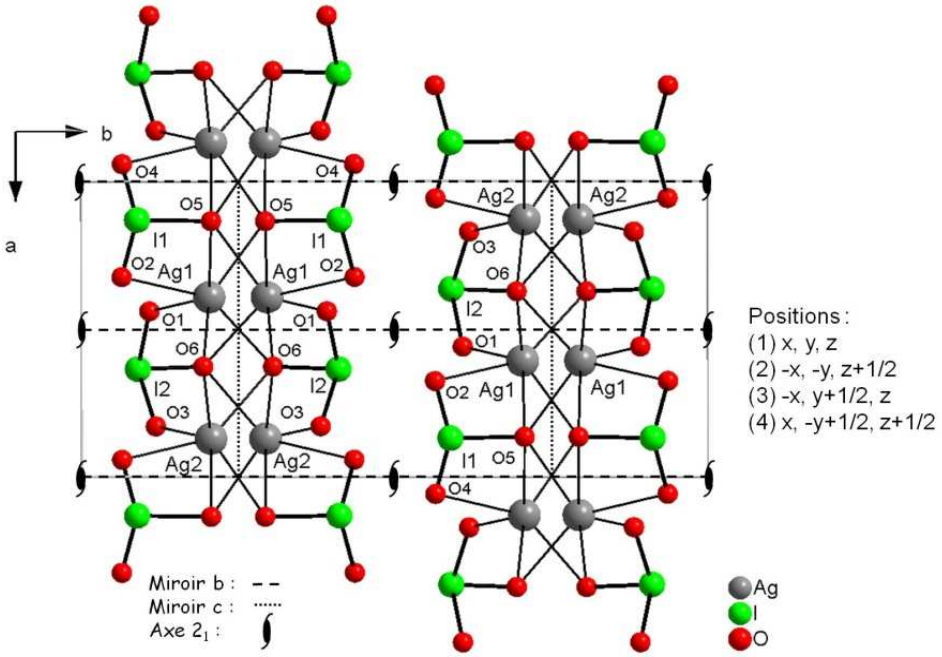


Figure IV.10 : Représentation du groupe d'espace *P*bc2_1 avec les éléments de symétrie dans le plan (001) pour α-$AgIO_3$.

IV.4.2 Étude structurale par DRX sur poudre de la phase β-$AgIO_3$

La phase $AgIO_3$ obtenue en synthèse sous pression est nommée β-$AgIO_3$ pour la distinguer de la phase découverte par R. Masse et J. C. Guitel **[2]**. C'est le tout premier iodate métallique obtenu par synthèse sous pression.

Les clichés MEB ci-dessous montrent l'aspect cristallin des deux phases (Figure IV.11), la phase α-$AgIO_3$ est obtenue sous forme de blocs (10-30 µm) par synthèse hydrothermale alors que la phase β-$AgIO_3$ est sous la forme de polycristaux (50-100 µm).

a) b)

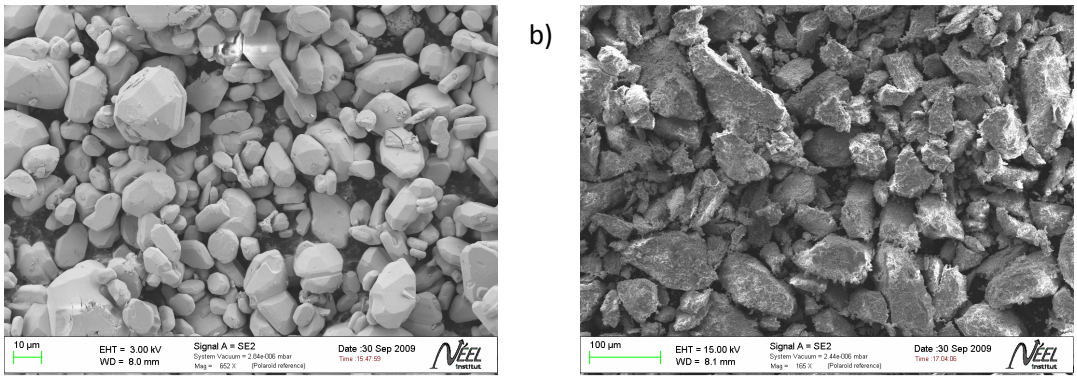


Figure IV.11 : Clichés MEB des phases, α-$AgIO_3$ (a) et β-$AgIO_3$ (b).

Seule une caractérisation par DRX sur poudre a donc été effectuée. La figure IV.12 présente la superposition des phases α-$AgIO_3$ et β-$AgIO_3$. Bien que différents, ces deux

diffractogrammes présentent des similitudes laissant penser que les composés possèdent des symétries proches.

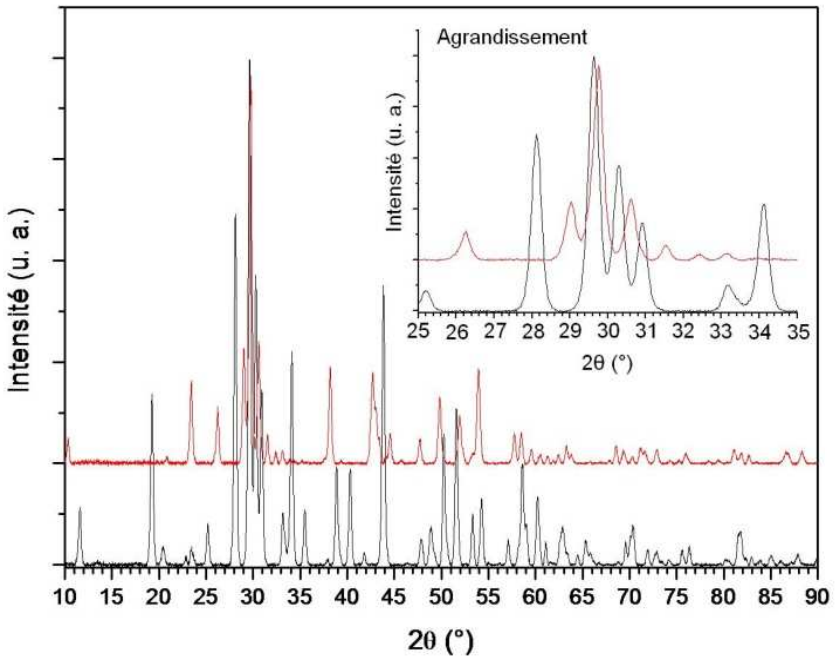


Figure IV.12: Diffractogrammes de poudre de α-$AgIO_3$ (en noir) et β-$AgIO_3$ (en rouge) enregistrés à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å).

IV.4.2.1 Spectroscopie infrarouge de α-$AgIO_3$ et β-$AgIO_3$

Les spectres infrarouges effectués sur les iodates d'argent sont présentés sur la figure IV.13.

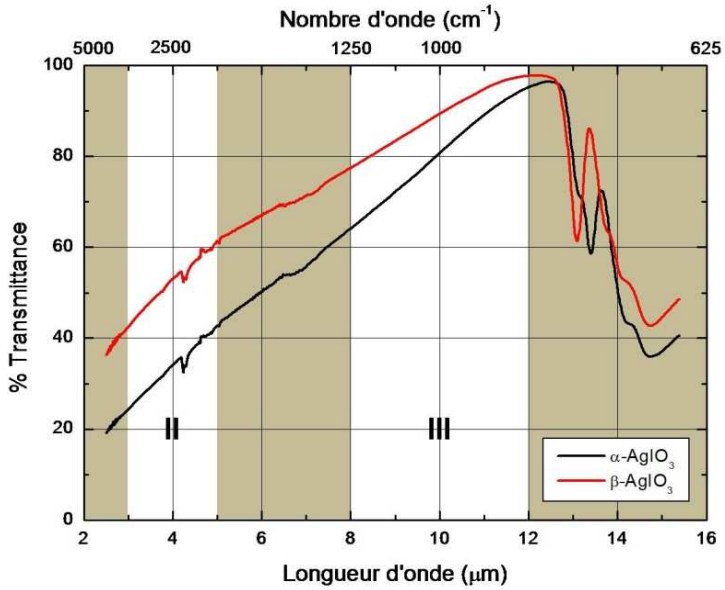


Figure IV.13 : Étude de la transmittance des iodates d'argent α-$AgIO_3$ (noir) et β-$AgIO_3$ (rouge) par spectroscopie infrarouge.

Les iodates d'argent α-$AgIO_3$ et β-$AgIO_3$ montrent une fenètre de transparence large qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 714 cm^{-1} (2.5-14 µm) pour la phase α et de 4000 cm^{-1} à 694 cm^{-1} (2.5-14.4 µm) pour la phase β. Les bandes d'absorption observées correspondent à l'ensemble des modes de vibration des groupements iodate : υ_1, $2\upsilon_2$, υ_{3a}, υ_{3b}, $2\upsilon_4$ et $\upsilon_2 + \upsilon_4$ (voir Annexes, **[51, 52]**).

IV.4.2.2 GSH sur poudre de α-$AgIO_3$ et β-$AgIO_3$

Le test sur la phase α-$AgIO_3$ met en évidence un signal vert très intense (inférieur à celui du KTP) qui s'explique par une bonne efficacité de conversion de fréquence du rayonnement infrarouge. Quant à la phase β-$AgIO_3$, aucune réponse ONL n'est observée ce qui permet de penser que le composé est centrosymétrique.

IV.4.2.3 Étude structurale par DRX sur poudre de β-$AgIO_3$

La phase β-$AgIO_3$ a été affinée sur poudre dans le groupe d'espace *P*bca avec le logiciel Fullprof **[48]** (Figure IV.14). Les paramètres de maille obtenus après affinement par la méthode Lebail sont les suivants : a = 6.1361(3) Å, b = 16.9751(7) Å, c = 5.8255(3) Å et V = 606.79(4) $Å^3$. Les résultats d'affinement donnent de bons facteurs de reliabilité :

$$R_p = 6.11 \; ; \; R_{wp} = 5.10 \; ; \; R_{exp} = 4.25 \text{ et } \chi^2 = 1.44$$

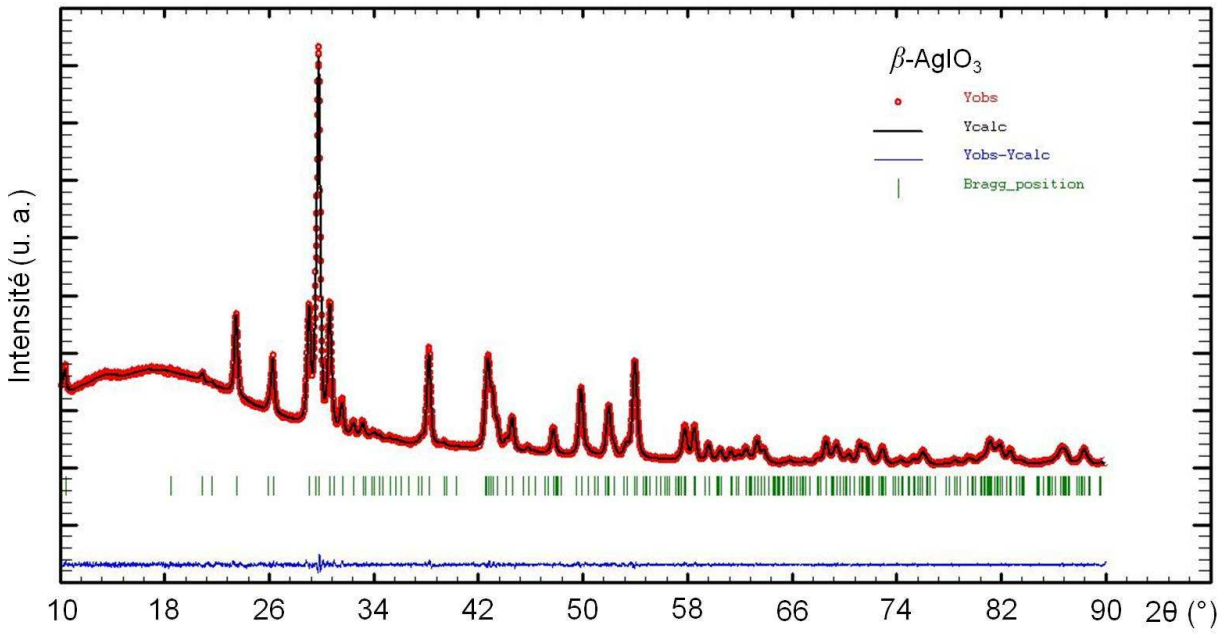


Figure IV.14 : Diffractogramme de poudre du composé β-$AgIO_3$ enregistré sur le diffractomètre D5000 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å) et affiné dans le groupe *P*bca par la méthode Lebail.

Ainsi en comparant les deux composés de l'argent (Tableau IV.9), il est possible de remarquer une compression du paramètre *a* (diminution de 15.4%) et une élongation du paramètre *b* (augmentation de 12%) sous l'effet de la pression, le paramètre *c* reste presque le même, conduisant à une diminution de volume de 4.3%.

Tableau IV.9 : Données cristallographiques par DRX sur poudre de α-$AgIO_3$ et β-$AgIO_3$.

Composé	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*V* (Å^3)	GE	Z	Entités indépendantes
α-$AgIO_3$	7.2506(3)	15.1510(6)	5.7732(3)	634.21(5)	*P*bc2_1	4	2
β-$AgIO_3$	6.1361(3)	16.9751(7)	5.8255(3)	606.79(4)	*P*bca	8	1

Une analyse microscopique EDS (MEB) effectuée sur la phase obtenue indique un rapport [Ag]/[I] = 1, confirmant la formulation β-$AgIO_3$.

On passe d'un groupe *P*bc2_1 non centrosymétrique de multiplicité quatre à un groupe *P*bca centrosymétrique de multiplicité huit par ajout entre autres de centres d'inversion. La présence de ces centres d'inversion impose de n'avoir plus qu'une seule entité indépendante $AgIO_3$ dans le groupe *P*bca alors qu'il y en deux dans le groupe *P*bc2_1 (Figure IV.15). La détection de pseudo-centres d'inversion dans le groupe non centrosymétrique permettrait de mettre en évidence les transformations dans la maille et d'expliquer la formation de la phase β-$AgIO_3$ (Figure IV.16). Ainsi la recherche de pseudo-centres d'inversion a été entreprise sur la phase α en se basant uniquement sur les atomes lourds (argent et iode).

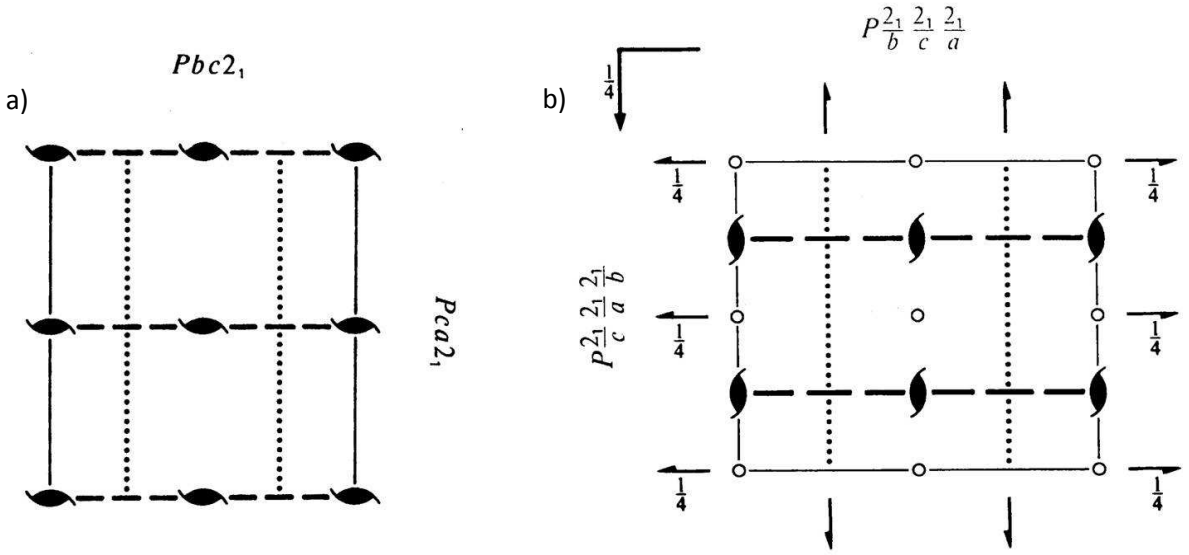


Figure IV.15 : Représentation des deux groupes d'espace : *P*bc2_1 (a) et *P*bca (b).

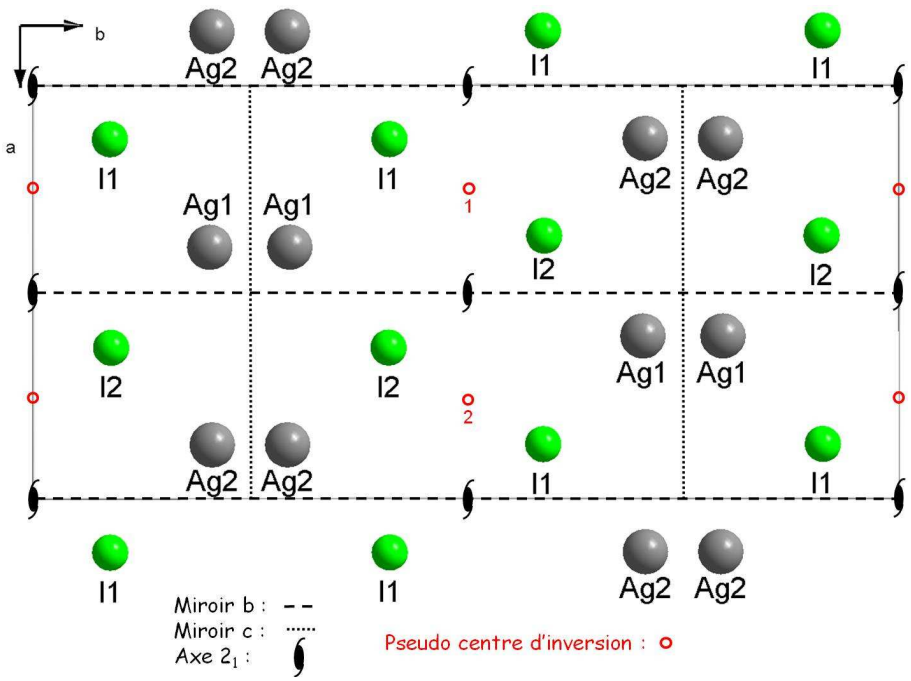


Figure IV.16 : Recherche des pseudo-centres d'inversion (rouge) dans *P*bc2_1 dans le plan (001).

Il a été possible de mettre en évidence plusieurs pseudo-centres d'inversion notamment ceux annotés 1 et 2 sur la figure IV.16 : le premier proche de (0.25, 0.5, 0.75) et le second proche de (0.75, 0.5, 0.25) entre les atomes d'iode I1 et I2 et les atomes d'argent Ag1 et Ag2. Ainsi dans le groupe *P*bca, les atomes Ag1 et Ag2 deviendraient équivalents ainsi que les atomes I1 et I2 conduisant à une seule entité indépendante.

Une recherche des positions atomiques en se servant des paramètres affinés par Fullprof **[48]** par la méthode Lebail a été réalisée sur la phase β-$AgIO_3$ avec le logiciel FOX **[53]**. Le modèle structural (positions atomiques) trouvé par ce logiciel a été affiné dans Fullprof par la méthode Rietveld (Figure IV.17). L'affinement dans le groupe *P*bca des paramètres de maille, et des positions atomiques donnent les facteurs de reliabilité suivants :

$$R_p = 9.16 \; ; \; R_{wp} = 9.26 \; ; \; R_{exp} = 4.15, \; \chi^2 = 4.98, \; R_{Bragg} = 3.56 \text{ et } R_F = 3.69$$

Les données cristallographiques obtenues sur poudre sont résumées dans le tableau IV.10. Les positions atomiques trouvées avec FOX **[53]** et affinées avec Fullprof **[48]** sont présentées dans le tableau IV.11.

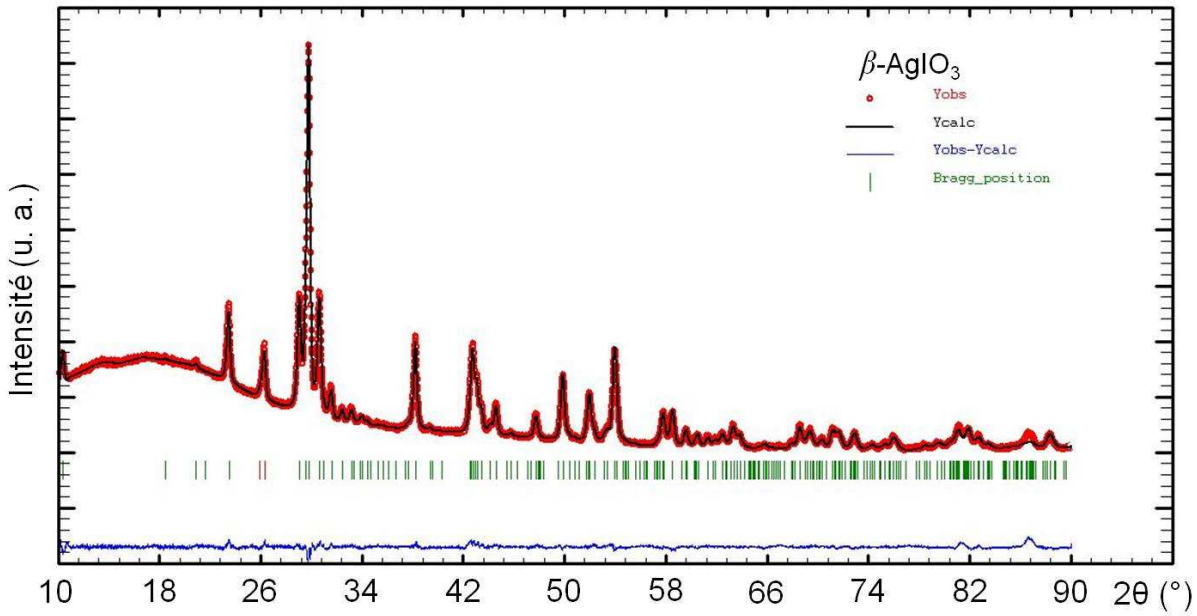


Figure IV.17 : Diffractogramme de poudre du composé β-$AgIO_3$ enregistré sur le diffractomètre D5000 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å) et affiné dans le groupe *P*bca par la méthode Rietveld.

Tableau IV.10 : Données cristallographiques, affinement structural sur poudre de β-$AgIO_3$.

Formule	**β-$AgIO_3$**
Forme	Microcristaux
Masse molaire (g.mol^{-1})	282.77
Système cristallin	Orthorhombique
Température (K)	293
λ ($K_{\alpha 1}$(Cu)) (Å)	1.54056
Groupe d'espace (n°)	*P*bca (61)
***a* (Å)**	6.137(2)
***b* (Å)**	16.980(4)
***c* (Å)**	5.827(1)
***V*(Å^3)**	607.3(3)
Multiplicité du groupe	8
D_x (g.cm^{-3})	6.19
R_p	9.16
R_{wp}	9.26
R_{exp}	4.15
χ^2	4.98
R_{Bragg}	3.56
R_F	3.69

Tableau IV.11 : Coordonnées atomiques du composé β-$AgIO_3$.

Atome	**x**	**y**	**z**	**B_{iso}**
Ag	0.7870(3)	0.5412(1)	0.9828(5)	0
I1	0.8087(3)	0.6639(1)	0.4862(5)	0
O11	0.903(2)	0.5722(6)	0.366(2)	0
O12	0.653(2)	0.7042(7)	0.248(2)	0
O13	0.610(2)	0.6094(5)	0.648(2)	0

Il s'est avéré impossible d'affiner les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'oxygène. Nous avons donc choisi d'affiner tous les atomes avec un facteur

d'agitation thermique moyen B_{ov}. La valeur obtenue de 0.9(1) est conforme à ce qui observé lors d'affinements structuraux sur poudre. Les distances obtenues avec Fullprof et Diamond sont répertoriées dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12 : Distances interatomiques (Å) dans le composé β-$AgIO_3$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Ag	$O11^{IV}$	2.40(1)	I1	O11	1.80(1)
Ag	$O11^{I}$	2.35(1)	I1	O12	1.82(1)
Ag	$O11^{II}$	2.57(1)	I1	O13	1.80(1)
Ag	O13	2.52(1)	I1	$O12^{V}$	2.61(1)
Ag	$O13^{III}$	2.42(1)	I1	$O12^{VI}$	2.87(1)
Ag	$O13^{I}$	2.81(1)	I1	$O13^{III}$	2.97(1)

Cartes de symétrie : ^{I} (-x+3/2, -y+1, z+1/2) ; ^{II} (x-1/2, y, -z+3/2) ; ^{III} (x+1/2, y, -z+3/2) ; ^{IV} (x, y, z+1) ; ^{V} (x+1/2, y, –z+1/2) ; ^{VI} (x, -y+3/2, z+1/2).

Le composé β-$AgIO_3$ cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace centrosymétrique *P*bca (n°61) avec les paramètres de maille suivants : a = 6.137(2) Å, b = 16.980(4) Å, c = 5.827(1), et V = 607.3(3) $Å^3$. L'atome d'argent et le groupement iodate sont en position générale.

L'atome d'argent est lié à six atomes d'oxygène formant un prisme à base triangulaire déformé **[49]** (Figure IV.18).

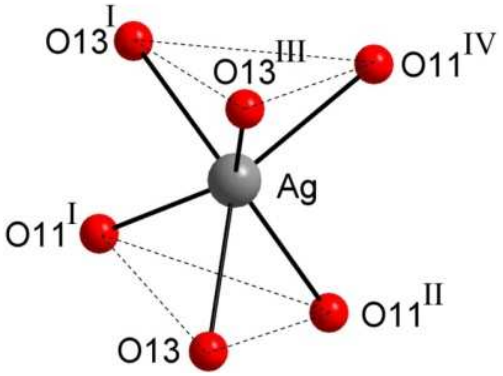


Figure IV.18 : Environnement de l'atome d'argent Ag dans β-$AgIO_3$.
Cartes de symétrie : ^{I} (-x+3/2, -y+1, z+1/2) ; ^{II} (x-1/2, y, -z+3/2) ; ^{III} (x+1/2, y, -z+3/2) ; ^{IV} (x, y, z+1).

Les plans définis par les atomes ($O11^{I}$ O13 $O11^{II}$) et ($O13^{I}$ $O13^{III}$ $O6^{IV}$) forment un angle dièdre de 19.35°. On observe cinq distances Ag-O qui sont comprises entre 2.35(1) Å et 2.57(1) Å, une sixième plus longue (2.81(1) Å) complète la coordination de l'atome d'argent. L'élongation de cette sixième liaison peut expliquer la déformation importante que subit le prisme trigonal. Les angles O-Ag-O, variant entre 57.61° et 141.55°, sont présentés dans le tableau IV.13. Le calcul du BVS pour Ag est égal à 1.06 **[50]**, valeur satisfaisante qui conforte le modèle structural obtenu sur poudre.

Tableau IV.13 : Angles calculés avec Gretep (°) dans le composé β-$AgIO_3$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
$O11^{I}$	Ag	O13	86.5	$O11^{II}$	Ag	$O13^{I}$	106.0
$O11^{I}$	Ag	$O11^{II}$	79.2	$O11^{II}$	Ag	$O11^{IV}$	84.7
$O11^{I}$	Ag	$O13^{I}$	57.6	$O11^{II}$	Ag	$O13^{III}$	139.6
$O11^{I}$	Ag	$O11^{IV}$	126.5	$O13^{I}$	Ag	$O11^{IV}$	79.3
$O11^{I}$	Ag	$O13^{III}$	135.0	$O13^{I}$	Ag	$O13^{III}$	111.1
O13	Ag	$O11^{II}$	77.0	$O11^{IV}$	Ag	$O13^{III}$	86.9
O13	Ag	$O13^{I}$	141.6	O11	I1	O12	101.3
O13	Ag	$O11^{IV}$	138.5	O11	I1	O13	88.7
O13	Ag	$O13^{III}$	83.7	O12	I1	O13	103.8

Cartes de symétrie : ^{I} (-x+3/2, -y+1, z+1/2) ; ^{II} (x-1/2, y, -z+3/2) ; ^{III} (x+1/2, y, -z+3/2) ; ^{IV} (x, y, z+1) ; ^{V} (x+1/2, y, –z+1/2) ; ^{VI} (x, -y+3/2, z+1/2).

Les atomes d'oxygène connectés à Ag proviennent de 5 groupements iodate $I(1)O_3$ différents comme vu sur la figure IV.19. Comme dans le cas de la phase α-$AgIO_3$, quatre entités iodate sont liées à l'atome d'argent de façon monodente et la cinquième de façon chélatante via les atomes d'oxygène O11 et O13.

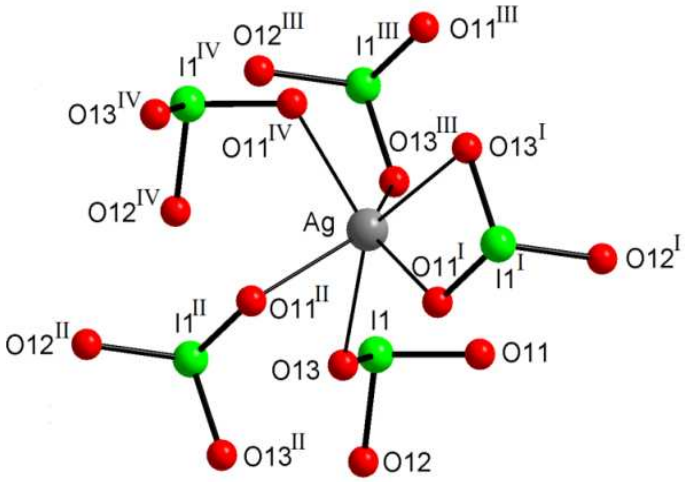


Figure IV.19: Environnement de l'atome d'argent Ag dans β-$AgIO_3$ (groupements iodate).
Cartes de symétrie : ^{I} (-x+3/2, -y+1, z+1/2) ; ^{II} (x-1/2, y, -z+3/2) ; ^{III} (x+1/2, y, -z+3/2) ; ^{IV} (x, y, z+1).

L'atome d'iode adopte la configuration classique AX_3E. Les trois liaisons covalentes sont comprises entre 1.80(1) Å et 1.82(1) Å. L'atome d'iode complète sa sphère de coordination par trois interactions comprises entre 2.61(1) Å et 2.97(1) Å pour I1. Il est ainsi possible d'observer une géométrie octaédrique déformée autour de I1. Le calcul de BVS pour l'atome d'iode I1 donne la valeur de 5.47 **[50]**.

Dans α-$AgIO_3$, les groupements iodate coordonnaient 4 et 6 métaux ; ici le groupement $I(1)O_3$ est connecté à cinq atomes d'argent. Les atomes d'oxygène O11 et O13 coordonnent chacun trois atomes d'argent de façon pontante. A noter que l'atome d'oxygène O12 ne coordonne aucun atome d'argent (Figure IV.20).

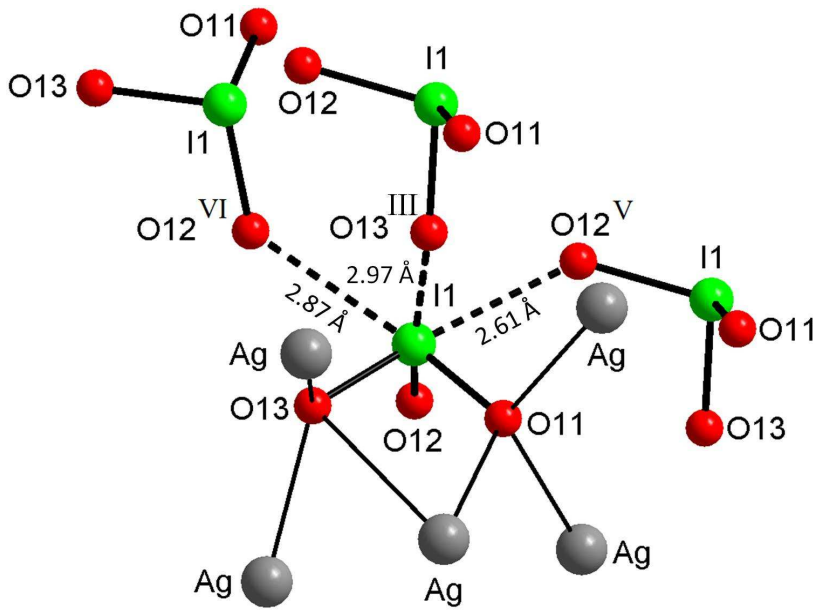
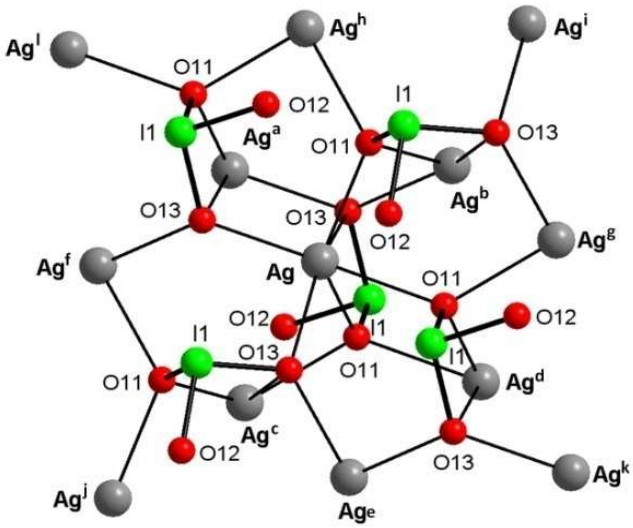


Figure IV.20 : Environnement de l'entité iodate I(1)O_3 dans β-$AgIO_3$.
Cartes de symétrie : ^{III} (x+1/2, y, -z+3/2) ; ^{V} (x+1/2, y, –z+1/2) ; ^{VI} (x, -y+3/2, z+1/2).

Cependant l'atome d'argent conserve le même nombre de voisins métalliques (12 Ag) qui sont connectés par l'intermédiaire des groupements iodate I(1)O_3 (figure IV.21).



Distances intermétalliques :

d(Ag···Ag^{a}) = 2.973(2) Å
d(Ag···Ag^{b}) = 3.264(4) Å
d(Ag···Ag^{c}) = 3.264(4) Å
d(Ag···Ag^{d}) = 3.796(3) Å
d(Ag···Ag^{e}) = 4.096(3) Å
d(Ag···Ag^{f}) = 4.096(3) Å
d(Ag···Ag^{g}) = 4.372(3) Å
d(Ag···Ag^{h}) = 4.372(3) Å
d(Ag···Ag^{i}) = 5.827(4) Å
d(Ag···Ag^{j}) = 5.827(4) Å
d(Ag···Ag^{k}) = 6.137(3) Å
d(Ag···Ag^{l}) = 6.137(3) Å

Figure IV.21 : Environnement de l'atome d'argent Ag et ses proches voisins dans β-$AgIO_3$.

L'atome Ag^{a} est connecté à Ag via deux groupements iodate en pont par l'intermédiaire des atomes d'oxygène O13, et met en évidence une distance Ag···Ag très courte de 2.973(2) Å. Les atomes d'argent Ag^{b} et Ag^{c} sont tous deux liés à Ag par deux ponts iodate respectifs via des atomes d'oxygène O11 et/ou O13, les distances Ag···Ag observées sont égales à 3.264(4) Å. Dans le cas de Ag^{d}, une distance Ag···Ag de 3.796(3) Å est observée, Ag^{d} est connecté à Ag grâce à deux groupements iodate en pont via des atomes

d'oxygène O11. Les quatre atomes d'argent Ag^e, Ag^f, Ag^h et Ag^g sont reliés à Ag par l'intermédiaire de ponts iodate (deux groupements entre deux atomes d'argent) et mènent aux distances Ag···Ag comprises entre 4.096(3) Å et 4.372(3) Å. Les quatre derniers atomes d'argent Ag^i, Ag^j, Ag^k et Ag^l sont liés à Ag via des ponts iodate et mènent à des distances Ag···Ag beaucoup plus longues comprises entre 5.827(4) Å et 6.137(3) Å.

En dessinant les polyèdres de coordination AgO_6, il est possible de remarquer que chaque polyèdre est lié à huit autres polyèdres, quatre par des sommets et quatre par des arêtes. Des distances courtes Ag···Ag sont observées, elles sont comprises entre 2.973(2) Å et 4.372(3) Å.

Il s'agit d'une structure bidimensionnelle organisée en feuillets qui s'étendent dans le plan (010) (Figure IV.22) et s'empilent selon la direction [010]. La cohésion du réseau tridimensionnel est assurée par les interactions I1···O12 = 2.87(1) Å (Figure IV.23 et IV.24). Comme avec α-$AgIO_3$, on peut estimer l'épaisseur d'un feuillet dans le plan (001), elle est équivalente à ½ *b* soit 8.49 Å. Des distances I···I inter-feuillets sont comprises entre 4.128(3) Å et 4.242(2) Å.

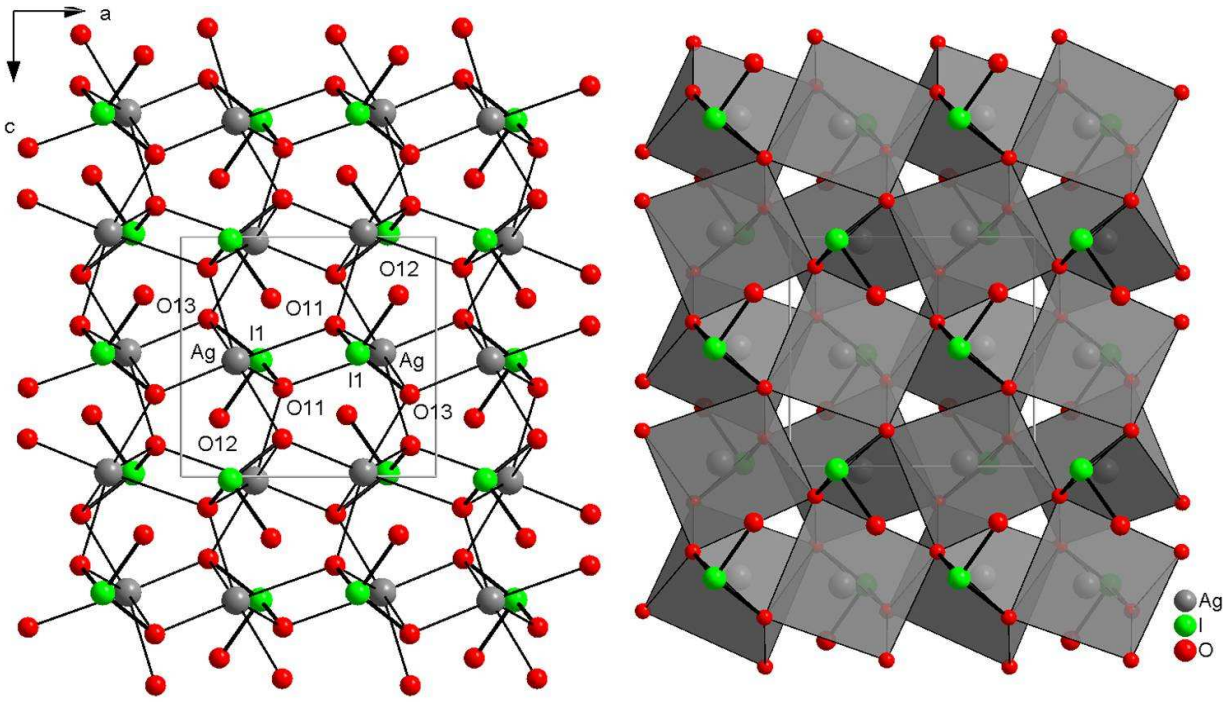


Figure IV.22: Organisation d'un feuillet dans le plan (010) pour β-$AgIO_3$.

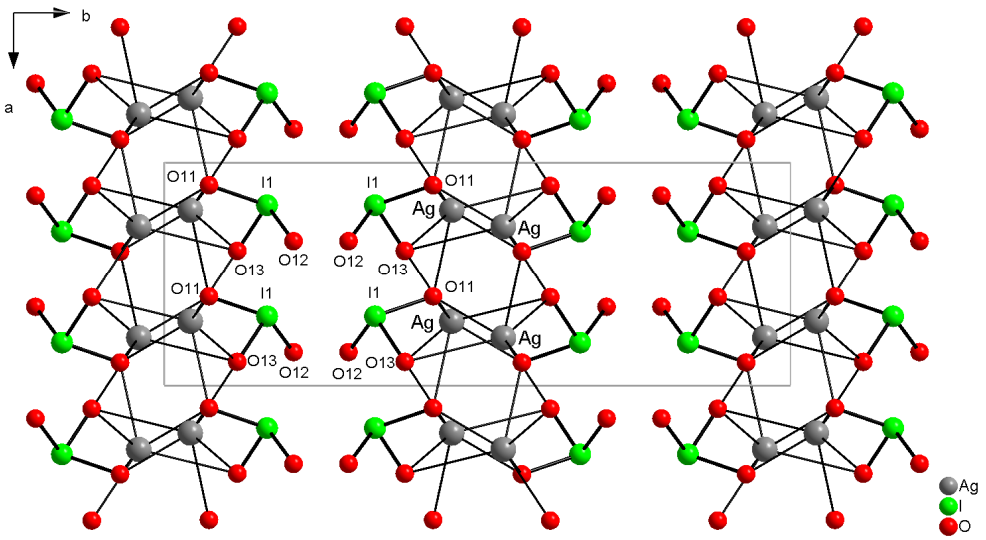


Figure IV.23: Projection de la structure dans le plan (001) pour β-$AgIO_3$.

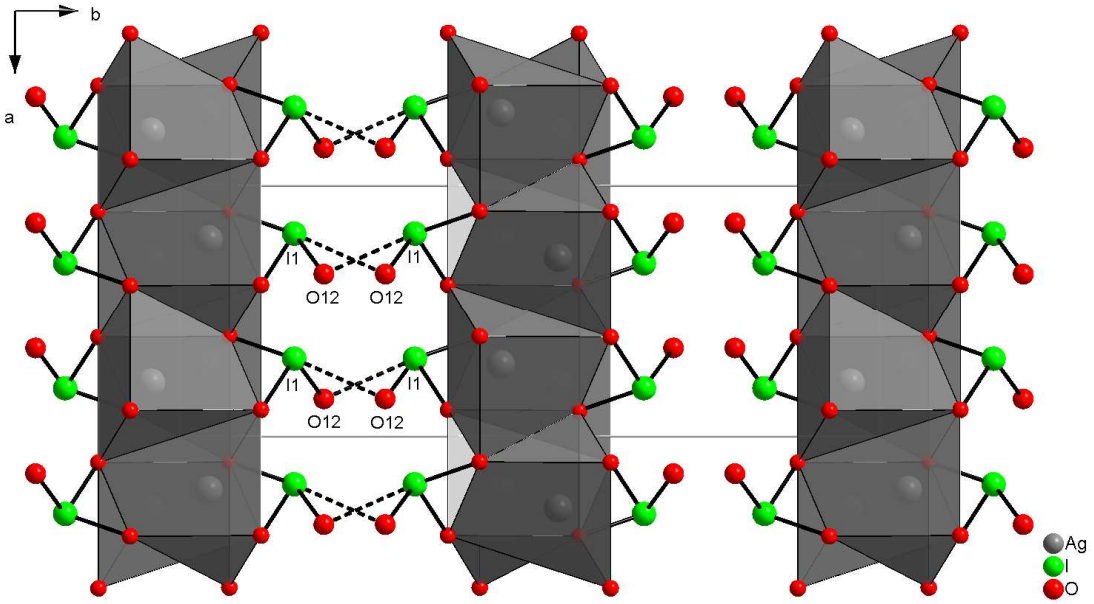


Figure IV.24 : Enchainement des polyèdres de coordination dans la structure de β-$AgIO_3$.

La représentation des éléments de symétrie dans le groupe d'espace *P*bca dans le plan (001) (Figure IV.25) montre que les centres d'inversion dans β-$AgIO_3$ se trouvent dans les feuillets et non pas entre les feuillets comme cela avait été imaginé pendant l'étude de la phase α-$AgIO_3$.

Le miroir *a* en ¼, les axes 2_1 parallèles à l'axe *c* en position x = ¼ et x = ¾ ainsi que les centres d'inversion à une même cote (y) permettent de construire un feuillet. Les miroirs *b* et *c* et les axes 2_1 parallèles à *b* génèrent l'empilement infini des feuillets selon la direction [010].

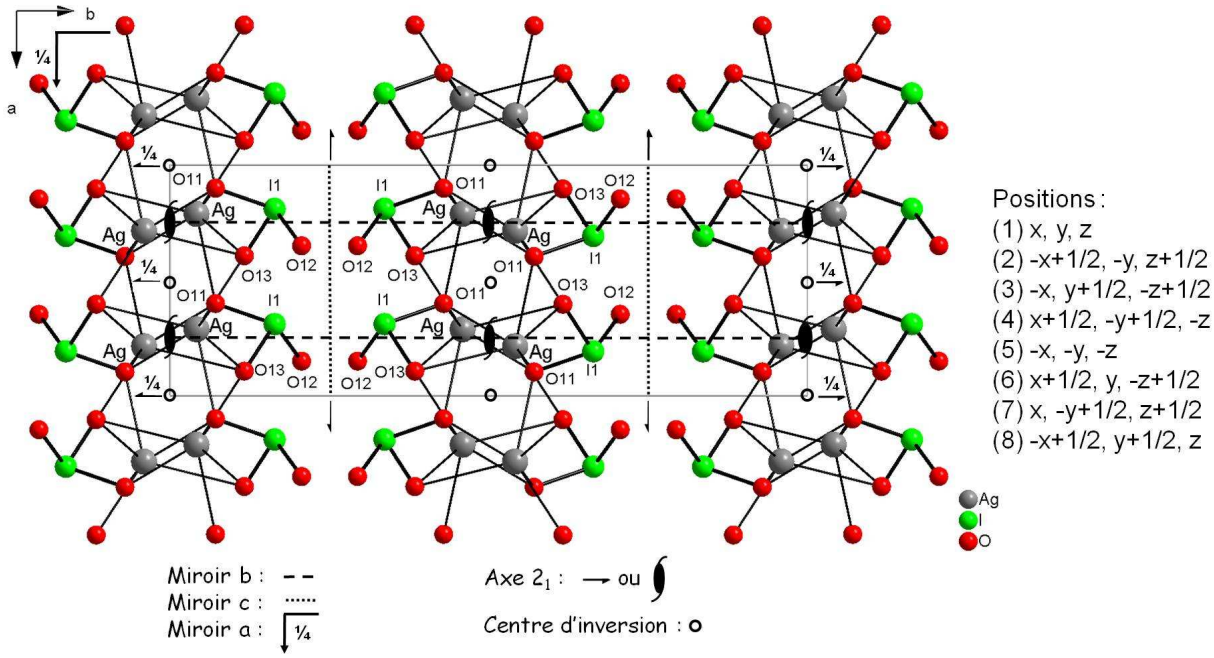


Figure IV.25 : Représentation du groupe d'espace *P*bca avec les éléments de symétrie dans le plan (001).

Une nouvelle recherche de pseudo-centres d'inversion dans la phase α-$AgIO_3$ montre en effet qu'il est possible d'en identifier situés en intra-feuillets valables uniquement pour les atomes lourds (argent et iode) : pseudo-centres d'inversion notés 1 et 2 sur la figure IV.26 (le centre 2 proche de (0.63, 0.25, 0.25)) La présence des pseudo-centres d'inversion noté 3 et 4 décalés suivant la direction *a*, impose le glissement des feuillets l'un par rapport à l'autre pour obtenir la structure β-$AgIO_3$.

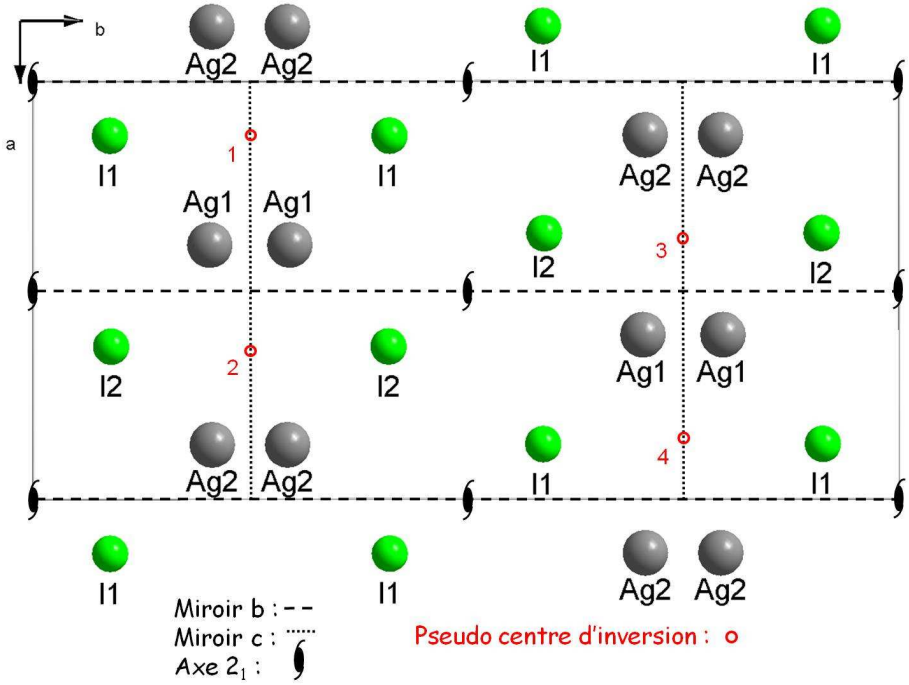


Figure IV.26: Confirmation des nouveaux pseudo-centres d'inversion (rouge) dans *P*bc2_1.

IV.4.3 Comparaisons entre les phases α-$AgIO_3$ et β-$AgIO_3$

Les structures cristallines de ces deux phases $AgIO_3$ présentent un certain nombre de similitudes. Sous l'effet de la pression, la phase α-$AgIO_3$ se transforme en phase β-$AgIO_3$ (Figure IV.27, IV.28, IV.29).

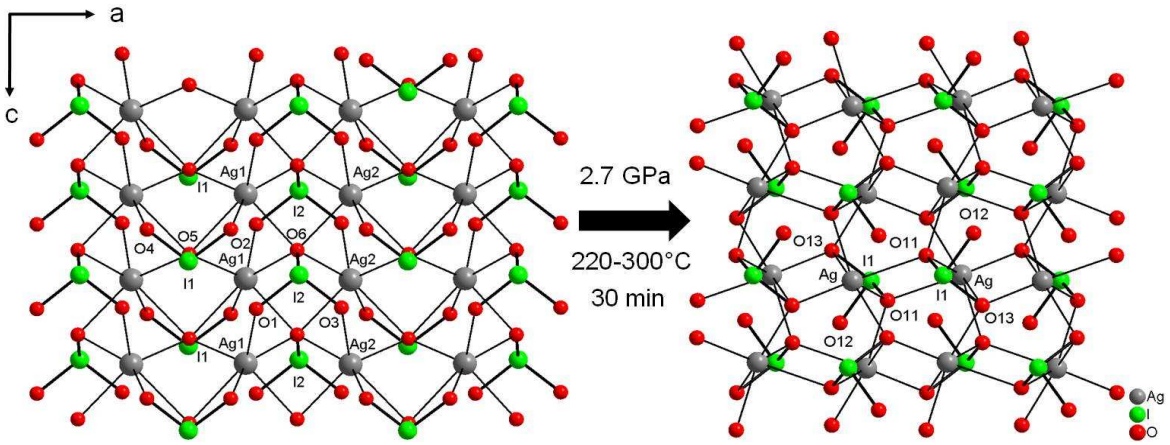


Figure IV.27 : Passage de la phase α-$AgIO_3$ à β-$AgIO_3$ dans le plan (010).

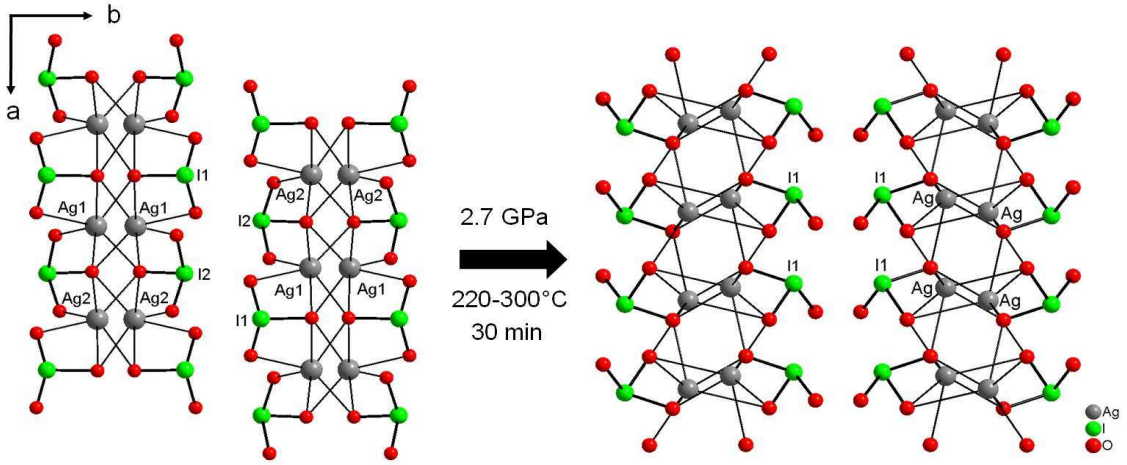


Figure IV.28 : Passage de la phase α-$AgIO_3$ à β-$AgIO_3$ dans le plan (001).

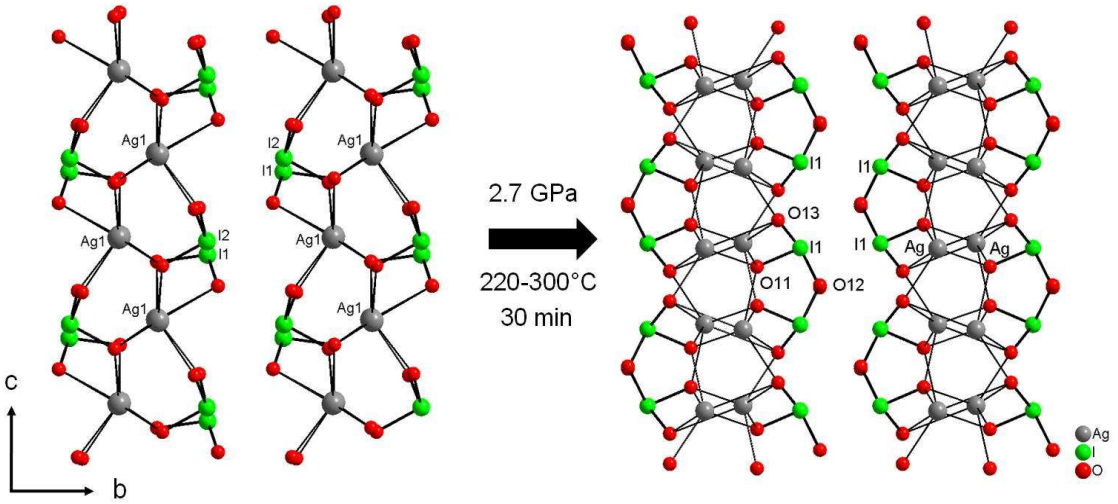


Figure IV.29 : Passage de la phase α-$AgIO_3$ à β-$AgIO_3$ dans le plan (100).

Le tableau IV.14 ci-dessous présente les points communs mais aussi les différences entre ces deux phases afin de faciliter leur comparaison.

Tableau IV.14 : Comparaison entre α-$AgIO_3$ et β-$AgIO_3$.

Composé	**α-$AgIO_3$**	**β-$AgIO_3$**
Forme	Cube taillé dans une plaquette incolore	polycristaux
G. E.	*P*bc2_1 (29)	*P*bca (61)
Méthode Analyse	DRX monocristal	DRX poudre
***a* (Å)**	7.265(2)	6.137(2)
***b* (Å)**	15.17(4)	16.980(4)
***c* (Å)**	5.786(2)	5.827(1)
***V* (Å^3)**	638(2)	607.3(3)
Z / multiplicité du groupe	8 / 4	8 / 8
D_x (g.cm^{-3})	5.89	6.19
Entités indépendantes	2	1
Coordinence Ag	[6]	[6]
Ag-O (Å)	2.38(1)-2.78(1)	2.35(1)-2.81(1)
BVS (Ag) [50]	Ag1 = 0.99 et Ag2 = 0.95	1.06
Géométrie Ag	Prisme trigonal	Prisme trigonal
I-O (Å)	1.78(1)-1.85(1)	1.80(1)-1.82(1)
I···O (Å)	2.71(1)-2.99(1)	2.61(1)-2.97(1)
BVS (I) [50]	I1 = 5.52 et I2 = 5.17	5.47
Ag···Ag (Å)	3.18(1)-6.78(1)	2.973(2)-6.137(3)
I···$I_{intrafeuillets}$ (Å)	3.63(1)-7.25(1)	4.122(3)-6.735(2)
I···$I_{interfeuillets}$ (Å)	4.01(1)-4.64(1)	4.128(3)-4.242(2)
Epaisseur du feuillet (Å)	7.585	8.49

Lors du passage de la phase α-$AgIO_3$ à la phase β-$AgIO_3$ par augmentation de la pression, on observe une compression du paramètre *a* (15.4%) accompagnée d'une élongation du paramètre *b* (12%). L'effet de pression se traduit par une contraction du volume de près de 4.8 % et d'une légère augmentation de la densité du matériau qui passe de 5.89 à 6.19 g·cm^{-3}.

La modification principale dans cette transition structurale est bien-sûr le passage d'une structure non-centrosymétrique à une structure centrosymétrique plus dense. Il y a donc une réorientation des groupements iodate, permettant d'obtenir une structure centrosymétrique. Ainsi des variations dans les distances I···I sont à noter. On peut parler de transition displacive.

Les similitudes observées dans ces deux phases sont :

- Les atomes d'argent ont une coordinence de six et possèdent une géométrie prismatique trigonale plus fortement déformée dans le cas de la phase haute pression avec la présence d'une liaison Ag-O longue (2.81(1) Å). Les atomes d'argent possèdent le même nombre de voisins argent. Les distances Ag···Ag sont comprises entre 3.18(1) Å et 6.78(1) Å pour α-$AgIO_3$ et entre 2.973(2) Å et 6.137(3) Å pour β-$AgIO_3$.

- Les groupements iodate possèdent une géométrie très semblable.

L'observation des différentes projections permet de faire les remarques suivantes :

- Figure IV.27 : Dans α-$AgIO_3$, les atomes d'argent sont alignés selon les directions [100] et [001], tandis que dans β-$AgIO_3$, ils sont en zig-zag.

- Figure IV.7 : Dans α-$AgIO_3$, les polyèdres forment un plan compact tandis que, dans β-$AgIO_3$ (Figure IV.22), l'organisation des polyèdres entraîne la présence de vide entre eux.

- Figure IV.28 : Dans α-$AgIO_3$, les groupements iodate se font face les uns par rapport aux autres dans un feuillet via le miroir *c* (perpendiculaire à l'axe *b*) alors que les groupements iodate situés dans différents feuillets sont décalés les uns par rapport aux autres de ¼ en x. Par contre dans la phase β-$AgIO_3$, les groupements iodate sont décalés les uns par rapport aux autres en raison de la présence des axes 2_1 (parallèle à l'axe c) dans un feuillet. Alors que ceux situés dans des feuillets différents se retrouvent face à face par la présence des miroirs *c* (perpendiculaire à l'axe *b*). Il y a eu un glissement des feuillets par l'effet de pression.

- Il est intéressant de signaler, qu'un atome d'oxygène est libre dans la phase β-$AgIO_3$ alors que tous les atomes d'oxygène sont connectés à un ou plusieurs atomes d'argent dans la phase α-$AgIO_3$.

- Figure IV.29 et Figure IV.30 : Dans le plan (100) de α-$AgIO_3$, on note l'apparition de vide entre les polyèdres. Les groupements iodate sont intercalés entre les atomes d'argent dans un même feuillet. Dans la phase β-$AgIO_3$ les groupements iodate sont à l'extérieure du feuillet, expliquant l'augmentation de l'épaisseur d'un feuillet et l'allongement du paramètre *b*.

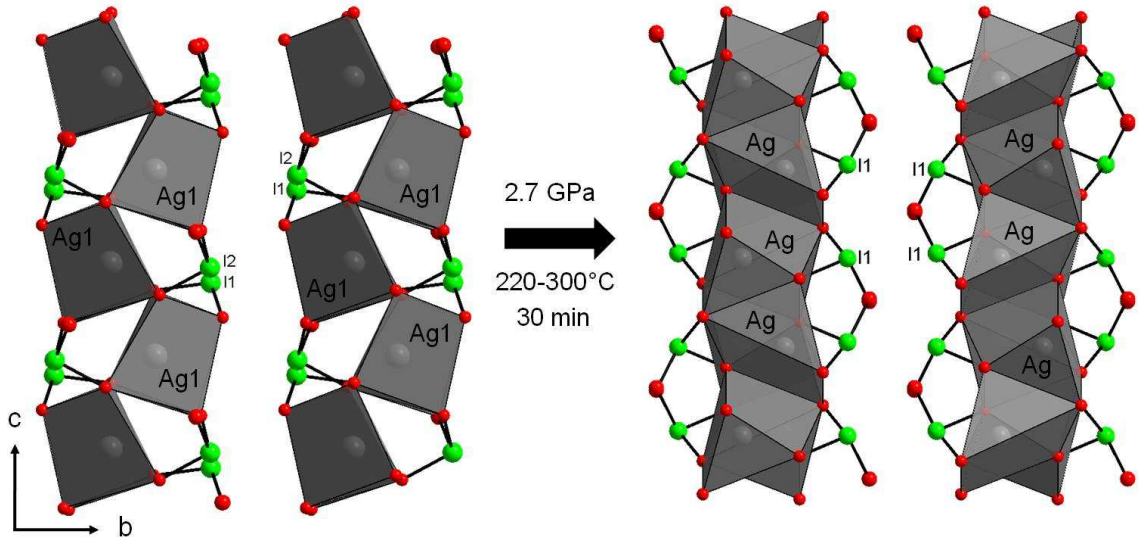


Figure IV.30 : Passage de la phase α-$AgIO_3$ à β-$AgIO_3$ dans le plan (100), vue avec polyèdres.

IV.5 Analyses thermiques des phases α-$AgIO_3$ et β-$AgIO_3$

IV.5.1 Comportement thermique de la phase α-$AgIO_3$

L'iodate d'argent α-$AgIO_3$ caractérisé a été analysé par DSC sur un appareil NETZSCH DSC 404S (voir Annexes). La phase α-$AgIO_3$ présente un comportement thermique réversible lorsqu'on soumet le matériau à une montée et une descente en température à 5°C/min (Figure IV.31). Ainsi un pic endothermique à 326°C est observé par augmentation de la température, suivi d'un pic exothermique à 322°C par refroidissement.

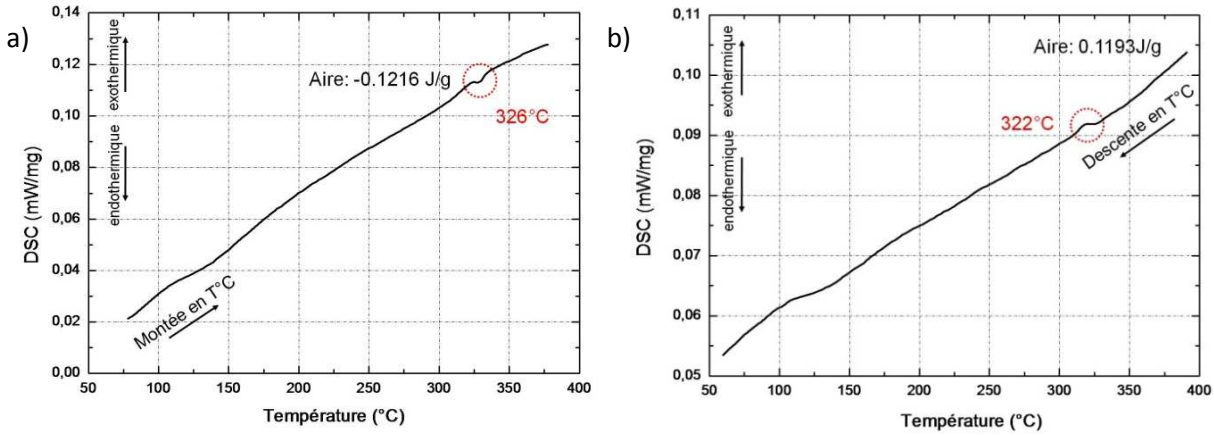


Figure IV.31 : Courbe de DSC de α-$AgIO_3$ en montée (a) et descente (b) de température montrant un phénomène réversible (T_{max} = 400°C, vitesse 5°C/min).

La phase α-$AgIO_3$ est stable jusqu'à 418°C. Au delà de cette température, on observe l'apparition d'un pic de fusion suivi immédiatement par un pic de décomposition à 440°C. Au cours du refroidissement (Figure IV.32), un pic exothermique apparaît à 138°C. Le résidu de la DSC a été identifié par DRX sur poudre comme étant AgI, confirmant la décomposition de α-$AgIO_3$.

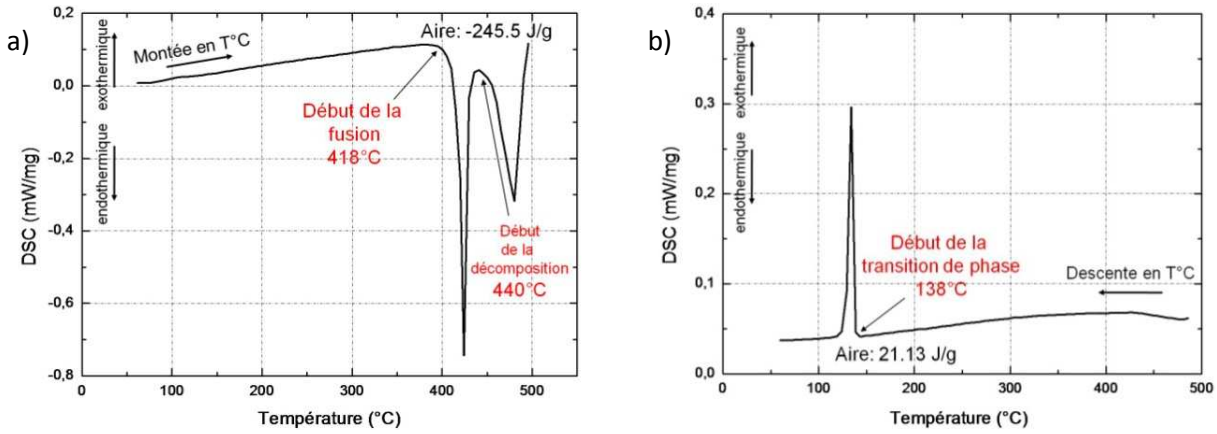


Figure IV.32 : Courbe de DSC de α-$AgIO_3$ en montée (a) et descente (b) de température montrant la fusion, la décomposition et la recristallisation de AgI (T_{max} = 500°C, vitesse 5°C/min).

AgI est un composé présentant un polymorphisme important, pas moins de trois phases ont été identifiées. Les phases stable β-AgI (Hexagonale, $P6_3mc$) et instable γ-AgI (Cubique Faces Centrées, type Blende $Fm\bar{3}m$) sont très souvent obtenues sous forme de mélange polyphasique. La phase α-AgI (Cubique Centrée $Im\bar{3}m$) est présentée comme la phase haute température obtenue à 147°C **[54, 55]**. Le comportement thermique de AgI montre un phénomène réversible (Figure IV.33) :

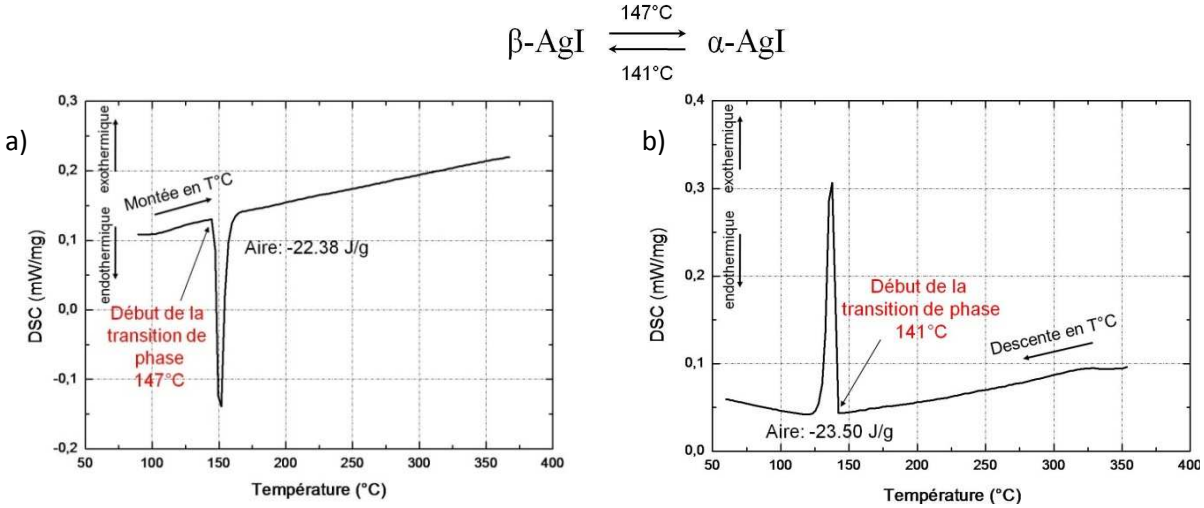


Figure IV.33 : Courbe de DSC de AgI en montée (a) et descente (b) de température montrant une transformation de phase reversible (T_{max} = 500°C, vitesse 5°C/min).

IV.5.2 DRX en fonction de la température de la phase α-$AgIO_3$

Les résultats obtenus par DSC montrent une transition de phase à la température de 326°C pour α-$AgIO_3$. Ainsi un enregistrement par DRX sur poudre en fonction de la température a été réalisé sous atmosphère d'hélium, à la longueur d'onde du cobalt (λ = 1.78897 Å) afin de suivre l'évolution structurale de α-$AgIO_3$ (voir Annexes).

Les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau IV.15, un diagramme de poudre est mesuré toutes les deux minutes (Figure IV.34).

Tableau IV.15 : Programme de T°C pour l'étude de α-$AgIO_3$.

Numéro de segment	Type de Segment	Température initiale (°C)	Température finale (°C)	Vitesse de chauffe ou de refroidissement (°C/min)	Durée du palier (h)
1	Palier	25	25	/	2
2	Montée T°C	25	300	1	/
3	Palier	300	300	/	2
4	Montée T°C	300	350	1	/
5	Palier	350	350	/	2
6	Descente T°C	350	330	1	/
7	Palier	330	330	/	2
8	Descente T°C	330	300	1	/
9	Palier	300	300	/	2
10	Descente T°C	300	78	1	/

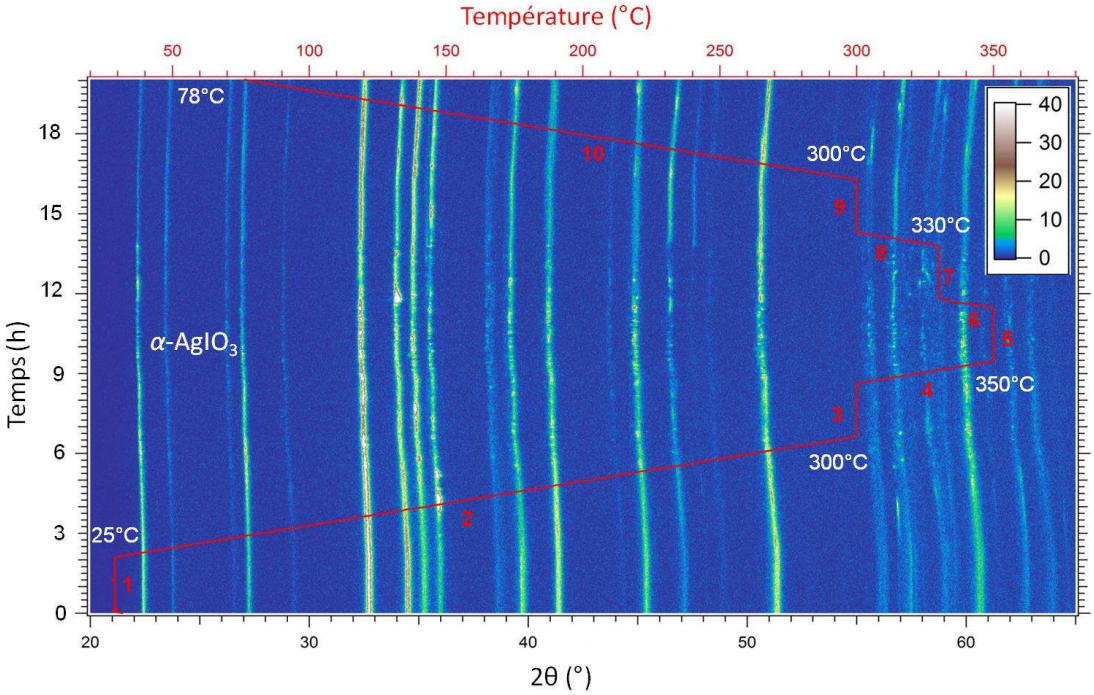


Figure IV.34 : Evolution du diffractogramme de poudre enregistré à la longueur d'onde du cobalt $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.78897 Å) en fonction du temps et de la température de α-$AgIO_3$.

L'étude des données ne révèle pas de transformation de phase entre 300°C et 350°C comme on l'avait supposé précédemment après avoir réalisé l'étude DSC. On remarque cependant une diminution de l'intensité des pics de diffraction dans cette zone pouvant s'expliquer par une amorphisation du matériau ou par un léger réarrangement structural. Nous observons une dilatation suivie d'une contraction des paramètres de maille en chauffant puis en refroidissant l'échantillon.

IV.5.3 Comportement thermique de la phase β-$AgIO_3$

La phase β-$AgIO_3$ a également été étudiée par DSC. Ainsi trois pics exothermiques sont observés lorsqu'on chauffe puis refroidit l'échantillon (Figure IV.35).

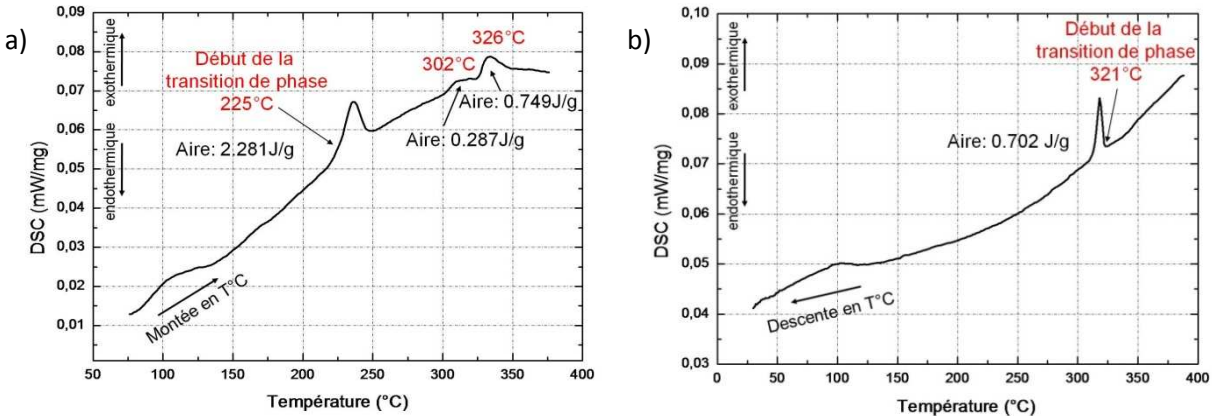


Figure IV.35 : Courbe de DSC de β-$AgIO_3$ en montée (a) et desccente (b) de température montrant la formation de α-$AgIO_3$ (Tmax = 400°C, vitesse 5°C/min).

Sur les courbes de montée et de descente en température, on remarque la présence d'un phénomène indépendant de l'échantillon, il s'agit d'un artefact de mesure qui apparaît aux alentours de 120°C. En chauffant le matériau jusqu'à 375°C, on observe la présence de trois pics à 225°C, 302°C et 326°C, tandis qu'au refroidissement un seul pic exothermique est observé à 321°C. L'analyse de la poudre à température ambiante après cette DSC, par DRX montre que la phase α-$AgIO_3$ a été réobtenue. Une autre analyse DSC réalisée jusqu'à seulement 250°C, suivi d'un refroidissement montre que la transition vers la phase α-$AgIO_3$ a déjà eu lieu dès 225 °C. On peut considérer que les deux autres pics observés au delà de 250°C sont issus de la phase α-$AgIO_3$. On retrouve le comportement mis en évidence sur la phase α-$AgIO_3$, cependant on aperçoit deux pics exothermiques au lieu d'un seul endothermique par chauffage en montée et le pic à la descente est exothermique mettant en jeu une enthalphie plus importante. Dans le cas où l'on effectue une nouvelle DSC à la suite de celle qui permet de passer de β-$AgIO_3$ à α-$AgIO_3$, on obtient des courbes de montée et de descente qui correspondent à celle obtenue avec α-$AgIO_3$, avec un décalage (de 20°C) des températures endothermique et exothermique.

Il est donc possible d'écrire le cycle réactionel suivant :

$$\alpha\text{-}AgIO_3 \xrightarrow[\text{HP, 2.7 GPa}]{300°C} \beta\text{-}AgIO_3\ (T_{amb}) \xrightarrow{225°C} \alpha\text{-}AgIO_3$$

IV.5.4 DRX en fonction de la température de la phase β-$AgIO_3$

Un enregistrement par DRX sur poudre en fonction de la température a été réalisé pour suivre l'évolution structurale de β-$AgIO_3$ en fonction de la température sous atmosphère d'hélium, à la longueur d'onde du cobalt (λ = 1.78897 Å). Un diagramme est mesuré toutes les deux minutes (Figure IV.36).

Le tableau IV.16 rassemble les conditions expérimentales.

Tableau IV.16 : Programme de T°C pour l'étude de β-$AgIO_3$.

Numéro de segment	Type de Segment	Température initiale (°C)	Température finale (°C)	Vitesse de chauffe ou de refroidissement (°C/min)	Durée du palier (h)
1	Montée T°C	25	250	1	/
2	Palier	250	250	/	2
3	Montée T°C	250	340	1	/
4	Palier	340	340	/	2
5	Montée T°C	340	380	1	/
6	Palier	380	380	/	2
7	Descente T°C	380	300	1	/
8	Palier	300	300	/	2
9	Descente T°C	300	44	1	/

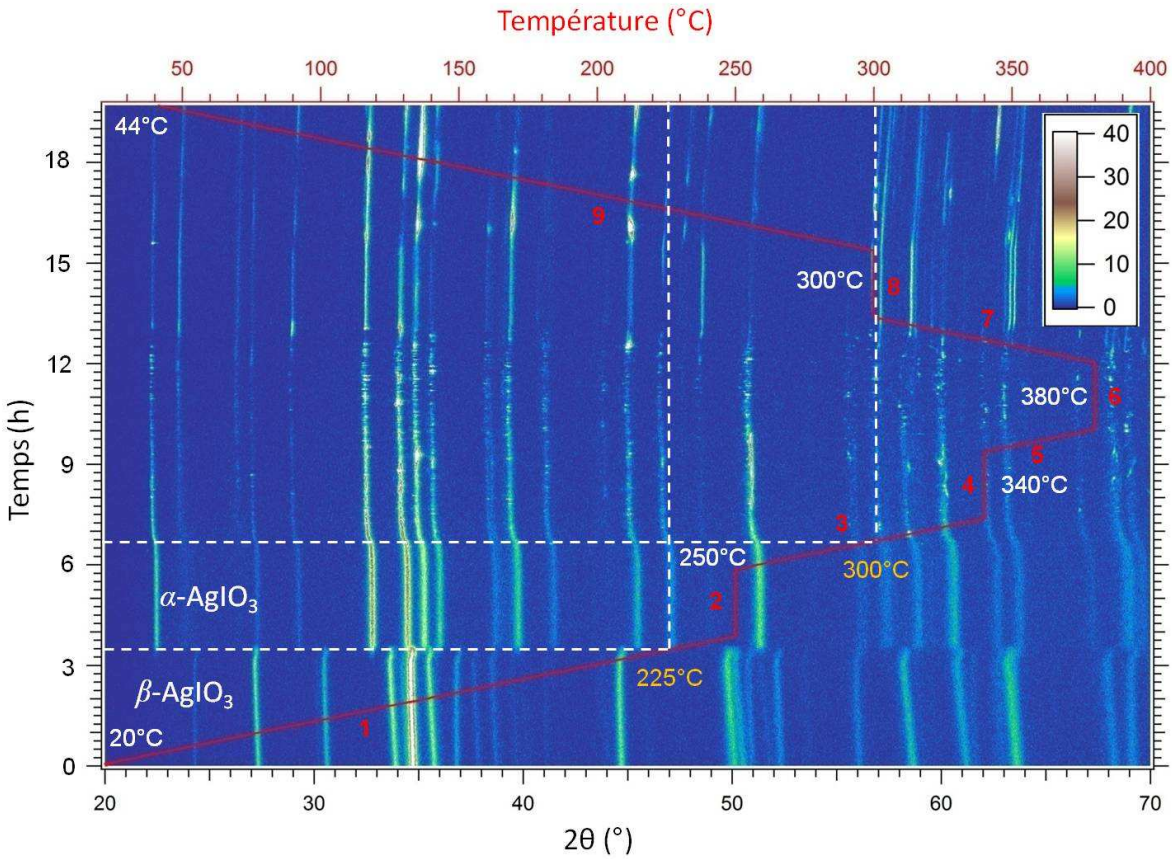


Figure IV.36 : Evolution du diffractogramme de poudre enregistré à la longueur d'onde du cobalt $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.78897 Å) en fonction du temps et de la température de β-$AgIO_3$.

L'accumulation des diagrammes en fonction de la température montre une transformation irréversible de la phase haute pression β-$AgIO_3$ vers la phase α-$AgIO_3$ à 225°C. Cela confirme les résultats observés par les analyses DSC. Au delà de 225°C, le diagramme de poudre correspond fortement à celui de la phase α-$AgIO_3$. Le phénomène d'amorphisation est encore plus net sur cette figure dans la zone 300-350°C avec un décalage plus marqué à 300°C (couplé aux pics exothermiques dans cette gamme de température) dû à une dilatation des paramètres de maille. En refroidissant le matériau, on observe la recristallisation de la phase α-$AgIO_3$ avec l'apparition de pics fins.

La phase α-$AgIO_3$, bien que acentrique, est la phase thermodynamiquement stable. La phase centrosymétrique β-$AgIO_3$ obtenue sous haute pression, bien que possédant une densité supérieure à la phase alpha, est une phase métastable qui se retransforme de façon exothermique en phase α-$AgIO_3$.

IV.6 Conclusion

L'objectif initial de cette étude, à savoir la synthèse de phases $NaAg(IO_3)(I_3O_8)$ et AgI_3O_8, n'a pas été réalisé. Mais une nouvelle phase de l'iodate d'argent β-$AgIO_3$ a été synthétisée sous 2.7 GPa de pression. Les comparaisons structurales ont permis de comprendre le passage de la phase α-$AgIO_3$ non centrosymétrique à la phase β-$AgIO_3$ centrosymétrique sous pression. Les études par DRX en fonction de la température et les analyses thermiques ont montré que l'on pouvait reformer la phase α-$AgIO_3$ thermodynamiquement stable par chauffage. La phase haute pression caractérisée par DRX sur poudre (méthode Rietveld) révèle un modèle structural cohérent.

Dans le cas de α-$In(IO_3)_3$, on retrouve la transition en β-$In(IO_3)_3$, déjà observée à pression ambiante pour des températures proches de 300°C

Les iodates métalliques du type $M(IO_3)_3$ avec M = Fe^{3+}, Ga^{3+} ainsi que NaI_3O_8 se sont révélés très stables en pression jusqu'à 2.7 GPa. Ce résultat a déjà été observé pour α-$LiIO_3$ ne montrant aucune transition ou transformation de phase sous pression même à 75 GPa **[1]**, et confirme la très bonne stabilité de certains iodates sous pression.

Au vu de nos premiers résultats, il nous semble que l'obtention de nouvelles phases iodate sous haute pression soit limitée.

Il est à noter que le coût élevé d'une expérience sous haute pression impose de cibler au maximum les composés recherchés pour limiter le nombre d'expériences. Cette approche est différente de celle des synthèses par évaporation ou par voie hydrothermale qui permettent un très grand nombre d'essais.

Références bibliographiques

[1] Zhang, W. W.; Cui, Q. L.; Pan, Y. W.; Dong, S. S.; Liu, J.; Zou, G. T.: High-pressure x-ray diffraction study of $LiIO_3$ to 75 GPa. *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 10579-10582.

[2] Masse, R.; Guitel, J. C.: Préparation chimique et structure cristalline de l'iodate d'argent $AgIO_3$. *J. Solid State Chem.* 32 (1980) 177-180.

[3] Chamberland, B. L.: Preparation and crystallographic properties of barium chromate(IV) polytypes. *Inorg. chem.* 8(2) (1969) 286-290.

[4] Chamberland, B. L.: Preparation and properties of $SrCrO_3$. *Solid State Commun.* 5(8) (1967) 663-666.

[5] Goodenough, J. B.; Longo, J. M.; Kafalas, J. A.: Band antiferromagnetism and the new perovskite $CaCrO_3$. *Mater. Res. Bull.* 3(6) (1968) 471-482.

[6] Roth, W. L.; De Vries, R. C.: Crystal and magnetic structure of $PbCrO_3$. *J. Appl. Phys* 38(3) (1967) 951-952.

[7] Sleight, A. W.: Rare earth plumbates with pyrochlore structure. *Inorg. chem.* 8(8) (1969) 1807-1808.

[8] Cheihk-Rouhou, W.; Strobel, P.; Chaillout, C.; Loureiro, S. M.; Senis, R.; Martinez, B.; Obradors, X.; Pierre, J.: Synthesis and transport properties of substituted $Tl_2Mn_2O_7$ pyrochlore. *J. Mater. Chem.* 9(3) (1999) 743-748.

[9] Sleight, A. W.: High-pressure preparation of $Hg_2V_2O_7$. *Mater. Res. Bull.* 7(8) (1972) 827-830.

[10] Sleight, A. W.: New ternary oxides of mercury with pyrochlore structure. *Inorg. chem.* 7(9) (1968) 1704-1708.

[11] Plante, T.; Demazeau, G.; Pouchard, M.; Hagenmuller, P.: New series of oxygenated tungsten Bronzes Hg_XWO_3. *Bull. Soc. Chim. Fr.* (12) (1973) 3301-3302.

[12] Chamberland, B. L.: A new oxyfluoride perovskite, $KTiO_2F$. *Mater. Res. Bull.* 6(5) (1971) 311-315.

[13] Demazeau, G.; J., G.; Marbeuf, A.; Portier, J.; P., H.: An oxyfluorinated perovskite Tl_2OF_2. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. Serie C* 269(17) (1969) 987-988.

[14] Capponi, J. J.; Chenavas, J.; Joubert, J. C.: New aluminum and gallium borates obtained by hydrothermal high-pressure synthesis. *Bull. Soc. Fr. Min. Crystallogr.* 95(3) (1972) 412-417.

[15] Bovenkerk, H. P.; Bundy, F. P.; Hall, H. T.; Strong, H. M.; Wentorf, R. H.: Preparation of diamond. *Nature* 184(4693) (1959) 1094-1098.

[16] Liander, H.: Diamond synthesis - the true story. *Industrial Diamond Review* (Nov) (1980) 412-415.

[17] Vel, L.; Demazeau, G.; Etourneau, J.: Cubic boron-nitride - synthesis, physicochemical properties ans applications. *Mater. Sci. Eng., B* 10(2) (1991) 149-164.

[18] Solozhenko, V. L.; Andrault, D.; Fiquet, G.; Mezouar, M.; Rubie, D. C.: Synthesis of superhard cubic BC_2N. *Appl. Phys. Lett.* 78(10) (2001) 1385-1387.

[19] Endo, T.; Sato, T.; Shimada, M.: High-pressure synthesis of B_2O with diamond-like structure. *J. Mater. Sci. Lett.* 6(6) (1987) 683-685.

[20] Grumbach, M. P.; Sankey, O. F.; McMillan, P. F.: Properties of B_2O, an unsymmetrical analog of carbon. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 52(22) (1995) 15807-15811.

[21] Hall, H. T.; Compton, L. A.: Group IV analogs and high pressure high temperature synthesis of B_2O. *Inorg. chem.* 4(8) (1965) 1213-1216.

[22] Lundstrom, T.: Structure and bulk modulus of high-strength boron compounds. *J. Solid State Chem.* 133(1) (1997) 88-92.

[23] Alves, I.; Demazeau, G.; B., T.; Weill, F.: On a new model of the graphitic form of C_3N_4. *Solid State Commun.* 109(11) (1999) 697-701.

[24] Cohen, M. L.: Novel Materials from theory. *Nature* 338(6213) (1989) 291-292.

[25] De Vries, R. C.: Inventory on innovative research, the case of C_3N_4. *Mater. Res. Innovations* 1(3) (1997) 161-162.

[26] Montigaud, H.; Tanguy, B.; Demazeau, G.; Alves, I.; Courjault, S.: C_3N_4: Dream or reality ?<Tau Beta > Solvothermal synthesis as macroscopic samples of the C_3N_4 graphitic form. *J. Mater. Sci.* 35(10) (2000) 2547-2552.

[27] Teter, D. M.; Hemley, R. J.: Low-Compressibility Carbon Nitrides. *Science* 271(5245) (1996) 53-55.

[28] Badzian, A.: Diamond challenged by hard materials, a reflection on developments in the last decades. *Mater. Chem. Phys.* 72(2) (2001) 110-113.

[29] Yoshihara, H.; Onodera, A.; Suito, K.; Nakae, H.; Matsunami, Y.; Hirai, T.: Behavior of B-N-Si under high-pressure and high-temperature. *J. Mater. Sci.* 25(11) (1990) 4595-4603.

[30] Sung, J.: The design of exotic superhard materials. *Mater. Chem. Phys.* 72(2) (2001) 141-146.

[31] Buffat, B.; Demazeau, G.; Pouchard, M.; Dance, J. M.; P., H.: Stabilization of tetravalent cobalt in an isolated 6-coordinated site of an oxide lattice - A magnetic and electron-spin-resonance characterization. *J. Solid State Chem.* 50(1) (1983) 33-40.

[32] Choy, J. H.; Demazeau, G.; Dance, J. M.; Byeon, S. H.; Muller, K. A.: Stabilization of unusual oxidation-states of chromium, Cr(IV) and Cr(V), in the ordered perovskite $La_2LiV_{1-X}Cr_XO_6$. *J. Solid State Chem.* 109(2) (1994) 289-294.

[33] Demazeau, G.; Buffat, B.; Menil, F.; Fournes, L.; Pouchard, M.; Dance, J. M.; Fabritchnyi, P.; Hagenmuller, P.: Characterization of 6-coordinated iron(V) in an oxide lattice. *Mater. Res. Bull.* 16(11) (1981) 1465-1472.

[34] Demazeau, G.; Courbin, P.; Main, I. G.; Le Flem, G.: New series of cobalt(III) oxides of K_4NiF_4 structure. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. Serie C* 283(3) (1976) 61-62.

[35] Demazeau, G.; Marbeuf, A.; Pouchard, M.; Hagenmuller, P.: Series of oxidized trivalent nickel compound derived from perovskite. *J. Solid State Chem.* 3(4) (1971) 582-589.

[36] Demazeau, G.; Parent, C.; Pouchard, M.; Hagenmuller, P.: New oxygenated phases of trivalent copper. *Mater. Res. Bull.* 7(9) (1972) 913-920.

[37] Demazeau, G.; Pouchard, M.; Chevreau, N.; Colombet, J. F.; Thomas, M.; Menil, F.; Hagenmuller, P.: Stabilization of a high-spin electronic configuration for tetravalent iron in an oxygen lattice. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. Serie C* 290(10) (1980) 177-179.

[38] Demazeau, G.; Pouchard, M.; Hagenmuller, P.: New oxygenated compounds of cobalt(III) derivated of perovskite. *J. Solid State Chem.* 9(3) (1974) 202-209.

[39] Demazeau, G.; Pouchard, M.; Hagenmuller, P.: New oxygenated compounds with nickel(III) with K_2NiF_4 structure. *J. Solid State Chem.* 18(2) (1976) 159-162.

[40] Goodenough, J. B.; Mott, N. F.; Pouchard, M.; Demazeau, G.; Hagenmuller, P.: Comparative study on magnetic behavior of $LaNiO_3$ and $LaCuO_3$ phases. *Mater. Res. Bull.* 8(6) (1973) 647-655.

[41] Goodenough, J. B.; Pouchard, M.; Demazeau, G.; Hagenmuller, P.: Sur une Nouvelle Phase Oxygénée du Cuivre(III), $SrLaCuO_4$. *J. Solid State Chem.* 8(4) (1973) 325-330.

[42] Kawasaki, S.; Takano, M.; Kanno, R.; Takeda, T.; Fujimori, A.: Phase transitions in Fe^{4+} (3d(4)) perovskite oxides dominated by oxygen-hole character. *J. Phys. Soc. Jpn.* 67(5) (1998) 1529-1532.

[43] Kim, S. J.; Demazeau, G.; Alonso, J. A.; Choy, J. H.: High pressure synthesis and crystal structure of a new Ni(III) perovskite, $TlNiO_3$. *J. Mater. Chem.* 11(2) (2001) 487-492.

[44] Brisse, F.; Knop, O.: Crystal chemistry pyrochlores. *Acta Crystallogr.* S21 (1966) A44-&.

[45] Shannon, R. D.; Sleight, A. W.: Synthesis of new high-pressure pyrochlore phases. *Inorg. chem.* 7(8) (1968) 1649-1651.

[46] Parker, L. J.; Hasegawa, M.; Atou, T.; Badding, J. V.: High-pressure synthesis of alkali metal-transition metal compounds. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 34(7-8) (1997) 693-704.

[47] Phanon, D.; Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.: New materials for infrared non-linear optics. Syntheses, structural characterisations, second harmonic generation and optical transparency of $M(IO_3)_3$ metallic iodates. *J. Mater. Chem.* 17(11) (2007) 1123-1130.

[48] Rodriguez-Carvajal, J.; Roisnel, T. *FullProf program, version march 2009*, 3.5d; 2009.

[49] Muetterties, E. L.; Guggenberger, L. J.: Idealized Polytopal Forms - description of real molecules referenced to idealized polygons or polyhedra in geometric reaction path form. *J. Am. Chem. Soc.* 96(6) (1974) 1748-1756.

[50] Brown, I. D.; Altermatt, D.: Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 41 (1985) 244-247.

[51] Dasent, W. E.; Waddington, T. C.: Iodine-oxygen compounds, part I, infrared spectra and structure of iodates. *J. Chem. Soc.* (Jun) (1960) 2429-2432.

[52] Nassau, K.; Shiever, J. W.; Prescott, B. E.: Transition metal iodates I, preparation and characterization of the 3d iodates. *J. Solid State Chem.* 7 (1973) 186-204.

[53] Favre-Nicolin, V.; Cerny, R.: FOX program, free objets for xtallography, version 1.9.0.2- #1215 (2010).

[54] Maskasky, J. E.: High phase-transition temperature for β–AgI to α-AgI and an explanation of the memory effect. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 43(7) (1991) 5769-5772.

[55] Susic, M. V.: Electrochimical and thermal behaviour of solid AgI-$AgIO_3$ and AgI-Ag_3AsO_4. *Electrochim. Acta* 31(9) (1986) 1117-1123.

Chapitre V : Les iodates de titane

V.1 Introduction **163**

V.2 Synthèses par voie hydrothermale **164**

V.3 Synthèse, caractérisation et étude structurale de $K_2Ti(IO_3)_6$ **166**

V.3.1 Synthèse de $K_2Ti(IO_3)_6$ 166

V.3.2 Caractérisation par DRX sur poudre de $K_2Ti(IO_3)_6$ 167

V.3.3 Spectroscopie infrarouge de $K_2Ti(IO_3)_6$ 167

V.3.4 Étude structurale par DRX sur monocristal de $K_2Ti(IO_3)_6$ 168

V.4 Synthèses, caractérisations et études structurales de MTi$(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ **173**

V.4.1 Synthèses de MTi$(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ avec M = Ca et Sr 173

V.4.2 DRX sur poudre de MTi$(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ avec M = Ca et Sr 174

V.4.3 Spectroscopie infrarouge de MTi$(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ avec M = Ca et Sr 175

V.4.4 Étude structurale par DRX sur monocristal de MTi$(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ 175

V.5 Étude comparative des structures du type $A_2Ti(IO_3)_6$ et $A'Ti(IO_3)_6$ **181**

V.6 Synthèse, caractérisation et étude structurale de $TiO(IO_3)_2$ **182**

V.6.1 Synthèse de $TiO(IO_3)_2$ 182

V.6.2 Caractérisation par DRX sur poudre de $TiO(IO_3)_2$ 184

V.6.3 Étude structurale par DRX sur monocristal de $TiO(IO_3)_2$ 184

V.6.3.1 Étude structurale de $TiO(IO_3)_2$ dans le groupe Cc2m 188

V.6.3.2 Étude structurale de $TiO(IO_3)_2$ dans le groupe $P2_1$ 192

V.6.3.3 Mesure DRX basse température de $TiO(IO_3)_2$ 197

V.6.3.4 Comparaison des modèles structuraux de $TiO(IO_3)_2$ 198

V.6.3.5 Comparaison structurale de $TiO(IO_3)_2$ avec KTP 201

V.6.4 Spectroscopie infrarouge et Raman de $TiO(IO_3)_2$ 202

V.6.4.1 Spectroscopie infrarouge de $TiO(IO_3)_2$ 202

V.6.4.2 Spectroscopie Raman polarisée de $TiO(IO_3)_2$ 203

V.7 Conclusion **209**

Références bibliographiques **210**

V.1 Introduction

Récemment, l'étude de composés iodates contenant du titane (IV) a été publiée. Le tableau V.1 présente les structures de $BaTi(IO_3)_6$ et $LaTiO(IO_3)_5$ publiées en 2005 **[1]**.

Tableau V.1 : Données cristallographiques d'iodates de titane.

Composé	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*β* ou *γ* (°)	*V* (Å^3)	Z	Groupe d'espace	Réf
$LaTiO(IO_3)_5$	7.480(1)	18.065(2)	10.484(1)	91.74(1)	1416.0(3)	4	$P2_1/n$	**[1]**
$BaTi(IO_3)_6$	11.471(1)	11.471(1)	11.147(2)	120	1270.2(2)	3	$R\bar{3}$	**[1]**

L'étude de la structure centrosymétrique de $LaTiO(IO_3)_5$ met en évidence la présence d'une liaison titanyle Ti=O (1.695(5) Å) dont l'atome d'oxygène est en interaction avec un groupement iodate où la distance I···O se révèle être une interaction forte (2.197(5) Å). Cette interaction de courte distance forme un angle O3-I4···O13 ouvert de 172.7(2)° (Figure V.1).

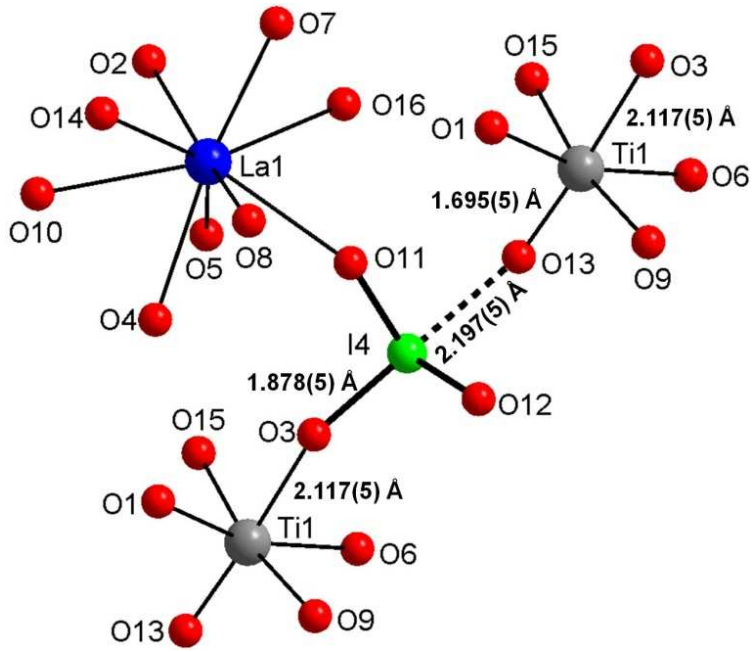


Figure V.1 : Structure de $LaTiO(IO_3)_5$ présentant une liaison titanyle (Ti=O).

Considérant cette interaction, la géométrie de l'atome d'iode I4 ressemble à celle rencontrée dans l'anion $[IO_4]^{3-}$ **[2, 3]**. L'enchaînement des liaisons courtes et longues le long de la chaîne [Ti1=O13···I4-O3-Ti1] rappelle la structure du $KTiOPO_4$ (KTP), dans laquelle l'alternance de liaisons courtes et longues est à l'origine des effets ONL importants de ce matériau. Ainsi notre objectif est l'obtention de nouvelles phases non centrosymétriques qui posséderaient des chaînes à alternance de liaisons courtes et longues pouvant générer des transferts de charges importants. Notre première idée a donc été de remplacer, lors de la

synthèse, le lanthane (III) par d'autres métaux de tailles et de charges différentes dans l'espoir de favoriser l'obtention de structures acentriques.

V.2 Synthèses par voie hydrothermale

Les synthèses ont donc été réalisées exclusivement par voie hydrothermale pour s'affranchir de la très faible solubilité des oxydes de titane en milieu aqueux ou en milieu d'acide nitrique. Les conditions hydrothermales permettant de faire varier la température et la pression, certaines phases impossibles à obtenir par simple évaporation peuvent se former par voie hydrothermale. De nombreux essais (≈ 150 synthèses) ont été réalisés avec différents ions : avec les métaux III (Y^{3+}, In^{3+}, Bi^{3+}) et différents lanthanides (Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Yb^{3+}), avec les métaux II (Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+},Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} Zn^{2+}) et avec les métaux I (Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Rb^{+}, Cs^{+}, Ag^{+}).

Principe générale des synthèses :

On mélange le sel métallique avec l'oxyde de titane (TiO_2) ou le sulfate de titanyle ($TiO(SO_4)$), l'acide iodique dans 10 mL d'eau distillée. Le mélange réactionnel est introduit dans une chambre en téflon elle-même insérée dans un autoclave en inox. L'autoclave est fermé hermétiquement et placé dans une étuve à la température voulue pendant plusieurs jours. L'autoclave est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante soit progressivement soit par trempe. En fonction des conditions de synthèse, on obtient une poudre amorphe, une poudre formée de petites cristallites, ou de cristaux que l'on pourra analyser par DRX. La solution finale contenant le composé solide est souvent légèrement jaune. La poudre ou les cristaux sont rincés à l'eau distillée et séchés à l'étuve.

Les synthèses effectuées sont présentées et résumées dans les annexes. Il est précisé à chaque fois, le métal utilisé à la place du lanthane, les réactifs de départ, les conditions d'expérience, ainsi que les composés obtenus. Pour chaque type de synthèse, de nombreuses expériences ont été menées faisant varier les rapports molaires [M]/[Ti]/[I], la température, la durée de chauffe, ou encore la vitesse de refroidissement. Les phases caractérisées ont pu être obtenues sous forme de poudre et/ou de cristaux dans des proportions différentes selon les synthèses. Le tableau V.2 donne les principaux résultats obtenus avec le titane.

Tableau V.2 : Récapitulatif des synthèses conduisant à des bimétalliques.

Métaux (III) **(+ Lanthanides)**	**Métaux (II)** **(+ Alcalino-terreux)**	**Métaux (I)** **(+ Argent)**
Y : /	Be : /	Li : $Li_2Ti(IO_3)_6$
In : /	Mg : /	Na : $Na_2Ti(IO_3)_6$
Bi : /	Ca : $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$	K : $K_2Ti(IO_3)_6$
Ce : $CeTiO(IO_3)_5$	Sr : $SrTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$	Rb : $Rb_2Ti(IO_3)_6$
Pr : $PrTiO(IO_3)_5$	Ba : $BaTi(IO_3)_6$	Cs : $Cs_2Ti(IO_3)_6$
Nd : $NdTiO(IO_3)_5$	Mn : /	Ag : $Ag_2Ti(IO_3)_6$
Sm : $SmTiO(IO_3)_5$	Co : /	
Eu : $EuTiO(IO_3)_5$	Ni : /	
Gd : /	Cu : /	
Yb : /	Zn : /	

Différents composés bimétalliques ont été obtenus par synthèse hydrothermale.

Les composés du type LnTiO$(IO_3)_5$ avec Ln^{3+} = Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+} et Eu^{3+} isostructuraux de $LaTiO(IO_3)_5$ ont été obtenus uniquement sous forme de poudre. Les études sont restées limitées en raison de la centrosymétrie des composés $LaTiO(IO_3)_5$ et LnTiO$(IO_3)_5$ qui cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1$/n. Par ailleurs ces phases n'ont jamais été obtenues de façon pure mais sous forme de mélanges pouvant contenir les phases monométalliques suivantes : $Ln(IO_3)(HIO_3)$, α-$Ln(IO_3)_3$ **[4]**, ou β-$Ln(IO_3)_3$ **[5]**.

De nombreux essais sont restés sans résultats avec les métaux III (Y^{3+}, In^{3+} ou Bi^{3+}) et les métaux II (Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} Zn^{2+}) pour lesquels aucun composé bimétallique n'a été caractérisé.

Dans la série des alcalino-terreux, des composés bimétalliques ont été obtenus avec avec A^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+}. Le composé $BaTi(IO_3)_6$ déjà connu a été réobtenu **[1]**. Deux nouveaux composés ont été caractérisés, il s'agit de $CaTi(IO_3)_6.2H_2O$ et $SrTi(IO_3)_6.2H_2O$. Des monocristaux, sous forme de cubes incolores ont été obtenus et ont permis de réaliser des études structurales qui seront présentées ultérieurement.

Pour la série des alcalins, une famille du type $A_2Ti(IO_3)_6$ avec A^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ a été synthétisée mais les études de ces composés ont été récemment publiées en 2009 et 2010 **[6, 7]**. Ces composés ont été obtenus sous forme de monocristaux incolores, permettant une étude structurale pour chaque alcalin. Les auteurs observent une évolution structurale majeure dépendant de la taille du cation, à savoir : structure non centrosymétrique ($P6_3$) pour

les petits cations et structure centrosymétrique ($R\bar{3}$) pour les plus gros. Cette évolution dans l'organisation structurale est due à un changement de coordinence de l'alcalin : elle est de 6 pour le lithium ($r(Li^+)$ = 0.76 Å) et le sodium ($r(Na^+)$ = 1.02 Å) et de 8 pour le potassium ($r(K^+)$ = 1.51), rubidium (Rb^+) = 1.61), et césium ($r(Cs^+)$ = 1.74).

L'argent (Ag^+) avec un rayon ionique proche des alcalins ($r(Ag^+)$ = 1.28 en coordinence 8) a permis de mettre en évidence un composé centrosymétrique $Ag_2Ti(IO_3)_6$ isotype de la série des alcalins $A_2Ti(IO_3)_6$. Ce composé a fait l'objet d'une publication en 2010 **[8]**. Une dernière phase non réobtenue avec le thallium a aussi été caractérisée dans la littérature **[7]**. Tous ces composés isostructuraux cristallisant dans le système rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}$ sont présentés avec $BaTi(IO_3)_6$ dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Données cristallographiques des composés du type $A_2Ti(IO_3)_6$ avec A = Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Rb^+, Ag^+, Tl^+ et $BaTi(IO_3)_6$.

Composé	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*β* ou *γ* (°)	*V* (Å^3)	Z	Groupe d'espace	Réf
$Li_2Ti(IO_3)_6$	9.383(1)	9.383(1)	5.118(1)	120	390.3	1	$P6_3$	**[6, 7]**
$Na_2Ti(IO_3)_6$	9.649(3)	9.649(3)	5.198(3)	120	419.1	1	$P6_3$	**[7]**
$K_2Ti(IO_3)_6$	11.270(1)	11.270(1)	11.351(1)	120	1248.7	3	$R\bar{3}$	**[7]**
$Rb_2Ti(IO_3)_6$	11.376(2)	11.376(2)	11.426(3)	120	1280.5	3	$R\bar{3}$	**[7]**
$Cs_2Ti(IO_3)_6$	11.673(1)	11.673(1)	11.640(1)	120	1373.5	3	$R\bar{3}$	**[7]**
$Tl_2Ti(IO_3)_6$	11.417(1)	11.417(1)	11.395(1)	120	1286.3	3	$R\bar{3}$	**[7]**
$Ag_2Ti(IO_3)_6$	10.933(1)	10.9332(1)	11.281(1)	120	1167.8	3	$R\bar{3}$	**[8]**
$BaTi(IO_3)_6$	11.471(1)	11.471(1)	11.147(2)	120	1270.2	3	$R\bar{3}$	**[1]**

V.3 Synthèse, caractérisation et étude structurale de $K_2Ti(IO_3)_6$

V.3.1 Synthèse de $K_2Ti(IO_3)_6$

Les cristaux de $K_2Ti(IO_3)_6$ sont obtenus par synthèse hydrothermale dans un rapport molaire [K]/[Ti]/[I] = 2/1/6. Ainsi $2x10^{-3}$ mol de nitrate de potassium (KNO_3), 10^{-3} mol de sulfate de titanyle ($TiO(SO_4)$), $6x10^{-3}$ mol d'acide iodique (HIO_3) et 10 mL d'eau conduisent à une solution laiteuse blanche, le mélange réactionnel est placé dans un autoclave puis chauffé dans une étuve à 220°C pendant 72 heures. Un refroidissement lent de 10°C/h jusqu'à température ambiante permet d'obtenir des cristaux exploitables sous formes de cubes incolores. Ces cristaux sont filtrés, rincés avec de l'eau distillée puis séchés à 60°C dans une étuve. Le rendement molaire de la réaction avoisine les 54%. L'analyse élémentaire de ce composé donne la composition suivante :

% massiques calculés : K 6.65 ; Ti 4.07 ; I 64.77 ; O 24.50

% massiques expérimentaux : K 6.38 ; Ti 5.90 ; I 61.53

V.3.2 Caractérisation par DRX sur poudre de $K_2Ti(IO_3)_6$

Le diffractogramme de poudre de $K_2Ti(IO_3)_6$ a été enregistré sur un diffractomètre Siemens D5000 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å) et affiné dans le groupe $R\bar{3}$ avec le logiciel Fullprof **[9]** en utilisant les données de DRX sur monocristal. Les paramètres de maille ainsi obtenus après affinement sont : a = 11.2820(8) Å, c = 11.3262(9) Å et V = 1248.5(2) Å^3 (Figure V.2). Les facteurs de reliabilité donnent les valeurs suivantes :

$$R_p = 17.3,\ R_{wp} = 16.5,\ R_{exp} = 15.17 \text{ et } \chi^2 = 1.18$$

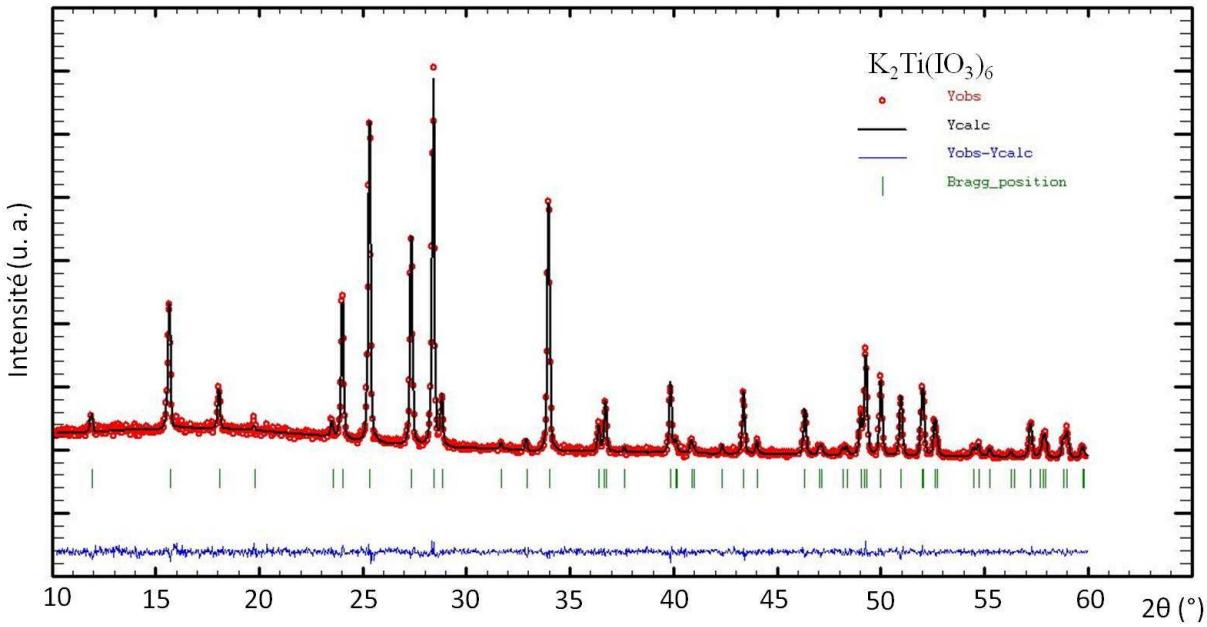


Figure V.2 : Diffractogramme de poudre de $K_2Ti(IO_3)_6$ enregistré sur le diffractomètre D5000 à la longueur du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ=1.54056 Å) et affiné dans le groupe d'espace $R\bar{3}$.

V.3.3 Spectroscopie infrarouge de $K_2Ti(IO_3)_6$

Le spectre infrarouge de $K_2Ti(IO_3)_6$ révèle un large domaine de transparence (Figure V.3) qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 757 cm^{-1} (2.5 – 13.2 µm). Les bandes d'absorption observées sont liées aux modes de vibration υ_1, $2\upsilon_2$, υ_{3a}, υ_{3b}, $2\upsilon_4$ et $\upsilon_2 + \upsilon_4$ des groupements iodate (voir Annexes, **[10, 11]**).

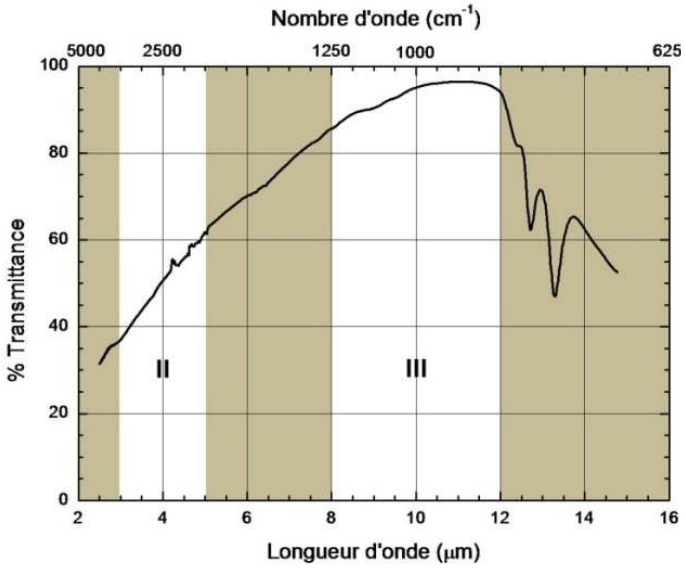


Figure V.3 : Étude de transmittance de $K_2Ti(IO_3)_6$ par spectroscopie infrarouge.

V.3.4 Étude structurale par DRX sur monocristal de $K_2Ti(IO_3)_6$

Un monocristal sous forme de cube a été choisi puis monté sur une tête goniométrique. Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ce composé sont présentées dans le tableau V.4.

Tableau V.4 : Données cristallographiques et affinement structural du composé $K_2Ti(IO_3)_6$.

Formule	**$K_2Ti(IO_3)_6$**
Forme - Couleur	Cube incolore
Dimension du cristal (mm)	0.1x0.11x0.13
Masse molaire (g.mol^{-1})	1175.5
Système cristallin	Rhomboédrique
Température (K)	293
λ ($K_{\bar{\alpha}}$(Ag)) (Å)	0.56087
Groupe d'espace (n°)	$R\bar{3}$ (148)
***a* (Å)**	11.297(1)
***c* (Å)**	11.394(1)
***V* (Å^3)**	1259.3(2)
Z' / multiplicité du groupe d'espace	3 / 18
D_x (g.cm^{-3})	4.65
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	6.403
F(000)	1566
Domaine de balayage en θ (°)	2.2-21.4
Limites d'indice (h k l)	-14≤14; -14≤13; -14≤14
Réflexions mesurées	2395
Réflexions indépendantes	620
Nombre de paramètres affinés	43
R_{int}	0.028
R_1 [(a)]	0.024 (pour 585 réflexions avec I>2σ (I))
ωR_2 [(b)]	0.056
Qualité de l'affinement (S)	1.178
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e.Å^{-3})	0.784/-1.690
Exti	0.0028(2)

[(a)]$R_1 = \Sigma\, ||Fo|-|Fc||/\Sigma|Fo|$, [(b)]$\omega R_2 = [\Sigma(\omega(Fo^2-Fc^2)^2)/\Sigma(\omega(Fo^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1/[(\sigma^2Fo^2)+(aP)^2+bP]$ et $P = (\max(Fo^2)+2Fc^2)/3$

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope (U_{eq}) sont présentés dans le tableau V.5 tandis que les facteurs de déplacement anisotrope sont présentés dans le tableau V.6. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés respectivement dans les tableaux V.7 et V.8.

Tableau V.5 : Coordonnées atomiques du composé $K_2Ti(IO_3)_6$.

Atome	x	y	z	s.o.f	site	U_{eq} (Å^2)
K	0	0	0.3447(5)	1/3	6c	0.072(1)
Ti	0	0	0	1/6	3a	0.013(1)
I1	0.0552(1)	0.3173(1)	0.1083(1)	1	18f	0.012(1)
O11	0.1887(4)	0.3997(4)	0.2160(4)	1	18f	0.018(1)
O12	0.1500(5)	0.3898(5)	-0.0264(4)	1	18f	0.023(1)
O13	0.0686(5)	0.1596(5)	0.1022(4)	1	18f	0.023(1)

Tableau V.6 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes du composé $K_2Ti(IO_3)_6$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K	0.060(2)	0.060(2)	0.096(4)	0	0	0.030(1)
Ti	0.014(1)	0.014(1)	0.012(1)	0	0	0.007(1)
I1	0.011(1)	0.015(1)	0.010(1)	-0.000(1)	-0.000(1)	0.006(1)
O11	0.013(2)	0.017(2)	0.024(2)	-0.005(2)	-0.008(2)	0.007(2)
O12	0.029(2)	0.033(2)	0.014(2)	0.007(2)	0.009(2)	0.021(2)
O13	0.032(2)	0.022(2)	0.021(2)	-0.006(2)	-0.007(2)	0.017(2)

Tableau V.7 : Distances interatomiques (Å) dans le composé $K_2Ti(IO_3)_6$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
			I1	O11	1.801(4)
Ti	O13	1.952(4) x 6	I1	O12	1.815(4)
			I1	O13	1.863(4)
K	O12	2.790(5) x 3			
K	O11	2.880(5) x 3	I1	O11^{XIV}	2.506(4)
K	O13	3.176(7) x 3	I1	O12^{III}	2.774(5)
			I1	O12^{XI}	3.041(4)

Cartes de symétrie : ^{I} (x-1/3, y-2/3, z+1/3) ; ^{II} (-y+2/3, x-y+1/3, z+1/3) ; ^{III} (-x+y-1/3, -x+1/3, z+1/3) ; ^{IV} (-x+1/3, -y+2/3, -z+2/3) ; ^{V} (y-2/3, -x+y-1/3, -z+2/3) ; ^{VI} (x-y+1/3, x-1/3, -z+2/3) ; ^{VII} (-x, -y, -z) ; ^{VIII} (-y, x-y, z) ; ^{IX} (y, -x+y, -z) ; ^{X} (-x+y, -x, z) ; ^{XI} (x-y, x, -z) ; ^{XII} (x+1/3, y+2/3, z-1/3) ; ^{XIII} (-x, -y, -z+1) ; ^{XIV} (y-1/3, -x+y+1/3, -z+1/3).

Tableau V.8 : Angles (°) dans le composé $K_2Ti(IO_3)_6$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O13	Ti	O13^{VII}	180.0(3)	O11^{V}	K	O11^{IV}	103.7(2)
O13	Ti	O13^{XI}	91.9(2)	O12^{II}	K	O11^{VI}	61.0(1)
O13^{VII}	Ti	O13^{XI}	88.1(2)	O12^{I}	K	O11^{VI}	74.1(1)
O13	Ti	O13^{IX}	91.9(2)	O12^{III}	K	O11^{VI}	162.4(2)
O13^{VII}	Ti	O13^{IX}	88.1(2)	O11^{V}	K	O11^{VI}	103.7(2)
O13^{XI}	Ti	O13^{IX}	88.1(2)	O11^{IV}	K	O11^{VI}	103.7(2)
O13	Ti	O13^{X}	88.1(2)	O12^{II}	K	O13^{VIII}	109.6(2)
O13^{VII}	Ti	O13^{X}	91.9(2)	O12^{I}	K	O13^{VIII}	61.3(1)
O13^{XI}	Ti	O13^{X}	180.0(3)	O12^{III}	K	O13^{VIII}	75.0(2)
O13^{IX}	Ti	O13^{X}	91.9(2)	O11^{V}	K	O13^{VIII}	85.4(1)
O13	Ti	O13^{VIII}	88.1(2)	O11^{IV}	K	O13^{VIII}	129.5(2)
O13^{VII}	Ti	O13^{VIII}	91.9(2)	O11^{VI}	K	O13^{VIII}	122.5(2)

$O13^{XI}$	Ti	$O13^{VIII}$	91.9(2)	$O12^{II}$	K	$O13^{X}$	61.3(1)
$O13^{IX}$	Ti	$O13^{VIII}$	180.0(5)	$O12^{I}$	K	$O13^{X}$	75.0(2)
$O13^{X}$	Ti	$O13^{VIII}$	88.1(2)	$O12^{III}$	K	$O13^{X}$	109.6(2)
O11	I1	O12	101.0(2)	$O11^{V}$	K	$O13^{X}$	129.5(2)
O11	I1	O13	94.1(2)	$O11^{IV}$	K	$O13^{X}$	122.5(2)
O12	I1	O13	95.0(2)	$O11^{VI}$	K	$O13^{X}$	85.4(1)
$O12^{II}$	K	$O12^{I}$	117.7(1)	$O13^{VIII}$	K	$O13^{X}$	50.6(2)
$O12^{II}$	K	$O12^{III}$	117.7(1)	$O12^{II}$	K	O13	75.0(2)
$O12^{I}$	K	$O12^{III}$	117.7(1)	$O12^{I}$	K	O13	109.6(2)
$O12^{II}$	K	$O11^{V}$	162.4(2)	$O12^{III}$	K	O13	61.3(1)
$O12^{I}$	K	$O11^{V}$	61.0(1)	$O11^{V}$	K	O13	122.5(2)
$O12^{III}$	K	$O11^{V}$	74.1(1)	$O11^{IV}$	K	O13	85.4(1)
$O12^{II}$	K	$O11^{IV}$	74.1(1)	$O11^{VI}$	K	O13	129.5(2)
$O12^{I}$	K	$O11^{IV}$	162.4(2)	$O13^{VIII}$	K	O13	50.6(2)
$O12^{III}$	K	$O11^{IV}$	61.0(1)	$O13^{X}$	K	O13	50.6(2)

$K_2Ti(IO_3)_6$ cristallise dans le système rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}$ (n°148) avec les paramètres de maille définis dans le système hexagonal : a = 11.297(1) Å, c = 11.394(1) Å, et V = 1259.3(2) $Å^3$. L'unité asymétrique est constituée d'un atome de titane Ti en position spéciale sur un axe $\bar{3}$ (site 3a) comptant pour 1/6, d'un atome de potassium K en position spéciale sur les axes 3 (site 6c) comptant pour 1/3 et d'un groupement iodate $[IO_3]^-$ en position générale.

L'atome de potassium est coordonné à neuf atomes d'oxygène provenant de neuf entités iodate équivalentes $I(1)O_3$, et formant un prisme trigonal tricapé (Figure V.4.a) **[12]**. Les angles dièdres entre les faces trigonales ($O12^{I}$ $O12^{II}$ $O12^{III}$), ($O13^{VIII}$ O13 $O13^{X}$) et ($O11^{V}$ $O11^{VI}$ $O11^{IV}$) sont nuls du fait de la présence de l'axe 3 passant par l'atome de potassium. En coordinence 9, la valeur de BVS de l'atome de potassium est égale à 1.08 **[13]**. Les neuf atomes d'oxygène coordonnent de façon monodente l'atome de potassium. Les distances K-O sont comprises entre 2.790(5) Å et 3.176 (7) Å tandis que les angles (O-K-O) varient de 50.6(2)° à 162.4(2)°.

L'atome de titane, étant en position sur l'axe $\bar{3}$, est coordonné à six atomes d'oxygène O13 équivalents formant ainsi un octaèdre très légèrement déformé **[12]**. La valeur de BVS calculée de l'atome de titane est égale à 4.15 **[13]**. Les distances Ti-O sont égales à 1.952(4) Å tandis que les angles O-Ti-O varient de 88.1(2)° à 91.9(2)° pour deux atomes d'oxygène en position *cis*, alors que pour deux atomes d'oxygène en position *trans*, l'angle est égal à 180° confirmant ainsi une géométrie proche d'un octaèdre parfait. L'atome de titane se trouve dans le plan (O13 $O13^{IX}$ $O13^{VII}$ $O13^{VIII}$). Les atomes d'oxygène proviennent de six groupements iodate équivalents $I(1)O_3$ (Figure V.4.b).

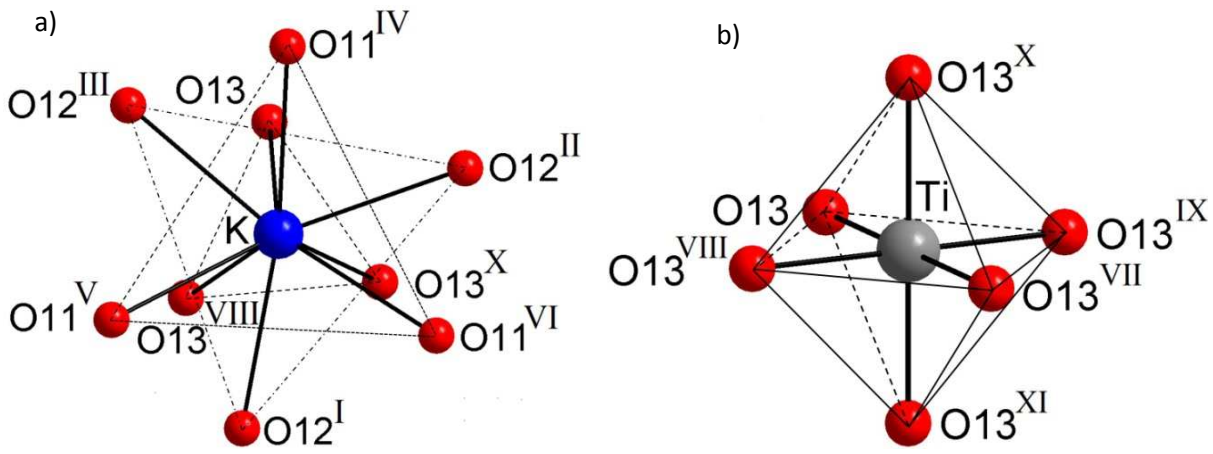


Figure V.4 : Environnement de l'atome de potassium en coordinence neuf (a) et environnement octaédrique de l'atome de titane (b) dans $K_2Ti(IO_3)_2$.
Cartes de symétrie : [I] (x-1/3, y-2/3, z+1/3) ; [II] (-y+2/3, x-y+1/3, z+1/3) ; [III] (-x+y-1/3, -x+1/3, z+1/3) ; [IV] (-x+1/3, -y+2/3, -z+2/3) ; [V] (y-2/3, -x+y-1/3, -z+2/3) ; [VI] (x-y+1/3, x-1/3, -z+2/3) ; [VII] (-x, -y, -z) ; [VIII] (-y, x-y, z) ; [IX] (y, -x+y, -z) ; [X] (-x+y, -x, z) ; [XI] (x-y, x, -z).

L'atome d'iode I1 dispose d'un environnement habituel AX_3E caractérisé par trois liaisons covalentes I-O, respectivement égales à 1.801(4) Å, 1.815(4) Å et une plus longue (1.863(4) Å) qui pourrait être le signe d'une protonation partielle. On aurait alors le composé de formulation $K_{2-x}H_xTi(IO_3)_6$. L'atome d'iode complète sa sphère de coordination par trois interactions longues I···O comprises entre 2.506(4)Å et 3.041(4) Å menant à une géométrie octaédrique déformée (Figure V.5) où l'atome d'iode est déplacé du centre le long de l'axe ternaire avec un BVS pour I1 de 5.29 **[13]**. Le groupement iodate $I(1)O_3$ est coordonné de façon monodente ou pontante à trois atomes de potassium K et un atome de titane Ti.

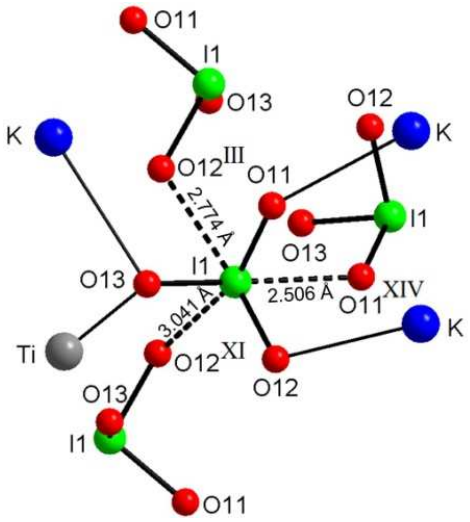
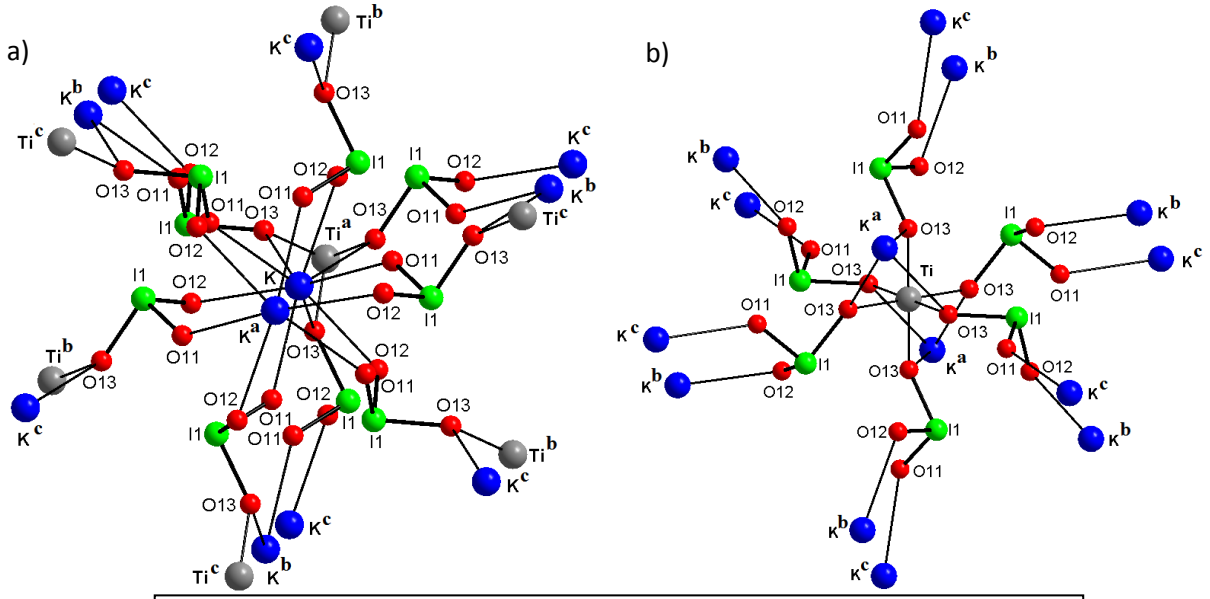


Figure V.5 : Environnement octaédrique de l'atome d'iode I1 dans $K_2Ti(IO_3)_2$.
Cartes de symétrie : [III] (-x+y-1/3, -x+1/3, z+1/3) ; [XI] (x-y, x, -z) ; [XIV] (y-1/3, -x+y+1/3, -z+1/3).

L'atome de potassium est relié à dix atomes K et sept atomes Ti. K est lié par l'intermédiaire de ponts iodate à un autre atome K^a menant à la distance intermétallique la

plus courte observée dans ce composé, 3.54(1) Å. Une distance plus longue entre K et un atome de titane proche Ti^a est présente (3.928(6) Å). Neuf autres atomes de potassium (K^b et K^c) et six autres atomes de titane (Ti^b et Ti^c) sont également liés à K par l'intermédiaire de ponts iodate avec des distances comprises entre 6.524(1) Å et 7.548(1) Å. Inversement l'atome de titane est relié à deux atomes K par l'intermédiaire de trois groupements iodate $I(1)O_3$ pontant via les atomes d'oxygène O13 menant aux distances intermétalliques courtes $Ti\cdots K^a$ = 3.928(6) Å. L'atome de titane possède douze autres voisins potassium plus éloignés (K^b à K^c), via des groupements iodate bismonodentes conduisant aux distances Ti···K comprises entre 6.524(1) Å et 7.483(3) Å (Figure V.6).



Distances intermétalliques :

$d(K\cdots K^a)$ = 3.54(1) Å	$d(Ti\cdots K^a)$ = 3.928(6) Å (x 2)
$d(K\cdots Ti^a)$ = 3.928(6) Å	$d(Ti\cdots K^b)$ = 6.524(1) Å (x 6)
$d(K\cdots Ti^b)$ = 6.524(1) Å (x 3)	$d(Ti\cdots K^c)$ = 7.483(3) Å (x 6)
$d(K\cdots K^b)$ = 6.528(6) Å (x 3)	
$d(K\cdots Ti^c)$ = 7.483(3) Å (x 3)	
$d(K\cdots K^c)$ = 7.548(1) Å (x 6)	

Figure V.6 : Environnement de l'atome de potassium K (a) et de l'atome de titane Ti (b) avec leurs proches voisins dans $K_2Ti(IO_3)_2$.

L'étude structurale révèle une organisation tridimensionnelle (Figure V.7) dans laquelle les atomes de potassium et de titane sont interconnectés entre eux par l'intermédiaire de groupements iodate. Les atomes métalliques (Ti et K) s'empilent le long de la direction *c* formant des colonnes de polyèdres reliées entre elles par des groupements iodate. Chaque atome de titane est entouré par deux atomes de potassium créant ainsi une alternance ···Ti···K···K··Ti···K···K···Ti··· selon la direction [001].

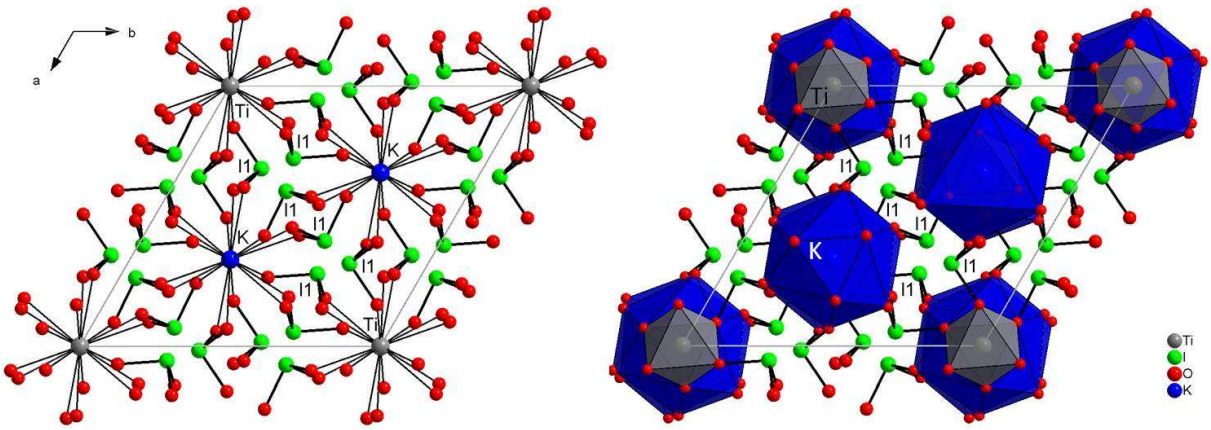


Figure V.7 : Projection de la structure de $K_2Ti(IO_3)_6$ dans le plan (001).

Le polyèdre TiO_6 partage deux faces trigonales ($O13^{IX}$ $O13^{VII}$ $O13^{XI}$) et ($O13^{X}$ $O13^{VIII}$ O13) respectivement avec deux atomes de potassium conduisant aux distances K···Ti = 3.928(6) Å. La plus courte distance intermétallique est entre deux atomes de potassium (K···K = 3.54(1) Å) reliés par des groupements iodate pontant selon l'axe *c* (Figure V.8).

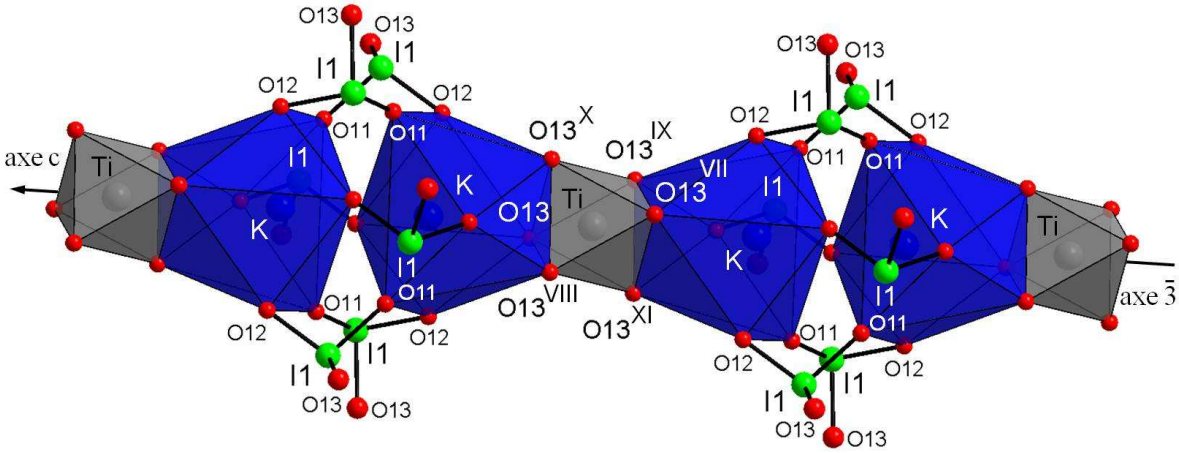


Figure V.8 : Connexion entre polyèdres métalliques le long de l'axe *c* dans $K_2Ti(IO_3)_2$.
Cartes de symétrie : ^{VII} (-x, -y, -z) ; ^{VIII} (-y, x-y, z) ; ^{IX} (y, -x+y, -z) ; ^{X} (-x+y, -x, z) ; ^{XI} (x-y, x, -z).

V.4 Synthèses, caractérisations et études structurales de $MTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$

V.4.1 Synthèses de $MTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ avec *M* = Ca et Sr

▪ **$CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$:**

$CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ est obtenu par synthèse hydrothermale en utilisant un rapport molaire [Ca]/[Ti]/[I] = 1/1.33/10. Pour cela, $1.5x10^{-3}$ mol de nitrate de calcium anhydre ($Ca(NO_3)_2$), $2x10^{-3}$ mol de sulfate de titanyle ($TiO(SO_4)$), $1.5x10^{-2}$ mol d'acide iodique (HIO_3) sont mélangées dans 10 mL d'eau conduisant à une solution laiteuse blanche. Le mélange réactionnel est placé dans un flacon en téflon qui est lui-même introduit dans un autoclave. L'autoclave est chauffé dans une étuve à 220°C pendant 24 heures. Un

refroidissement rapide jusqu'à température ambiante permet d'obtenir des cristaux sous formes de blocs incolores. Les cristaux sont filtrés, rincés avec de l'eau distillée puis séchés à 60°C dans une étuve. Le rendement molaire de la réaction est de 84%. L'analyse élémentaire de ce composé donne la composition suivante :

% massiques calculés : Ca 3.42 ; Ti 4.08 ; I 64.89 ; O 27.27 ; H 0.34

% massiques expérimentaux : Ca 4.03 ; 3.92 ; 64.78 ; H < 0.3

▪ **$SrTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$:**

$SrTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ est également obtenu par voie hydrothermale dans un rapport [Sr]/[Ti]/[I] = 1/1.33/10. On mélange $1.5x10^{-3}$ mol de nitrate de strontium anhydre ($Sr(NO_3)_2$), $2x10^{-3}$ mol de sulfate de titanyle ($TiO(SO_4)$), $1.5x10^{-2}$ mol d'acide iodique (HIO_3) dans 10 mL d'eau. La solution préparée dans un flacon en téflon est par la suite placée dans un autoclave chauffé à 220°C pendant 72 heures. Après refroidissement lent (10°C/h), on obtient des cristaux sous forme de blocs incolores qui sont filtrés, rincés à l'eau distillée et séchés à l'étuve à 60°C. Le rendement molaire de la réaction avoisine les 83%. L'analyse élémentaire de ce composé donne la composition suivante :

% massiques calculés : Sr 7.18 ; Ti 3.92 ; I 62.36 ; O 26.21 ; H 0.33

% massiques expérimentaux : Sr 8.10 ; Ti 3.93 ; I 60.51 ; H < 0.3

V.4.2 DRX sur poudre de MTi$(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ avec M = Ca et Sr

Les diffractogrammes de poudre de $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ et $SrTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ (Figure V.9) ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å).

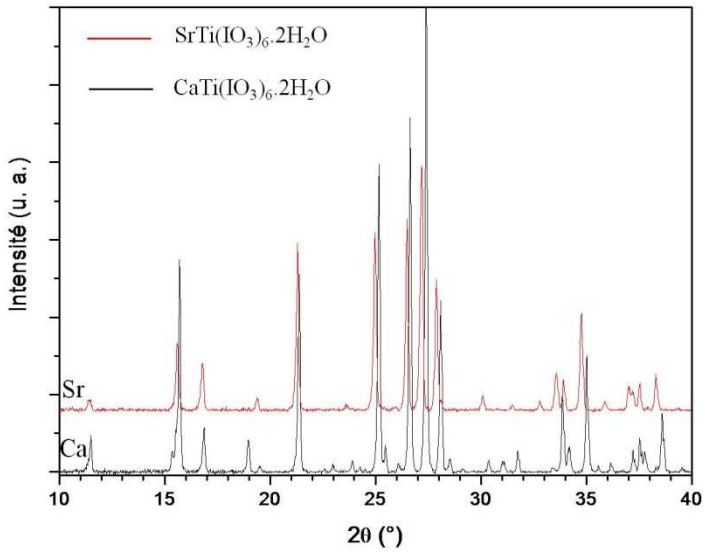


Figure V.9 : Diffractogrammes de poudre de $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ et $SrTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ enregistrés sur le diffractomètre D5000 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å).

Les deux diagrammes de poudre présentent une grande analogie entre eux, ce qui laisse présager que les deux composés $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ et $SrTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ sont isostructuraux. Le décalage global des pics en 2θ vers les petits angles pour le strontium (courbe rouge) confirme une augmentation des paramètres de maille.

V.4.3 Spectroscopie infrarouge de MTi$(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ avec M = Ca et Sr

L'étude par spectroscopie infrarouge (Figure V.10) des deux composés a été effectuée sur un spectromètre Nicolet magma 550 dans un domaine spectral compris entre 4000 et 625 cm^{-1}. Le spectre infrarouge présente des bandes d'absorption caractéristiques soit des modes de vibration des liaisons I-O dans l'entité $[IO_3]^-$ (υ_1, $2\upsilon_2$, υ_{3a}, υ_{3b}, $2\upsilon_4$ et $\upsilon_2 + \upsilon_4$ des groupes iodate **[10, 11]**) soit des modes de vibration M-O (M = Ca ou Sr) ou Ti-O entre 800 cm^{-1} et 625 cm^{-1} (12.5-16 μm) et même au delà pour certains modes de vibration des liaisons.

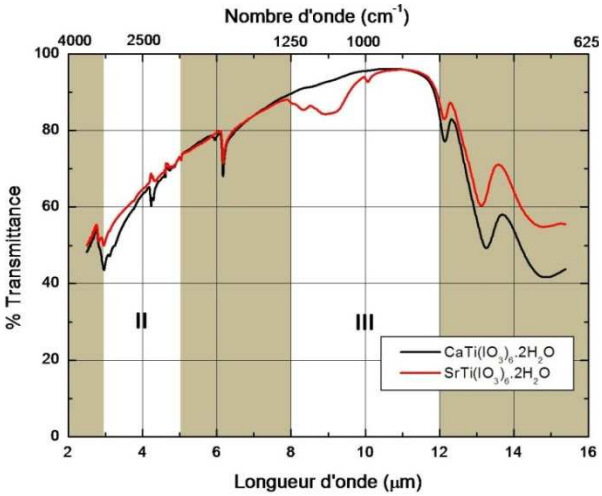


Figure V.10 : Étude de transmittance de MTi$(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ avec M = Ca (noire) et Sr (rouge) par spectroscopie infrarouge.

La présence des molécules d'eau mise en évidence par l'étude structurale de ces deux matériaux est confirmée par l'observation sur le spectre de bandes d'absorption entre 3000 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} (2.5-3.3 μm). Un pic fin et très net apparaît également pour le calcium et le strontium à 1615 cm^{-1} (6.2 μm), il met en évidence les modes de vibration des liaisons O-H. Pour la phase avec le strontium, une large bande d'absorption entre 1282 cm^{-1} et 943 cm^{-1} est également présente (7.8-10.6 μm).

V.4.4 Étude structurale par DRX sur monocristal de MTi$(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$

Un monocristal sous forme de bloc a été sélectionné pour chaque phase puis monté sur une tête goniométrique. Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et d'affinement des composés sont présentées dans le tableau V.9.

Tableau V.9 : Données cristallographiques et affinement structural des composés $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ et $SrTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$.

Formule	**$CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$**	**$SrTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$**
Forme - Couleur	Bloc incolore	Bloc incolore
Dimension du cristal (mm)	0.12x0.13x0.15	0.08x0.1x0.16
Masse molaire (g.mol^{-3})	1173.38	1220.92
Système cristallin	Rhomboédrique	Rhomboédrique
Température (K)	293	293
λ ($K_{\bar{\alpha}}$(Ag)) (Å)	0.56087	0.56087
Groupe d'espace (n°)	$R\bar{3}$ (148)	$R\bar{3}$ (148)
***a* (Å)**	11.282(1)	11.398(1)
***c* (Å)**	12.475(1)	12.575(1)
***V* (Å^3)**	1375.1(2)	1414.8(2)
Z' / multiplicité du GE	3 / 18	3 / 18
D_x (g.cm^{-3})	4.236	4.285
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	5.782	6.998
F(000)	1560	1614
Domaine de balayage en θ (°)	3.5-21.4	3.5-21.4
Limites d'indice (h k l)	-14≤14; -14≤14; -16≤14	-14≤14; -13≤14; -14≤16
Réflexions mesurées	3864	4076
Réflexions indépendantes	684	703
Nombre de paramètres affinés	45	45
R_{int}	0.048	0.039
R_1 [(a)]	0.017 (630 réflexions avec I>2σ (I))	0.016 (641 réflexions avec I>2σ (I))
ωR_2 [(b)]	0.032	0.033
Qualité de l'affinement (S)	1.107	1.134
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e.Å^{-3})	0.624/-0.678	0.607/-0.600
Exti	0.0016(1)	0.0049(1)

[(a)] $R_1 = \Sigma \, ||Fo|-|Fc||/\Sigma|Fo|$, [(b)] $\omega R_2 = [\Sigma(\omega(Fo^2-Fc^2)^2)/\Sigma(\omega(Fo^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1/[(\sigma^2Fo^2)+(aP)^2+bP]$ et $P = (\max(Fo^2)+2Fc^2)/3$

Les résultats d'affinement étant comparables, la description structurale sera faite sur le composé $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ puisque les deux phases présentent une structure analogue. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope (U_{eq}) et les facteurs de déplacement anisotrope sont présentés dans les tableaux V.10 et V.11. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés dans les tableaux V.12 et V.13. Les tableaux V.14, V.15, V.16 et V.17 donnent respectivement les mêmes informations pour $SrTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$.

Tableau V.10 : Coordonnées atomiques du composé $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$.

Atome	**x**	**y**	**z**	**s.o.f**	**site**	**U_{eq} (Å^2)**
Ca	0	0	0	1/6	3a	0.016(1)
Ti	1/3	2/3	1/6	1/6	3b	0.008(1)
I1	0.3178(1)	0.3696(1)	0.0381(1)	1	18f	0.010(1)
O11	0.3980(3)	0.4372(3)	-0.0898(2)	1	18f	0.021(1)
O12	0.1405(2)	0.2644(2)	0.0012(2)	1	18f	0.021(1)
O13	0.2935(3)	0.5145(2)	0.0732(2)	1	18f	0.019(1)
O1	0	0	0.1849(5)	1/3	6c	0.064(2)

Tableau V.11 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes dans $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ca	0.016(1)	0.016(1)	0.014(1)	0	0	0.008(1)
Ti	0.009(1)	0.009(1)	0.006(1)	0	0	0.005(1)
I1	0.009(1)	0.011(1)	0.011(1)	-0.002(1)	-0.001(1)	0.001(1)
O11	0.027(1)	0.023(1)	0.013(1)	0.002(1)	0.003(1)	0.012(1)
O12	0.013(1)	0.013(1)	0.037(2)	-0.009(1)	-0.009(1)	0.007(1)
O13	0.025(1)	0.015(1)	0.021(2)	-0.006(1)	-0.002(1)	0.013(1)
O1	0.090(3)	0.090(3)	0.014(4)	0	0	0.045(1)

Tableau V.12 : Distances interatomiques (Å) dans le composé $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
			I1	O12	1.802(2)
Ca	O1	2.307(7) x2	I1	O11	1.805(3)
Ca	O12	2.585(2) x6	I1	O13	1.841(2)
			I1	$O12^{III}$	2.573(2)
Ti	O13	1.933(2) x6	I1	$O11^{XI}$	2.727(3)
			I1	$O11^{XII}$	2.908(3)

Cartes de symétrie : ^{I} (-x, -y, -z) ; ^{II} (-y, x-y, z) ; ^{III} (y, -x+y, -z) ; ^{IV} (-x+y, -x, z) ; ^{V} (x-y, x, -z) ; ^{VI} (-x+2/3, -y+4/3, -z+1/3) ; ^{VII} (-y+1, x-y+1, z) ; ^{VIII} (y-1/3, -x+y+1/3, -z+1/3) ; ^{IX} (-x+y, -x+1, z) ; ^{X} (x-y+2/3, x+1/3, -z+1/3), ^{XI} (-y+2/3, x-y+1/3, z+1/3) ; ^{XII} (-x+1, -y+1, -z).

Tableau V.13 : Angles (°) dans le composé $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O1	Ca	$O1^{I}$	180	O12	Ca	$O12^{V}$	60
O1	Ca	O12	89.7(1)	$O12^{I}$	Ca	$O12^{V}$	120
$O1^{I}$	Ca	O12	90.3(1)	$O12^{II}$	Ca	$O12^{V}$	60
O1	Ca	$O12^{I}$	90.3(1)	$O12^{III}$	Ca	$O12^{V}$	120
$O1^{I}$	Ca	$O12^{I}$	89.7(1)	$O12^{IV}$	Ca	$O12^{V}$	180
O12	Ca	$O12^{I}$	180	$O13^{X}$	Ti	$O13^{IX}$	180
O1	Ca	$O12^{II}$	89.7(1)	$O13^{X}$	Ti	$O13^{VII}$	92.6(1)
$O1^{I}$	Ca	$O12^{II}$	90.3(1)	$O13^{IX}$	Ti	$O13^{VII}$	87.4(1)
O12	Ca	$O12^{II}$	120	$O13^{X}$	Ti	O13	92.6(1)
$O12^{I}$	Ca	$O12^{II}$	60	$O13^{IX}$	Ti	O13	87.4(1)
O1	Ca	$O12^{III}$	90.3(1)	$O13^{VII}$	Ti	O13	87.4(1)
$O1^{I}$	Ca	$O12^{III}$	89.7(1)	$O13^{X}$	Ti	$O13^{VIII}$	87.4(1)
O12	Ca	$O12^{III}$	60	$O13^{IX}$	Ti	$O13^{VIII}$	92.6(1)
$O12^{I}$	Ca	$O12^{III}$	120	$O13^{VII}$	Ti	$O13^{VIII}$	180
$O12^{II}$	Ca	$O12^{III}$	180	O13	Ti	$O13^{VIII}$	92.6(1)
O1	Ca	$O12^{IV}$	89.7(1)	$O13^{X}$	Ti	$O13^{VI}$	87.4(1)
$O1^{I}$	Ca	$O12^{IV}$	90.3(1)	$O13^{IX}$	Ti	$O13^{VI}$	92.6(1)
O12	Ca	$O12^{IV}$	120	$O13^{VII}$	Ti	$O13^{VI}$	92.6(1)
$O12^{I}$	Ca	$O12^{IV}$	60	O13	Ti	$O13^{VI}$	180.0(1)
$O12^{II}$	Ca	$O12^{IV}$	120	$O13^{VIII}$	Ti	$O13^{VI}$	87.4(1)
$O12^{III}$	Ca	$O12^{IV}$	60	O12	I1	O11	102.1(1)
O1	Ca	$O12^{V}$	90.3(1)	O12	I1	O13	92.1(1)
$O1^{I}$	Ca	$O12^{V}$	89.7(1)	O11	I1	O13	95.8(1)

Tableau V.14 : Coordonnées atomiques du composé $SrTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$.

Atome	X	y	z	s.o.f	Site	U_{eq} (Å^2)
Sr	0	0	0	1/6	3a	0.013(2)
Ti	1/3	2/3	1/6	1/6	3b	0.009(1)
I1	0.0522(1)	0.3724(1)	0.0385(1)	1	18f	0.011(1)
O11	0.0377(3)	0.4368(3)	-0.0881(2)	1	18f	0.021(1)
O12	0.1247(3)	0.2696(3)	0.0015(2)	1	18f	0.022(1)
O13	0.2179(3)	0.5184(3)	0.0741(2)	1	18f	0.022(1)
O1	0	0	0.1942(6)	1/3	6c	0.098(4)

Tableau V.15 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes dans $SrTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sr	0.013(1)	0.013(1)	0.015(1)	0	0	0.006(1)
Ti	0.008(1)	0.008(1)	0.009(1)	0	0	0.004(1)
I1	0.010(1)	0.011(1)	0.013(1)	-0.003(1)	-0.003(1)	0.006(1)
O11	0.025(1)	0.025(1)	0.013(1)	0.001(1)	-0.003(1)	0.012(1)
O12	0.013(1)	0.013(1)	0.040(2)	-0.008(1)	0.002(1)	0.007(1)
O13	0.019(1)	0.016(1)	0.025(1)	-0.008(1)	-0.007(1)	0.005(1)
O1	0.139(6)	0.139(6)	0.017(4)	0	0	0.069(3)

Tableau V.16 : Distances interatomiques (Å) dans le composé $SrTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
			I1	O11	1.796(3)
Sr	O1	2.442(7) x2	I1	O12	1.800(3)
Sr	O12	2.663(3) x6	I1	O13	1.842(3)
			I1	$O12^{V}$	2.632(3)
Ti	O13	1.928(3) x6	I1	$O11^{XI}$	2.771(3)
			I1	$O11^{XII}$	2.898(3)

Cartes de symétrie : ^{I} (-x, -y, -z) ; ^{II} (-y, x-y, z) ; ^{III} (y, -x+y, -z) ; ^{IV} (-x+y, -x, z) ; ^{V} (x-y, x, -z) ; ^{VI} (-x+2/3, -y+4/3, -z+1/3) ; ^{VII} (-y+1, x-y+1, z) ; ^{VIII} (y-1/3, -x+y+1/3, -z+1/3) ; ^{IX} (-x+y, -x+1, z) ; ^{X} (x-y+2/3, x+1/3, -z+1/3) ; ^{XI} (-x+y-1/3, -x+1/3, z+1/3) ; ^{XII} (-x, -y+1, -z).

Tableau V.17 : Angles (°) dans le composé $SrTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
$O1^{I}$	Sr	O1	180	$O12^{III}$	Sr	$O12^{V}$	120
$O1^{I}$	Sr	$O12^{III}$	89.6(1)	O12	Sr	$O12^{V}$	60
O1	Sr	$O12^{III}$	90.4(1)	$O12^{II}$	Sr	$O12^{V}$	60
$O1^{I}$	Sr	O12	90.4(1)	$O12^{I}$	Sr	$O12^{V}$	120
O1	Sr	O12	89.6(1)	$O12^{IV}$	Sr	$O12^{V}$	180
$O12^{III}$	Sr	O12	60	$O13^{X}$	Ti	$O13^{IX}$	180
$O1^{I}$	Sr	$O12^{II}$	90.4(1)	$O13^{X}$	Ti	O13	92.7(1)
O1	Sr	$O12^{II}$	89.6(1)	$O13^{IX}$	Ti	O13	87.3(1)
$O12^{III}$	Sr	$O12^{II}$	180	$O13^{X}$	Ti	$O13^{VII}$	92.7(1)
O12	Sr	$O12^{II}$	120	$O13^{IX}$	Ti	$O13^{VII}$	87.3(1)
$O1^{I}$	Sr	$O12^{I}$	89.6(1)	O13	Ti	$O13^{VII}$	87.3(1)
O1	Sr	$O12^{I}$	90.4(1)	$O13^{X}$	Ti	$O13^{VI}$	87.3(1)
$O12^{III}$	Sr	$O12^{I}$	120	$O13^{IX}$	Ti	$O13^{VI}$	92.7(1)
O12	Sr	$O12^{I}$	180	O13	Ti	$O13^{VI}$	180
$O12^{II}$	Sr	$O12^{I}$	60	$O13^{VII}$	Ti	$O13^{VI}$	92.7(1)
$O1^{I}$	Sr	$O12^{IV}$	90.4(1)	$O13^{X}$	Ti	$O13^{VIII}$	87.3(1)
O1	Sr	$O12^{IV}$	89.6(1)	$O13^{IX}$	Ti	$O13^{VIII}$	92.7(1)
$O12^{III}$	Sr	$O12^{IV}$	60	O13	Ti	$O13^{VIII}$	92.7(1)
O12	Sr	$O12^{IV}$	120	$O13^{VII}$	Ti	$O13^{VIII}$	180
$O12^{II}$	Sr	$O12^{IV}$	120	$O13^{VI}$	Ti	$O13^{VIII}$	87.3(1)
$O12^{I}$	Sr	$O12^{IV}$	60	O11	I1	O12	101.7(1)
$O1^{I}$	Sr	$O12^{V}$	89.6(1)	O11	I1	O13	96.2(1)
O1	Sr	$O12^{V}$	90.4(1)	O12	I1	O13	93.1(1)

Cartes de symétrie : ^{I} (-x, -y, -z) ; ^{II} (-y, x-y, z) ; ^{III} (y, -x+y, -z) ; ^{IV} (-x+y, -x, z) ; ^{V} (x-y, x, -z) ; ^{VI} (-x+2/3, -y+4/3, -z+1/3) ; ^{VII} (-y+1, x-y+1, z) ; ^{VIII} (y-1/3, -x+y+1/3, -z+1/3) ; ^{IX} (-x+y, -x+1, z) ; ^{X} (x-y+2/3, x+1/3, -z+1/3) ; ^{XI} (-x+y-1/3, -x+1/3, z+1/3) ; ^{XII} (-x, -y+1, -z).

Le composé $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ cristallise dans le système rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}$ (n°148) avec les paramètres de maille définis dans le système hexagonal : a =

11.282(1) Å, c = 12.475(1) Å, et V = 1375.1(2) Å^3. L'unité asymétrique est constituée d'un atome de titane Ti(+IV) en position spéciale sur un axe $\bar{3}$ (site 3b) comptant pour 1/6, d'un atome de calcium Ca(+II) en position spéciale sur un axe $\bar{3}$ (site 3a) comptant pour 1/6, d'une entité iodate $[IO_3]^-$ en position générale et d'une molécule d'eau dont l'atome d'oxygène O1 est en position spéciale sur un axe 3 (site 6c) comptant pour 1/3.

L'atome de calcium possède huit atomes d'oxygène voisins qui forme une géométrie rarement rencontrée, une bipyramide à base hexagonale (Figure V.11) **[12, 14]**.

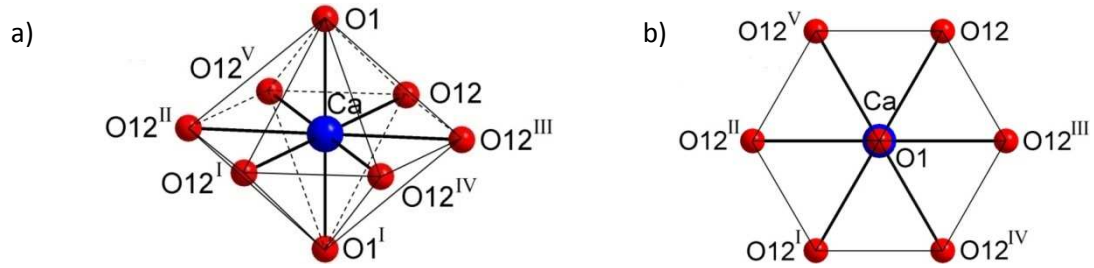


Figure V.11 : Environnement de l'atome de calcium en coordinence huit en géométrie bipyramidale hexagonale en projection (a) et selon l'axe $\bar{3}$ (b) dans $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$.
Cartes de symétrie : ^{I} (-x, -y, -z) ; ^{II} (-y, x-y, z) ; ^{III} (y, -x+y, -z) ; ^{IV} (-x+y, -x, z) ; ^{V} (x-y, x, -z).

Les atomes d'oxygène liés à Ca proviennent de six groupements iodate $I(1)O_3$ qui se déduisent par l'axe $\bar{3}$ et de deux molécules d'eau (O1). Ainsi les six atomes O12 (O12 O12^{V} O12^{II} O12^{I} O12^{IV} O12^{III}) définissent un plan hexagonal parfait avec une distance Ca-O égale à 2.585(2) Å. Les deux distances axiales Ca-(OH_2) sont plus courtes (2.307(7) Å). Les angles formés par les atomes d'oxygène du plan équatorial et les atomes d'oxygène axiaux (*e.g.* O12-Ca-O1) sont très proches de 90° (89.7(1)°ou 90.3(1)°). Le BVS calculé pour Ca est égal à 1.93 **[13]**.

L'atome de titane possède une coordinence octaédrique constitué de six atomes d'oxygène provenant de six groupements iodate $I(1)O_3$ qui se déduisent par l'axe $\bar{3}$ (Figure V.12) **[12]**. La distance Ti-O est égale à 1.933(2) Å (BVS Ti = 4.36 **[13]**). Le polyèdre de coordination est quasi-régulier, seuls les angles *cis* O-Ti-O varient entre 87.4(1)° à 92.6(1)°.

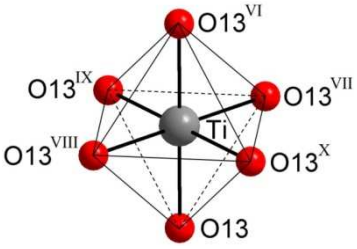


Figure V.12 : Géométrie octaédrique de l'atome de titane dans $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$.
Cartes de symétrie : ^{VI} (-x+2/3, -y+4/3, -z+1/3) ; ^{VII} (-y+1, x-y+1, z) ; ^{VIII} (y-1/3, -x+y+1/3, -z+1/3) ; ^{IX} (-x+y, -x+1, z) ; ^{X} (x-y+2/3, x+1/3, -z+1/3).

L'atome d'iode I1 possède un environnement AX_3E caractérisé par trois liaisons covalentes I-O, respectivement égales à 1.802(2) Å, 1.805(3) Å et 1.841(2) Å. Trois interactions longues I···O comprises entre 2.573(2)Å et 2.908(3) Å complètent la sphère de coordination de l'atome d'iode conduisant à une géométrie octaédrique déformée (Figure V.13). I1 est déplacé du centre le long de l'axe ternaire avec un BVS pour I1 de 5.42 **[13]**. Le groupement iodate $I(1)O_3$ ponte de façon bismonodente un atome de calcium et un atome de titane .

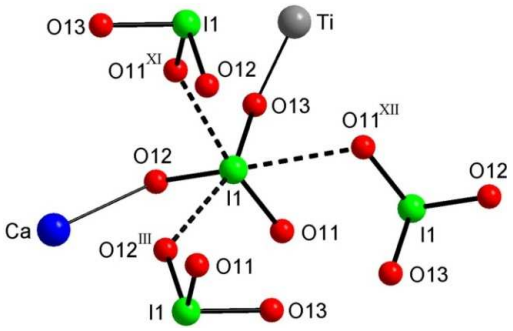


Figure V.13 : Environnement octaédrique de l'atome d'iode I1 dans $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$.
Cartes de symétrie : III (y, -x+y, -z) ; XI (-y+2/3, x-y+1/3, z+1/3) ; XII (-x+1, -y+1, -z).

L'étude structurale met en évidence une organisation tridimensionnelle (Figure V.14) dans laquelle les atomes de calcium et de titane sont connectés entre eux par l'intermédiaire de groupements iodate. Par contre, deux atomes de même nature (deux Ti ou deux Ca) ne sont pas connectés par les groupements iodate.

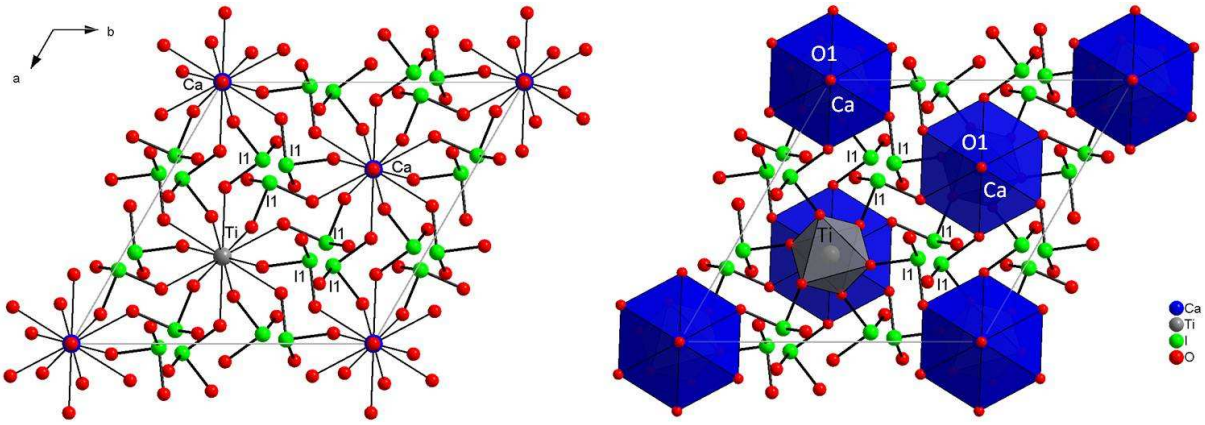


Figure V.14 : Projection de la structure de $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ dans le plan (001).

Chaque atome de calcium est lié à six atomes de titane par l'intermédiaire de groupements iodate $I(1)O_3$ pontant de façon bismonodente via les atomes d'oxygène O12 et O13. Réciproquement, chaque atome de titane est connecté à six atomes de calcium de la même façon. Toutes les distances Ca···Ti sont égales à 6.838(1) Å (Figure V.15).

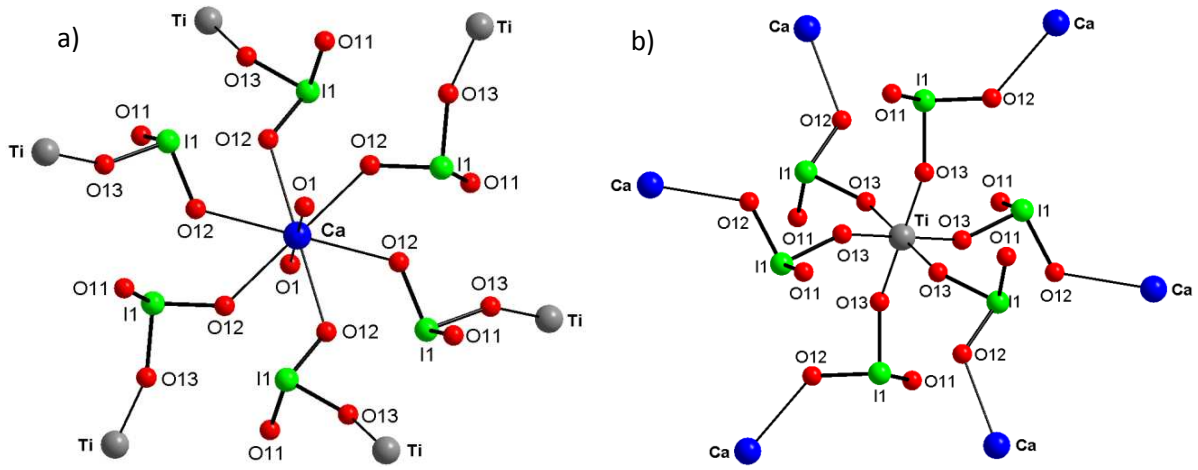


Figure V.15 : Environnement de l'atome de calcium Ca (a) et de l'atome de titane Ti (b) avec leurs proches voisins dans $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$.

Contrairement à $K_2Ti(IO_3)_6$ pour lequel les polyèdres se partagent des faces, dans $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$, les polyèdres sont simplement connectés par l'intermédiaire de ponts iodate (Figure V.16).

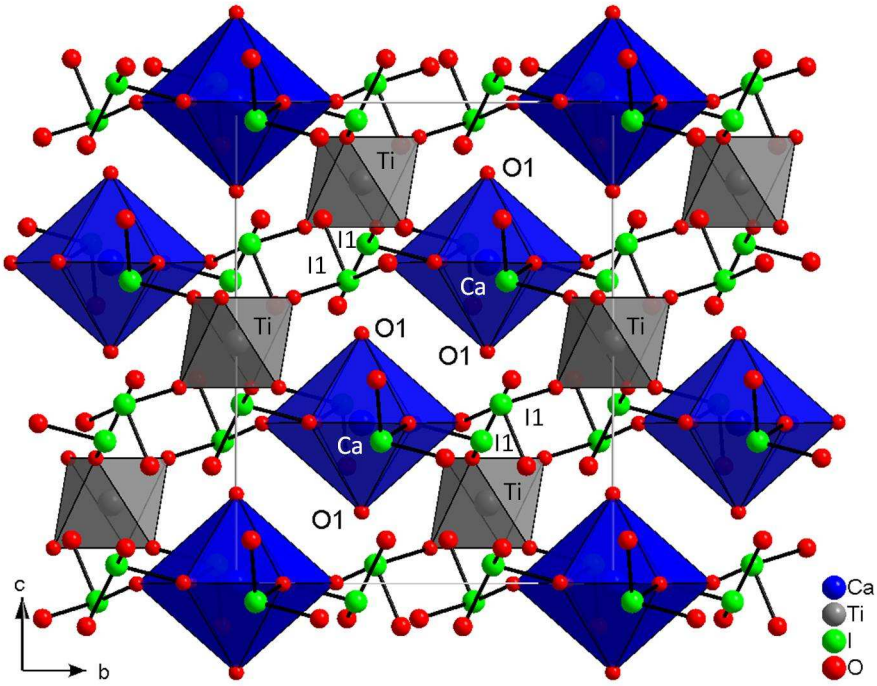


Figure V.16 : Projection de la structure de $CaTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ dans le plan (100).

V.5 Étude comparative des structures du type $A_2Ti(IO_3)_6$ et $A'Ti(IO_3)_6$

La phase $BaTi(IO_3)_6$ caractérisée par Ok est décrite par des octaèdres TiO_6 (Ti-O = 1.939(5) Å) liés par des groupements IO_3 (I-O = 1.791(5) - 1.858(5) Å) et séparés par des cations Ba^{2+} **[1]**. L'atome de titane est localisé sur le site 3a alors que le barium occupe le site 6c avec un taux d'occupation du site de 1/2. Dans le cas de $K_2Ti(IO_3)_6$, deux atomes de

potassium remplacent le barium pour avoir l'électroneutralité et occupent totalement le site 6c. Cette structure peut être considérée comme isostructurale de $K_2Ti(IO_3)_6$ et donc de la famille $A_2Ti(IO_3)_6$ avec $A^+ = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+$ et Ag^+.

Les deux phases obtenues avec le lithium et le sodium sont non centrosymétriques. L'utilisation de cations plus petits a donc favorisé l'obtention de phases avec une organisation structurale différente de celle avec les gros cations. Renseignement non précisé par les auteurs, ces phases sont isostructurales des phases anhydres des métaux (III) $M(IO_3)_3$ (avec $M^{3+} = Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Al^{3+}$) (Tableau V.18), ainsi que des phases $Li_xFe_{1-x}Zn_x(IO_3)_3$ et présentent des analogies structurales avec α-$LiIO_3$ et les métaux (II) (Tableau II.6 du chapitre II). L'alcalin occupe les sites 6c laissés vacants dans la structure des métaux (III).

Tableau V.18 : Données cristallographiques d'iodates de métaux (III) $M(IO_3)_3$ (avec $M^{3+} = Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Al^{3+}$) comparées aux iodates de titane $Li_2Ti(IO_3)_6$ et $Na_2Ti(IO_3)_6$.

Composé	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*β* ou *γ* (°)	*V* (Å^3) / Z	groupe d'espace	référence
$Fe(IO_3)_3$	9.225(5)	9.225(5)	5.224(3)	γ = 120	385.01 / 2	***P*6$_3$**	**[15]**
$Cr(IO_3)_3$	9.080(7)	9.080(7)	5.226(3)	γ = 120	373.1 / 2	***P*6$_3$**	**[15]**
$Ga(IO_3)_3$	9.167(1)	9.167(1)	5.265(1)	γ = 120	383.2 / 2	***P*6$_3$**	**[16]**
α-$In(IO_3)_3$	9.541(1)	9.541(1)	5.266(1)	γ =120	415.1 / 2	***P*6$_3$**	**[16]**
$Al(IO_3)_3$	9.003(1)	9.003(1)	5.2406(5)	γ =120	367.86 / 2	***P*6$_3$**	**[17]**
$Li_2Ti(IO_3)_6$	9.383(1)	9.383(1)	5.118(1)	γ =120	390.28 / 1	***P*6$_3$**	**[6, 7]**
$Na_2Ti(IO_3)_6$	9.649(3)	9.649(3)	5.198(3)	γ =120	419.1 / 1	***P*6$_3$**	**[7]**

En regardant plus précisément dans la littérature, on s'aperçoit que d'autres composés bimétalliques sont également isostructuraux des composés du type $A_2Ti(IO_3)_6$ ou $BaTi(IO_3)_6$. On peut citer $Rb_2Mo(IO_3)_6$, $Rb_2Zr(IO_3)_6$ et $Cs_2Zr(IO_3)_6$ publiés par Shehee et ses collaborateurs en 2005 **[18]**, et $K_2Ge(IO_3)_6$ publié par Schellhaas en 1972 **[19]**. L'étude de toutes ces structures montre une importante similitude des alcalins ou alcalino-terreux avec les métaux de transition de degré IV comme le titane, le zirconium et le molybdène.

V.6 Synthèse, caractérisation et étude structurale de $TiO(IO_3)_2$

V.6.1 Synthèse de $TiO(IO_3)_2$

Le composé $TiO(IO_3)_2$ a été découvert au cours des essais de synthèse du composé bimétallique $YbTiO(IO_3)_5$, présenté en début de chapitre. En condition hydrothermale, le mélange d'un sel d'ytterbium, du sulfate de titanyle et d'acide iodique conduit à l'obtention de monocristaux de faciès différents (plaquettes très fines et parallélépipèdes de tailles importantes) laissant supposer la présence de deux phases. L'étude par DRX sur poudre

révèle un mélange contenant la phase β-$Yb(IO_3)_3$ **[5]**, et une nouvelle phase qui s'est avérée être $TiO(IO_3)_2$.

L'obtention de cette nouvelle phase obtenue de façon impure nous a amené à optimiser la synthèse. Un grand nombre d'essais a été réalisé. Les paramètres que l'on fait varier sont : le rapport molaire [I]/[Ti], la nature de la source d'iodate (HIO_3, $LiIO_3$, KIO_3), et la concentration en titane.

- Avec un rapport [I]/[Ti] ≤ 2 : on obtient une poudre amorphe.
- Avec un rapport $5 \leq$ [I]/[Ti] < 8 : on obtient un oxyde de titane TiO_2 anatase et/ou rutile.
- Avec un rapport $8 \leq$ [I]/[Ti] ≤ 10 : on obtient la phase $TiO(IO_3)_2$ mais sous forme de petites cristallites.
- Avec un rapport [I]/[Ti] ≥ 15 : on obtient la phase $TiO(IO_3)_2$ sous forme de monocristaux.

La concentration en titane au départ doit être au moins égale à 0.2 mol/L sous peine de ne former que de petites cristallites non exploitables par DRX sur monocristal.

La source d'iodate doit être de l'acide iodique HIO_3 car, si on utilise une autre source d'iodate ($LiIO_3$, KIO_3), les résultats varient en fonction de la nature du contre-ion utilisé (Li^+, K^+). Ainsi avec l'iodate de lithium $LiIO_3$, on obtient de l'oxyde de titane TiO_2 sous forme d'une poudre polycristalline. Avec l'iodate de potassium KIO_3, on réobtient majoritairement KIO_3 et une phase minoritaire $K_2Ti(IO_3)_6$ caractérisée dans ce chapitre.

$2x10^{-3}$ mol de sulfate de titanyle ($TiO(SO_4)$), avec une quantité variable d'acide iodique (HIO_3) et 10 mL d'eau conduisent à une solution laiteuse blanche qui est introduite dans une cuve en téflon, elle-même placée dans un autoclave. L'autoclave est chauffé dans une étuve à 220°C pendant 24-48h. Un refroidissement lent jusqu'à température ambiante permet d'obtenir une poudre polycristalline ou amorphe en fonction des conditions de synthèse. Cette poudre est filtrée, rincée avec de l'eau distillée puis séchée à 60°C dans une étuve. Le rendement molaire de la réaction avoisine les 60%. L'analyse élémentaire de ce composé donne la composition suivante :

% massiques calculés : Ti 11.57 ; I 61.35 ; O 27.07

% massiques expérimentaux : Ti 10.96 ; I 59.95

V.6.2 Caractérisation par DRX sur poudre de $TiO(IO_3)_2$

Le diffractogramme de poudre de $TiO(IO_3)_2$ a été enregistré sur un diffractomètre Siemens D5000 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å) entre 15 et 90° en 2θ (Figure V.17). La présence de pics fins et d'un faible bruit de fond laisse supposer que le composé est bien cristallisé.

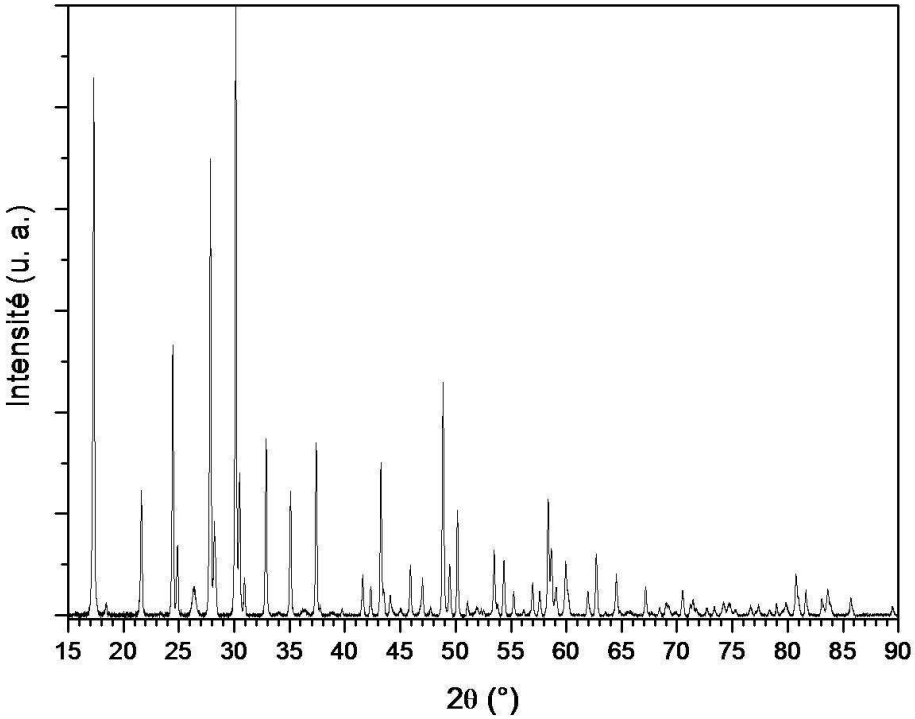
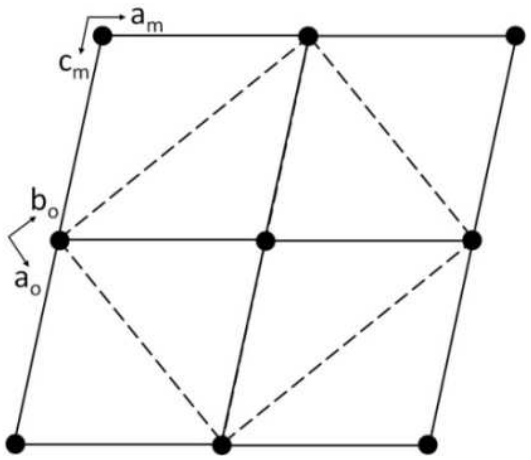


Figure V.17 : Diffractogramme de poudre expérimental de $TiO(IO_3)_2$ enregistré sur le diffractomètre D5000 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å).

V.6.3 Étude structurale par DRX sur monocristal de $TiO(IO_3)_2$

L'étude structurale de $TiO(IO_3)_2$ par DRX sur monocristal a été difficile à réaliser de façon satisfaisante. De nombreux cristaux ont été testés. Comme nous le décrirons ultérieurement, l'affinement s'est avéré possible dans deux systèmes cristallins différents. Dans un premier temps, il a été réalisé dans le système orthorhombique, groupe d'espace *C*c2m (n°40) avec les paramètres de maille suivants : a = 8.254(1) Å, b = 10.222(1) Å, c = 7.277(1) Å, et V = 613.98(13) Å^3. Puis ensuite la résolution a été faite dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1$ (n°4) avec les paramètres de maille suivants : a = 6.567(1) Å, b = 7.277(1) Å, c = 6.571(1) Å, β = 102.16(1)° et V = 306.97(8) Å^3. Le volume de la maille orthorhombique est le double de celui de la maille monoclinique ($V_o = 2V_m$). Le seul paramètre de longueur identique dans les deux mailles cristallines (7.277 Å) est l'axe c dans le système orthorhombique et l'axe b dans le système monoclinique. La maille monoclinique

est la maille primitive de la maille orthorhombique, comme présentée sur la figure V.18. La transformation d'une maille dans l'autre se fait par les matrices suivantes :



Matrice de transformation orthorhombique vers monoclinique :

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{\bar{1}}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

Matrice de transformation monoclinique vers orthorhombique:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Figure V.18 : Représentation des deux réseaux de Bravais montrant la relation entre les mailles orthorhombique C et monoclinique P.

La distinction entre les systèmes monoclinique et orthorhombique peut se faire au regard des réflexions hkl équivalentes (même angles de diffraction 2θ et même intensité). Dans le monoclinique, quatre réflexions équivalentes : hkl $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ $h\bar{k}l$ $\bar{h}k\bar{l}$. Dans le système orthorhombique, il y a huit raies hkl équivalentes, en plus des quatre citées, il faut rajouter les quatre suivantes : $h\bar{k}\bar{l}$ $\bar{h}kl$ $\bar{h}\bar{k}l$ $hk\bar{l}$. Le facteur de reliabilité de ces raies équivalentes est donné par le facteur R_{int}. Comme les deux facteurs sont pour ainsi dire équivalents (R_{int}(ortho.) = 0.054, R_{int}(mono.) = 0.052), la résolution doit se faire dans le système orthorhombique de plus haute symétrie.

Un monocristal sous forme d'une fine plaquette a été sélectionné et monté sur une tête goniométrique. L'intégration des données ainsi que les corrections d'absorption ont été réalisées à partir d'une même collecte de données, pour les deux groupes d'espace *C*c2m et $P2_1$. Les conditions d'enregistrement, puis d'affinements de ce composé dans les deux groupes d'espace sont présentées dans le tableau V.19. Il faut souligner que dans le système orthorhombique, le groupe d'espace standard est *A*ma2, mais pour une comparaison plus aisée entre les structures orthorhombique et monoclinique, l'affinement a été effectué dans le groupe d'espace *C*c2m.

Tableau V.19 : Données cristallographiques et affinement structural du composé $TiO(IO_3)_2$.

Formule	**$TiO(IO_3)_2$**	**$TiO(IO_3)_2$**
Forme - Couleur	Plaquette incolore	Plaquette incolore
Dimension du cristal (mm)	0.03x0.05x0.08	0.03x0.05x0.08
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	413.7	413.7
Système cristallin	Orthorhombique	Monoclinique
Température (K)	293	293
λ ($K_{\bar{\alpha}}$(Ag)) (Å)	0.56087	0.56087
Groupe d'espace (n°)	*C*c2m (40)	$P2_1$ (4)
***a* (Å)**	8.254(1)	6.567(1)
***b* (Å)**	10.222(1)	7.277(1)
***c* (Å)**	7.277(1)	6.571(1)
***β* (°)**	/	102.16(1)
***V* ($Å^3$)**	613.98(13)	306.97(8)
Z' / multiplicité du GE	4 / 8	2 / 2
D_x ($g.cm^{-3}$)	4.476	4.476
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	6.029	6.029
F(000)	736	368
Domaine de balayage en θ (°)	2.5-21.4	2.5-21.4
Limites d'indice (h k l)	-10≤10; -13≤13; -8≤9	-8≤8; -8≤9; -8≤8
Réflexions mesurées	4488	4698
Réflexions indépendantes	742	1369
Flack	-0.1(4)	0.1(2)
Nombre de paramètres affinés	35	56
R_{int}	0.054	0.052
R_1 [(a)]	0.037 (651 réflexions avec I>2σ (I))	0.034 (1097 réflexions avec I>2σ (I))
ωR_2 [(b)]	0.080	0.061
Qualité de l'affinement (S)	1.089	1.074
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ ($e.Å^{-3}$)	2.021/-3.125	0.991/-1.239

[(a)]$R_1 = \Sigma \, ||Fo|-|Fc||/\Sigma|Fo|$, [(b)]$\omega R_2 = [\Sigma(\omega(Fo^2-Fc^2)^2)/\Sigma(\omega(Fo^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1/[(\sigma^2Fo^2)+(aP)^2+bP]$ et $P = (\max(Fo^2)+2Fc^2)/3$

Un affinement sur poudre a été réalisé pour essayer d'identifier le meilleur groupe d'espace. En effet cette méthode permet souvent de déterminer la métrique exacte du système cristallin, puisqu'elle ne tient pas compte d'éventuelles macles. Pour cela, un diffractogramme de poudre de $TiO(IO_3)_2$ a été enregistré sur un diffractomètre *Bruker* D8 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å) entre 10 et 110° en 2θ. Cette phase a été affinée dans les deux groupes d'espace *C*c2m et $P2_1$ avec le logiciel Fullprof par la méthode Lebail **[9]**. Les résultats d'affinement sont présentés dans le tableau V.20. Les courbes affinées avec le logiciel Fullprof contenant chacune la superposition entre les diagrammes observé (points rouges) et calculé (courbe noire), ainsi que la courbe différence entre ces deux diagrammes située en dessous (courbe bleue) sont présentées dans les figures V.19 et V.20 respectivement pour les deux systèmes cristallins.

Tableau V.20 : Résultats d'affinement pour les systèmes cristallins orthorhombique et monoclinique.

G. E.	***a* (Å)**	***b* (Å)**	***c* (Å)**	***β* (°)**	***V* ($Å^3$)**	R_p	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
***C*c2m**	8.2036(5)	10.2256(6)	7.2629(4)	90	609.26(6)	***28.2***	***27.2***	***17.15***	***2.51***
$P2_1$	6.5546(3)	7.2631(3)	6.5553(3)	102.524(2)	304.65(6)	***28.6***	***26.3***	***18.20***	***2.09***

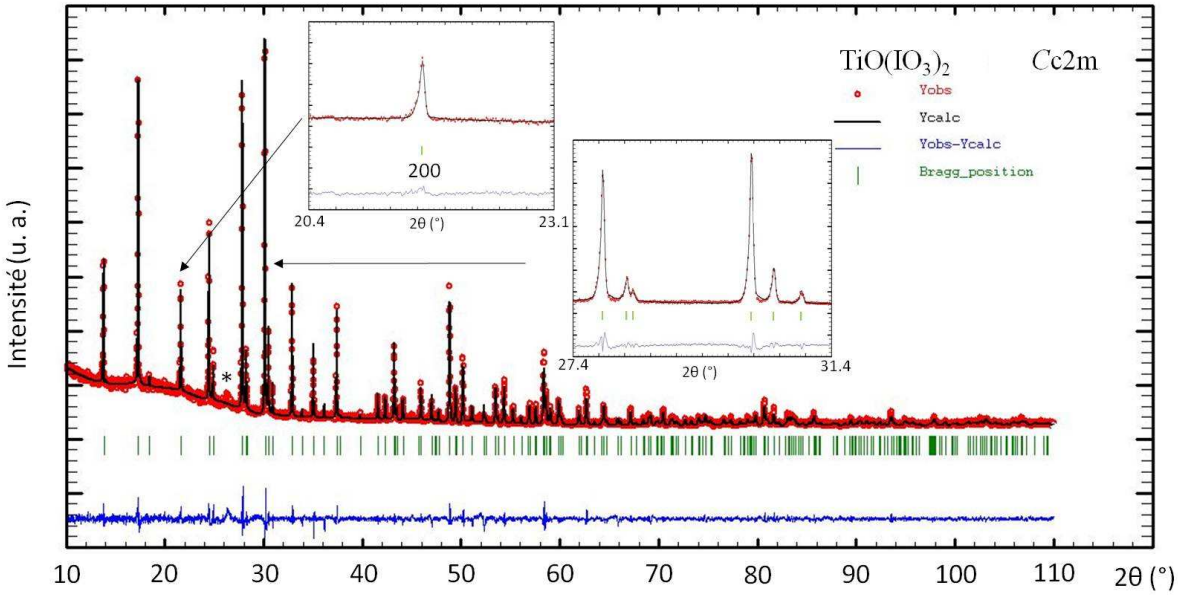


Figure V.19 : Diffractogramme de poudre de $TiO(IO_3)_2$ enregistré sur le diffractomètre D8 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å) et affiné dans le groupe d'espace *C*c2m.

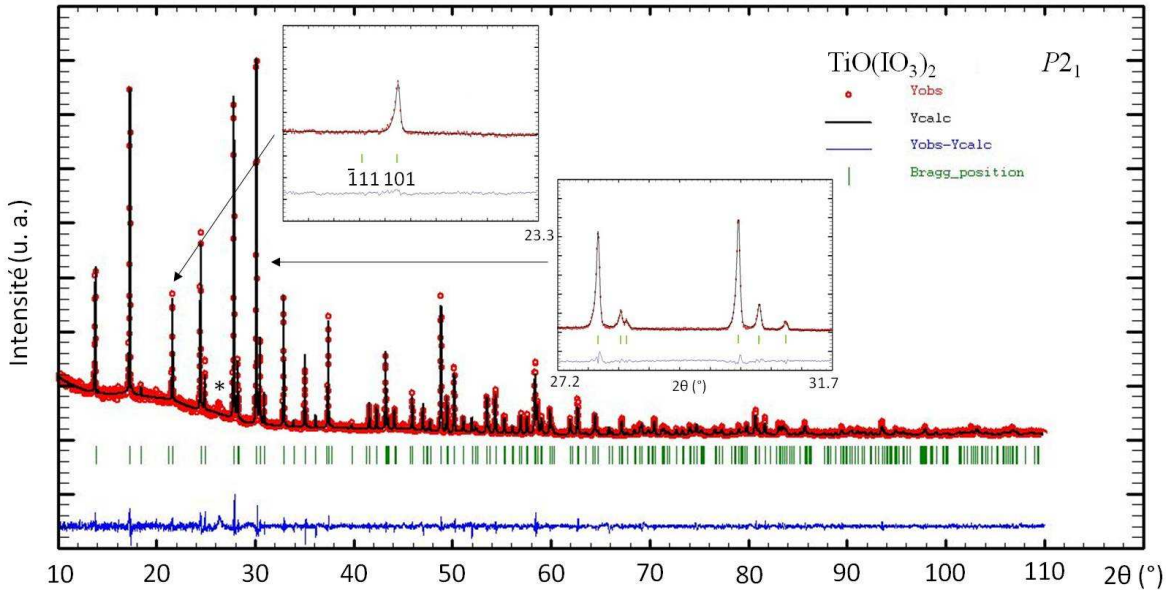


Figure V.20 : Diffractogramme de poudre de $TiO(IO_3)_2$ enregistré sur le diffractomètre D8 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å) et affiné dans le groupe d'espace $P2_1$.

Les affinements réalisés sur poudre ne permettent pas de trancher en faveur d'un système cristallin.

Quelques remarques :

- Dans le premier encadré du système orthorhombique on observe la raie (200) qui correspond bien à la position calculée. Dans celui du système monoclinique, deux positions calculées apparaissent correspondant aux raies ($\bar{1}11$) et (101), où seule la raie (101) est observée tandis que la ($\bar{1}11$) est éteinte, ce qui ne permet pas d'exclure ce groupe d'espace.

- La petite taille des cristaux de $TiO(IO_3)_2$ ne facilite pas l'observation sous microscope optique. Cependant, sous lumière polarisée, certains d'entre eux ne semblent pas s'éteindre totalement, suggérant la présence de macles.
- D'autre part, un test de génération de second harmonique sur poudre effectué sur ce matériau montre un signal vert très intense comparable au KTP ($KTiOPO_4$), α-$LiIO_3$, et NaI_3O_8. Ce test confirme que la structure est non centrosymétrique **[20]**.

V.6.3.1 Étude structurale de $TiO(IO_3)_2$ dans le groupe *C*c2m

Nous commencerons la description de $TiO(IO_3)_2$ dans le système orthorhombique de plus haute symétrie, groupe d'espace non centrosymétrique *C*c2m (n°40) avec les paramètres de maille suivants: a = 8.254(1) Å, b = 10.222(1) Å, c = 7.277(1) Å, et V = 613.98 (13) Å^3. L'unité asymétrique est constituée d'un atome de titane Ti en position spéciale sur l'axe 2 (site 4a), d'un atome d'oxygène oxo O1 en position spéciale sur le miroir m (site 4b) et de deux groupements iodate dont les atomes d'iode (I1, I2) avec les atomes d'oxygène O12 et O22 sont en position spéciale sur le miroir m (site 4b). Seuls les atomes d'oxygène O11 et O21 sont en position générale.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope (U_{eq}) et les facteurs de déplacement anisotrope sont présentés dans les tableaux V.21 et V.22. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés dans les tableaux V.23 et V.24. A noter que seuls les atomes d'iode et de titane ont été affinés en anisotrope, les atomes d'oxygène, devenant « non positive definite » (NPD), ont été affinés en isotrope.

Tableau V.21 : Coordonnées atomiques du composé $TiO(IO_3)_2$ dans *C*c2m.

Atome	x	y	z	s.o.f	Site	U_{eq} (Å^2)
Ti	1/2	0.4651(9)	0	1/2	4a	0.012(1)
I1	0.6907(2)	0.7190(1)	1/4	1/2	4b	0.004(1)
I2	0.6904(3)	0.2088(1)	1/4	1/2	4b	0.012(1)
O1	0.425(1)	0.459(3)	1/4	1/2	4b	0.009(2)
O11	0.662(2)	0.604(1)	0.052(2)	1	8c	0.010(3)
O12	0.501(2)	0.801(2)	1/4	1/2	4b	0.009(4)
O21	0.669(2)	0.330(2)	0.063(2)	1	8c	0.010(3)
O22	0.490(3)	0.141(2)	1/4	1/2	4b	0.027(6)

Tableau V.22 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes pour $TiO(IO_3)_2$ dans *C*c2m.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti	0.011(1)	0.009(1)	0.016(1)	0	-0.006(1)	0
I1	0.006(1)	0.005(1)	0.001(1)	0	0	0.001(1)
I2	0.017(1)	0.011(1)	0.008(1)	0	0	0.010(1)

Tableau V.23 : Distances interatomiques (Å) dans le composé $TiO(IO_3)_2$ dans *C*c2m.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Ti	O1	1.923(3) x2	I1	O21^{V}	2.80(1) x2
Ti	O11	1.98(2) x2	I1	O22^{IV}	2.60(2)
Ti	O21	2.02(2) x2			
			I2	O22	1.79(2)
			I2	O21	1.85(2) x2
I1	O12	1.77(2)			
I1	O11	1.88(1) x2	I2	O11^{VIII}	2.73(1) x2
			I2	O12^{VII}	2.73(2)

Cartes de symétrie : ^{I}(-x+1, y, z+1/2) ; ^{II}(-x+1, y, -z) ; ^{III}(x, y, -z+1/2) ^{IV}(x+1/2, y+1/2, z) ; ^{V}(-x+3/2, y+1/2, z+1/2) ; ^{VI}(-x+3/2, y+1/2, -z) ; ^{VII}(x+1/2, y-1/2, z) ; ^{VIII}(-x+3/2, y-1/2, z+1/2) ; ^{IX}(-x+3/2, y-1/2, -z).

Tableau V.24 : Angles (°) dans le composé $TiO(IO_3)_2$ dans *C*c2m.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O1^{II}	Ti	O1	176(2)	O1	Ti	O21	89.2(8)
O1^{II}	Ti	O11	89.1(9)	O11	Ti	O21	88.8(3)
O1	Ti	O11	93.5(9)	O11^{II}	Ti	O21	177.1(8)
O1^{II}	Ti	O11^{II}	93.5(9)	O21^{II}	Ti	O21	93.5(9)
O1	Ti	O11^{II}	89.1(9)				
O11	Ti	O11^{II}	88.9(8)	O22	I2	O21^{III}	99.9(6)
O1^{II}	Ti	O21^{II}	89.2(8)	O22	I2	O21	99.9(6)
O1	Ti	O21^{II}	88.4(8)	O21^{III}	I2	O21	94.8(9)
O11	Ti	O21^{II}	177.1(8)	O12	I1	O11	100.7(5)
O11^{II}	Ti	O21^{II}	88.8(3)	O12	I1	O11^{III}	100.7(5)
O1^{II}	Ti	O21	88.4(8)	O11	I1	O11^{III}	100.3(9)

Cartes de symétrie : ^{I}(-x+1, y, z+1/2) ; ^{II}(-x+1, y, -z) ; ^{III}(x, y, -z+1/2) ^{IV}(x+1/2, y+1/2, z) ; ^{V}(-x+3/2, y+1/2, z+1/2) ; ^{VI}(-x+3/2, y+1/2, -z) ; ^{VII}(x+1/2, y-1/2, z) ; ^{VIII}(-x+3/2, y-1/2, z+1/2) ; ^{IX}(-x+3/2, y-1/2, -z).

La sphère de coordination du titane est constituée de six atomes d'oxygène (BVS Ti = 3.92 **[13]**), formant un octaèdre légèrement déformé et dissymétrique **[12]**. Ces six atomes d'oxygène proviennent de quatre entités iodate et de deux atomes d'oxygène O1 (μ_2-oxo) menant à trois types de distances s'étendant entre 1.923(3) Å et 2.02(2) Å. Les angles O-Ti-O sont compris entre 88.4(8)° et 93.5(9)° avec les atomes d'oxygène en position *cis*, et égaux à 176(2)° et 177.1(8)° avec les atomes d'oxygène en position *trans* (Figure V.21). La dissymétrie de l'octaèdre vient de la présence des deux liaisons plus longues Ti-O21 (2.02(1) Å) situées en cis l'une de l'autre.

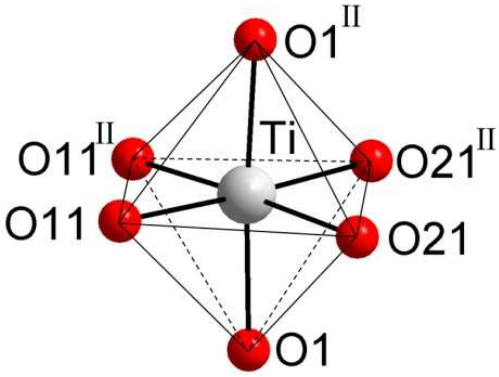


Figure V.21 : Environnement octaédrique de l'atome de titane dans $TiO(IO_3)_2$ dans *C*c2m.
Cartes de symétrie : ^{II}(-x+1, y, -z).

Chaque atome de titane est connecté à deux autres atomes de titane par l'intermédiaire de ponts oxo (Ti-O1-Ti) ainsi que par des groupements iodate $I(1)O_3$ et $I(2)O_3$ bismonodentes pontant via les atomes d'oxygène O11 et O21 (Figure V.22).

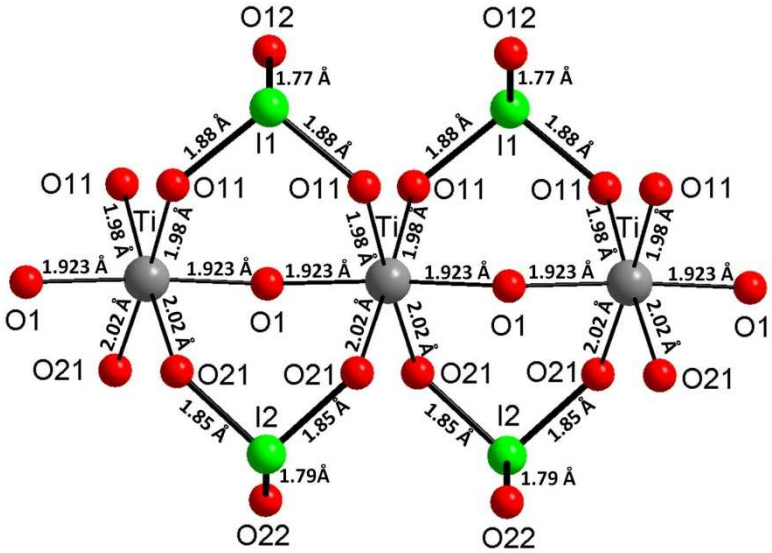


Figure V.22 : Chaîne ···O-Ti-O-Ti··· formée par des ponts oxo dans $TiO(IO_3)_2$ affiné dans *C*c2m.

L'étude structurale met en évidence des chaînes qui s'alignent parallèlement selon la direction [001] (Figure V.23.a). Celles-ci s'organisent en quinconce dans le plan (001) (Figure V.24), dû au mode de réseau C. La représentation des polyèdres pour les atomes de titane montre que ces chaînes s'étendent en zig-zag par l'intermédiaire des atomes d'oxygène μ_2-O1 avec un angle Ti-O1-Ti de 142.1(5)° qui conduit à une distance Ti···Ti= 3.639(1) Å. Les chaînes sont connectées les unes aux autres par l'intermédiaire d'interactions I···O permettant d'assurer la cohésion de la structure (Figure V.23.b).

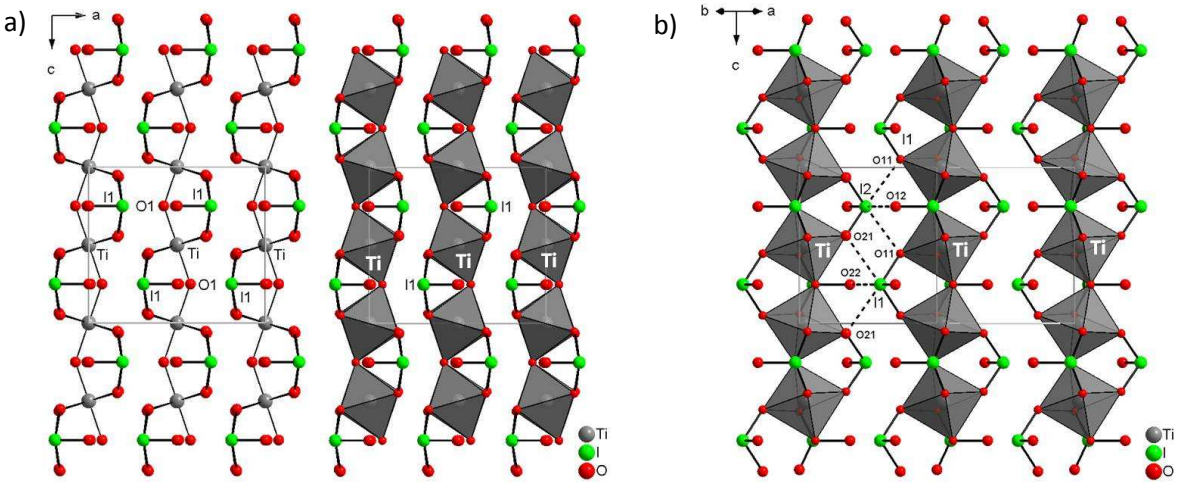


Figure V.23 : Projection de la structure de $TiO(IO_3)_2$ dans le plan (010) montrant l'alignement des chaînes selon la direction [001] (a) et projection selon la direction [110] présentant les interactions I···O entre les chaînespour *C*c2m (b).

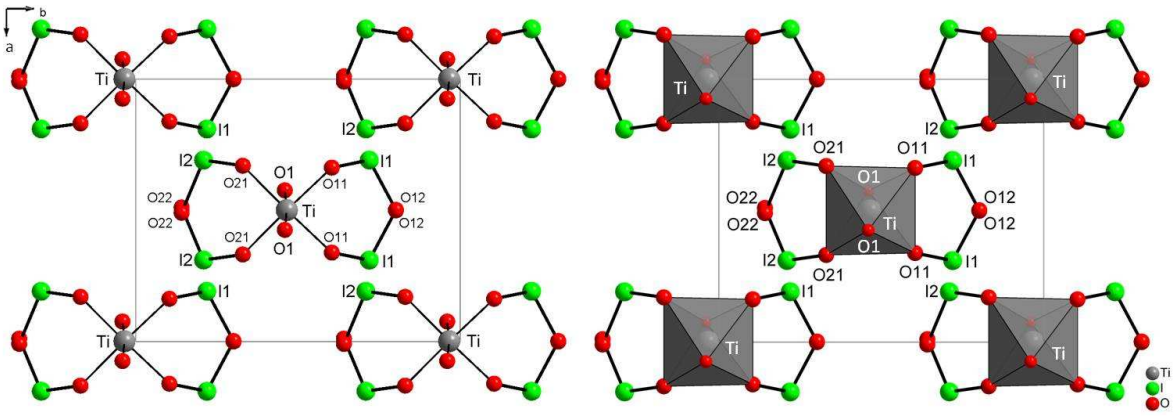


Figure V.24 : Projection de la structure de $TiO(IO_3)_2$ dans le plan (001) pour *C*c2m.

Les atomes d'iode I1 et I2 possèdent des environnements AX_3E caractérisés par trois liaisons covalentes I-O. Pour I1, une liaison est égale à 1.77(2) Å et deux liaisons plus longues sont égales à 1.88(1) Å ce qui est plus long que les distances observées dans les autres structures (en moyenne, d_{I-O} = 1.78-1.82 Å). Pour I2, une liaison est égale à 1.79(2) Å, et deux liaisons plus longues valent chacune 1.85(2) Å. Trois interactions longues I···O comprises entre 2.60(2) Å et 2.80(1) Å pour I1 et égales à 2.73(2) Å pour I2 complètent la sphère de coordination de l'atome d'iode, menant à une géométrie octaédrique déformée (Figure V.25). Le calcul de BVS pour les atomes d'iode I1 et I2 donne les valeurs de 5.10 et 5.22 **[13]**. Le groupement iodate $I(1)O_3$ est lié à deux atomes de titane via les atomes d'oxygène O11 tandis que le groupement iodate $I(2)O_3$ est connecté à deux atomes de titane via les atomes d'oxygène O21. Les atomes d'oxygène O12 et O22 sont libres.

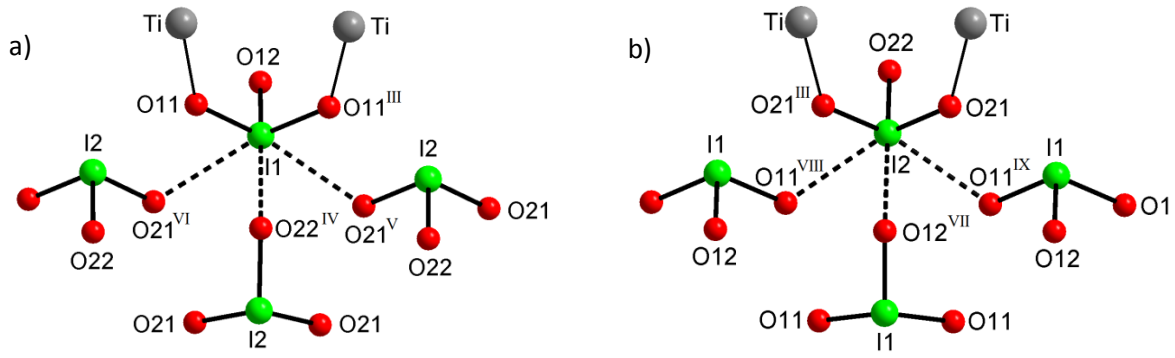


Figure V.25 : Environnement des atomes d'iode I1 (a) et I2 (b) dans $TiO(IO_3)_2$ dans *C*c2m.
Cartes de symétrie : III (x, y, -z+1/2) IV (x+1/2, y+1/2, z) ; V (-x+3/2, y+1/2, z+1/2) ; VI (-x+3/2, y+1/2, -z) ; VII (x+1/2, y-1/2, z) ; VIII (-x+3/2, y-1/2, z+1/2) ; IX (-x+3/2, y-1/2, -z).

Malgré des facteurs de reliabilité corrects, l'affinement du modèle dans le système orthorhombique présente quelques anomalies qui méritent d'être soulignées :

- La dissymétrie observée pour l'octaèdre du titane n'est pas courante.
- La géométrie des groupements $[IO_3]^-$ présente des distances I-O un peu longues.

- Les atomes d'oxygène n'ont pas pu être affinés en anisotrope. Certains présentent des facteurs d'agitation isotrope faibles.
- Les atomes lourds affinés en anisotrope donnent lieu à des ellipsoïdes très déformés bien que restreints avec la fonction ISOR pour les garder isotropes (Figure V.26).

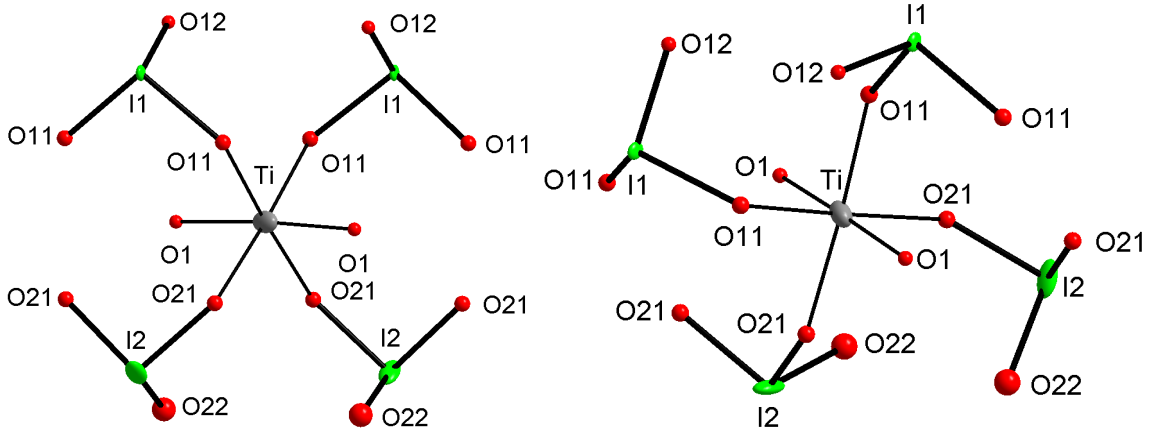


Figure V.26 : Représentations elliptiques de l'agitation thermique des atomes dans *C*c2m.

- Les résidus de densités électroniques positifs et négatifs $\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ = 2.021/-3.125 sont assez élevés et ont une différence de plus de 1 e.Å^{-3}.
- Le paramètre de Flack est égale à -0.1(4) avec une incertitude très importante.

Les imperfections du modèle peuvent s'expliquer par les contraintes imposées dues à la présence de presque tous les atomes en position spéciale sur les éléments de symétrie, remettant en cause leur existence.

V.6.3.2 Étude structurale de $TiO(IO_3)_2$ dans le groupe $P2_1$

Prenant en compte les limites observées du modèle affiné dans le système orthorhombique, il s'est avéré nécessaire de rechercher un groupe d'espace de plus basse symétrie. Le composé $TiO(IO_3)_2$ peut être décrit dans le système monoclinique, groupe d'espace non centrosymétrique $P2_1$ (n°4) avec les paramètres de maille suivants : a = 6.567(1) Å, b = 7.277(1) Å, c = 6.571(1) Å, β = 102.16(1)° et V = 306.97(8) Å^3. Dans ce groupe d'espace, avec la maille primitive de la maille orthorhombique, tous les atomes sont en position générale. L'unité asymétrique comporte un atome de titane, un atome d'oxygène oxo et deux groupements iodate.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope (U_{eq}) et les facteurs de déplacement anisotrope sont présentés dans les tableaux V.25 et V.26. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés dans les tableaux V.27

et V.28. Comme dans le groupe orthorhombique les atomes d'oxygène sont affinés en isotrope, seuls les atomes d'iode et de titane ont été affinés en anisotrope.

Tableau V.25 : Coordonnées atomiques du composé $TiO(IO_3)_2$ dans $P2_1$.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
Ti	0.5092(5)	0.3073(3)	0.5084(5)	0.003(1)
I1	0.9457(1)	0.0337(1)	0.4356(1)	0.008(1)
I2	0.5646(1)	0.5338(1)	0.0543(1)	0.008(1)
O1	0.5759(8)	0.531(2)	0.576(1)	0.007(1)
O11	0.804(2)	0.224(1)	0.531(2)	0.010(2)
O12	0.829(1)	0.042(2)	0.165(1)	0.020(1)
O13	0.802(2)	-0.160(2)	0.527(2)	0.009(2)
O21	0.477(2)	0.344(1)	0.202(2)	0.010(2)
O22	0.834(1)	0.526(2)	0.172(1)	0.017(1)
O23	0.466(2)	0.726(1)	0.194(2)	0.008(2)

Tableau V.26 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes pour $TiO(IO_3)_2$ dans $P2_1$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti	0.004(1)	0.001(1)	0.003(1)	-0.001(1)	0.001(1)	-0.001(1)
I1	0.007(1)	0.004(1)	0.013(1)	-0.000(1)	0.004(2)	0.000(1)
I2	0.014(1)	0.005(1)	0.005(1)	-0.001(1)	0.004(2)	-0.001(1)

Tableau V.27 : Distances interatomiques (Å) dans le composé $TiO(IO_3)_2$ dans $P2_1$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Ti	O1	1.72(1)	I1	O11^{III}	2.77(1)
Ti	O21	2.00(1)	I1	O22^{III}	2.679(6)
Ti	O11	2.01(1)	I1	O13^{IV}	2.76(1)
Ti	O23^{I}	2.02(1)			
Ti	O13^{II}	2.02(1)	I2	O22	1.778(6)
Ti	O1^{I}	2.13(1)	I2	O21	1.85(1)
			I2	O23	1.86(1)
I1	O12	1.785(6)	I2	O21^{V}	2.79(1)
I1	O11	1.85(1)	I2	O12^{V}	2.679(6)
I1	O13	1.86(1)	I2	O23^{VI}	2.75(1)

Cartes de symétrie : ^{I} (-x+1, y-1/2, -z+1) ; ^{II} (-x+1, y+1/2, -z+1) ; ^{III} (-x+2, y-1/2, -z+1) ; ^{IV} (-x+2, y+1/2, -z+1) ; ^{V} (-x+1, y+1/2, -z) ; ^{VI} (-x+1, y-1/2, -z).

Tableau V.28 : Angles (°) dans le composé $TiO(IO_3)_2$ dans $P2_1$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O1	Ti	O21	95.8(4)	O21	Ti	O1^{I}	84.1(3)
O1	Ti	O11	94.6(4)	O11	Ti	O1^{I}	85.9(3)
O21	Ti	O11	90.6(5)	O23^{I}	Ti	O1^{I}	86.6(3)
O1	Ti	O23^{I}	93.5(4)	O13^{II}	Ti	O1^{I}	83.1(4)
O21	Ti	O23^{I}	170.6(5)				
O11	Ti	O23^{I}	87.8(5)	O12	I1	O11	99.9(6)
O1	Ti	O13^{II}	96.5(4)	O12	I1	O13	101.8(5)
O21	Ti	O13^{II}	88.7(5)	O11	I1	O13	97.4(2)
O11	Ti	O13^{II}	169.0(5)	O22	I2	O21	98.1(5)
O23^{I}	Ti	O13^{II}	91.1(5)	O22	I2	O23	103.1(5)
O1	Ti	O1^{I}	179.5(3)	O21	I2	O23	97.2(2)

Cartes de symétrie : ^{I} (-x+1, y-1/2, -z+1) ; ^{II} (-x+1, y+1/2, -z+1) ; ^{III} (-x+2, y-1/2, -z+1) ; ^{IV} (-x+2, y+1/2, -z+1) ; ^{V} (-x+1, y+1/2, -z) ; ^{VI} (-x+1, y-1/2, -z).

Si l'organisation structurale des chaînes reste identique à celle observée dans le groupe *C*c2m, l'ordre local change, au niveau de l'atome de titane et des atomes d'iode. Dans cette description, les chaînes s'alignent parallèlement selon la direction [010] (Figure V.27) et s'organisent en quinconce dans le plan (010) (Figure V.28). Chaque octaèdre de titane partage deux de ses sommets avec les octaèdres voisins par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène O1, μ2-oxo pontant. Ainsi les chaînes observées se développent en zig-zag avec un angle Ti-O1-Ti = 142.0(3)° et mènent à des distances Ti···Ti de3.641(1) Å. Des interactions I2···O selon la direction [001] et des interactions I1···O selon la direction [100] viennent assurer la cohésion de la structure (Figure V.27).

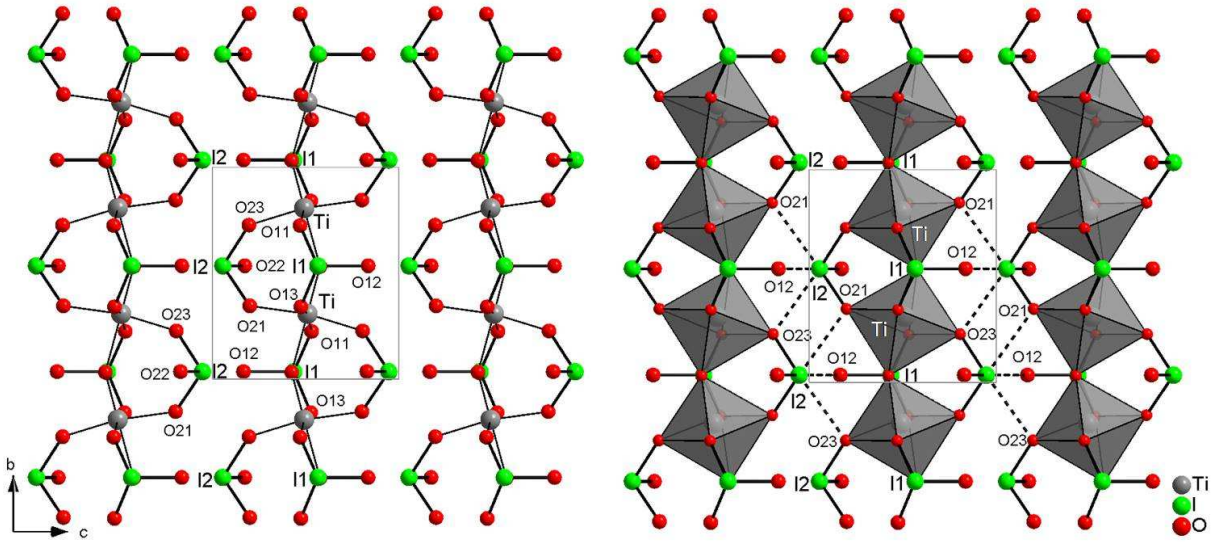


Figure V.27 : Projection de la structure de $TiO(IO_3)_2$ dans le plan (100) et représentation des interactions entre les chaînes (I2···O) dans$P2_1$.

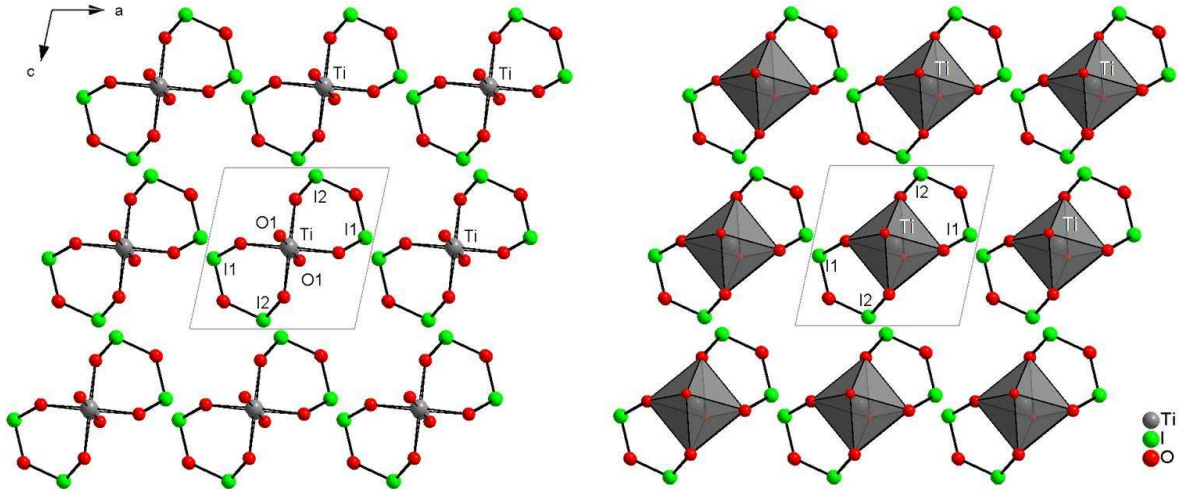


Figure V.28 : Projection de la structure de $TiO(IO_3)_2$ dans le plan (010) pour $P2_1$.

La sphère de coordination du titane est formée par six atomes d'oxygène menant à une déformation plus importante de l'octaèdre (BVS Ti = 4.07 **[13]**) que dans la description

précédente **[12]**. Contrairement à la description dans le système orthorhombique, on observe une liaison Ti-O courte, les distances Ti-O sont comprises entre 1.72(1) Å et 2.13(1) Å. Les angles O-Ti-O présentent des écarts plus importants. Les angles dans ce composé varient entre 83.1(4)° et 96.5(4)° pour les angles formés par des atomes d'oxygène *cis* et entre 169.0(5)° et 179.5(3)° pour les angles formés par des atomes d'oxygène *trans* (Figure V.29).

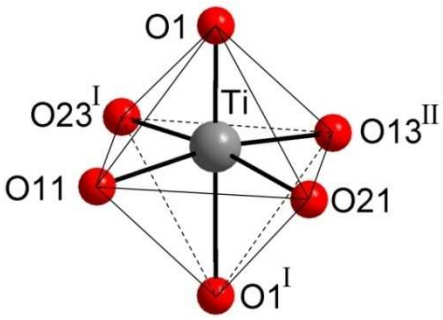


Figure V.29 : Environnement octaédrique de l'atome de titane dans $TiO(IO_3)_2$ dans $P2_1$.
Cartes de symétrie : [I] (-x+1, y-1/2, -z+1) ; [II] (-x+1, y+1/2, -z+1).

Les atomes d'iode I1 et I2 se trouvent en environnement AX_3E caractérisés par trois liaisons covalentes I-O. Les distances I-O sont comprises entre 1.785 (6) Å et 1.86(1) Å pour I1 et entre 1.778(6) Å et 1.86(1) pour I2. Pour chacun des deux atomes d'iode, trois interactions longues I···O comprises entre 2.679(6) Å et 2.79(1) Å complètent la sphère de coordination des atomes d'iode. En comparaison des distances observées dans le système orthorhombique, aucune distance I-O supérieure à 1.86 (1) Å n'est observée, la description dans le système monoclinique s'avère meilleure. Le calcul de BVS pour I1 et I2 donne les valeurs suivantes : 5.20 et 5.23 totalement en accord avec ce qui est observé dans les structures d'iodates **[13]**.

Les deux groupements iodate $I(1)O_3$ et $I(2)O_3$ forment des ponts bismonodentes entre deux atomes de titane via les atomes d'oxygène respectifs O11 et O13 ou O21 et O23 pour I1et I2, alors que les atomes d'oxygène O12 et O22 sont laissés libres (Figure V.30).

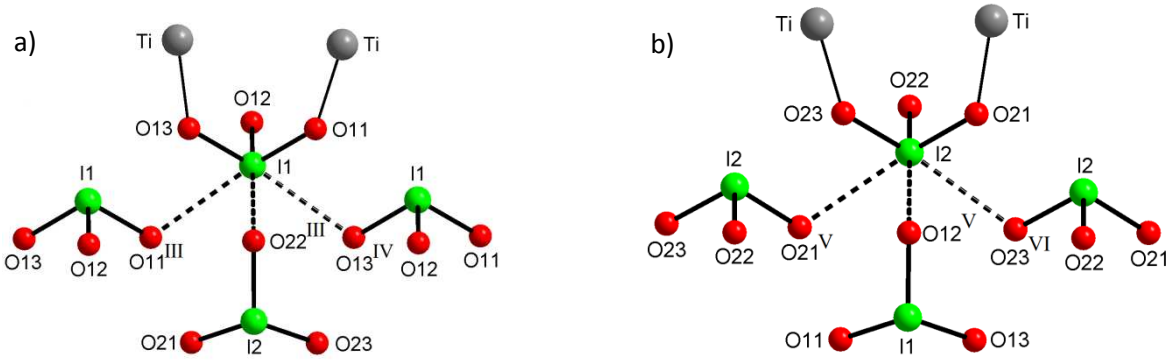


Figure V.30 : Environnement des atomes d'iode I1 (a) et I2 (b) dans $TiO(IO_3)_2$ dans $P2_1$.
Cartes de symétrie : [III] (-x+2, y-1/2, -z+1) ; [IV] (-x+2, y+1/2, -z+1) ; [V] (-x+1, y+1/2, -z) ; [VI] (-x+1, y-1/2, -z).

Dans le système monoclinique, les groupements iodate $I(1)O_3$ sont en opposition des groupements iodate $I(2)O_3$ et en alternance de chaque coté d'une chaîne. Dans le système orthorhombique, les groupements iodate $I(1)O_3$ et $I(2)O_3$ sont respectivement tous du même coté d'une chaîne. En symétrie monoclinique, on observe une alternance de liaisons courtes Ti-O = 1.72(1) Å (liaison titanyle) et de liaisons longues Ti-O = 2.13(1) Å le long d'une chaîne (Figure V.31). Cette alternance de liaisons courtes et longues a déjà été observée dans le composé KTP **[21]**. Les études de densité de charges ont par ailleurs révélé que des transferts de charges importants ont lieu au travers de ces chaînes. Ces transferts de charges sont à l'origine des propriétés ONL remarquables du KTP **[22, 23]**.

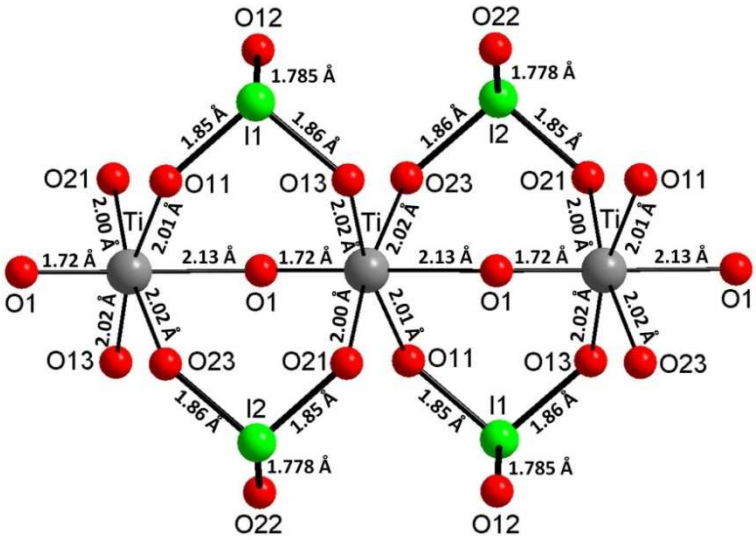


Figure V.31 : Chaîne $\cdots$O-Ti-O-Ti-O-Ti-O$\cdots$ formée par des ponts oxo dans $TiO(IO_3)_2$ dans $P2_1$.

Le modèle affiné dans le système monoclinique présente certaines améliorations par rapport à celui du système orthorhombique :

- La dissymétrie observée pour l'octaèdre du titane est plus probable.
- La géométrie des groupements $[IO_3]^-$ est plus raisonnable bien que certaines distances I-O soient un peu longues. On obtient des valeurs de BVS correctes comprises entre 5.2 et 5.4
- Les atomes d'iode affinés en anisotrope donnent lieu à des ellipsoïdes corrects.
- Les résidus de densités électroniques positifs et négatifs sont plus faibles et comparables ($\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ = 0.991/-1.239).

Mais cet affinement révèle encore quelques imperfections :

- Les atomes d'oxygène n'ont pas pu être affinés en anisotrope. Certains présentent des facteurs d'agitation isotrope faibles comme vu figure V.32.

- L'atome de titane s'affine très difficilement en anisotrope et donne lieu à un ellipsoïde aplati malgré l'utilisation de la fonction ISOR (Figure V.32).

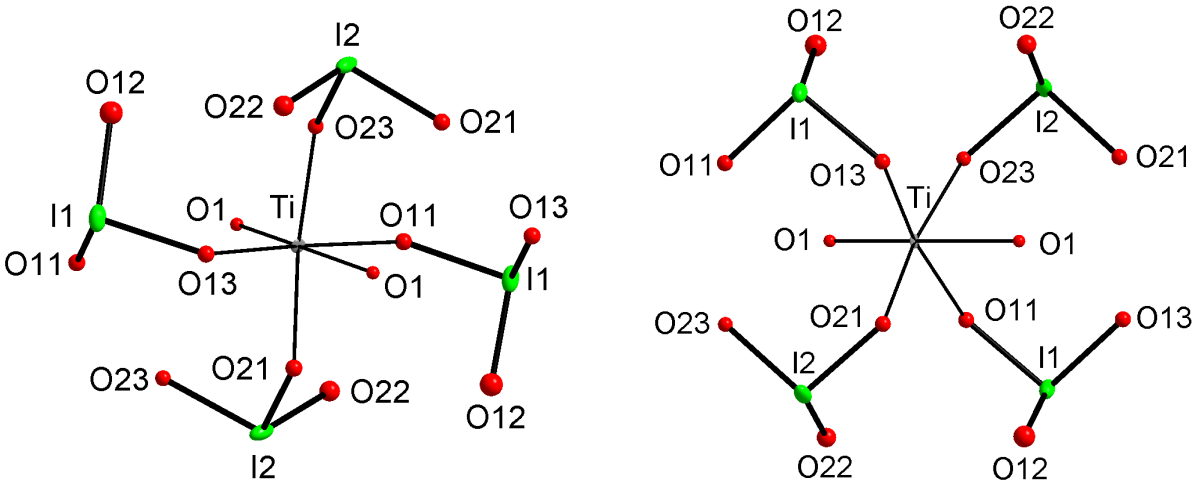


Figure V.32 : Représentations elliptiques de l'agitation thermique des atomes dans $P2_1$.

- Le paramètre de Flack est égal à 0.1(2) avec une incertitude un peu élevée.

V.6.3.3 Mesure DRX basse température de $TiO(IO_3)_2$

Une mesure à basse température (110 K) a été effectuée sur le diffractomètre Kappa CCD équipé d'un cryojet à azote liquide (voir Annexes). En général, la DRX à basse température limite l'agitation thermique des atomes et permet d'obtenir un meilleur modèle chimique. De plus, dans notre cas cela peut nous aider dans le choix du groupe d'espace. La mesure n'a pu être effectuée sur le même cristal enregistré à température ambiante. Le cristal mesuré à 293 K avait été collé avec de l'alraldite sur une tige en verre. Il a été impossible de le décoller sans le casser. Un autre cristal a donc été sélectionné et placé dans un lasso avec de la graisse pour la mesure à 110 K. Les résultats d'affinement à basse température sont comparés à ceux obtenus à température ambiante et présentés dans le tableau V.29.

Tableau V.29 : Résultats d'affinement à température ambiante et à basse température.

Groupe d'espace	*Cc*2m (293 K)	*Cc*2m (110 K)	$P2_1$ (293 K)	$P2_1$ (110 K)
a **(Å)**	8.254(1)	8.158(1)	6.567(1)	6.507(1)
b **(Å)**	10.222(1)	10.142(1)	7.277(1)	7.221(1)
c **(Å)**	7.277(1)	7.221(1)	6.571(1)	6.510(1)
β **(°)**	/	/	102.16(1)	102.38(1)
V **(Å^3)**	613.98(13)	597.45(13)	306.97(8)	298.78(8)
R_{int}	0.054	0.052	0.052	0.048
R_1 [(a)]	0.037	0.031	0.034	0.031
ωR_2 [(b)]	0.080	0.057	0.061	0.053
S	1.089	1.138	1.074	1.018
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ **(e.Å^{-3})**	2.021/-3.125	1.282/-2.107	0.991/-1.239	0.835/-1.187
Flack	-0.1(4)	0.2(4)	0.1(2)	0.1(2)

[(a)] $R_1 = \Sigma\,||Fo|-|Fc||/\Sigma|Fo|$, [(b)] $\omega R_2 = [\Sigma(\omega(Fo^2-Fc^2)^2)/\Sigma(\omega(Fo^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1/[(\sigma^2Fo^2)+(aP)^2+bP]$ et $P = (\max(Fo^2)+2Fc^2)/3$

Les résultats obtenus à basse température n'améliorent pas la qualité de la résolution de la structure : les atomes lourds s'affinent tant bien que mal avec des ellipsoïdes déformés tandis que les atomes d'oxygène ne peuvent toujours pas être affinés en anisotrope. On observe une contraction des paramètres de maille due à la diminution de la température. Il est toujours difficile de favoriser un groupe d'espace par rapport à l'autre. L'enregistrement ayant été réalisé sur deux cristaux différents, il est préférable de rester prudent sur les conclusions apportées. La mesure à température ambiante met en évidence des R_{int} assez proches dans les deux systèmes ($R_{int}(mono)$ = 0.052 et $R_{int}(ortho)$ = 0.054), celle à basse température montre des R_{int} plus éloignés favorisant légèrement le système monoclinique ($R_{int}(mono)$ = 0.048 et $R_{int}(ortho)$ = 0.052).

V.6.3.4 Comparaison des modèles structuraux de $TiO(IO_3)_2$

Il est donc possible de décrire le composé $TiO(IO_3)_2$ dans deux groupes d'espace différents *C*c2m et $P2_1$. Les facteurs de reliabilité dans chacune des deux descriptions sont satisfaisants, légèrement plus faibles dans le système monoclinique (Tableau V.30).

Tableau V.30 : Résultats d'affinement de $TiO(IO_3)_2$ obtenus à température ambiante.

Groupe d'espace	***C*c2m**	***P*2$_1$**
R_{int}	0.054	0.052
R_1 [(a)]	0.037	0.034
ωR_2 [(b)]	0.080	0.061
Qualité de l'affinement (S)	1.089	1.074
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e.Å^{-3})	2.021/-3.125	0.991/-1.239
Flack	-0.1(4)	0.1(2)

[(a)] $R_1 = \Sigma\, ||Fo|-|Fc||/\Sigma|Fo|$, [(b)] $\omega R_2 = [\Sigma(\omega(Fo^2-Fc^2)^2)/\Sigma(\omega(Fo^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1/[(\sigma^2Fo^2)+(aP)^2+bP]$ et $P = (\max(Fo^2)+2Fc^2)/3$

Les figures V.33 et V.34 représentent respectivement les mailles élémentaires des deux systèmes cristallins et leurs éléments de symétrie avec tous les atomes puis sans les atomes d'oxygène. La figure V.35 met en évidence une chaîne contrainte par la symétrie dans le système orthorhombique et une chaîne non contrainte dans le système monoclinique.

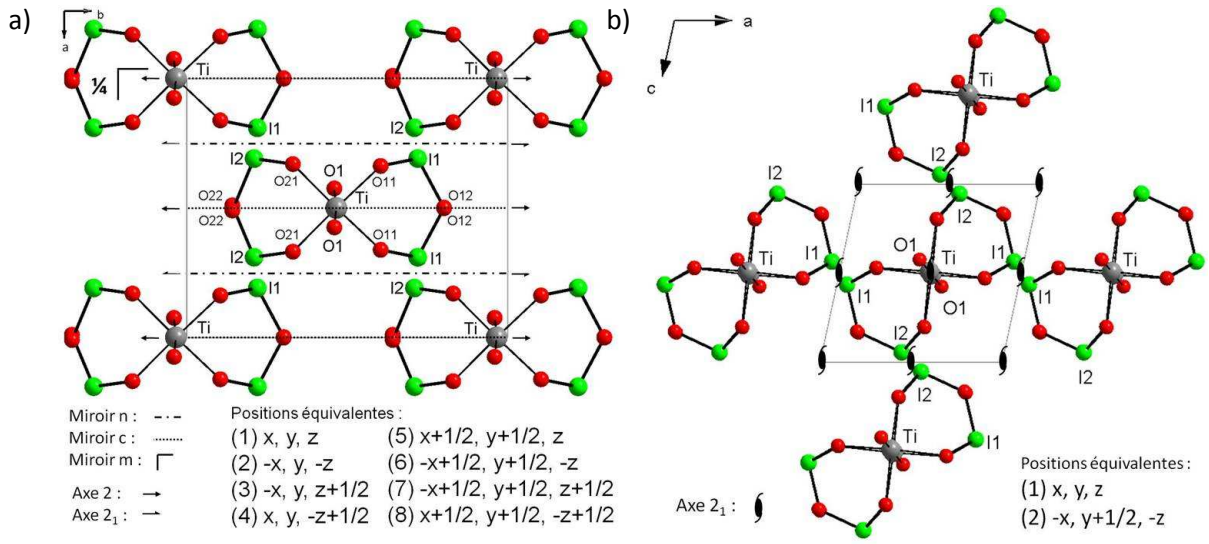


Figure V.33 : Représentation des groupes d'espace *C*c2m (a) dans le plan (001) et $P2_1$ (b) dans le plan (010) avec les éléments de symétrie.

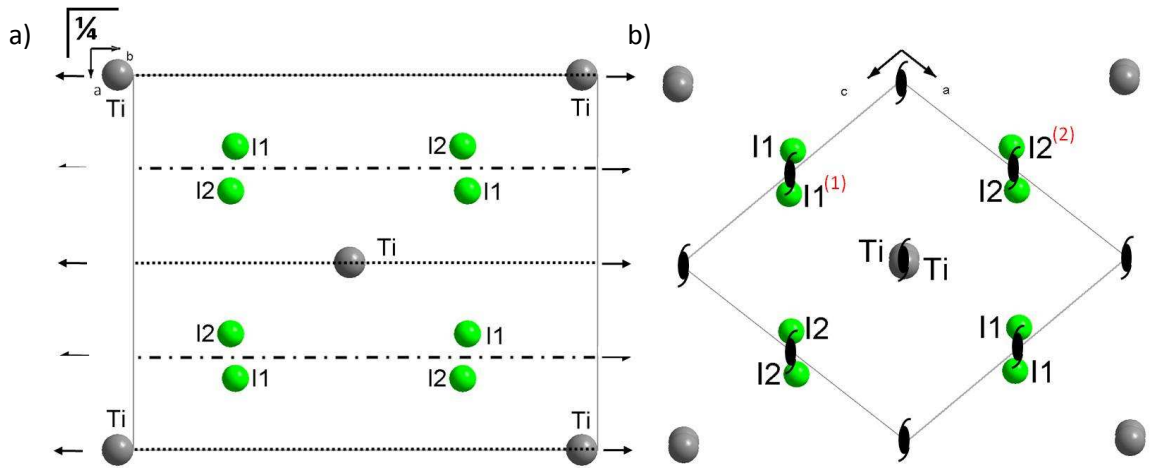


Figure V.34 : Représentation des atomes lourds (iode et titane) dans les mailles orthorhombique (a) et monoclinique (b).

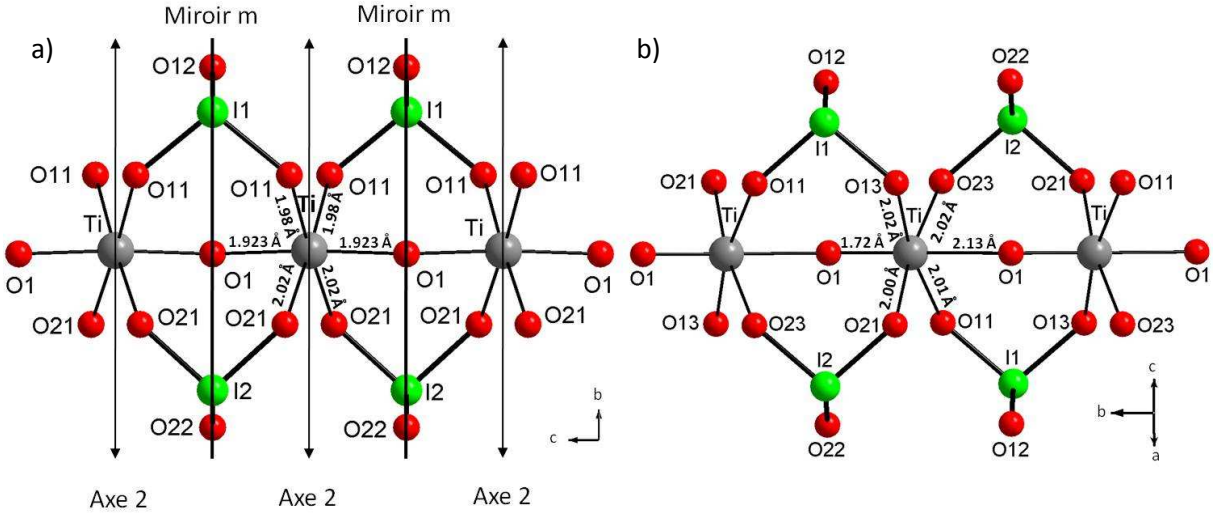


Figure V.35 : Comparaison des chaînes dans les systèmes orthorhombique (a) et monoclinique (b).

Le seul paramètre de longueur identique dans les deux mailles cristallines (7.277 Å) est l'axe *c* dans le système orthorhombique et l'axe *b* dans le système monoclinique.

Il est très important de noter que l'axe binaire (2_1) présent dans la maille monoclinique n'existe pas dans la maille orthorhombique. Effectivement, le groupe d'espace $P12_11$ n'est pas sous-groupe de *C*c2m. Les axes binaires des deux groupes d'espace sont perpendiculaires, chacun se trouvant selon la direction *b*.

La figure V.35 représente les atomes lourds (iode et titane) dans les mailles orthorhombique et monoclinique avec une même orientation qui laisse apparaître la pseudo-symétrie dans la maille monoclinique $P2_1$ conduisant à la maille orthorhombique *C*c2m. Les entités indépendantes dans le système monoclinique de basse symétrie sont corrélées par des pseudo-symétries. Par exemple $I1^{(1)}$ et $I2^{(2)}$ sont corrélés par un pseudo-axe 2_1. Dans le système monoclinique, les atomes de titane s'empilent légèrement décalés selon la direction *b* et sont très proches des axes 2_1. Dans le système orthorhombique, les atomes de titane sont en position spéciale sur les axes 2 et se superposent selon la direction *b*.

Si on regarde précisément les chaînes formées dans l'une ou l'autre des descriptions, la présence d'éléments de symétrie (axe 2 et miroir m) contraint fortement la structure menant à des distances I-O ou Ti-O identiques deux à deux mais qui s'éloignent des liaisons chimiques connues. Ainsi le modèle structural obtenu dans le système monoclinique est plus cohérent du point de vue cristallochimique (Tableau V.31).

Tableau V.31 : Comparaison structurale pour le composé $TiO(IO_3)_2$.

Groupe d'espace	***C*c2m**	***P*2$_1$**
I-O	1.77(2) - 1.88(1)	1.778(6) - 1.86(1)
I···O	2.60(2) - 2.80(1)	2.679(6) - 2.79(1)
O-I-O	94.8(9) - 100.7(5)	97.2(2) - 103.1(5)
Ti-O	1.923(3) - 2.02(2)	1.72(1) - 2.13(1)
O-Ti-O (cis)	88.4(8) – 93.5(9)	83.1(4) - 96.5(4)
O-Ti-O (trans)	176(2) – 177.1(8)	169.0(5) - 179.5(3)
Ti···Ti	3.639(1)	3.641(1)
Ti-O-Ti	142.1(5)	142.0(3)
BVS I1, I2 [13]	5.10, 5.22	5.20, 5.23
BVS Ti [13]	3.92	4.07

La métrique de la maille primitive monoclinique conduit à une maille de multiplicité double et de métrique orthorhombique. A ce stade de l'étude on peut considérer que la symétrie du réseau est orthorhombique de type C, avec un motif très proche de la classe m2m mais qui possède une symétrie plus basse monoclinique.

V.6.3.5 Comparaison structurale de $TiO(IO_3)_2$ avec KTP

Une étude comparative de $TiO(IO_3)_2$ décrit dans le système monoclinique peut être réalisée avec KTP ($KTiOPO_4$) qui présente une structure semblable. En effet ces structures présentent des chaînes avec une alternance de distances Ti-O longues et courtes comme on peut le voir sur la figure V.36. Cette structure a été publiée en 1974 par R. Masse et ses collaborateurs **[21]**. Ce composé utilisé comme cristal ONL dans le développement de dispositifs optiques cristallise dans un système orthorhombique, groupe d'espace non centrosymétrique $Pn2_1a$ avec les paramètres de maille suivants : a = 12.814(6) Å, b =10.616(5) Å, c = 6.404(2) Å. $KTiOPO_4$ est un monophosphate tridimensionnel créé par un enchevêtrement de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres TiO_6 relié par leurs sommets. De la structure tridimensionnelle, on met en évidence des enchaînements -(PO_4)-(TiO_6)-(PO_4)-(TiO_6)-. Ces chaînes sont reliées entre elles par les phosphates. Une distance courte (1.718(4) Å pour Ti1 et 1.738(4) Å pour Ti2) et une distance longue (1.993(4) Å pour Ti1 et 2.101(4) Å pour Ti2).

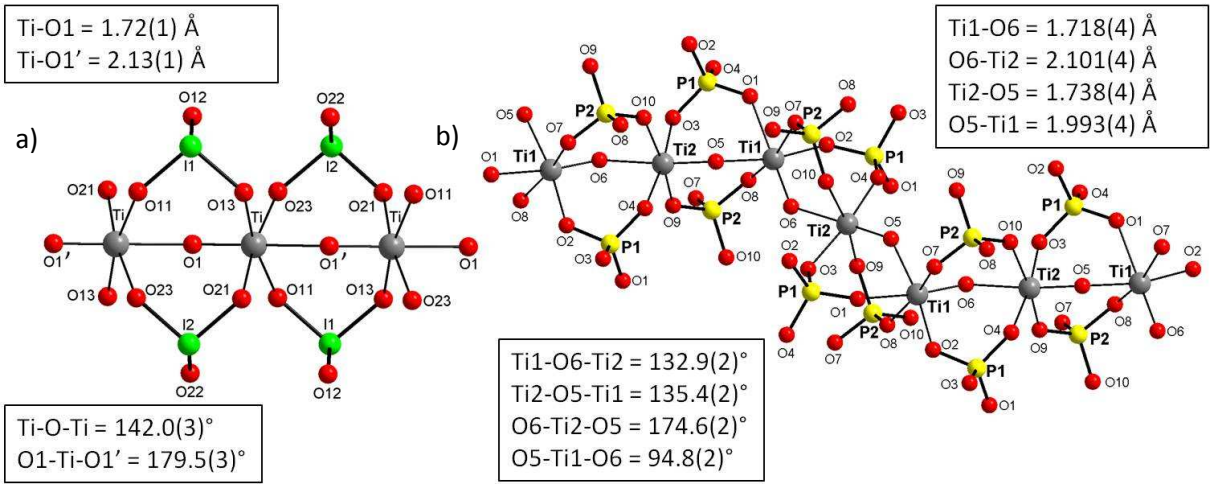


Figure V.36 : Représentation des chaînes ···O-Ti-O-Ti-O-Ti-O··· dans le composé $TiO(IO_3)_2$ (a) décrit en $P2_1$ et ···Ti1-O-Ti2-O-Ti1-O-Ti2··· dans KTP (b) (sans les atomes de potassium, groupements $[PO_4]^{3-}$ en remplacement des groupements $[IO_3]^-$).

Dans le composé $TiO(IO_3)_2$, les chaînes linéaires sont uniquement en interaction via des distances I···O longues. Les groupements iodate$[IO_3]^-$ pontant deux atomes de titane dans le composé $TiO(IO_3)_2$ sont remplacés par des groupements phosphate $[PO_4]^{3-}$ dans le KTP. Les chaînes observées dans le KTP ne sont pas linéaires, mais en zig-zag. Les atomes d'oxygène O1 pontant les atomes de titane Ti dans $TiO(IO_3)_2$ sont toujours en *trans* (O1-Ti-O1 = 142.0(3)°). Les atomes d'oxygène O5 et O6 pontant les atomes de titane Ti1 et Ti2 dans KTP sont soit en *trans* (O6-Ti2-O5 = 174.6(2)°) soit *cis* (O5-Ti1-O6 = 94.8(2)°). Les distances Ti=O (liaison titanyle) dans les deux structures sont comparables : Ti-O = 1.72(1) Å

dans $TiO(IO_3)_2$ et Ti1-O6 = 1.718(4) Å ou Ti2-O5 = 1.738(4) Å dans KTP. Cette alternance de liaisons courtes et longues dans le KTP, qui rappelle les systèmes polyènes, permet des transferts de charges importants le long des chaînes. Une réponse non linéaire avec des coefficients effectifs élevés sont caractéristiques de ce matériau. La comparaison visuelle effectuée au cours des tests de génération de second harmonique sur poudre du KTP et de $TiO(IO_3)_2$ montre une lumière verte intense d'intensité équivalente laissant présager des coefficients effectifs élevés pour $TiO(IO_3)_2$. Cependant pour une étude complète il sera nécessaire d'obtenir cette phase sous forme de cristaux millimétriques.

V.6.4 Spectroscopie infrarouge et Raman de $TiO(IO_3)_2$

V.6.4.1 Spectroscopie infrarouge de $TiO(IO_3)_2$

L'analyse infrarouge de $TiO(IO_3)_2$ a été effectuée sur un spectromètre Nicolet magma 550 dans un domaine spectral compris entre 4000 et 625 cm^{-1}. Ce composé est transparent entre 4000 cm^{-1} et 750 cm^{-1}(2.5-13.3 µm) comprenant ainsi les fenêtres II et III de l'atmosphère (Figure V.37).

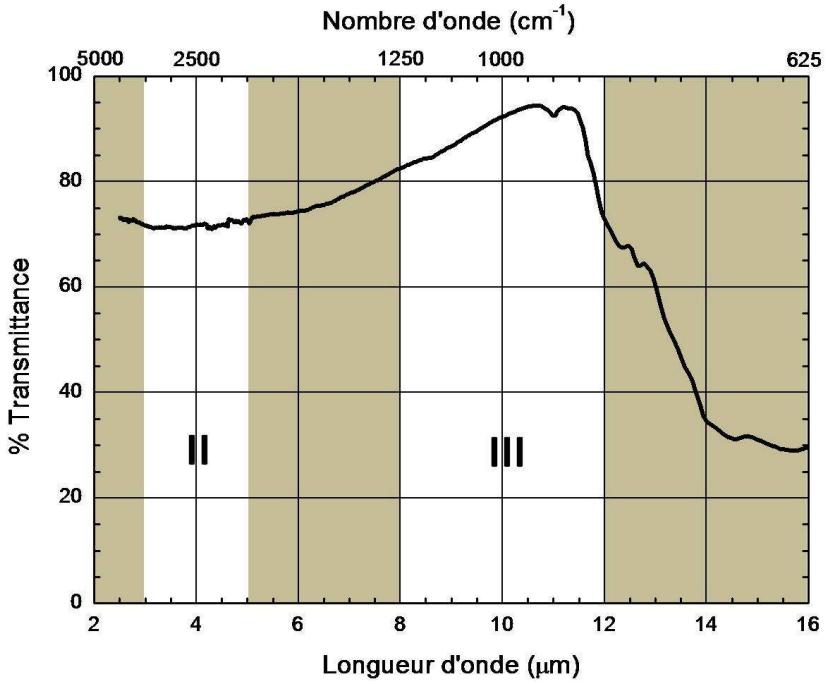


Figure V.37 : Étude de transmittance de $TiO(IO_3)_2$ par spectroscopie infrarouge.

Les bandes d'absorption comprises entre 800 cm^{-1} et 625 cm^{-1} (12.5-16 µm) sont dues à l'ensemble des modes de vibration des groupements iodate : υ_1, $2\upsilon_2$, υ_{3a}, υ_{3b}, $2\upsilon_4$ et $\upsilon_2 + \upsilon_4$ (voir Annexes, **[10, 11]**) ainsi qu'un mode de vibration des liaisons Ti-O courtes et longues. Cependant, la large bande d'absorption observée dans ce domaine rend difficile l'identification précise de chaque mode de vibration.

V.6.4.2 Spectroscopie Raman polarisée de $TiO(IO_3)_2$

Une collaboration avec T. Pagnier du LEPMI, INP (Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces) de Grenoble a été menée afin de réaliser une étude en spectroscopie Raman sur un monocristal de $TiO(IO_3)_2$.

Un monocristal a été sélectionné et monté sur une tête goniométrique afin de pouvoir contrôler la direction du faisceau laser incident. Les faces du cristal ont été préalablement indexées sur le diffractomètre Kappa-CCD. Le cristal est une plaquette allongée qui possèdent trois faces distinctes qui sont faciles à repérer. Grâce aux translations et rotations de la tête goniométrique et support, le faisceau laser peut être dirigé selon une direction particulière du cristal (Figure V.38).

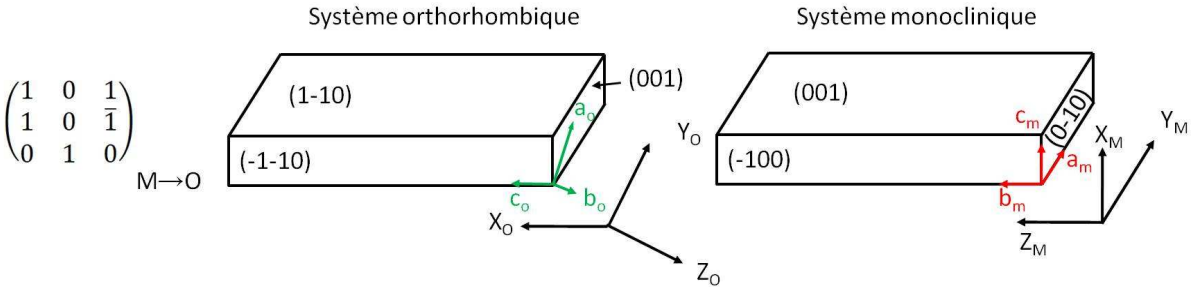


Figure V.38 : Orientation du cristal de $TiO(IO_3)_2$ dans les deux groupes d'espace *C*c2m et $P2_1$ et représentation des repères optiques (orthonormés) correspondants.

Quelques remarques :

- Rappelons que, dans $TiO(IO_3)_2$, l'axe C_2 ne coïncide pas entre les structures monoclinique et orthorhombique proposées. L'axe C_2 de la structure orthorhombique est parallèle à la direction $b_o = (a_m\text{-}c_m)$. L'axe C_2 de la structure monoclinique est parallèle à la direction b_m (= c_o). Ainsi comme $b_o = (a_m\text{-}c_m)$ les trois axes a_m, c_m et b_o sont dans un même plan.
- L'angle entre a_m et c_m est de 102.16°.
- Les axes optiques et cristallins du système orthorhombique sont confondus en direction avec $X_o = c_o$, $Y_o = a_o$ et $Z_o = b_o$.
- Dans le système monoclinique $Z_m = b_m$, $Y_m = a_m$ et l'angle $X_m\ c_m$ = 12.16°

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Jobin-Yvon T64000. La lumière excitatrice utilisée est la raie verte (514.53 nm) d'un laser argon. Les spectres ont été collectés à l'aide d'un CCD refroidi à l'azote liquide. Du fait de la forte sensibilité du

produit à la lumière laser, conduisant soit à un échauffement important, soit à une décomposition, l'intensité du laser a été fixée à une valeur faible (0.3 mW sur l'échantillon). Les spectres ont été acquis en mode micro-Raman à l'aide d'un objectif (x50) de longue distance de travail (8 mm).

Dans le cas d'un cristal, les vibrations qui donnent lieu à un effet Raman sont situées au centre de la zone de Brillouin, les atomes congruents vibrant en phase. Ces vibrations principales sont au nombre de 3N-3 (N est le nombre d'atomes dans la maille primitive). Chaque atome de la maille primitive est libre de se déplacer dans les trois directions de l'espace x, y et z (facteur 3N). Il y a aussi trois mouvements qui correspondent à un déplacement collectif de la maille dans chacune des directions, ce ne sont en aucun cas des mouvements vibrationnels mais des modes acoustiques.

Liées à leur symétrie, les vibrations sont bases de représentations irréductibles du groupe ponctuel de symétrie correspondant au groupe d'espace du cristal. Déterminer les mouvements s'avère être une tâche très difficile, le dénombrement des vibrations par représentation irréductible est par contre facile, dès lors que l'on connaît le groupe d'espace du cristal et le type de position occupé par les atomes.

Il est nécessaire qu'une vibration soit base d'une représentation irréductible dont un polynôme du deuxième ordre (x^2, y^2, z^2, xy, xz, ou yz) est également base pour qu'elle soit active en Raman. Dans le cas où les repères servant à établir la table de caractères et à localiser le cristal dans l'espace sont compatibles, les polynômes du second ordre sont également ceux qu'on trouve dans la notation de Porto. Cette notation permet de connaître la direction de propagation des photons incidents et diffusés par l'échantillon ainsi que la direction du champ électrique du photon incident et diffusé (figure V.39).

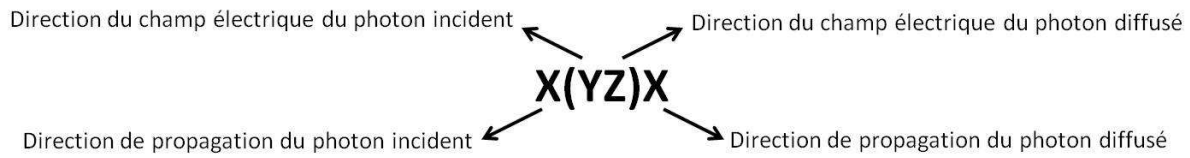


Figure V.39 : Notation de Porto et définition.

Nous pouvons aussi déterminer les conditions dans laquelle une bande Raman peut être observée grâce aux tenseurs Raman ou matrices 3x3 tabulés et développés par H. Poulet et J.P. Mathieu **[24]**. En définissant les vecteurs unitaires e_i et e_d respectivement colinéaires au

champ électrique du photon incident et diffusé, le produit $e_d.M.e_i$ détermine si une bande est observable ou pas. Dans le cas où le produit est nul, la bande n'est pas visible en Raman, tout autre résultat doit permettre d'observer la bande en Raman. Son observation réelle dépend des valeurs de chaque paramètre de la matrice du tenseur Raman.

1. Dénombrement dans la symétrie orthorhombique *C*c2m :

Le groupe d'espace est le n°40 (*C*c2m), groupe facteur C_{2v} (Tableau VIII.32). Il y a deux unités formulaires par maille primitive. L'atome de titane se trouve dans le site de symétrie C_2 avec une multiplicité du site de deux. L'axe C_2 est placé selon l'axe Z. Les atomes I1, I2, O1, O12 et O22 sont tous en symétrie C_s avec une multiplicité du site égale à deux. La direction z est perpendiculaire au plan de symétrie. Les atomes O11 et O21 sont en position générale avec une multiplicité du site de quatre.

Tableau V.32 : Table de caractères des symétries C_{2v}, C_2 et C_s

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	x^2 ; y^2 ; z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	T_x ; R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	T_y ; R_x	yz

C_2	E	C_2		
A	1	1	T_z ; R_z	x^2 ; y^2 ; z^2 ; xy
B	1	-1	T_x ; T_y ; R_x ; R_y	xz ; yz

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	T_x ; T_y ; R_z	x^2 ; y^2 ; z^2 ; xy
A''	1	-1	T_z ; R_x ; R_y	xz ; yz

Les dénombrements donnent la représentation mécanique suivante :

$$\Gamma_m = 17A_1 + 12A_2 + 13B_1 + 18B_2$$

En supprimant les trois translations d'ensemble du cristal, on obtient la représentation vibrationnelle : $\Gamma_{vib} = 16A_1 + 12A_2 + 12B_1 + 17B_2$. Toutes ces vibrations sont actives en Raman. Les tenseurs Raman correspondant à ces quatre symétries (A_1, A_2, B_1 et B_2) sont les suivants :

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} \qquad \begin{vmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad \begin{vmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{vmatrix}$$

A_1 : xx, yy, zz	A_2 : xy	B_1 : xz	B_2 : yz
polarisé selon z	non polarisé	polarisé selon x	polarisé selon y

En spectroscopie Raman, on s'attend à trouver seize vibrations lorsque les champs électriques du photon incident et du photon diffusé sont parallèles (A_1), et trois spectres différents lorsque les champs électriques sont perpendiculaires. Ainsi douze bandes (A_2) seront visibles quand la face perpendiculaire à l'axe binaire est illuminée (Z(XY)Z). Par ailleurs douze bandes (B_1) seront observées pour les spectres Y(XZ)Y et dix sept (B_2) pour les spectres X(YZ)X.

2. Dénombrement dans la symétrie monoclinique *P*2$_1$:

Le groupe d'espace est le n°4 ($P2_1$), groupe facteur C_2 (Tableau VIII.32). Il y a deux unités formulaires par maille primitive et tous les atomes sont en position générale. Pour la spectroscopie, l'axe Z est choisi comme axe binaire. Les translations suivants T_x et T_y sont bases de la représentation B, et les translations suivants T_z, bases de la représentation A.

La représentation mécanique est donc : $\mathbf{\Gamma_m = 20A + 40B}$ et par réduction des trois translations d'ensemble du cristal, on arrive à la représentation vibrationnelle : $\mathbf{\Gamma_{vib} = 19A + 38B}$. Toutes ces vibrations sont actives en Raman. Les tenseurs Raman correspondant à ces deux symétries (A et B) sont les suivants :

$$\begin{vmatrix} a & d & 0 \\ d & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} \qquad \begin{vmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{vmatrix}$$

représentation A polarisé selon z — représentation B polarisé dans le plan xz (010)

L'axe Z est toujours orienté suivant l'axe binaire, les axes X et Y, perpendiculaires, le sont normalement suivant les axes principaux de l'ellipsoïde de polarisabilité du cristal. Il n'est pas possible de les déterminer ici, mais la visibilité d'une bande suivant sa symétrie est indépendante de l'orientation des axes X et Y.

Les modes A seront visibles lorsque les champs électriques e_i et e_d seront parallèles, ou, étant perpendiculaires, lorsqu'ils se situeront dans le plan XY. Les modes B seront visibles lorsque l'un des champs e_i ou e_d sera orienté suivant Z et l'autre dans le plan XY.

- **Hypothèse d'une symétrie orthorhombique** :

Dans l'hypothèse d'une symétrie orthorhombique, les spectres obtenus dans les configurations Y(XZ)Y (ou Y(ZX)Y) et Z(XY)Z en notation de Porto devraient être différents, puisque représentant les modes de symétrie B1 et A2, respectivement. Pour obtenir

ces spectres, le cristal a été placé de façon que les faces $(1\bar{1}0)$ et $(\bar{1}\bar{1}0)$ fassent un angle de 45° avec la direction de propagation des photons. Le champ électrique des photons diffusés analysés étant maintenu parallèle à la direction X_o, on obtient le spectre Z(YX)Z lorsque la face $(1\bar{1}0)$ est à 45° de la verticale, et le spectre Y(ZX)Y lorsque la face $(\bar{1}\bar{1}0)$ est à 45° de la verticale. La figure V.40 représente ces deux spectres, qui montrent les mêmes bandes avec des intensités parfois différentes. Les similitudes entre ces deux spectres sont incompatibles avec une structure orthorhombique.

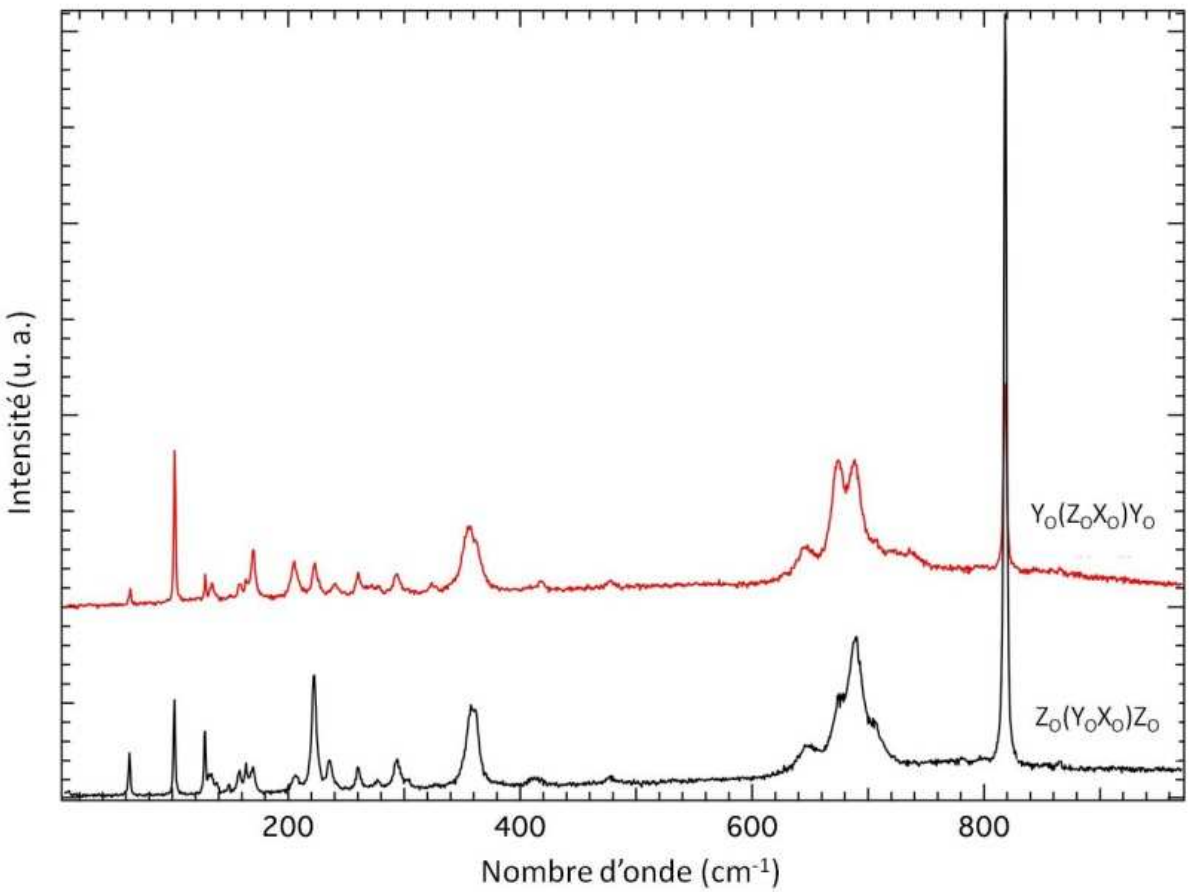


Figure VIII.40 : Spectres obtenus le cristal étant tourné de 45° autour de l'axe X_o.

- **Hypothèse d'une symétrie monoclinique** :

Les mesures ont été effectuées en plaçant chaque face horizontalement (perpendiculairement à la direction de propagation des photons). Il faut souligner que les spectres Y(XZ)Y et X(YZ)X sont très similaires (en rouge). Leurs principales différences venant de ce qu'on appelle des fuites de polarisation provenant des spectres XX, YY ou ZZ. Le spectre Z(XY)Z (en noir) est lui aussi similaire aux spectres Z(XX)Z et Z(YY)Z. De même les spectres Z(..)Z sont très voisins. Les spectres XX, YY sont et ZZ sont représentés en bleu. Nous constatons une distinction très nette qui s'opère entre les bandes les plus intenses de

symétrie A observées sur les spectres (ZZ) d'un coté et (XX) et (YY) de l'autre. Cette très grande séparation est parfois visible sur quelques bandes, mais ici elle est remarquablement forte (Figure V.41). L'étude Raman permet donc de confirmer la structure monoclinique de $TiO(IO_3)_2$.

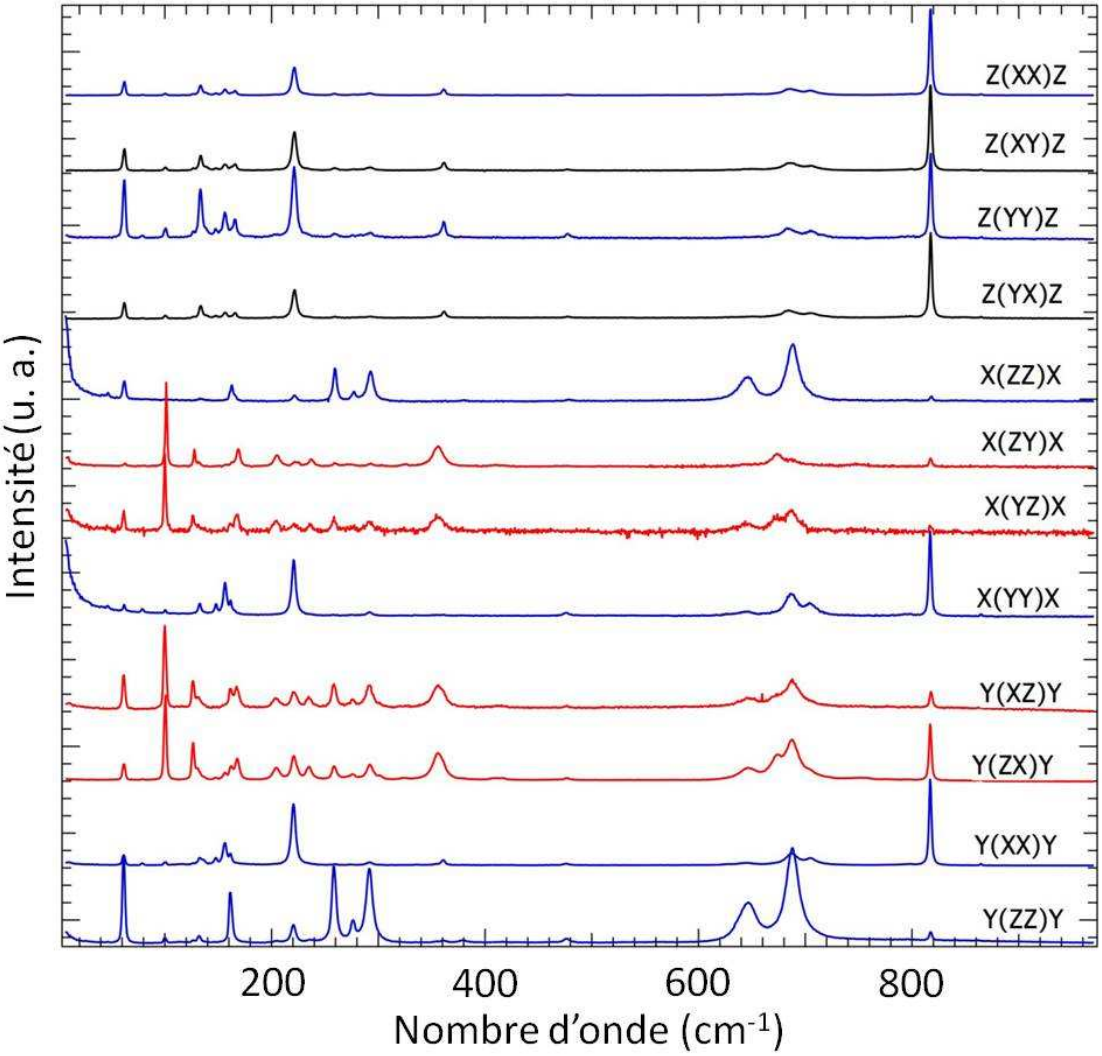


Figure V.41 : Spectres Raman de $TiO(IO_3)_2$ selon différentes orientations.

A ce stade de l'étude, l'attribution de chaque mode de vibration à une symétrie donnée est rendue difficile par des fuites de polarisation, qui indique un alignement imparfait des axes du cristal avec les champs électriques des photons. Deux causes possibles peuvent expliquer ces fuites de polarisation. S'il est assez facile d'orienter le cristal dans sa plus grande longueur ce n'est pas aussi simple dans sa petite longueur (plaquette d'épaisseur très fine). La deuxième raison provient de l'utilisation du polariseur, une ½ onde qui permet de faire tourner la polarisation du faisceau incident de 90°, son réglage n'est précis qu'à quelques degrés près mais le moindre écart peut se ressentir sur le signal observé. A titre d'exemple les

bandes observées à 817 cm^{-1} sur les spectres Y(XZ)Y et X(YZ)X qui présentent des variations importantes d'intensité sont très probablement liées à ces fuites de polarisation.

V.7 Conclusion

La recherche de nouveaux composés contenant du titane s'est révélé très fructueuse avec l'obtention de nombreuses phases centrosymétriques et non centrosymétriques ($TiO(IO_3)_2$, $Li_2Ti(IO_3)_6$ et $Na_2Ti(O_3)_6$). Certaines structures publiées par une autre équipe de recherche en même temps que ce travail ont fortement limité les phases présentées dans ce chapitre. Ainsi la famille du type $A_2Ti(IO_3)_6$ avec A^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ et Ag^+, dont les matériaux ont également été obtenus au laboratoire, présente une évolution structurale marquée par un changement de groupe d'espace entre les cations Li^+, Na^+ et les autres cations beaucoup plus gros (non centrosymétrique à centrosymétrique) induit par une évolution de la coordinence des cations M^+ (octaédrique pour le lithium et le sodium et coordinence neuf pour les autres). Les composés $Li_2Ti(IO_3)_6$ et $Na_2Ti(O_3)_6$ sont isotypes des composés $M(IO_3)_3$.

Deux nouvelles phases avec des alcalino-terreux ont été caractérisées $MTi(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ avec M = Ca et Sr mais ne présentent pas d'intérêt en ONL de par leur centrosymétrie.

En revanche le nouveau composé non centrosymétrique $TiO(IO_3)_2$ semble intéressant comme matériau ONL. Les tests sur poudre ont révélé un signal GSH très intense comparable à ce qui est observé sur le composé KTP. De plus ce composé est stable thermiquement jusqu'à 450°C. La résolution structurale a été possible dans deux groupes d'espace différents $Cc2m$ et $P2_1$ conduisant à une organisation locale différente autour de l'atome de titane. L'étude Raman entreprise avec T. Pagnier a permis de trancher en faveur du groupe monoclinique de plus basse symétrie, en accord avec la cristallochimie. La symétrie du réseau est orthorhombique de type C, avec un motif qui possède une symétrie plus basse monoclinique. L'alternance de liaisons courtes et longues, similaire au KTP, laisse présager des transferts de charge importants le long des chaînes $\cdots$O-Ti-O-Ti-O-Ti-O$\cdots$ qui sont probablement à l'origine d'effets ONL importants au sein de ce nouveau matériau. Les études ONL pourront se faire uniquement dans le cas de matériaux massifs.

Références bibliographiques

[1] Ok, K. M.; Halasyamani, P. S.: New d(0) transition metal iodates - synthesis, structure, and characterization of $BaTi(IO_3)_6$, $LaTiO(IO_3)_5$, $Ba_2VO_2(IO_3)_4$•(IO_3), $K_2MoO_2(IO_3)_4$, and $BaMoO_2(IO_3)_4$•H_2O. *Inorg. Chem.* **44**(7) (2005) 2263-2271.

[2] Bean, A. C.; Campana, C. F.; Kwon, O.; Abrecht-Schmitt, T. E.: A new oxoanion: $[IO_4]^{3-}$ containing I(V) with a stereochemically active lone-pair in the silver uranyl iodate tetraoxoiodate(V), $Ag_4(UO_2)_4(IO_3)_2(IO_4)_2O_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 8806-8810.

[3] Sykora, R. E.; Wells, D. M.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Further evidence for the tetraoxoiodate(V) anion, IO_4^{3-}, hydrothermal syntheses and structures of $Ba[(MoO_2)_6(IO_4)_2O_4]$•H_2O and $Ba_3[(MoO_2)_2(IO_6)_2]$•$2H_2O$. *Inorg. Chem.* **41**(10) (2002) 2697-2703.

[4] Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.; Nassau, K.: Transition metal iodates VII, crystallographic and nonlinear optic survey of the 4f-iodates. *J. Solid State Chem.* **16** (1976) 173-184.

[5] Phanon, D.; Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.: New iodate materials as potential laser matrices, preparation and characterisation of α-$M(IO_3)_3$ (M = Y, Dy) and β-$M(IO_3)_3$ (M = Y, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er), structural evolution as a function of the Ln^{3+} cationic radius. *Solid State Sci.* **9** (2007) 496-505.

[6] Chang, H. Y.; Kim, S. H.; Halasyamani, P. S.; Ok, K. M.: Alignment of lone pairs in a new polar material, synthesis, characterization, and functional properties of $Li_2Ti(IO_3)_6$. *J. Am. Chem. Soc.* **131**(7) (2009) 2426-2427.

[7] Chang, H. Y.; Kim, S. H.; Ok, K. M.; Halasyamani, P. S.: Polar or nonpolar? A^+ cation polarity control in $A_2Ti(IO_3)_6$ (A = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl). *J. Am. Chem. Soc.* **131**(19) (2009) 6865-6873.

[8] Sun, C. F.; Hu, C. L.; Kong, F.; Yang, B. P.; Mao, J. G.: Syntheses and crystal structures of four new silver(I) iodates with d^0-transition metal cations. *Dalton Trans.* **39** (2010) 1473-1479.

[9] Rodriguez-Carvajal, J.; Roisnel, T. *FullProf program , version march 2009,* 3.5d; 2009.

[10] Dasent, W. E.; Waddington, T. C.: Iodine-oxygen compounds, part I, infrared spectra and structure of iodates. *J. Chem. Soc.* (Jun) (1960) 2429-2432.

[11] Nassau, K.; Shiever, J. W.; Prescott, B. E.: Transition metal iodates I, preparation and characterization of the 3d iodates. *J. Solid State Chem.* **7** (1973) 186-204.

[12] Muetterties, E. L.; Guggenberger, L. J.: Idealized Polytopal Forms - description of real molecules referenced to idealized polygons or polyhedra in geometric reaction path form. *J. Am. Chem. Soc.* **96**(6) (1974) 1748-1756.

[13] Brown, I. D.; Altermatt, D.: Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **41** (1985) 244-247.

[14] King, R. B.: Chemical applications of topology and Group Theory, 9, the symmetries of coordination polyhedra. *Inorg. Chem.* **20** (1981) 363-372.

[15] Jansen, M.: Zur kristallstruktur von FeJ_30_9. *J. Solid State Chem.* **17** (1976) 1-6.

[16] Phanon, D.; Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.: New materials for infrared non linear optic, syntheses, structural characterisations, second harmonic generation and optical transparency of $M(IO_3)_3$ metallic iodates. *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 1123-1130.

[17] Chen, X. A.; Xue, H. P.; Chang, X. A.; Zang, H. G.; Xiao, W. Q.: Hydrothermal synthesis and crystal structures of $Nd(IO_3)_3$ and $Al(IO_3)_3$. *J. Alloys Compd.* **398** (2005) 173-178.

[18] Shehee, T. C.; Pehler, S. F.; Albrecht-Schmitt, T. E.: Hydrothermal synthesis and structures of the homoleptic iodate complexes $[M(IO_3)_6]^{2-}$ (M = Mo, Zr). *J. Alloys Compd.* **388**(2) (2005) 225-229.

[19] Schellhaas, F.; Hartl, H.; Frydrych, R.: Die kristallstruktur von kaliumhexjodatogermanat (IV). *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **28** (1972) 2834-2838.

[20] Kurtz, S. A.; Perry, T. T.: A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 3798-3813.

[21] Tordjman, I.; Masse, R.; Guitel, J. C.: Structure cristalline du monophosphate $KTiPO_5$. *Z. Kristallogr.* **139**(1-2) (1974) 103-115.

[22] Hansen, N. K.; Protas, J.; Marnier, G.: The electron density distribution in $KTiOPO_4$. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **47** (1991) 660-672.

[23] Hansen, N. K.; Protas, J.; Marnier, G.: Structure atomique, densité élétronique et propriétés optiques non linéaires de $KTiOPO_4$. *C.R. Acad. Sci., Ser. II* **307**(475-478) (1988).

[24] Poulet, H.; Mathieu, J. P.: Spectres de vibration et symétrie des cristaux. *Gordon & Breach* (1970) 244-245.

Chapitre VI : Synthèses et caractérisations d'iodates de lanthane et de lanthanides

VI.1 Introduction **213**

VI.2 Études structurales par DRX sur poudre de β-$La(IO_3)_3$ et γ-$La(IO_3)_3$ **216**

VI.2.1 Étude de la phase basse température β-$La(IO_3)_3$ 216

VI.2.2 Étude de la phase haute température γ-$La(IO_3)_3$ 223

VI.3 Étude structurale de $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$ **233**

VI.3.1 Synthèse de $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$ 233

VI.3.2 Caractérisation par DRX sur poudre de $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$ 233

VI.3.3 Étude structurale par DRX sur monocristal de $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$ 234

VI.4 Études des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ avec y = 1 ou 1.33 ..... **238**

VI.4.1 Synthèses des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ 238

VI.4.2 Caractérisations par DRX sur poudre de $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ 239

VI.4.3 Études structurales par DRX sur monocristal de $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ 240

VI.4.3.1 Études structurales des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)$ 240

VI.4.3.2 Études structurales des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ 242

VI.4.4 Analyses thermiques des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ 243

VI.4.5 Caractérisations par DRX sur poudre de α-$Ln(IO_3)_3$ 244

VI.5 Études des phases $La(IO_3)_3(HIO_3)_y$: Ln^{3+} avec y = 1 ou 1.33 ..... **245**

VI.5.1 Synthèses des phases $La(IO_3)_3(HIO_3)_y$: Ln^{3+} 246

VI.5.2 Analyses thermiques des phases β-$La(IO_3)_3$: Ln^{3+} 246

VI.5.3 Caractérisations par DRX sur poudre de β-$La(IO_3)_3$: Nd^{3+} et Yb^{3+} 249

VI.6 Étude de la photoluminescence de β-$La(IO_3)_3$: Nd^{3+} et Yb^{3+} **252**

VI.6.1 Photoluminescence de β-$La(IO_3)_3$: Nd^{3+} 252

VI.6.2 Photoluminescence de β-$La(IO_3)_3$: Yb^{3+} 254

VI.7 Conclusion **257**

Références bibliographiques **258**

VI.1 Introduction

L'objectif de ces travaux est la conception de nouveaux matériaux bifonctionnels qui soient à la fois luminescents et convertisseurs de fréquence. Pour cela la recherche de nouvelles phases acentriques pouvant être dopées par des ions luminescents comme certains métaux de transition (Ti^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}) ou des lanthanides (Nd^{3+}, Eu^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}) a été menée. Le choix de la matrice est important car il faut que l'atome substitué présente un rayon ionique proche et une coordinence voisine de ceux de l'ion dopant pour faciliter la substitution. Certaines solutions solides comme α-$In_{1-x}Fe_x(IO_3)_3$ et α-$In_{1-x}Cr_x(IO_3)_3$ ont pu être élaborées sur tout le domaine de composition au cours de travaux antérieurs **[1]**. D'autres études ont été menées sur l'iodate d'yttrium anhydre qui présente un dimorphisme **[2]**. Ainsi les deux phases α-$Y(IO_3)_3$ et β-$Y(IO_3)_3$, cristallisent dans le système monoclinique respectivement dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec une organisation structurale tridimensionnelle et $P2_1/n$ avec une organisation structurale bidimensionnelle. Ces deux phases se révèlent intéressantes puisqu'elles sont respectivement isostructurales des iodates de lanthanides α-$Ln(IO_3)_3$ et β-$Ln(IO_3)_3$ et que des dopages avec le Nd^{3+} et Yb^{3+} ont pu être réalisés. Les études de luminescence de ces phases centrosymétriques montrent les potentialités de ces matériaux comme matrices laser **[3]**.

Des études ont donc été menées sur les iodates de lanthane pendant les travaux de thèse de M. Taouti **[4]**. Une recherche préalable dans les banques de données ICSD **[5]** n'avait permis d'identifier qu'une phase anhydre, $La(IO_3)_3(HIO_3)$ caractérisée par DRX sur poudre (JCPDS n° 00-051-0075) et cinq iodates hydratés n'ayant pas du tout d'intérêt en ONL. Il s'agit de $3La(IO_3)_3 \cdot HIO_3 \cdot 7H_2O$ **[6-8]**, $La(IO_3)_3 \cdot 1/2H_2O$ **[9]** caractérisés par DRX sur monocristal et $2La(IO_3)_3 \cdot 3HIO_3 \cdot 6H_2O$, $3La(IO_3)_3 \cdot 2HIO_3 \cdot 6H_2O$, $La(IO_3)_3 \cdot 3H_2O$ **[10]**, caractérisés par DRX sur poudre. Aussi ses recherches ont conduit à la caractérisation de trois nouveaux iodates de lanthane anhydre par DRX sur monocristal, $La(IO_3)_3(HIO_3)$, $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$ et α-$La(IO_3)_3$. Les deux premières phases ont été élaborées par synthèse par évaporation dans un milieu d'acide nitrique concentré tandis que la troisième l'a été par synthèse hydrothermale.

$La(IO_3)_3(HIO_3)$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/c$ et révèle une organisation structurale tridimensionnelle. $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ cristallise dans le système rhomboédrique, groupe d'espace non centrosymétrique $R3c$ et révèle également une structure tridimensionnelle. α-$La(IO_3)_3$ obtenu

par voie hydrothermale est la seule phase anhydre non hydrogénée. Cette phase cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace non centrosymétrique *C*c et met en évidence une organisation structurale tridimensionnelle très compacte (ρ = 5.519 g.cm^{-3}). Le tableau VI.1 résume les données cristallographiques de ces trois structures obtenues avec le lanthane.

Tableau VI.1 : Données cristallographiques d'iodates de lanthane.

Composé	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*β* ou *γ* (°)	*V* (Å^3)	Groupe d'espace
$La(IO_3)_3(HIO_3)$	10.685(1)	7.626(1)	14.314(1)	110.231(2)	1094.4(2)	$P2_1/c$
$La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$	22.351(1)	22.351(1)	13.773(1)	120	5958.7(6)	*R*3c
α-$La(IO_3)_3$	12.492(1)	7.072(1)	27.727(3)	102.0(1)	2396.0(5)	*C*c

Le comportement thermique des deux phases $La(IO_3)_3(HIO_3)$ et $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ s'est révélé intéressant à étudier. Ainsi ces deux phases conduisent par chauffage jusqu'à 490°C à leur décomposition partielle menant après refroidissement à température ambiante à la phase β-$La(IO_3)_3$. Les études par ATD/ATG révèlent que $La(IO_3)_3(HIO_3)$ perd 1 mole de HIO_3 entre 360 et 410°C tandis que $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ en perd 1.33 mole (tout d'abord 0.33 mole à 300°C suivie de la perte de 1 mole à 437°C).

Cette nouvelle phase β-$La(IO_3)_3$ différente de la phase α-$La(IO_3)_3$ a été caractérisée sur poudre avec le logiciel Fullprof **[11]**, elle cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace non centrosymétrique $P2_1$. Cette phase β-$La(IO_3)_3$ « basse température » est issue de la transformation à 139°C d'une phase γ-$La(IO_3)_3$ « haute température » elle-même obtenue après la décomposition de $La(IO_3)_3(HIO_3)$ et $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$. Les études de DSC montrent que cette transition de phase est réversible, le passage de β-$La(IO_3)_3$ vers γ-$La(IO_3)_3$ a lieu à 183°C par montée en température. Les figures VI.1 et VI.2 résument le comportement thermique de ces phases du lanthane.

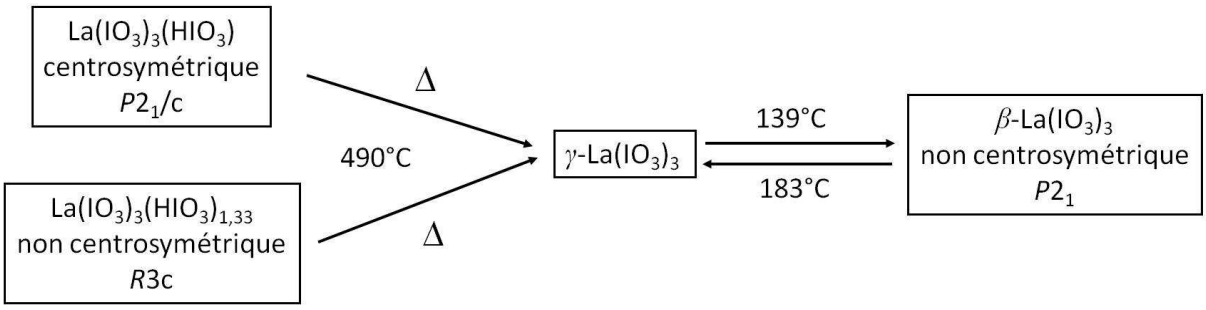


Figure VI.1 : a) Cycle thermique des iodates de lanthane $La(IO_3)_3(HIO_3)$ et $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$.

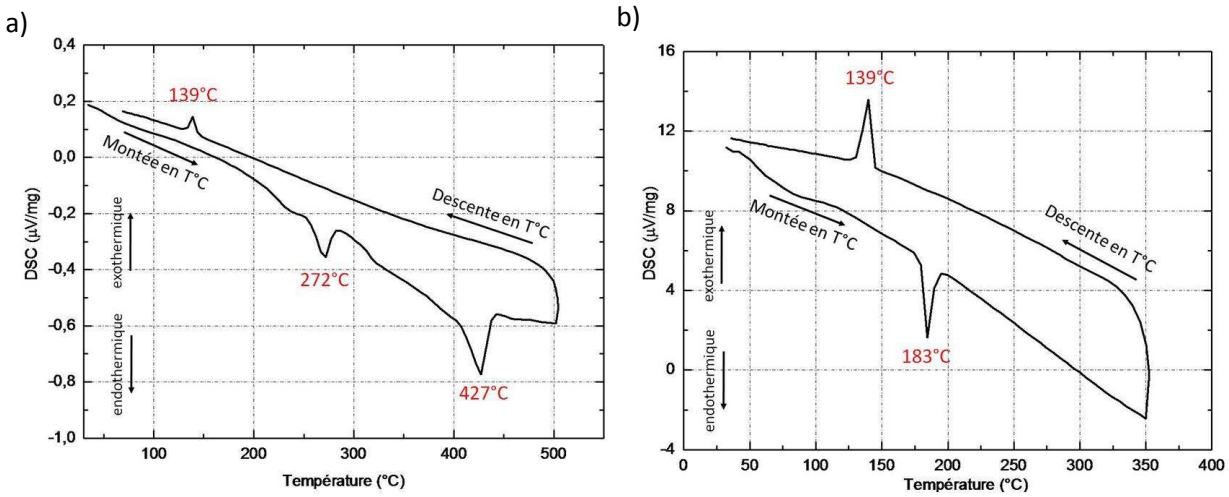


Figure VI.2 : a) Analyse DSC montrant la décomposition de $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$. b) Transition de phase réversible β-$La(IO_3)_3 \rightleftarrows \gamma$-$La(IO_3)_3$ suivie par DSC.

L'étude suivante a donc consisté à analyser les deux phases β-$La(IO_3)_3$ et γ-$La(IO_3)_3$. La première ayant été affinée sur poudre uniquement par la méthode Lebail (affinement des paramètres de maille dans le groupe d'espace $P2_1$), le modèle structural de cette phase a donc été recherché puis affiné (méthode Rietveld). Pour la seconde, aucune étude n'a été jusqu'à présent réalisée car il s'agit d'une phase haute température pour laquelle il est nécessaire d'enregistrer un diagramme avec le maximum d'intensité en fonction de la température (DRX en température). Un affinement du modèle structural a été réalisé également pour cette phase. La phase β-$La(IO_3)_3$ obtenue sous forme de poudre a été resolubilisée dans de l'eau distillée, la solution obtenue a ensuite été placée dans un autoclave et chauffée pour essayer de recristalliser cette phase sous forme de monocristaux. L'étude structurale des cristaux obtenus par synthèse hydrothermale révèle une phase hydratée $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$.

Ces études ont été suivies par des travaux portant sur les phases isostructurales du type $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ (avec Ln^{3+} = Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+} et y = 1 ou 1.33), ainsi que les solutions solides $La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3(HIO_3)_y$ (avec Ln^{3+} = Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Yb^{3+} et y = 1 ou 1.33). L'étude du comportement thermique de toutes ces phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ et $La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3(HIO_3)_y$ (avec y =1 ou 1.33) a été analysé par DSC. Les phases formées $Ln(IO_3)_3$ et $La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ ont été comparées aux phases β-$La(IO_3)_3$ et γ-$La(IO_3)_3$.

Pour finir nous présenterons les études de luminescence menées sur les composés $La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ dopé par Nd^{3+} et Yb^{3+}.

VI.2 Études structurales par DRX sur poudre de β-$La(IO_3)_3$ et γ-$La(IO_3)_3$

Comme nous venons de le rappeler ces deux phases sont issues de la décomposition partielle des phases $La(IO_3)_3(HIO_3)$ ou $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ étudiées par M. Taouti **[4]**.

VI.2.1 Étude de la phase basse température β-$La(IO_3)_3$

Le diffractogramme de poudre de β-$La(IO_3)_3$ a été enregistré sur un diffractomètre Bruker D8 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å). Un affinement sur poudre par la méthode Lebail, en affinant uniquement le profil avec les paramètres de maille et le groupe d'espace a été réalisé avec le logiciel Fullprof **[11]**. Les résultats donnent : a = 7.2548(1) Å, b = 8.5374(1) Å, c = 13.5034(2) Å, β = 97.4918(6) $Å^3$ et V = 829.22(3) $Å^3$. L'affinement mène aux facteurs de reliabilité :

$$R_p = 6.39,\ R_{wp} = 5.56,\ R_{exp} = 4.62 \text{ et } \chi^2 = 1.45 \text{ (Méthode Lebail)}$$

Les paramètres de maille affinés par la méthode Lebail ont été introduits dans le logiciel FOX pour établir un modèle structural et trouver les positions atomiques **[12]**. Le modèle identifié a été affiné dans Fullprof par la méthode Rietveld. Ce nouvel affinement avec le modèle structural dans le groupe d'espace $P2_1$ donne des résultats satisfaisants présentés dans la figure VI.3 et le tableau VI.2.

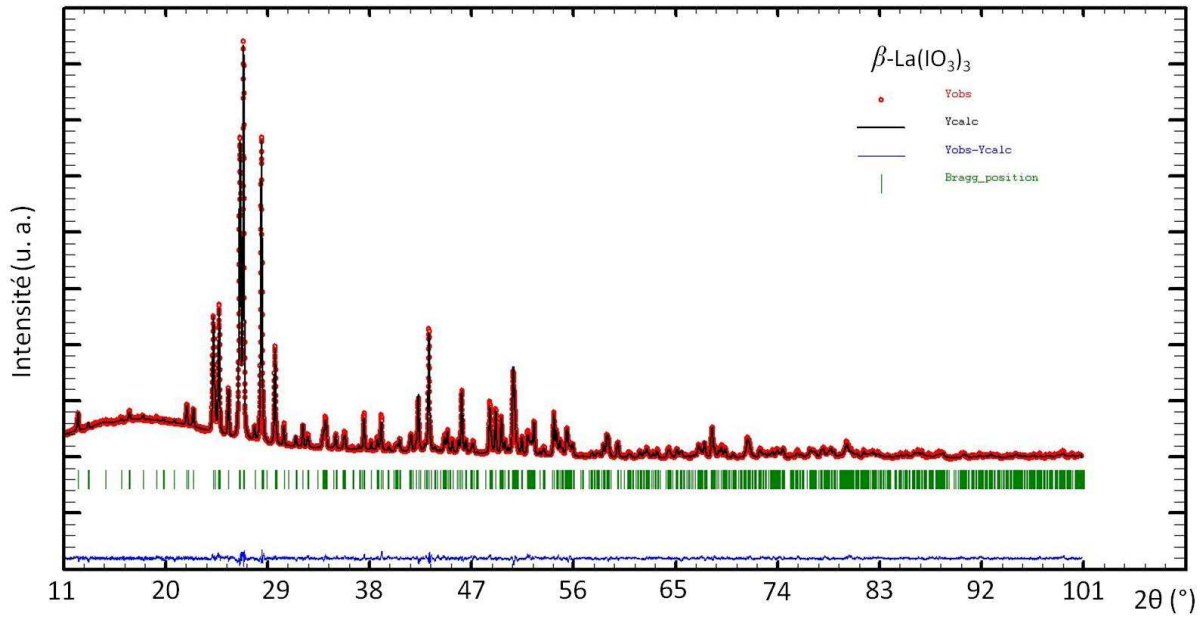


Figure VI.3 : Diffractogramme de poudre de β-$La(IO_3)_3$ enregistré sur le diffractomètre D8 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å) et affiné dans le groupe d'espace $P2_1$ par la méthode Rietveld.

Tableau VI.2 : Données cristallographiques et affinement structural de β-$La(IO_3)_3$.

Formule	**β-$La(IO_3)_3$**
Forme	Polycristaux légèrement marrons
Masse molaire (g.mol^{-1})	663.61
Système cristallin	Monoclinique
Température (K)	293
λ ($K_{\alpha 1}$(Cu)) (Å)	1.54056
Groupe d'espace (n°)	$P2_1$ (4)
***a* (Å)**	7.2539(4)
***b* (Å)**	8.5360(5)
***c* (Å)**	13.5018(7)
β (°)	97.499(2)
***V* (Å^3)**	828.9(1)
Z	4
D_x (g.cm^{-3})	5.32
R_p	9.32
R_{wp}	8.61
R_{exp}	4.56
χ^2	3.56
R_{Bragg}	3.91
R_F	3.75

Les positions atomiques trouvées avec FOX et affinées avec Fullprof sont présentées dans le tableau VI.3. Un facteur d'agitation thermique moyen B_{ov} est affiné (B_{ov} = 2.34(7)). La résolution de cette structure a nécessité d'utiliser des contraintes sur les distances La-O et I-O et sur les angles O-I-O afin d'obtenir un modèle cohérent avec cependant quelques distances I-O restant un peu courtes. L'incertitude allouée à ces valeurs est d'ailleurs importante (2 centièmes). Les distances ont été calculées avec Fullprof et Diamond puis sont répertoriées dans le tableau VI.4.

Tableau VI.3 : Coordonnées atomiques du composé β-$La(IO_3)_3$.

Atome	**x**	**y**	**z**
La1	0.6836(6)	0.8018(5)	0.4000(3)
La2	0.3322(6)	0.2996(6)	0.1079(3)
I1	0.7810(6)	0.5676(7)	0.1436(2)
I2	0.6607(5)	0.2848(6)	0.3670(3)
I3	0.1736(6)	1.0135(6)	0.3899(3)
I4	0.2154(6)	0.5528(6)	0.3441(3)
I5	0.3684(5)	0.8479(6)	0.1447(3)
I6	0.8422(5)	0.0721(7)	0.1313(2)
O11	0.794(4)	0.613(3)	0.274(1)
O12	0.806(4)	0.722(2)	0.060(2)
O13	0.531(1)	0.543(2)	0.142(3)
O21	0.642(4)	0.277(4)	0.233(1)
O22	0.907(1)	0.284(4)	0.390(2)
O23	0.646(3)	0.097(1)	0.432(1)
O31	-0.022(3)	0.901(3)	0.338(2)
O32	0.372(2)	0.969(3)	0.334(2)
O33	0.182(4)	1.059(2)	0.520(1)
O41	0.125(4)	0.445(3)	0.236(1)
O42	0.250(4)	0.377(2)	0.411(2)
O43	0.460(1)	0.578(2)	0.365(3)
O51	0.588(2)	0.901(3)	0.216(2)

O52	0.214(3)	1.007(2)	0.161(2)
O53	0.410(4)	0.880(3)	0.017(1)
O61	1.035(2)	0.196(3)	0.130(2)
O62	0.660(3)	0.210(3)	0.104(2)
O63	0.844(4)	0.000(3)	0.006(1)

Tableau VI.4 : Distances interatomiques (Å) dans le composé β-$La(IO_3)_3$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
La1	O11	2.55(2)	La2	$O12^{V}$	2.45(2)
La1	$O23^{I}$	2.57(1)	La2	O13	2.53(1)
La1	$O31^{II}$	2.54(2)	La2	O21	2.64(2)
La1	$O33^{III}$	2.47(2)	La2	$O61^{VI}$	2.38(2)
La1	$O42^{IV}$	2.61(3)	La2	O62	2.50(2)
La1	O43	2.51(1)	La2	$O63^{VII}$	2.54(2)
La1	O51	2.64(2)	La2	$O53^{V}$	2.76(2)
La1	O32	2.72(2)	La2	O41	2.74(2)
			La2	$O52^{VIII}$	2.77(2)
I1	O11	1.79(1)			
I1	O12	1.76(2)	I4	O41	1.77(2)
I1	O13	1.82(1)	I4	O42	1.75(2)
I1	$O53^{V}$	2.89(2)	I4	O43	1.77(1)
I1	$O41^{II}$	2.84(3)	I4	$O11^{VI}$	3.12(3)
I1	O21	2.99(3)	I4	$O23^{IV}$	3.09(2)
I2	O21	1.79(1)	I5	O51	1.80(2)
I2	O22	1.77(1)	I5	O52	1.79(2)
I2	O23	1.84(1)	I5	O53	1.81(2)
I2	$O33^{III}$	2.94(2)	I5	O13	2.86(1)
I2	O43	2.90(2)	I5	O32	2.75(3)
I2	O42	3.21(3)			
			I6	O61	1.76(2)
I3	O31	1.78(2)	I6	O62	1.77(2)
I3	O32	1.75(2)	I6	O63	1.80(2)
I3	O33	1.80(1)	I6	$O51^{VIII}$	2.71(2)
I3	O52	3.14(3)	I6	$O52^{X}$	2.73(2)
I3	$O42^{I}$	3.16(2)	I6	O21	2.75(3)
I3	$O22^{IX}$	3.01(3)			

Cartes de symétrie : ^{I} (x, y+1, z) ; ^{II} (x+1, y, z) ; ^{III} (-x+1, y-1/2, -z+1) ; ^{IV} (-x+1, y+1/2, -z+1) ; ^{V} (-x+1, y-1/2, -z) ; ^{VI} (x-1, y, z) ; ^{VII} (-x+1, y+1/2, -z) ; ^{VIII} (x, y-1, z) ; ^{IX} (x-1, y+1, z) ; ^{X} (x+1, y-1, z).

Le composé β-$La(IO_3)_3$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace non centrosymétrique $P2_1$ (n°4) avec les paramètres de maille suivants : a = 7.2539(4) Å, b = 8.5360(5) Å, c = 13.5018(7), β = 97.499(2)° et V = 828.9(1) $Å^3$ avec un Z = 4. L'unité asymétrique est constituée de deux entités indépendantes $La(IO_3)_3$.

La sphère de coordination de La1 est constituée de huit atomes d'oxygène provenant de huit groupements iodate formant un prisme trigonal bicapé déformé (Figure VI.4.a) **[13]**. Dans ce prisme l'angle dièdre entre les deux faces trigonales (O32 O51 $O23^{I}$) et (O11 $O42^{IV}$ O43) est de 10.08°. Les distances La1-O sont comprises entre 2.47(2) Å et 2.72(2) Å. Le polyèdre de coordination de La2 est un antiprisme carré monocapé (Figure VI.4.b) **[13]**,

constitué de neuf atomes d'oxygène de neuf groupements iodate. Les deux plans carrés sont formés par ($O53^{V}$ O13 O21 O62) et ($O12^{V}$ $O63^{VII}$ O41 $O52^{VIII}$) avec des déviations des atomes au plan moyen respectivement de 0.039 Å et 0.008 Å, l'angle dièdre entre ces deux plans est égal à 11.70°. Les distances La2-O sont comprises entre 2.38(2) Å et 2.77(2) Å. Le calcul de BVS pour les deux atomes de lanthane La1 et La2 donne les valeurs respectives 2.73 et 3.10 **[14]**.

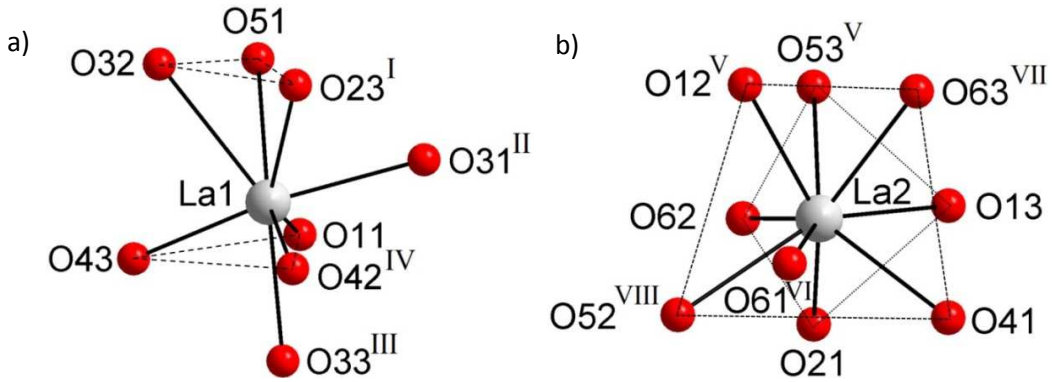


Figure VI.4 : Environnement de atomes de lanthane La1 (a) et La2 (b) dans β-$La(IO_3)_3$.
Cartes de symétrie : ^{I} (x, y+1, z) ; ^{II} (x+1, y, z) ; ^{III} (-x+1, y-1/2, -z+1) ; ^{IV} (-x+1, y+1/2, -z+1) ; ^{V} (-x+1, y-1/2, -z) ; ^{VI} (x-1, y, z) ; ^{VII} (-x+1, y+1/2, -z) ; ^{VIII} (x, y-1, z).

Les angles O-La-O varient entre 54.3° et 147.6° pour La1 et entre 42.2° et 151.6° pour La2. Ils ont été calculés avec le logiciel Gretep, les valeurs des angles sont présentées dans le tableau VI.5.

Tableau VI.5 : Angles calculés avec Gretep (°) dans le composé β-$La(IO_3)_3$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O11	La1	$O31^{II}$	68.9	$O12^{V}$	La2	O41	121.1
O11	La1	O32	115.5	$O12^{V}$	La2	$O52^{VIII}$	83.9
O11	La1	$O33^{III}$	67.7	$O12^{V}$	La2	O62	100.0
O11	La1	$O42^{IV}$	140.6	$O12^{V}$	La2	$O61^{VI}$	75.4
O11	La1	O43	69.2	$O53^{V}$	La2	$O63^{VII}$	77.8
O11	La1	O51	68.8	$O53^{V}$	La2	O13	59.5
O11	La1	$O23^{I}$	141.2	$O53^{V}$	La2	O21	79.7
$O31^{II}$	La1	O32	114.5	$O53^{V}$	La2	O41	138.2
$O31^{II}$	La1	$O33^{III}$	97.0	$O53^{V}$	La2	$O52^{VIII}$	129.9
$O31^{II}$	La1	$O42^{IV}$	100.6	$O53^{V}$	La2	O62	48.9
$O31^{II}$	La1	O43	138.0	$O53^{V}$	La2	$O61^{VI}$	149.8
$O31^{II}$	La1	O51	73.1	$O63^{VII}$	La2	O13	77.8
$O31^{II}$	La1	$O23^{I}$	80.8	$O63^{VII}$	La2	O21	139.4
O32	La1	$O33^{III}$	147.6	$O63^{VII}$	La2	O41	78.8
O32	La1	$O42^{IV}$	103.4	$O63^{VII}$	La2	$O52^{VIII}$	128.3
O32	La1	O43	81.2	$O63^{VII}$	La2	O62	126.7
O32	La1	O51	54.3	$O63^{VII}$	La2	$O61^{VI}$	86.2
O32	La1	$O23^{I}$	56.0	O13	La2	O21	61.7
$O33^{III}$	La1	$O42^{IV}$	76.7	O13	La2	O41	82.0
$O33^{III}$	La1	O43	69.8	O13	La2	$O52^{VIII}$	151.6
$O33^{III}$	La1	O51	136.0	O13	La2	O62	74.6
$O33^{III}$	La1	$O23^{I}$	142.3	O13	La2	$O61^{VI}$	141.5
$O42^{IV}$	La1	O43	113.7	O21	La2	O41	96.8
$O42^{IV}$	La1	O51	146.7	O21	La2	$O52^{VIII}$	91.9

O42^{IV}	La1	O23^{I}	66.9	O21	La2	O62	42.2
O43	La1	O51	89.0	O21	La2	O61^{VI}	127.0
O43	La1	O23^{I}	134.0	O41	La2	O52^{VIII}	91.7
O51	La1	O23^{I}	79.8	O41	La2	O62	138.9
O12^{V}	La2	O53^{V}	74.4	O41	La2	O61^{VI}	60.6
O12^{V}	La2	O63^{VII}	60.4	O52^{VIII}	La2	O62	93.3
O12^{V}	La2	O13	123.0	O52^{VIII}	La2	O61^{VI}	46.9
O12^{V}	La2	O21	141.8	O62	La2	O61^{VI}	140.0
O11	I1	O12	118.1	O43	I4	O42	87.2
O11	I1	O13	87.8	O43	I4	O41	116.7
O12	I1	O13	105.4	O42	I4	O41	89.5
O23	I2	O21	116.4	O51	I5	O53	102.8
O23	I2	O22	91.9	O51	I5	O52	105.4
O21	I2	O22	96.7	O53	I5	O52	101.0
O31	I3	O32	111.7	O63	I6	O62	97.4
O31	I3	O33	115.2	O63	I6	O61	95.4
O32	I3	O33	123.1	O62	I6	O61	99.9

Cartes de symétrie : ^{I} (x, y+1, z) ; ^{II} (x+1, y, z) ; ^{III} (-x+1, y-1/2, -z+1) ; ^{IV} (-x+1, y+1/2, -z+1) ; ^{V} (-x+1, y-1/2, -z) ; ^{VI} (x-1, y, z) ; ^{VII} (-x+1, y+1/2, -z) ; ^{VIII} (x, y-1, z) ; ^{IX} (x-1, y+1, z) ; ^{X} (x+1, y-1, z).

Les huit atomes d'oxygène connectés à La1 proviennent de huit groupements iodate (1 $I(1)O_3$, 1 $I(2)O_3$, 3 $I(3)O_3$, 2 $I(4)O_3$ et 1 $I(5)O_3$) coordonnés de façon monodente (Figure VI.5). De même, neuf groupements iodate (2 $I(1)O_3$, 1 $I(2)O_3$, 1 $I(4)O_3$, 2 $I(5)O_3$ et 3 $I(6)O_3$) sont coordonnés de façon monodente à La2.

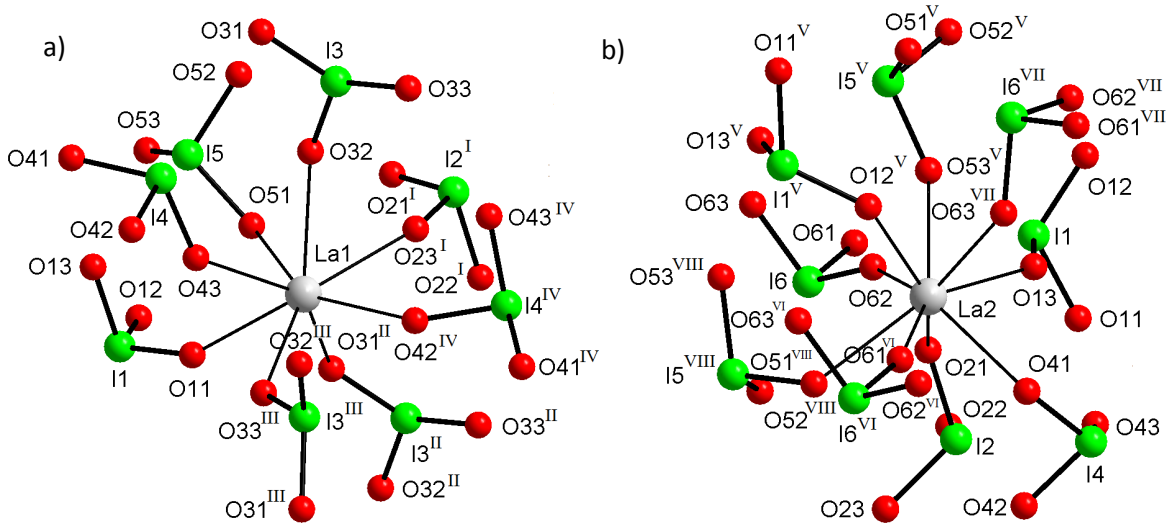


Figure VI.5 : Environnement des atomes de lanthane La1 (a) et La2 (b) (groupements iodate).
Cartes de symétrie : ^{I} (x, y+1, z) ; ^{II} (x+1, y, z) ; ^{III} (-x+1, y-1/2, -z+1) ; ^{IV} (-x+1, y+1/2, -z+1) ; ^{V} (-x+1, y-1/2, -z) ; ^{VI} (x-1, y, z) ; ^{VII} (-x+1, y+1/2, -z) ; ^{VIII} (x, y-1, z).

Les six atomes d'iode adoptent une configuration tétraédrique du type AX_3E. Les liaisons covalentes pour les atomes d'iode sont comprises entre 1.75(2) Å et 1.84(1) Å. Les atomes d'iode complètent chacun leur sphère de coordination par deux (I4 et I5) ou trois (I1, I2, I3 et I6) interactions comprises entre 2.71(2) Å et 3.21(3) Å. Le calcul de BVS pour les six atomes d'iode donne les valeurs comprises entre 5.42 et 5.43 pour I2 et I5 et entre 5.61 et 5.96

pour I1, I3, I4 et I6 **[14]**. Cette structure résolue sur poudre révèle des valeurs de BVS élevées en raison de la présence de liaisons I-O très courtes de l'ordre de 1.75(2)-1.76(2) Å, malgré l'utilisation de contraintes. En effet des distances inférieures à 1.77 Å sont rarement rencontrées dans les structures d'iodates.

Chaque groupement iodate (Figure VI.6) coordonne deux ou trois atomes de lanthane La1 et/ou La2 de façon monodente. Seul l'atome d'oxygène O22 de I(2)O_3 ne coordonne pas d'atome de lanthane.

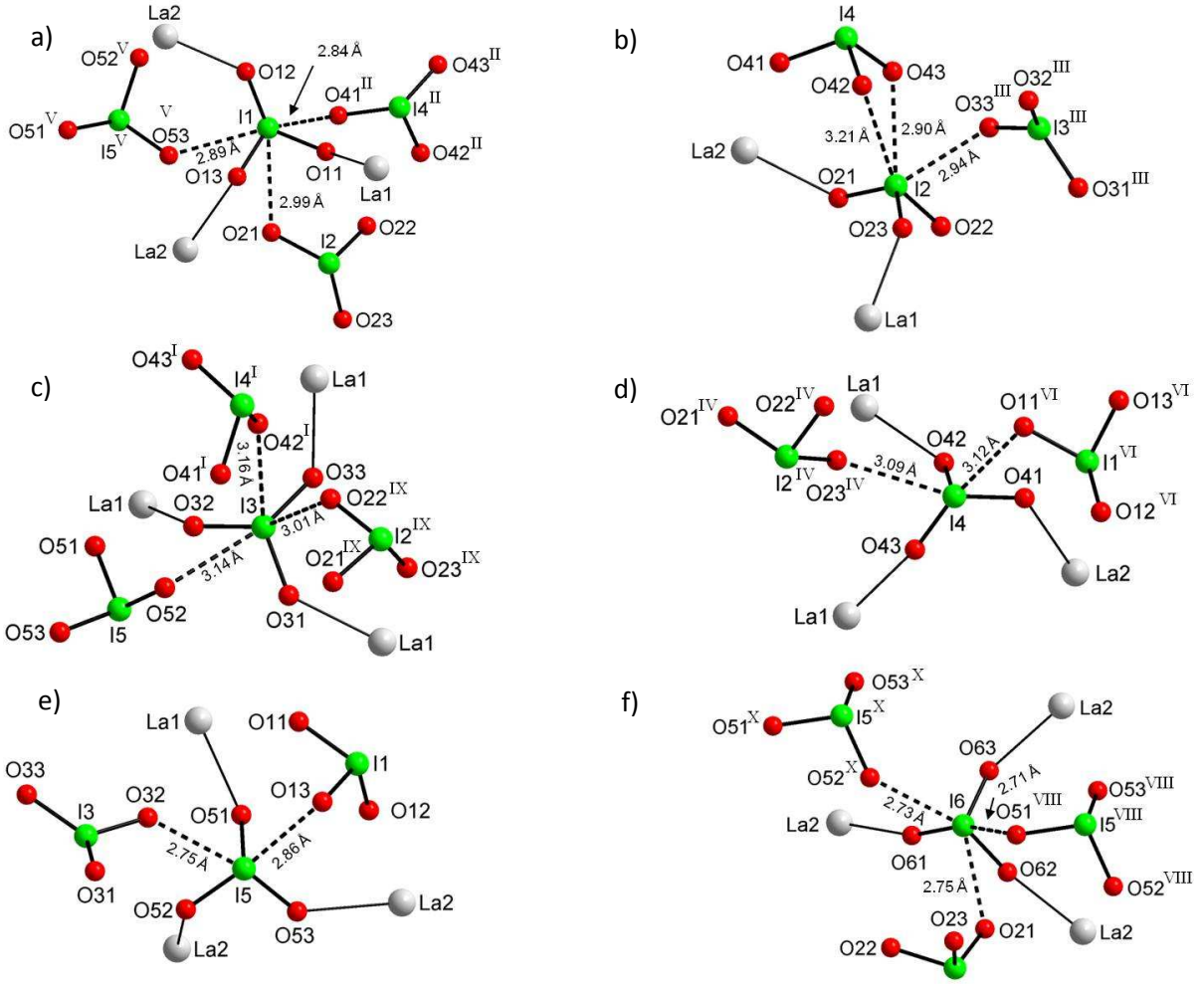
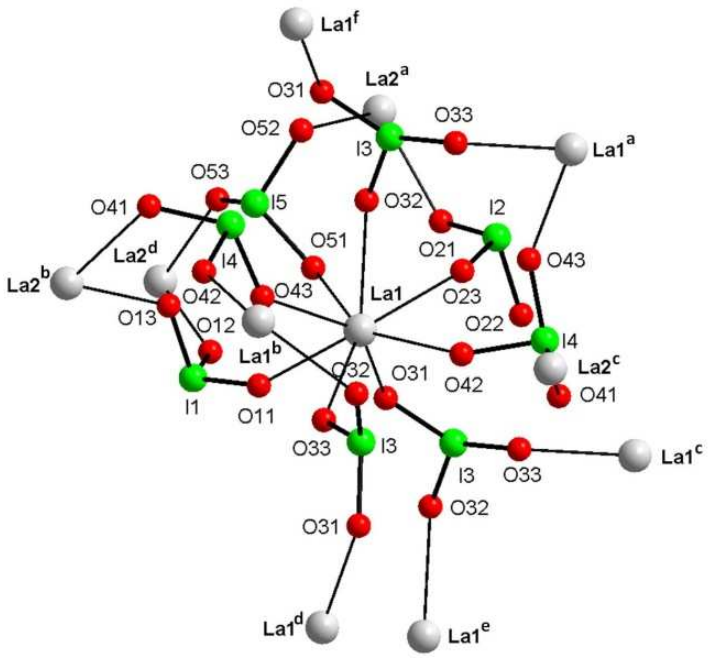


Figure VI.6 : Environnement des atomes d'iode I1 à I6 (a → f) dans β-La$(IO_3)_3$.
Cartes de symétrie : [I] (x, y+1, z) ; [II] (x+1, y, z) ; [III] (-x+1, y-1/2, -z+1) ; [IV] (-x+1, y+1/2, -z+1) ; [V] (-x+1, y-1/2, -z) ; [VI] (x-1, y, z) ; [VIII] (x, y-1, z) ; [IX] (x-1, y+1, z) ; [X] (x+1, y-1, z).

Les atomes de lanthane La1 et La2 possèdent chacun dix voisins liés par l'intermédiaire de ponts iodate : 6 La1 et 4 La2 pour La1 et inversement 4 La1 et 6 La2 pour La2. Les polyèdres de coordination des atomes de lanthane ne se partagent aucun sommet ; les distances intermétalliques La···La sont longueset comprises entre 5.872(6) Å et 7.254 (6) Å (Figures VI.7 et VI.8).

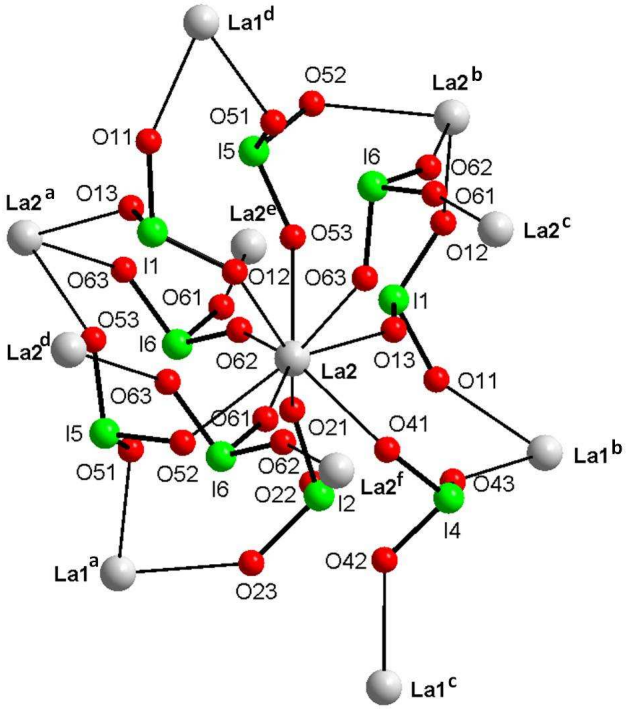


Distances intermétalliques :

d(La1··· La1^{a}) = 5.872(6) Å
d(La1··· La1^{b}) = 5.872(6) Å
d(La1··· La1^{c}) = 6.584(6) Å
d(La1··· La1^{d}) = 6.584(6) Å
d(La1··· La1^{e}) = 7.254(6) Å
d(La1··· La1^{f}) = 7.254(6) Å

d(La1··· La2^{a}) = 6.122(6) Å
d(La1··· La2^{b}) = 6.148(6) Å
d(La1··· La2^{c}) = 6.660(6) Å
d(La1··· La2^{d}) = 6.844(6) Å

Figure VI.7 : Environnement de l'atome de lanthane La1 et ses proches voisins (β-La(IO$_3$)$_3$).



Distances intermétalliques :

d(La2··· La2^{a}) = 5.872(7) Å
d(La2··· La2^{b}) = 5.872(7) Å
d(La2··· La2^{c}) = 6.802(6) Å
d(La2··· La2^{d}) = 6.802(6) Å
d(La2··· La2^{e}) = 7.254(6) Å
d(La2··· La2^{f}) = 7.254(6) Å
d(La2··· La1^{a}) = 6.122(6) Å
d(La2··· La1^{b}) = 6.148(6) Å
d(La2··· La1^{c}) = 6.666(6) Å
d(La2··· La1^{d}) = 6.844(6) Å

Figure VI.8 : Environnement de l'atome de lanthane La2 et ses proches voisins (β-La(IO$_3$)$_3$).

L'étude structurale révèle une organisation tridimensionnelle. La projection dans le plan (001), montre une couche de polyèdres La(2)O$_9$ juste superposée aux polyèdres La(1)O$_8$ (Figure VI.9.a). Ces couches interconnectées entre elles s'alternent dans la direction [001] comme vue dans la projection (100) (Figure VI.10). La projection dans le plan (010), permet d'observer les distances les plus longues (La1···La1 = La2···La2 = 7.254(6) Å) correspondant au paramètre *a* (figure VI.9.b).

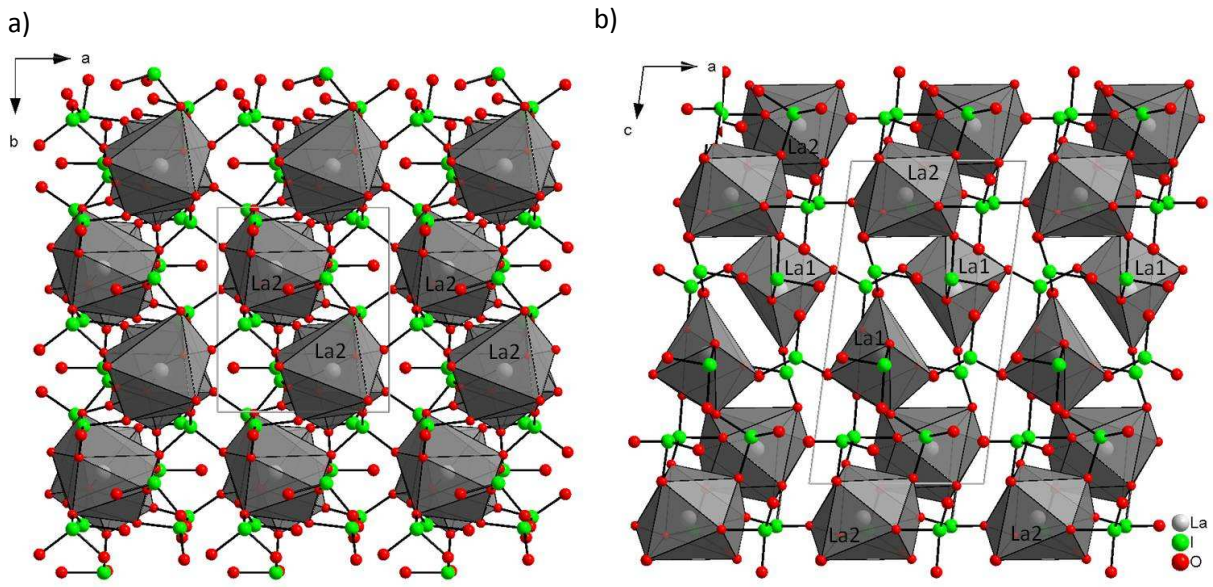


Figure VI.9 : Projection de la structure dans les plans ; a) (001) et b) (010) pour β-$La(IO_3)_3$.

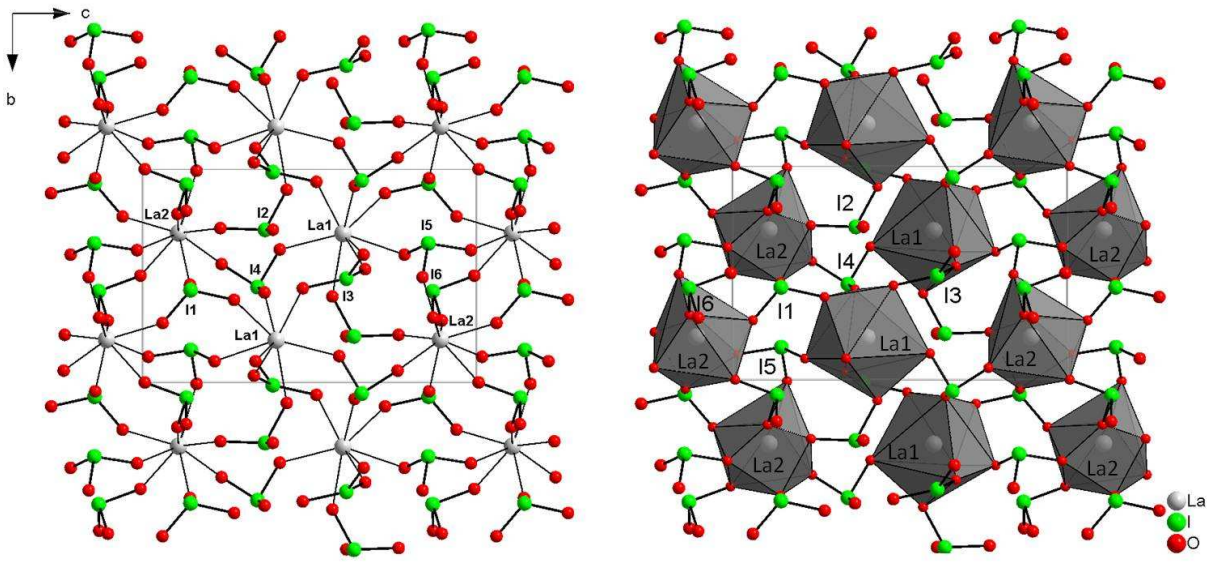


Figure VI.10 : Projection de la structure dans le plan (100) pour β-$La(IO_3)_3$.

VI.2.2 Étude de la phase haute température γ-$La(IO_3)_3$

La phase γ-$La(IO_3)_3$ a été obtenue au cours de la décomposition des phases $La(IO_3)_3(HIO_3)$ et $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$. Elle est stable au dessus de 183°C (caractérisation par DSC). Afin de réaliser une étude structurale de la phase γ-$La(IO_3)_3$, il est nécessaire de faire un enregistrement par DRX à une température supérieure à 183°C. Le suivi de la décomposition des phases $La(IO_3)_3(HIO_3)$ et $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ a été réalisé par DRX sur poudre à la longueur d'onde du cobalt (λ=1.78897 Å) sous atmosphère d'hélium en utilisant un programme en température. Pour cela, deux mesures ont été effectuées dont les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau VI.6, un diagramme de poudre est mesuré toutes les deux minutes.

Tableau VI.6 : Programme pour l'étude des phases $La(IO_3)_3(HIO_3)$ et $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1,33}$.

Numero de segment	Type de Segment	Température initial (°C)	Température finale (°C)	Vitesse de chauffe ou de refroidissement (°C/min)	Durée du palier (h)
1	Palier	25	25	/	2
2	Montée T°C	25	490	1	/
3	Palier	490	490	/	2
4	Descente T°C	490	220	1	/
5	Palier	220	220	/	2
6	Descente T°C	220	100	1	/
7	Palier	100	100	/	2
8	Montée T°C	100	150	1	/
9	Palier	150	150	/	2
10	Montée T°C	150	220	1	/
11	Palier	220	220	/	2
12	Descente T°C	220	20	1	/
13	Palier	20	20	/	2

Les deux phases ont un comportement assez similaire en température, subissant une décomposition partielle avec perte respective de 1 mol d'acide iodique HIO_3 pour $La(IO_3)_3(HIO_3)$ et de 1.33 mol pour $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ (Figures VI.11 et VI.12). Les deux figures montrent l'apparition, au cours de la décomposition (segment n°2), du premier palier (segment n°3) et au début du refroidissement (segment n°4), de phases cristallisées qui existent entre 290 et 490°C. Cependant la cristallisation semble moins nette dans le cas de la phase $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$. On observe ensuite la formation d'une phase haute température à 440°C caractérisée comme étant γ-$La(IO_3)_3$. Cette phase est stable jusqu'à 139°C où la transition structurale en phase non centrosymétrique β-$La(IO_3)_3$ est obtenue par refroidissement. Une nouvelle remontée suivie d'un nouveau refroidissement en température permet de montrer qu'il s'agit d'un phénomène réversible entre les phases β-$La(IO_3)_3$ et γ-$La(IO_3)_3$.

Un palier de 2h sur la phase γ-$La(IO_3)_3$ a permis d'obtenir un diagramme de poudre haute température pour réaliser une étude structurale.

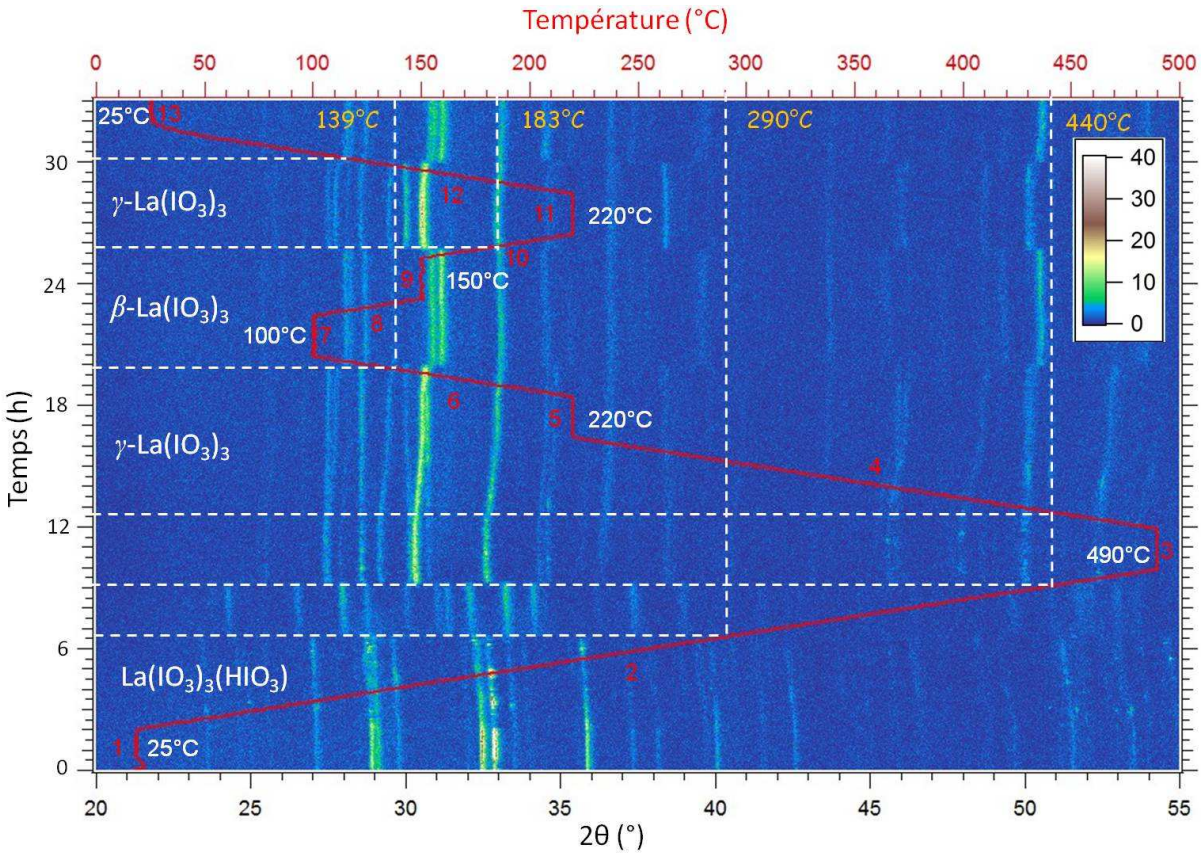


Figure VI.11 : Evolution du diffractogramme de poudre enregistré à la longueur d'onde du cobalt $K_{\alpha 1}$ (λ=1.78897 Å) en fonction du temps et de la température de $La(IO_3)_3(HIO_3)$.

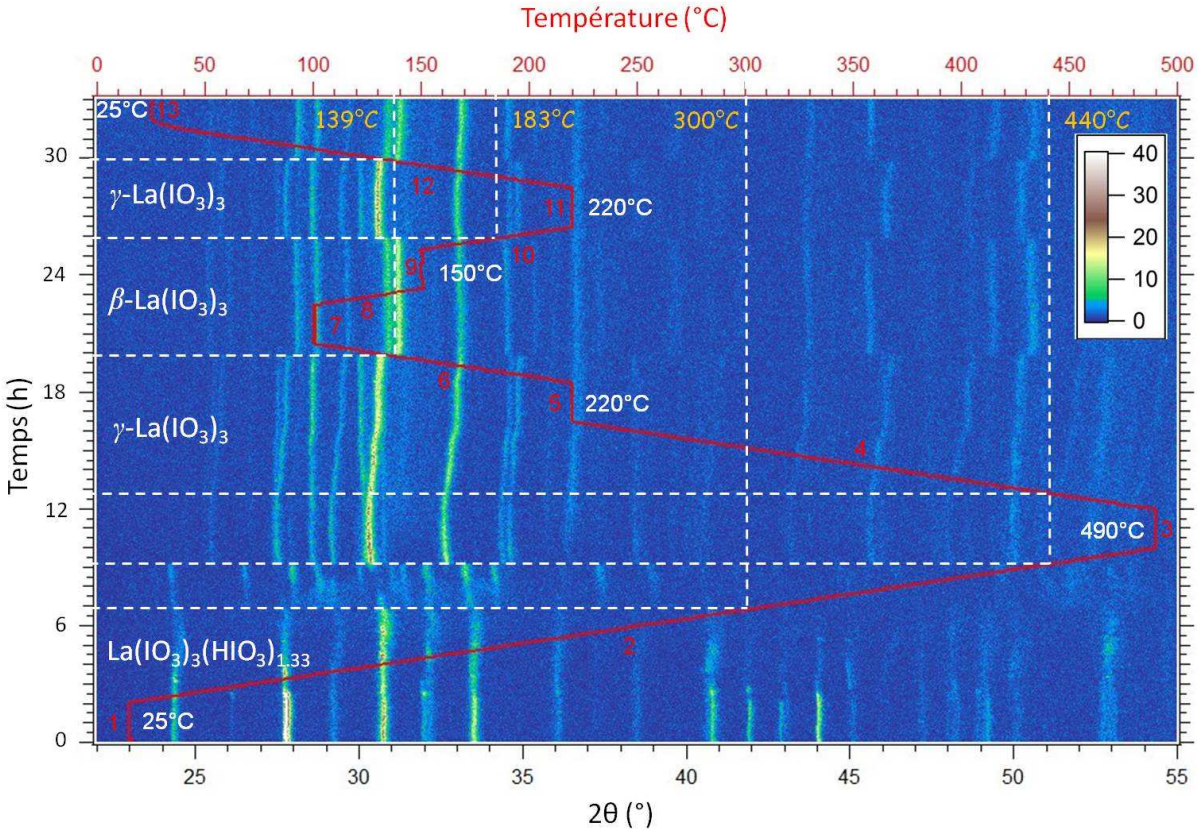


Figure VI.12 : Evolution du diffractogramme de poudre enregistré à la longueur d'onde du cobalt $K_{\alpha 1}$ (λ=1.78897 Å) en fonction du temps et de la température de $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$.

Pour obtenir un enregistrement correct de la phase γ-$La(IO_3)_3$ avec un maximum d'intensité des pics, on a accumulé l'ensemble des diagrammes mesurés à une même température (palier 220°C) dans son domaine d'existence. Un seul diagramme de poudre a ainsi été obtenu contenant toutes les informations sur cette phase.

Un premier affinement sur poudre de la phase γ-$La(IO_3)_3$ a été réalisé avec le logiciel Fullprof par la méthode Lebail dans le groupe d'espace $P2_1/c$ **[11]**. Les paramètres de maille et le groupe d'espace avant affinement ont été préalablement déterminés avec le logiciel CRYSFIRE. Les paramètres de maille obtenus après affinement sont les suivants : a = 7.3515(3) Å, b = 8.6868(4) Å, c = 13.7378(7) Å, β = 99.914(3)° et V = 864.2(2) Å^3. Les résultats d'affinement donnent les facteurs de reliabilité suivants :

$$R_p = 33.2 \; ; \; R_{wp} = 27.6 \; ; \; R_{exp} = 25.14 \text{ et } \chi^2 = 1.21$$

Les paramètres de maille de la phase γ-$La(IO_3)_3$ sont très proches de ceux de la phase α-$Y(IO_3)_3$ et des phases α-$Ln(IO_3)_3$ déjà caractérisées ($P2_1/c$) **[2]**. La phase γ-$La(IO_3)_3$ est donc isostructurale de ces différentes phases. Une recherche des positions atomiques n'a donc pas été nécessaire avec le logiciel FOX. Les positions atomiques de la phase α-$Y(IO_3)_3$ ont été directement utilisées pour l'affinement Rietveld de la nouvelle phase γ-$La(IO_3)_3$. Une impureté La_2O_3 ($Ia\bar{3}$) a également été affinée avec la phase majoritaire permettant d'améliorer la qualité de l'affinement général. L'affinement dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec le logiciel Fullprof **[11]**, est présenté dans la figure VI.13 et le tableau VI.7.

Les facteurs de reliabilité assez élevés peuvent s'expliquer par le fait que le diagramme de la phase γ-$La(IO_3)_3$ n'est pas de très bonne qualité. On observe un bruit de fond important et des intensités faibles pour les pics de diffraction avec un R_{exp} supérieur à 24%.

Les positions atomiques affinées avec Fullprof sont présentées dans le tableau VI.8.

Tableau VI.7 : Données cristallographiques et affinement structural sur poudre de γ-$La(IO_3)_3$.

Formule	**γ-$La(IO_3)_3$**
Forme	Polycristaux légèrement marrons
Masse molaire (g.mol^{-1})	663.61
Système cristallin	Monoclinique
Température (K)	493
λ ($K_{\alpha 1}$(Co)) (Å)	1.78897
Groupe d'espace (n°)	$P2_1/c$ (14)
***a* (Å)**	7.3427(9)
***b* (Å)**	8.684(1)
***c* (Å)**	13.741(2)
***β* (°)**	99.913(8)

V(Å^3)	863.0(4)
Z	4
D_x (g.cm^{-3})	5.11
R_p	37.3
R_{wp}	33.7
R_{exp}	24.24
χ^2	1.94
R_{Bragg}	11.3
R_F	7.84

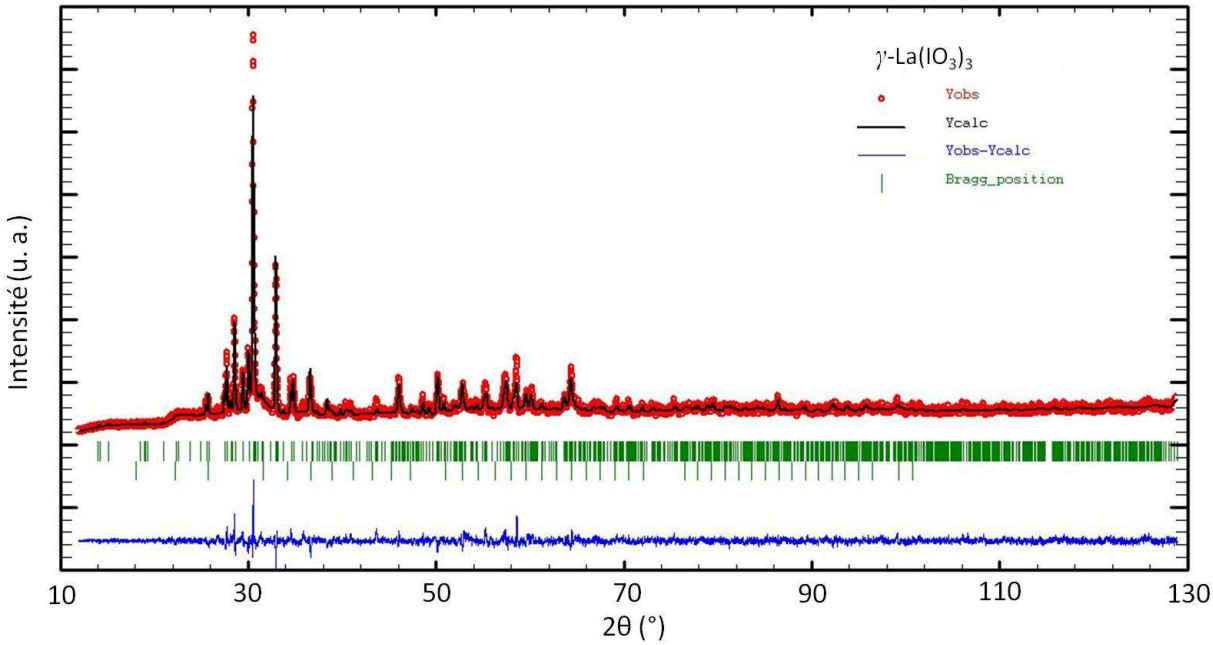


Figure VI.13 : Diffractogramme de poudre de γ-La$(IO_3)_3$ enregistré sur le diffractomètre *Thermodiffraction X* à la longueur d'onde du cobalt $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.78897 Å) et affiné dans le groupe d'espace $P2_1/c$ par la méthode Rietveld.

Tableau VI.8 : Distances interatomiques (Å) dans le composé γ-La$(IO_3)_3$.

Atome	**x**	**y**	**z**
La	0.698(1)	0.7451(9)	0.1453(6)
I1	0.7738(9)	0.9775(9)	0.3978(4)
I2	0.3295(8)	0.7853(9)	-0.1134(5)
I3	0.1718(8)	0.9565(9)	0.1372(5)
O11	0.841(8)	0.937(7)	0.528(1)
O12	0.85(1)	0.833(5)	0.320(5)
O13	0.554(5)	1.067(7)	0.403(5)
O21	0.534(5)	0.772(8)	-0.020(3)
O22	0.113(5)	0.746(8)	-0.076(5)
O23	0.373(9)	0.962(2)	-0.176(3)
O31	-0.055(4)	0.905(7)	0.074(2)
O32	0.379(5)	0.840(7)	0.154(5)
O33	0.118(9)	1.102(5)	0.223(4)

Un facteur d'agitation moyen B_{ov} a été affiné comme dans le cas la phase β-La$(IO_3)_3$, la valeur obtenue est égale à 1.5(3). Les distances calculées avec Fullprof et Diamond sont regroupées dans le tableau VI.9.

Tableau VI.9 : Distances interatomiques (Å) dans le composé γ-La$(IO_3)_3$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
La	O11^{I}	2.60(5)	I1	O11	1.81(2)
La	O12	2.57(6)	I1	O12	1.79(6)
La	O13^{II}	2.42(5)	I1	O13	1.80(4)
La	O21	2.39(4)	I2	O21	1.80(4)
La	O23^{III}	2.65(2)	I2	O22	1.79(5)
La	O31^{IV}	2.60(4)	I2	O23	1.81(3)
La	O32	2.51(4)	I3	O31	1.80(3)
La	O33^{II}	2.41(5)	I3	O32	1.81(5)
			I3	O33	1.82(5)

Cartes de symétrie : ^{I} (x, -y+3/2, z-1/2) ; ^{II} (-x+1, y-1/2, -z+1/2) ; ^{III} (-x+1, -y+2, -z) ; ^{IV} (x+1, y, z).

Le composé γ-La$(IO_3)_3$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/c$ (n°14) avec les paramètres de maille suivants : a = 7.3427(9) Å, b = 8.684(1) Å, c = 13.741(2), β = 99.913(8) et V = 863.0(4) Å^3. Tous les atomes de ce composé sont en position générale.

L'atome de lanthane possède une coordinence huit, la géométrie formée est un prisme trigonal bicapé déformé (Figure VI.14) **[13]**.

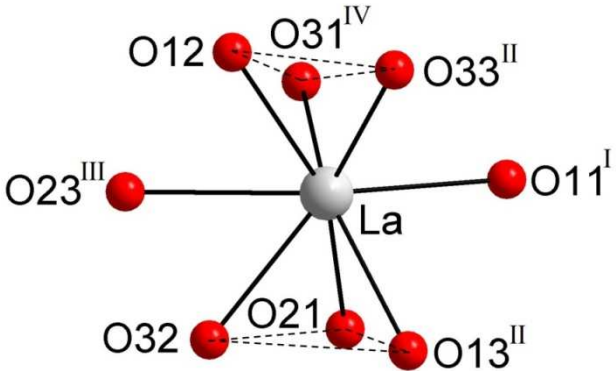


Figure VI.14: Environnement de l'atome de lanthane La dans γ-La$(IO_3)_3$.
Cartes de symétrie : ^{I} (x, -y+3/2, z-1/2) ; ^{II} (-x+1, y-1/2, -z+1/2) ; ^{III} (-x+1, -y+2, -z) ; ^{IV} (x+1, y, z).

Il est possible de définir deux plans trigonaux (O12 O31^{IV} O33^{II}) et (O32 O21 O13^{II}) qui forment un angle dièdre de 10.75°. Les distances La1-O sont comprises entre 2.39(4) Å et 2.65(2) Å. Les angles O-La-O varient entre 50.2° et 156.8° autour de La et sont présentés dans le tableau VI.10 (Gretep et Diamond). Le calcul du BVS pour La est égal à 3.24 **[14]**.

Tableau VI.10 : Angles calculés avec Gretep (°) dans le composé γ-La$(IO_3)_3$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O21	La	O11^{I}	70.4	O12	La	O31^{IV}	89.1
O21	La	O12	156.8	O12	La	O32	96.0
O21	La	O13^{II}	64.2	O12	La	O33^{II}	50.2
O21	La	O31^{IV}	82.0	O12	La	O23^{III}	68.2
O21	La	O32	72.0	O13^{II}	La	O31^{IV}	142.0
O21	La	O33^{II}	152.8	O13^{II}	La	O32	62.9

O21	La	O23^{III}	88.6	O13^{II}	La	O33^{II}	100.4
O11^{I}	La	O12	127.4	O13^{II}	La	O23^{III}	119.7
O11^{I}	La	O13^{II}	79.2	O31^{IV}	La	O32	124.0
O11^{I}	La	O31^{IV}	73.2	O31^{IV}	La	O33^{II}	102.8
O11^{I}	La	O32	135.1	O31^{IV}	La	O23^{III}	73.5
O11^{I}	La	O33^{II}	85.2	O32	La	O33^{II}	122.7
O11^{I}	La	O23^{III}	142.7	O32	La	O23^{III}	57.6
O12	La	O13^{II}	128.7	O33^{II}	La	O23^{III}	118.5
O12	I1	O11	113.5				
O12	I1	O13	133.3				
O11	I1	O13	97.9	O31	I3	O32	127.7
				O31	I3	O33	101.5
O21	I2	O22	117.2	O32	I3	O33	125.3
O21	I2	O23	101.5				
O22	I2	O23	122.4				

Cartes de symétrie : ^{I} (x, -y+3/2, z-1/2) ; ^{II} (-x+1, y-1/2, -z+1/2) ; ^{III} (-x+1, -y+2, -z) ; ^{IV} (x+1, y, z).

L'atome de lanthane est lié à huit atomes d'oxygène provenant de huit groupements iodate (3 $I(1)O_3$, 2 $I(2)O_3$, et 3 $I(3)O_3$) (Figure VI.15). Chaque groupement est lié à La1 de façon monodente.

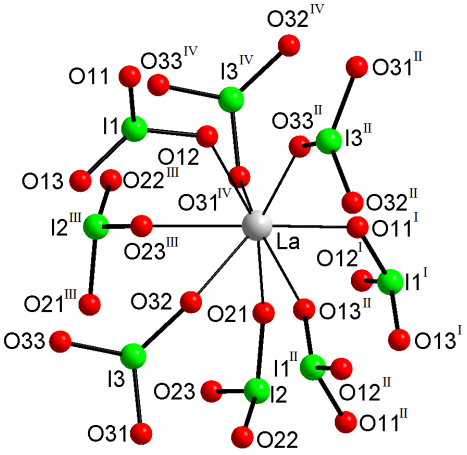


Figure VI.15 : Environnement de l'atome de lanthane dans γ-$La(IO_3)_3$ (groupements iodate).
Cartes de symétrie : ^{I} (x, -y+3/2, z-1/2) ; ^{II} (-x+1, y-1/2, -z+1/2) ; ^{III} (-x+1, -y+2, -z) ; ^{IV} (x+1, y, z).

Les trois atomes d'iode adoptent une configuration tétraédrique du type AX_3E. Les liaisons covalentes pour les atomes d'iode sont comprises entre 1.79(6) Å et 1.82(5) Å. Habituellement les atomes d'iode complètent leurs sphères de coordination par deux ou trois interactions comprises entre 2.4 Å et 3 Å menant à des géométries octaédriques déformées autour des atomes d'iode. Dans cette structure, à l'exception de l'atome d'iode I1 qui possède deux interactions égales à 2.93(6) Å et 3.10(4) Å, les atomes d'iode I2 et I3 n'ont pas d'interactions dans cet intervalle de distance. I3 a une interaction égale à 3.12(3) sinon toutes les valeurs I···O sont supérieures à 3.33 Å. En neconsidérant que les trois liaisons covalentes (entre 1.79(6) Å et 1.82(5) Å), le calcul de BVS pour les trois atomes d'iode donne des valeurs comprises entre 5.06 et 5.19 **[14]**. Cela montre la limite du modèle obtenu sur poudre.

Les groupements $I(1)O_3$, $I(2)O_3$, $I(3)O_3$, (Figure VI.16) coordonnent soit deux soit trois atomes de lanthane (La) de façon bis ou trismonodente. L'atome d'oxygène O22 du groupement $I(2)O_3$ ne coordonne pas d'atome de lanthane.

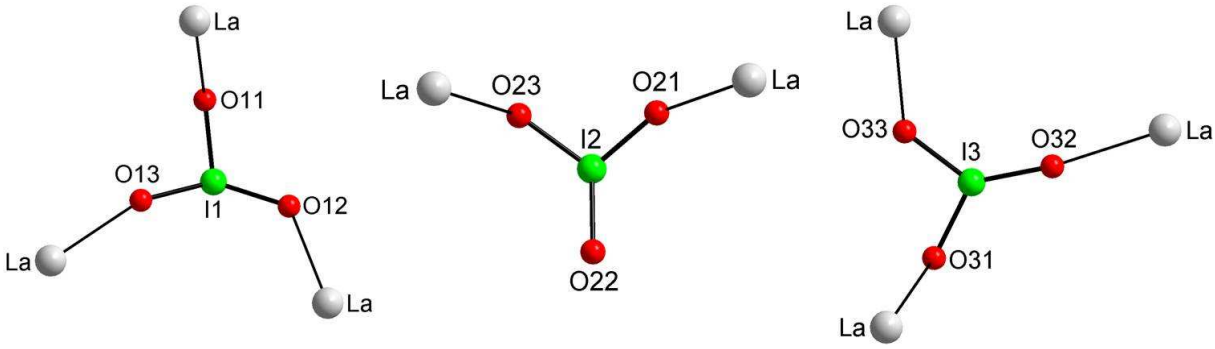
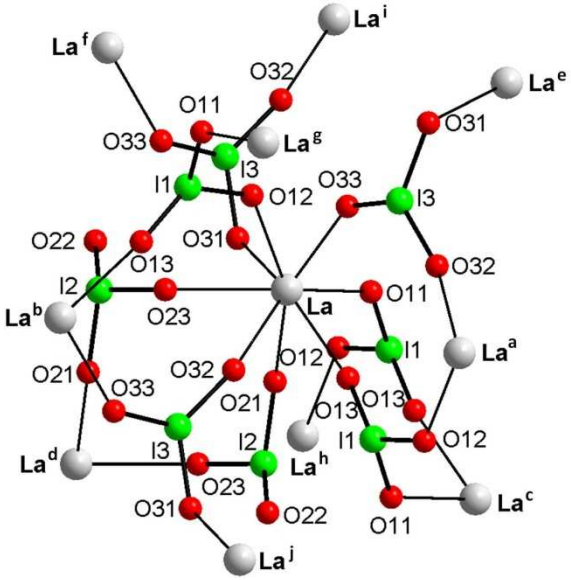


Figure VI.16 : Environnement des atomes d'iode dans γ-$La(IO_3)_3$.

L'atome de lanthane La possède dix voisins liés par l'intermédaire de ponts iodate. Les interactions métalliques La···La sont comprises entre 6.20(1) Å et 7.34 (1) Å (Figure VI.17).



Distances inter métalliques :

d(La··· La^a) = 6.20(1) Å
d(La··· La^b) = 6.20(1) Å
d(La··· La^c) = 6.21(1) Å
d(La··· La^d) = 6.33(1) Å
d(La··· La^e) = 6.51(1) Å
d(La··· La^f) = 6.51(1) Å
d(La··· La^g) = 6.87(1) Å
d(La··· La^h) = 6.87(1) Å
d(La··· La^i) = 7.34(1) Å
d(La··· La^j) = 7.34(1) Å

Figure VI.17 : Environnement de l'atome de lanthane La et ses proches voisins (γ-$La(IO_3)_3$).

L'étude structurale révèle une organisation tridimensionnelle, formée par des polyèdres LaO_8 connectés entre eux par des groupements iodate en pont. Dans le plan (001), on observe les distances intermédaires La···La égales à 6.21(1) Å et 6.33(1) Å, ainsi que la distance La···La la plus longue de 7.34(1) Å qui correspond au paramètre *a* (Figure VI.18.a). Dans le plan (100), les distances intermétalliques observées sont comprises entre 6.20(1) Å et 6.87(1) Å (Figure VI.19). Enfin dans le plan (010), on observe les distances La···La déjà vue (6.20(1) Å et 6.87(1) Å) et la distance intermédiaire 6.51(1) Å (figure VI.18.b).

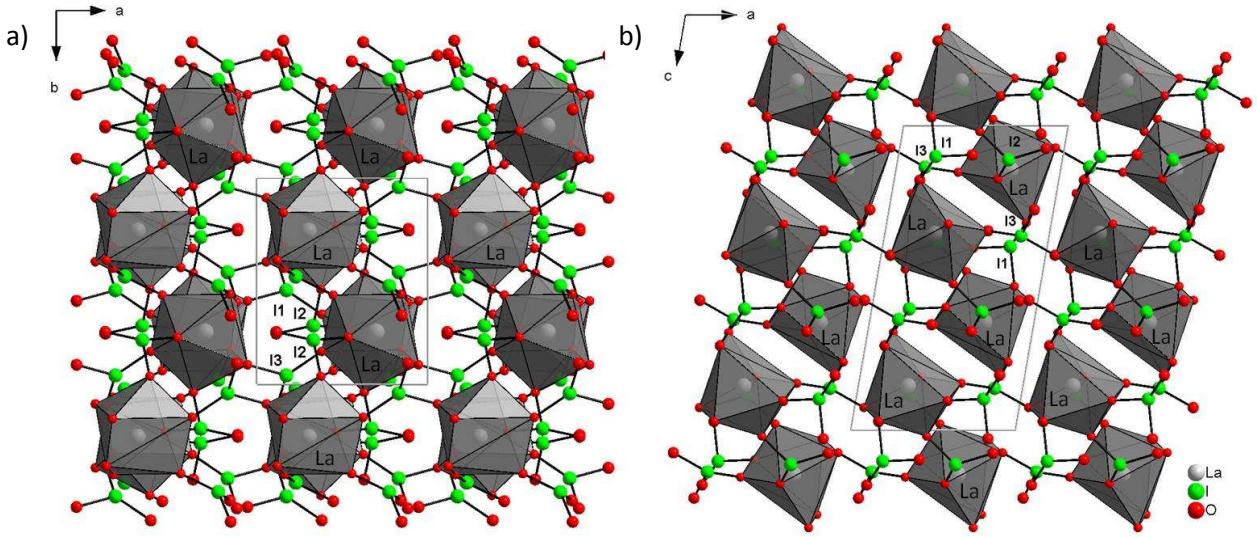


Figure VI.18 : Projection de la structure dans les plans ; a) (001) et b) (010) pour γ-La$(IO_3)_3$.

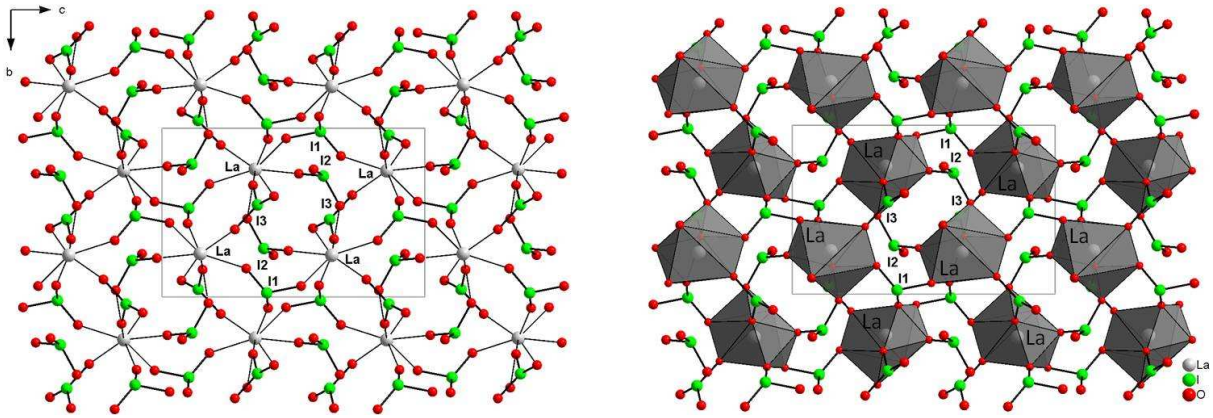


Figure VI.19 : Projection de la structure dans le plan (100) pour γ-La$(IO_3)_3$.

Les deux structures β-La$(IO_3)_3$ et γ-La$(IO_3)_3$, résolues sur poudre par la méthode Rietveld, présentent une organisation tridimensionnelle avec de fortes similitudes structurales. On remarque une dilatation des paramètres de maille (*a* (1.2%), *b* (1.7%), *c* (1.8%) et *V* (4.1%)) qui engendre une diminution de la densité du matériau haute température et une augmentation des distances intermétalliques. La transition structurale du groupe non centrosymétrique $P2_1$ de β-La$(IO_3)_3$ au groupe centrosymétrique $P2_1/c$ (γ-La$(IO_3)_3$) est de type displacive. Ainsi dans la maille non centrosymétrique, on peut noter la présence de pseudo-centres d'inversion (avec un écart maximal de 0.17Å) entre les deux entités indépendantes. Les couples d'atomes liés par ce pseudo-centre sont (La1, La2), (I1, I4), (I2, I5) et (I3, I6). La présence du centre d'inversion dans le groupe centrosymétrique conduit à une seule entité indépendante (Figure VI.20).

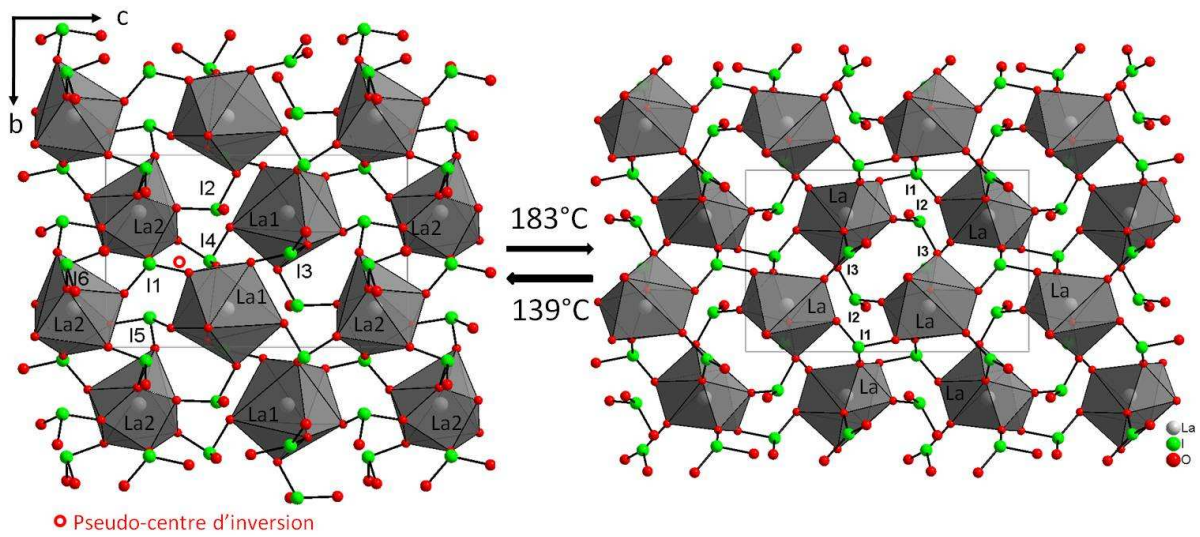


Figure VI.20 : Passage de la phase β-$La(IO_3)_3$ à γ-$La(IO_3)_3$ dans le plan (001).

Ces deux phases sont polymorphes de la phase α-$La(IO_3)_3$ qui elle présente une organisation structurale tridimensionnelle plus compacte. Les polyèdres de coordination des atomes de lanthane de la phase α-$La(IO_3)_3$ se partagent des arêtes conduisant à la formation d'entités trinucléaires liées entre elles par de simples ponts iodate. Le tableau VI.11 présente les données cristallographiques des trois phases α-$La(IO_3)_3$ β-$La(IO_3)_3$ et γ-$La(IO_3)_3$.

Tableau VI.11 : Comparaison entre α-$La(IO_3)_3$, β-$La(IO_3)_3$ et γ-$La(IO_3)_3$.

Composé	**α-$La(IO_3)_3$**	**β-$La(IO_3)_3$**	**γ-$La(IO_3)_3$**
Forme	Plaquette incolore	Polycristaux marrons	Polycristaux marrons
G. E.	*C*c (9)	$P2_1$ (4)	$P2_1$/c (14)
Méthode Analyse	DRX monocristal	DRX poudre	DRX poudre
***a* (Å)**	12.492(1)	7.2539(4)	7.3427(9)
***b* (Å)**	7.072(1)	8.5360(5)	8.684(1)
***c* (Å)**	27.727(3)	13.5018(7)	13.741(2)
***β* (°)**	102.0(1)	97.499(2)	99.913(8)
***V* (Å^3)**	2396.0(5)	828.9(1)	863.0(4)
Z	12	4	4
D_x (g/cm^3)	5.519	5.32	5.11
Entités indépendantes	3	2	1
Coordinence La	[8], [9] et [10]	[8] et [9]	[8]
La-O (Å)	2.395(1) - 2.779(1)	2.38(2) - 2.77(2)	2.39(4) - 2.65(2)
I-O (Å)	1.761(1) - 1.855(1)	1.75(2) - 1.84(1)	1.79(6) - 1.82(5) Å
La··La (Å)	4.559 - 7.503	5.872(6) - 7.254(6)	6.20(1) - 7.34(1)

La phase β-$La(IO_3)_3$ est obtenue sous la forme d'une poudre par décomposition des phases $La(IO_3)_3(HIO_3)$ et $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$. Des essais de solubilisation de cette poudre en solution hydrothermale ont été réalisés. L'analyse structurale de la nouvelle phase cristallisée après synthèse révèle qu'il s'agit d'une phase hydratée du lanthane $La(IO_3)_3{\cdot}H_2O$ et non de la phase β-$La(IO_3)_3$. L'étude structurale est présentée dans le paragraphe suivant.

VI.3 Étude structurale de $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$

VI.3.1 Synthèse de $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$

Les cristaux de $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$ sont obtenus par synthèse hydrothermale en solution aqueuse. On solubilise 7.5×10^{-5} mol d'iodate de lanthane (β-$La(IO_3)_3$), dans 10 mL d'eau. Cette solution préalablement préparée est ensuite placée dans un flacon en téflon, qui est lui-même introduit dans un autoclave. Ce dispositif est mis dans une étuve à 120°C pendant 24h. Un refroidissement rapide (autoclave sortie de l'étuve) mène à des cristaux incolores sous forme de prismes incolores. Ces cristaux sont filtrés, rincés avec de l'eau distillée et séchés à 60°C dans une étuve. Le rendement molaire de la réaction avoisine les 75%.

% massiques calculés : La 20.38 ; I 55.85 ; O 23.47 ; H 0.3

VI.3.2 Caractérisation par DRX sur poudre de $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$

Le diffractogramme de la phase $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$ a été enregistré sur le diffractomètre D5000 à la longueur du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ=1.54056 Å). $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$ a été affinée sur poudre avec Fullprof **[11]** par la méthode Lebail dans le groupe d'espace $P2_1/c$. Pour cela nous avons utilisé les données caractérisées sur monocristal. Les paramètres de maille obtenus après affinement sont les suivants : a = 7.195(1) Å, b = 13.261(2) Å, c = 9.808(1) Å, β = 100.275(6)° et V = 920.8(4) Å^3 (Figure VI.21). Les résultats d'affinement donnent les facteurs de reliabilité suivants : $\boldsymbol{R_p = 12.5 ; R_{wp} = 13.7; R_{exp} = 8.26 \text{ et } \chi^2 = 2.76}$

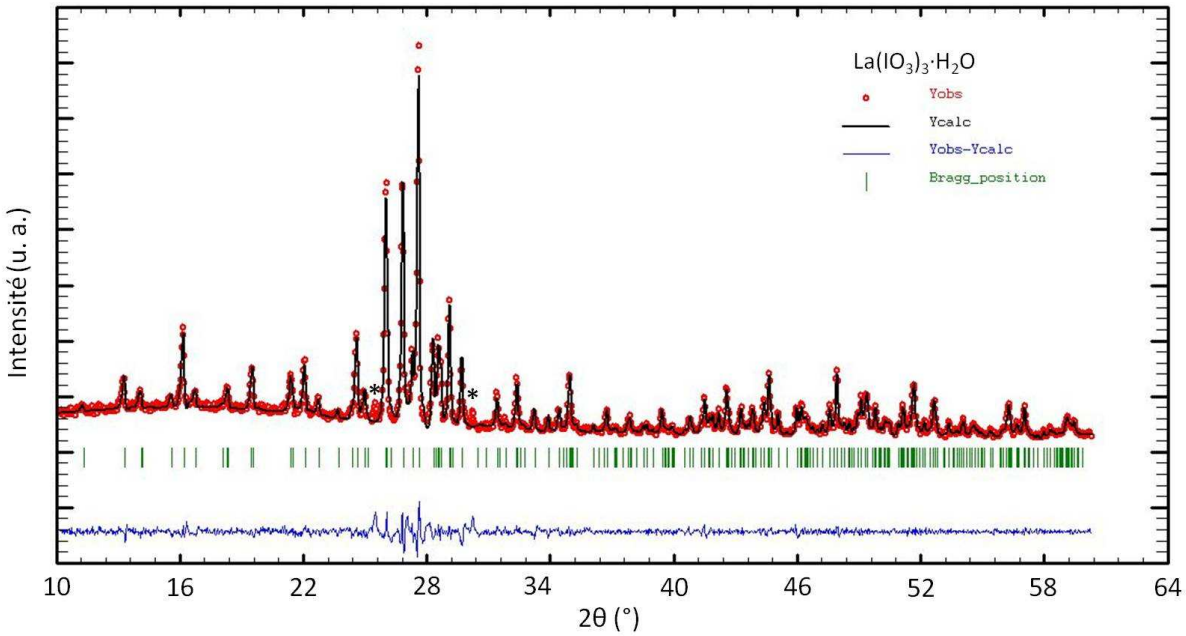


Figure VI.21 : Diffractogramme de poudre de $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$ enregistré sur le diffractomètre D5000 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å) et affiné dans le groupe d'espace $P2_1/c$ par la méthode Lebail.

On note la présence d'une impureté (indiqué sur diagramme par deux étoiles) non identifiée.

VI.3.3 Étude structurale par DRX sur monocristal de $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$

Un monocristal sous forme d'un prisme a été choisi puis monté sur une tête goniométrique. Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ce composé sont présentées dans le tableau VI.12.

Tableau VI.12 : Données cristallographiques et affinement structural de $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$.

Formule	**$La(IO_3)_3 \cdot H_2O$**
Forme - Couleur	Prisme incolore
Dimension du cristal (mm)	0.04x0.1x0.12
Masse molaire (g.mol^{-1})	681.61
Système cristallin	Monoclinique
Température (K)	293
λ ($K_{\bar{\alpha}}$(Ag)) (Å)	0.56087
Groupe d'espace (n°)	$P2_1/n$ (14)
***a* (Å)**	7.177(1)
***b* (Å)**	13.260(1)
***c* (Å)**	9.786(1)
***β* (°)**	100.09(1)
***V* (Å^3) / Z**	916.9(2) / 4
D_x (g.cm^{-3})	4.923
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	7.827
F(000)	1184
Domaine de balayage en θ (°)	2.9-21.4
Limites d'indice (h k l)	-9≤9; -17≤17; -12≤12
Réflexions mesurées	14449
Réflexions indépendantes	2096
Nombre de paramètres affinés	127
R_{int}	0.045
R_1 [(a)]	0.024 (pour 1875 réflexions avec I>2σ (I))
ωR_2 [(b)]	0.044
Qualité de l'affinement (S)	1.207
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e.Å^{-3})	0.941/-0.931

[(a)]$R_1 = \Sigma \, ||Fo|-|Fc||/\Sigma|Fo|$, [(b)]$\omega R_2 = [\Sigma(\omega(Fo^2-Fc^2)^2)/\Sigma(\omega(Fo^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1/[(\sigma^2Fo^2)+(aP)^2+bP]$ et $P = (\max(Fo^2)+2Fc^2)/3$

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope (U_{eq}) sont présentés dans le tableau VI.13 tandis que les facteurs de déplacement anisotrope sont présentés dans le tableau VI.14. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés respectivement dans les tableaux VI.15 et VI.16.

Tableau VI.13 : Coordonnées atomiques du composé $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$.

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å^2)
La	0.3197(1)	0.1457(1)	0.7043(1)	0.008(1)
I1	0.7703(1)	0.0798(1)	0.5445(1)	0.011(1)
I2	-0.0249(1)	0.3976(1)	0.6206(1)	0.009(1)
I3	0.4467(1)	0.3696(1)	0.4459(1)	0.010(1)
O1	0.4912(6)	0.3006(3)	0.8257(4)	0.019(1)
O11	0.6923(6)	-0.0497(3)	0.5217(4)	0.016(1)
O12	1.0048(5)	0.0580(3)	0.6410(4)	0.017(1)
O13	0.6547(6)	0.1138(3)	0.6882(4)	0.019(1)
O21	0.1586(6)	0.4602(3)	0.7407(4)	0.016(1)
O22	0.0681(6)	0.4077(3)	0.4582(4)	0.014(1)
O23	0.0367(6)	0.2679(3)	0.6625(5)	0.020(1)
O31	0.3743(6)	0.2464(3)	0.4996(5)	0.019(1)
O32	0.5117(6)	0.4305(3)	0.6120(4)	0.017(1)
O33	0.6861(5)	0.3377(3)	0.4207(4)	0.016(1)

Tableau VI.14 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes de $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
La	0.008(1)	0.009(1)	0.009(1)	-0.001(1)	0.002(1)	-0.000(1)
I1	0.012(1)	0.012(1)	0.008(1)	-0.000(1)	0.001(1)	0.000(1)
I2	0.010(1)	0.010(1)	0.008(1)	0.000(1)	0.001(1)	0.001(1)
I3	0.009(1)	0.011(1)	0.009(1)	0.001(1)	0.002(1)	-0.001(1)
O1	0.022(2)	0.016(2)	0.017(2)	-0.000(2)	0.002(2)	-0.001(2)
O11	0.018(2)	0.015(2)	0.017(2)	-0.002(2)	0.005(2)	-0.002(2)
O12	0.009(2)	0.020(2)	0.021(2)	-0.004(2)	0.000(2)	-0.002(2)
O13	0.013(2)	0.030(2)	0.013(2)	-0.008(2)	0.002(2)	0.007(2)
O21	0.014(2)	0.018(2)	0.015(2)	-0.002(2)	-0.004(2)	-0.003(2)
O22	0.019(2)	0.016(2)	0.010(2)	0.000(2)	0.008(2)	0.003(2)
O23	0.022(2)	0.014(2)	0.023(2)	0.004(2)	0.001(2)	0.002(2)
O31	0.024(2)	0.012(2)	0.022(2)	0.005(2)	0.005(2)	-0.005(2)
O32	0.024(2)	0.018(2)	0.011(2)	-0.007(2)	0.007(2)	-0.004(2)
O33	0.012(2)	0.024(2)	0.010(2)	0.000(2)	0.003(2)	0.001(2)

Tableau VI.15 : Distances interatomiques (Å) dans le composé $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
La	O13	2.473(4)			
La	O33^{IX}	2.483(4)	I2	O23	1.806(4)
La	O31	2.495(4)	I2	O21	1.806(4)
La	O21^{VII}	2.517(4)	I2	O22	1.833(4)
La	O12^{VI}	2.521(4)	I2	O33^{VI}	2.709(4)
La	O11^{II}	2.540(4)	I2	O22^{XI}	2.697(4)
La	O23	2.574(4)			
La	O1	2.575(4)	I3	O32	1.803(4)
I1	O12	1.803(4)	I3	O31	1.819(4)
I1	O11	1.808(4)	I3	O33	1.828(4)
I1	O13	1.810(4)	I3	O13^{IV}	2.991(4)
I1	O23^{I}	3.230(4)	I3	O22	2.787(4)
I1	O21^{V}	2.988(4)	I3	O32^{XII}	2.738(4)
I1	O12^{X}	3.204(4)			

Cartes de symétrie : ^{I} (x+1, y, z) ; ^{II} (-x+1, -y, -z+1) ; ^{III} (-x+1/2, y+1/2, -z+3/2) ; ^{IV} (x-1/2, -y+1/2, z-1/2) ; ^{V} (x+1/2, -y+1/2, z-1/2) ; ^{VI} (x-1, y, z) ; ^{VII} (-x+1/2, y-1/2, -z+3/2) ; ^{VIII} (x+1/2, -y+1/2, z+1/2) ; ^{IX} (x-1/2, -y+1/2, z+1/2) ; ^{X} (-x+2, -y, -z+1) ; ^{XI} (-x, -y+1, -z+1) ; ^{XII} (-x+1, -y+1, -z+1).

Tableau VI.16 : Angles (°) dans le composé $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O13	La	O33^{IX}	126.5(1)	O12^{VI}	La	O11^{II}	70.3(1)
O13	La	O31	75.5(2)	O13	La	O23	147.8(2)
O33^{IX}	La	O31	140.9(1)	O33^{IX}	La	O23	70.6(1)
O13	La	O21^{VII}	79.7(1)	O31	La	O23	76.5(1)
O33^{IX}	La	O21^{VII}	85.6(1)	O21^{VII}	La	O23	131.8(1)
O31	La	O21^{VII}	133.0(1)	O12^{VI}	La	O23	66.6(1)
O13	La	O12^{VI}	138.1(1)	O11^{II}	La	O23	105.7(1)
O33^{IX}	La	O12^{VI}	77.7(1)	O13	La	O1	77.0(1)
O31	La	O12^{VI}	108.1(1)	O33^{IX}	La	O1	76.2(1)
O21^{VII}	La	O12^{VI}	67.7(1)	O31	La	O1	79.3(1)
O13	La	O11^{II}	75.1(1)	O21^{VII}	La	O1	132.4(1)
O33^{IX}	La	O11^{II}	145.9(1)	O12^{VI}	La	O1	144.8(1)
O31	La	O11^{II}	63.6(1)	O11^{II}	La	O1	137.9(1)
O21^{VII}	La	O11^{II}	71.8(1)	O23	La	O1	82.6(1)
O12	I1	O11	98.8(2)	O23	I2	O21	99.7(2)
O12	I1	O13	98.4(2)	O23	I2	O22	98.9(2)
O11	I1	O13	99.1(2)	O21	I2	O22	101.3(2)
O32	I3	O31	100.6(2)				
O32	I3	O33	97.1(2)				
O31	I3	O33	98.9(2)				

Cartes de symétrie : ^{II} (-x+1, -y, -z+1) ; ^{VI} (x-1, y, z) ; ^{VII} (-x+1/2, y-1/2, -z+3/2) ; ^{IX} (x-1/2, -y+1/2, z+1/2).

$La(IO_3)_3 \cdot H_2O$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$ (n°14) avec les paramètres : a = 7.177(1) Å, b = 13.260(1) Å, c = 9.786(1) Å, β = 100.09(1)° et V = 916.9(2) Å^3. L'unité asymétrique est constituée d'un atome de lanthane, de trois groupements iodate et d'une molécule d'eau (O1) en position générale.

L'atome de lanthane est coordonné à huit atomes d'oxygène, formant un antiprisme d'Archimède (Figure VI.22) **[13]**. Les deux plans carrés définis par (O11^{II} O12^{VI} O23 O31) et (O21^{VII} O33^{IX} O1 O13) forment un angle dièdre de 6.0(2)°. En coordinence huit, le BVS de l'atome de lanthane est égal à 3.12 **[14]**. L'écart des atomes au plan moyen est de 0.037(2) Å et 0.040(2) Å respectivement pour les deux plans. Les atomes d'oxygène sont issus de sept entités iodate et d'une molécule d'eau (O1). Les distances La-O sont comprises entre 2.473(4) Å et 2.575(4) Å tandis que les angles (O-La-O) varient de 63.6(1)° à 147.8(2)°.

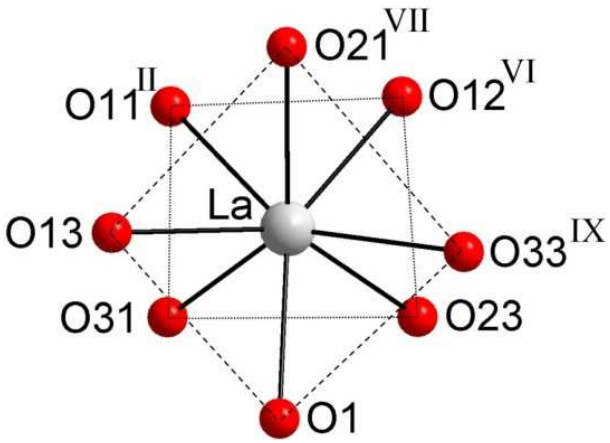


Figure VI.22 : Environnement de l'atome de lanthane La dans $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$.
Cartes de symétrie : [II] (-x+1, -y, -z+1) ; [VI] (x-1, y, z) ; [VII] (-x+1/2, y-1/2, -z+3/2) ; [IX] (x-1/2, -y+1/2, z+1/2).

Les atomes d'iode possèdent une configuration tétraédrique du type AX_3E. Les distances I-O sont comprises entre 1.803(4) Å et 1.833(4) Å. Pour les atomes d'iode I1 et I3, trois interactions comprises entre 2.738(4) Å et 3.230(4) Å complètent l'environnement et mènent à des géométries octaédriques déformées autour des atomes d'iode. Seules deux interactions viennent compléter la sphère de coordination de I2 (2.697(4) Å et 2.709(4) Å). Le calcul de BVS pour les trois atomes d'iode donne des valeurs comprises entre 5.24 et 5.29 **[14]**.

Les groupements iodate (Figure VI.23) coordonnent soit deux soit trois atomes de lanthane de façon bis ou trismonodente. L'atome d'oxygène O32 du groupement $I(3)O_3$ est libre.

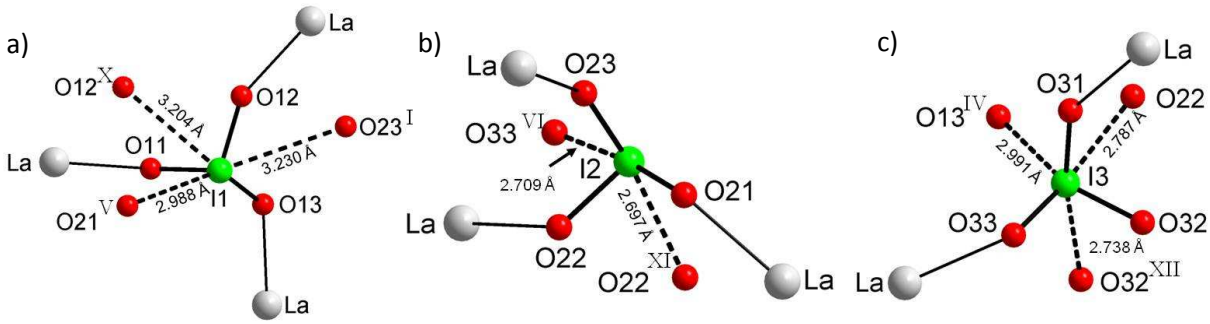


Figure VI.23 : Environnement des atomes d'iode I1, I2 et I3 (a → c) dans $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$.
Cartes de symétrie : [I] (x+1, y, z) ; [IV] (x-1/2, -y+1/2, z-1/2) ; [V] (x+1/2, -y+1/2, z-1/2) ; [VI] (x-1, y, z) ; [X] (-x+2, -y, -z+1) ; [XI] (-x, -y+1, -z+1) ; [XII] (-x+1, -y+1, -z+1).

L'atome de lanthane est connecté à onze voisins via des ponts iodate. Les interactions métalliques La···La sont comprises entre 6.190(1) Ået 7.177(1) Å. L'étude structurale révèle une organisation tridimensionnelle où les polyèdres LaO_8 sont uniquement connectés par des ponts iodate (Figure VI.24).

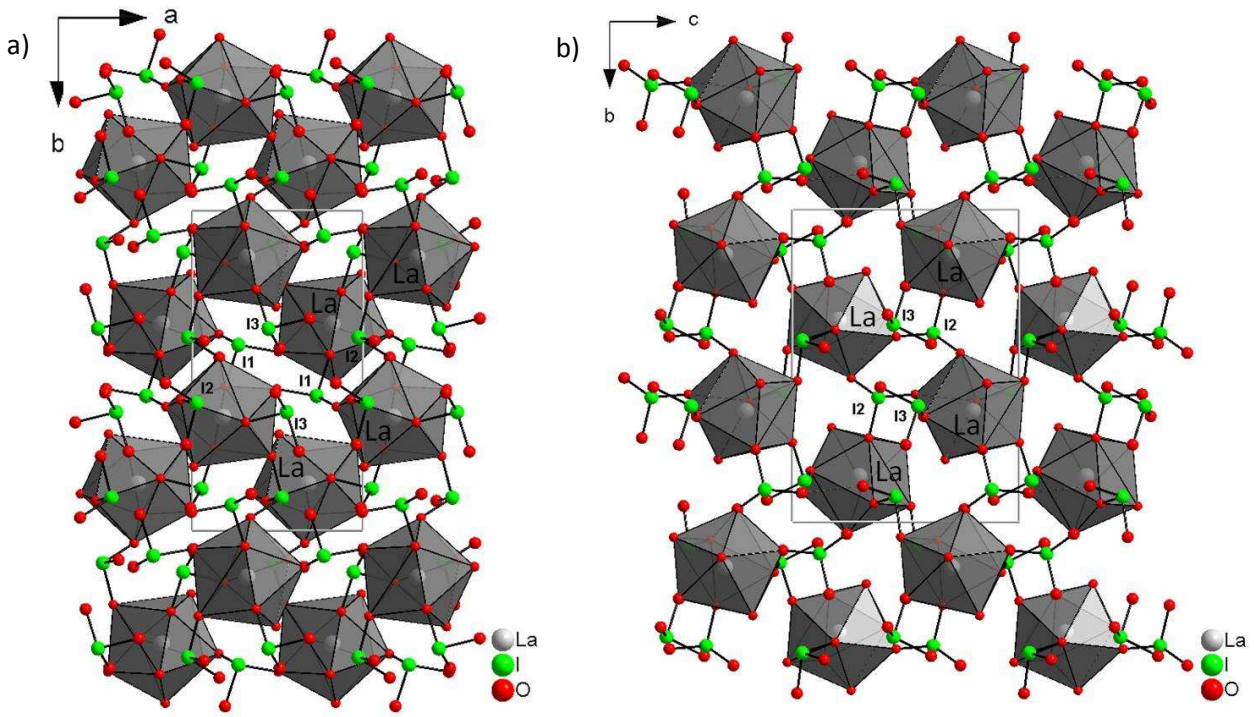


Figure VI.24 : Projection de la structure dans les plans ; a) (001) et b) (100) pour $La(IO_3)_3 \cdot H_2O$.

VI.4 Études des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ avec y = 1 ou 1.33

VI.4.1 Synthèses des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$

Les phases cristallines $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ avec y = 1 ou 1.33 sont obtenues par synthèse en solution d'acide nitrique concentré. On solubilise $5x10^{-4}$ mol de chlorure ou de nitrate de lanthanide ($LnCl_3$ ou $Ln(NO_3)_3.xH_2O$), $2.5x10^{-3}$ mol d'iodate de potassium KIO_3 ou de $LiIO_3$ dans 40 mL d'acide nitrique (7M) afin d'avoir un rapport molaire [*Ln*]/[I] = 1/5. Cette solution préparée dans un bécher est placée sur une plaque chauffante à 50°C. L'évaporation de la solution permet après plusieurs jours (moitié de la solution évaporée) de former soit la phase $Ln(IO_3)_3(HIO_3)$ sous forme de prismes soit la phase $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ sous forme de baguettes. L'obtention de telle ou telle forme de cristaux est fortement dépendante de la vitesse d'évaporation de la solution. Une évaporation rapide favorise la forme prismatique alors qu'une évaporation lente tend à privilégier la phase sous forme de baguettes. Ces cristaux sont filtrés, rincés avec de l'eau distillée et séchés à 60°C dans une étuve. Les phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ ont été obtenues avec le cérium Ce^{3+} (y = 1.33 uniquement), le praséodyme Pr^{3+}, le néodyme Nd^{3+}, le samarium Sm^{3+} et l'europium Eu^{3+}.

VI.4.2 Caractérisations par DRX sur poudre de $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$

L'étude par DRX sur poudre des composés du type $Ln(IO_3)_3(HIO_3)$ avec Ln = Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+} montre qu'ils sont isostructuraux de la phase centrosymétrique $La(IO_3)_3(HIO_3)$. La comparaison (Figure VI.25) met en évidence une évolution de la structure avec un léger décalage des pics vers les grands angles, synonyme d'une légère diminution des paramètres de maille lorsque le rayon atomique du métal diminue (La^{3+} jusqu'à Eu^{3+}).

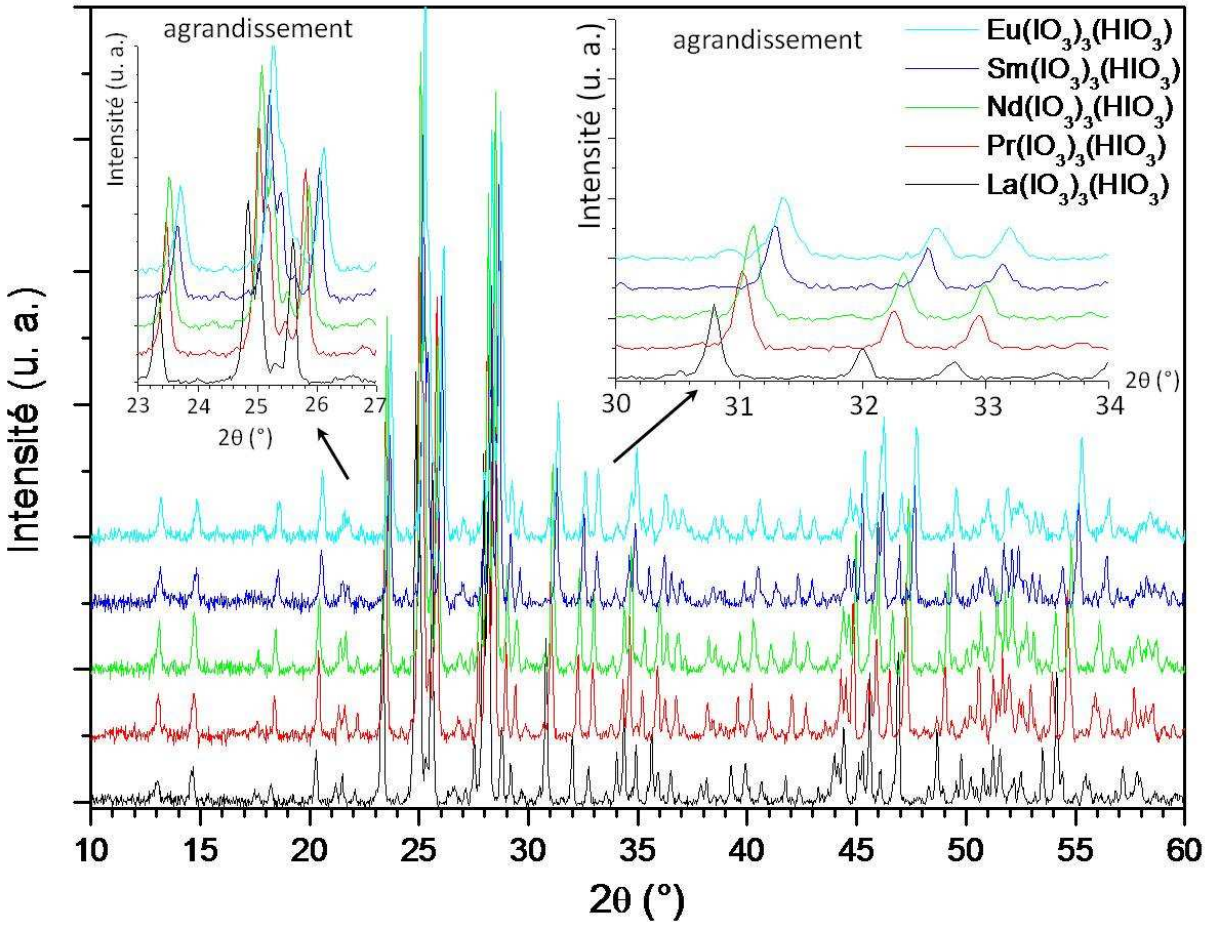


Figure VI.25 : Diffractogrammes de poudre des composés $La(IO_3)_3(HIO_3)$ et $Ln(IO_3)_3(HIO_3)$ avec Ln = Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+} enregistrés à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å).

De même l'étude par DRX sur poudre des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ avec Ln = Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+} montre un isomorphisme avec la phase $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ qui est mis en évidence par une évolution de la position des pics de diffraction (vers les grands angles) lorsqu'on diminue la taille du cation (Figure VI.26).

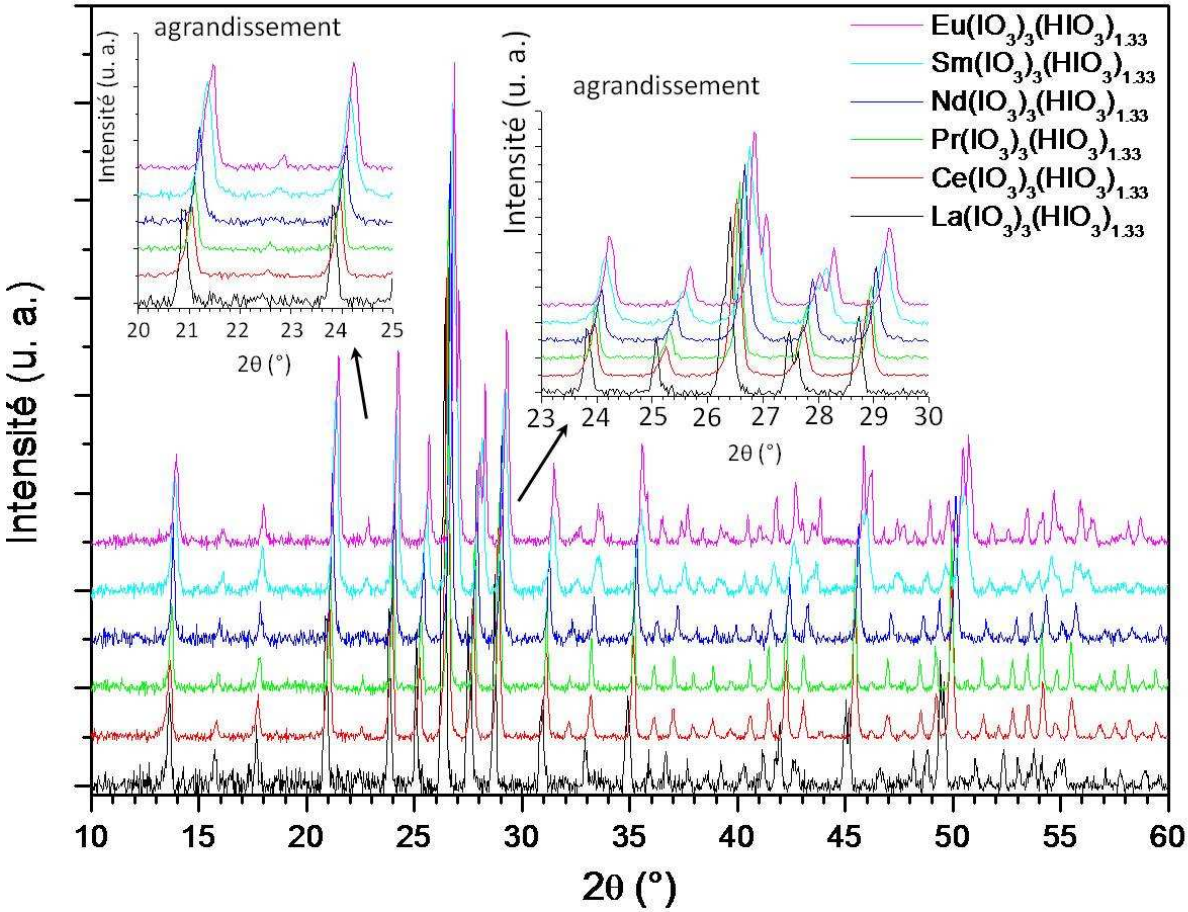


Figure VI.26 : Diffractogrammes de poudre des composés $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ et $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ avec Ln = Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+} enregistrés à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å).

VI.4.3 Études structurales par DRX sur monocristal de $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$

VI.4.3.1 Études structurales des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)$

Des monocristaux sous forme de prisme ont été sélectionnés puis montés sur une tête goniométrique pour les deux phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)$ avec Ln = Pr^{3+} et Nd^{3+}. Aucun monocristal de taille suffisante n'a été obtenu avec le samarium et l'europium. Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ces composés $Ln(IO_3)_3(HIO_3)$ sont présentées dans le tableau VI.17 et sont comparées aux données de la phase $La(IO_3)_3(HIO_3)$ **[15]**.

Tableau VI.17 : Données cristallographiques et affinement structural de $Ln(IO_3)_3(HIO_3)$ comparés à celles de $La(IO_3)_3(HIO_3)$.

Formule	**$La(IO_3)_3(HIO_3)$**	**$Pr(IO_3)_3(HIO_3)$**	**$Nd(IO_3)_3(HIO_3)$**
Forme - Couleur	Prisme incolore	Prisme vert	Prisme violet
Dimension du cristal (mm)	0.10x0.11x0.12	0.06x0.09x0.25	0.02x0.05x0.14
Masse molaire (g.mol^{-1})	839.51	841.51	844.84
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Température (K)	293	293	293
λ ($K_{\bar{\alpha}}$(Ag)) (Å)	0.56087	0.56087	0.56087
Groupe d'espace (n°)	$P2_1/c$ (14)	$P2_1/c$ (14)	$P2_1/c$ (14)
***a* (Å)**	10.685(1)	10.634(1)	10.608(1)
***b* (Å)**	7.626(1)	7.583(1)	7.551(1)
***c* (Å)**	14.314(1)	14.220(1)	14.193(1)
***β* (°)**	110.231(2)	110.57(1)	110.52(1)
***V* (Å^3)**	1094.4(2) / 4	1073.5(2) / 4	1064.7(2) / 4
D_x (g.cm^{-3})	5.089	5.200	5.264
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	8.066	8.524	8.760
F(000)	1460	1468	1472
Domaine de balayage en θ (°)	2.4-21.4	2.4-21.4	2.4-21.4
Limites d'indice (h k l)	-13≤13; -9≤9; -18≤18	-13≤12; -9≤9; -18≤18	-13≤13; -9≤9; -18≤18
Réflexions mesurées	20421	12273	18959
Réflexions indépendantes	2509	2441	2431
Nombre de paramètres affinés	154	154	154
R_{int}	0.041	0.046	0.058
R_1 [(a)]	0.019 (2348, avec I>2σ (I))	0.024 (2252, avec I>2σ (I))	0.032 (2184, avec I>2σ (I))
ωR_2 [(b)]	0.040	0.053	0.059
Qualité de l'affinement (S)	1.209	1.174	1.262
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e.Å^{-3})	1.300/-1.050	1.118/-1.052	1.260/-1.942

[(a)] $R_1 = \Sigma\, ||Fo|-|Fc||/\Sigma|Fo|$, [(b)] $\omega R_2 = [\Sigma(\omega(Fo^2-Fc^2)^2)/\Sigma(\omega(Fo^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1/[(\sigma^2Fo^2)+(aP)^2+bP]$ et $P = (\max(Fo^2)+2Fc^2)/3$

Les composés $Ln(IO_3)_3(HIO_3)$ sont iostructuraux à la phase du lanthane et révèlent une organisation tridimensionnelle dans laquelle les polyèdres des lanthanides sont connectés par des ponts iodate (Figure VI.27). Les distances M-O, M···M et les angles O-M-O varient en fonction du cation et sont comparés dans le tableau VI.18.

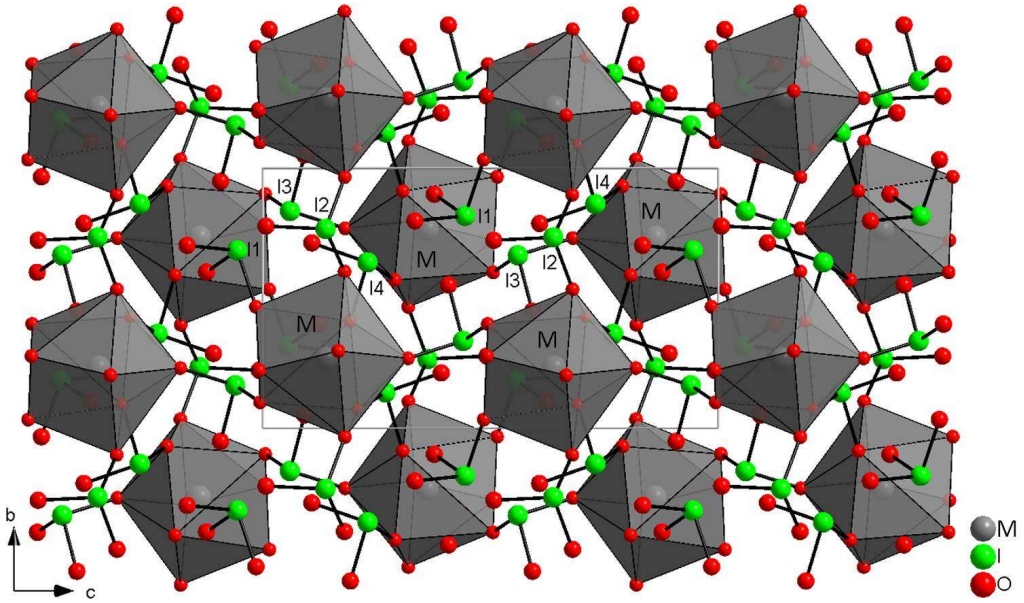


Figure VI.27 : Projection des polyèdres de coordination dans le plan (100).

Tableau VI.18 : Evolution des distances M-O, M···M et des angles O-M-O.

Composé	$La(IO_3)_3(HIO_3)$	$Pr(IO_3)_3(HIO_3)$	$Nd(IO_3)_3(HIO_3)$
M-O (Å)	2.428(3)-2.674(3)	2.386(4)-2.652(4)	2.368(5)-2.634(6)
O-M-O (°)	61.62(1)-143.98(1)	61.3(1)-144.3(1)	61.2(2)-144.5(2)
M···M (Å)	5.739(1)-7.626(1)	5.710(1)-7.583(1)	5.699(1)-7.551(1)

VI.4.3.2 Études structurales des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$

Des monocristaux sous forme de baguette à section hexagonale ont été choisis puis montés sur une tête goniométrique pour les phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ avec Ln = Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+} et Eu^{3+}. Les phases avec Sm^{3+} et Eu^{3+} n'ont pas permis d'obtenir une résolution structurale satisfaisante, les cristaux n'étant pas de bonne qualité. Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ces composés $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ sont présentées dans le tableau VI.19 et sont comparées aux données de la phase $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ **[4]**.

Tableau VI.19 : Données cristallographiques et affinement structural de $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ comparées à celles de $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$.

Formule	$La_3I_{13}O_{39}H_4$	$Pr_3I_{13}O_{39}H_4$	$NdI_{13}O_{39}H_4$
Forme - Couleur	Baguette incolore	Baguette verte	Baguette violette
Dimension du cristal (mm)	0.07x0.08x0.28	0.05x0.06x0.45	0.06x0.06x0.16
Masse molaire (g.mol^{-1})	2694.46	2700.43	2710.42
Système cristallin	Rhomboédrique	Rhomboédrique	Rhomboédrique
Température (K)	293	293	293
λ ($K_{\bar{\alpha}}$(Ag)) (Å)	0.56087	0.56087	0.56087
Groupe d'espace (n°)	*R*3c (14)	*R*3c (14)	*R*3c (14)
***a* (Å)**	22.351(1)	22.239(1)	22.212(1)
***c* (Å)**	13.773(1)	13.622(1)	13.538(1)
***V* (Å^3) / Z**	5958.7(6) / 6	5834.5(6) / 6	5784.4(6) / 6
D_x (g.cm^{-3})	4.505	4.605	4.662
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	7.084	7.484	7.686
F(000)	7056	7068	7086
Domaine de balayage en θ (°)	3.2-21.4	2.5-21.4	2.9-21.4
Limites d'indice (h k l)	-29≤29; -28≤28; -17≤17	-28≤28; -26≤28; -16≤17	-28≤28; -25≤28; -15≤17
Réflexions mesurées	36821	20887	12084
Réflexions indépendantes	3019	2883	2863
Flack	-0.01(9)	0.03(6)	-0.01(8)
Nombre de paramètres affinés	156	166	166
R_{int}	0.050	0.048	0.060
R_1 [(a)]	0.040 (2939, avec I>2σ (I))	0.037 (2830, avec I>2σ (I))	0.051(2689, avec I>2σ (I))
ωR_2 [(b)]	0.098	0.093	0.113
Qualité de l'affinement (S)	1.114	1.058	1.112
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e.Å^{-3})	3.130/-3.210	4.173/-4.159	4.200/-4.220

[(a)]$R_1 = \Sigma\,||Fo|-|Fc||/\Sigma|Fo|$, [(b)]$\omega R_2 = [\Sigma(\omega(Fo^2-Fc^2)^2)/\Sigma(\omega(Fo^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1/[(\sigma^2Fo^2)+(aP)^2+bP]$ et $P = (\max(Fo^2)+2Fc^2)/3$

Les phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ sont isostructurales de $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$. L'étude structurale révèle une organisation tridimensionnelle où les polyèdres de lanthanides sont liés par des groupements iodate en pont. Dans le plan (001), on observe la formation de cycle à six chainons formés par des polyèdres (Figure VI.28). Les longueurs M-O, M···M et les angles O-M-O variant en fonction du cation sont comparés dans le tableau VI.20.

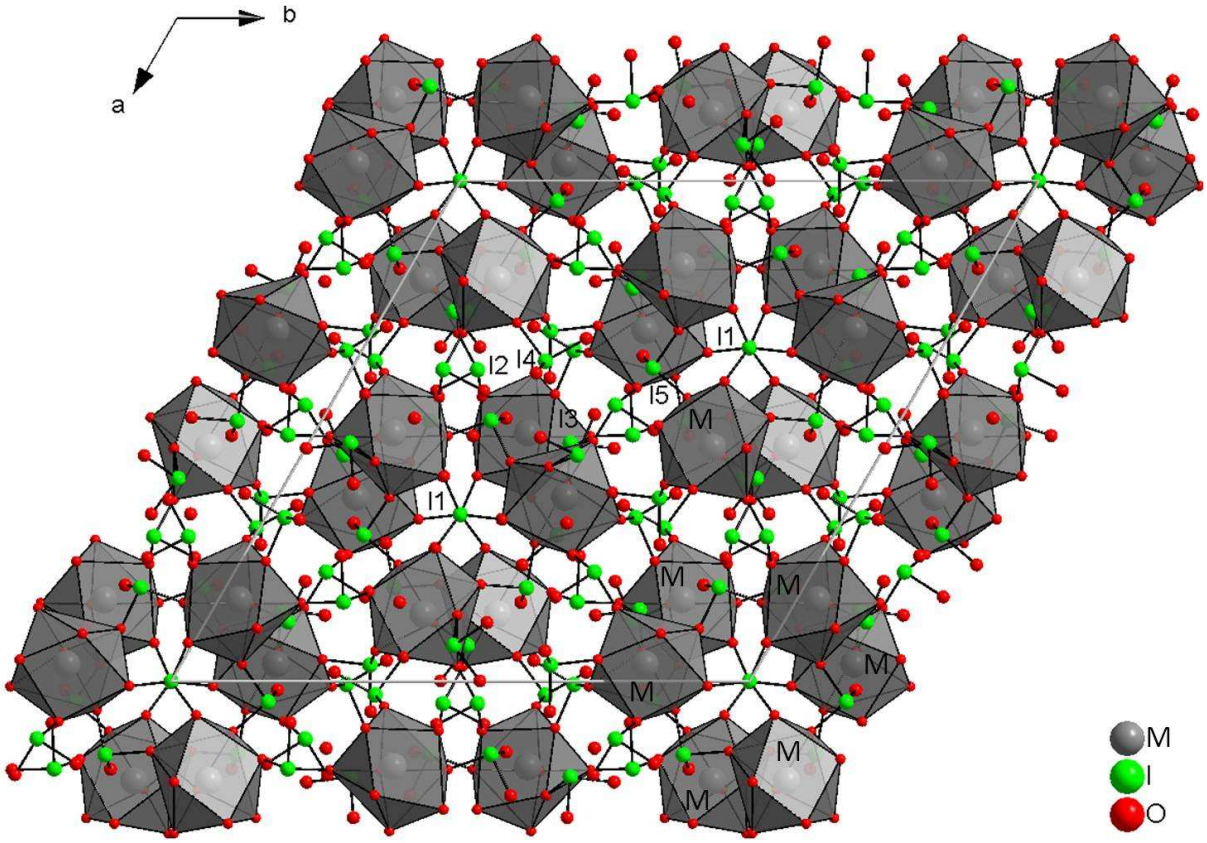


Figure VI.28 : Projection des polyèdres de coordination dans le plan (001).

Tableau VI.20 : Evolution des distances M-O, M···M et des angles O-M-O.

Composé	$La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$	$Pr(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$	$Nd(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$
M-O (Å)	2.490(1)-2.753(1)	2.46(1)-2.78(1)	2.45(1)-2.71(3)
O-M-O (°)	62.8(4)-143.9(4)	61.1(5)-144.8(4)	59.6(8)-146.1(6)
M···M (Å)	7.058(1)-7.598(1)	7.063(1)-7.515(1)	7.080(2)-7.472(1)

VI.4.4 Analyses thermiques des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$

On s'est intéressé au comportement thermique des phases lanthanides $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ (y = 1 ou 1.33) avec Ln = Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}. Le chauffage jusqu'à 460°C par DSC ou 480°C dans un four, mène à la décomposition partielle des phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ en phases $Ln(IO_3)_3$. Le phénomène de décomposition est similaire à celui de $La(IO_3)_3(HIO_3)$ et $La(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$, comme observé pour la phase $Pr(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ (Figure VI.29.a). Par contre, lors de la descente en température, aucune transition de phase n'est observée (Figure VI.29.b), comme le confirme l'étude DSC obtenue après décomposition. En effet les phases $Ln(IO_3)_3$ avec Ln = Ce^{3+} et Pr^{3+} ne présentent aucun phénomène de transition de phase réversible (Figure VI.30).

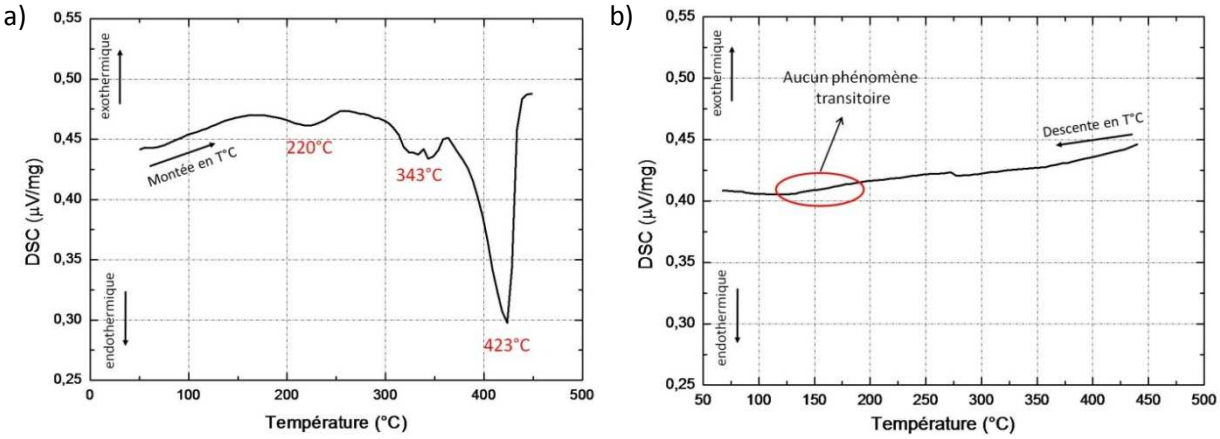


Figure VI.29 : Analyse thermique par DSC du composé pur $Pr(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$;
a) décomposition avec perte de 1.33 mol de HIO_3 en montée de température.
b) aucun phénomène transitoire au cours de la descente en température
(T_{max} = 460°C, vitesse 5°C/min).

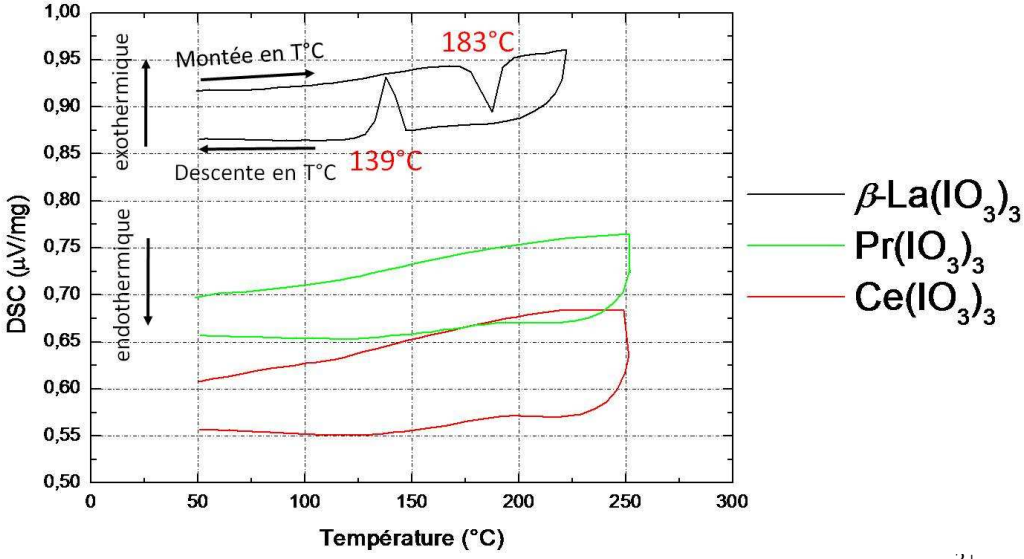


Figure VI.30 : Analyse thermique par DSC des composés $Ln(IO_3)_3$ avec $Ln = Ce^{3+}$ et Pr^{3+} ne montrant aucune transition de phase contrairement à β-$La(IO_3)_3$.

Les tests GSH sont négatifs suggérant que ces phases peuvent être centrosymétriques. L'analyse par DRX sur poudre confirme que les phases $Ln(IO_3)_3$ ne sont pas isostructurales à β-$La(IO_3)_3$ mais elles le sont de la phase haute température γ-$La(IO_3)_3$. Par conséquent, ces phases correspondent aux structures des α-$Ln(IO_3)_3$ déjà caractérisées **[2, 16, 17]**.

VI.4.5 Caractérisations par DRX sur poudre de α-$Ln(IO_3)_3$

Les phases pures lanthanides α-$Ln(IO_3)_3$ sont connues dans la littérature **[16, 17]**. Malgré tout, ces phases ont été affinées avec le logiciel Fullprof dans le groupe d'espace $P2_1/c$ par la méthode Lebail **[11]**. Les paramètres de maille affinés sont présentés dans le tableau VI.21. Leur évolution en fonction du rayon ionique des lanthanides montre une variation linéaire avec une diminution de *a*, *b*, *c* et *V* (Figure VI.31).

Tableau VI.21 : Paramètres de maille affinés dans le groupe d'espace *C*c avec Fullprof.

Composés	Rayon ionique	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*β* (°)	*V* (Å^3)	Groupe d'espace
γ-La$(IO_3)_3$	1.160	7.3427(9)	8.684(1)	13.741(2)	99.913(8)	863.0(4)	$P2_1/c$
α-Ce$(IO_3)_3$	1.143	7.2975(7)	8.589(1)	13.611(2)	100.038(7)	840.1(3)	$P2_1/c$
α-Pr$(IO_3)_3$	1.126	7.2616(4)	8.5741(5)	13.5781(8)	100.085(3)	832.3(2)	$P2_1/c$
α-Nd$(IO_3)_3$	1.109	7.2344(3)	8.5640(3)	13.5477(5)	99.976(2)	826.7(1)	$P2_1/c$
α-Sm$(IO_3)_3$	1.079	7.1755(8)	8.5341(9)	13.478(2)	99.778(8)	813.3(4)	$P2_1/c$
α-Eu$(IO_3)_3$	1.066	7.1546(3)	8.5284(4)	13.4562(7)	99.781(2)	809.1(1)	$P2_1/c$
α-Gd$(IO_3)_3$	1.053	7.1343(3)	8.5219(3)	13.4374(6)	99.749(3)	805.2(1)	$P2_1/c$
α-Y$(IO_3)_3$	1.019	7.038(2)	8.466(1)	13.317(2)	99.65(1)	782.3(2)	$P2_1/c^*$

* Phase α-Y$(IO_3)_3$: données monocristal

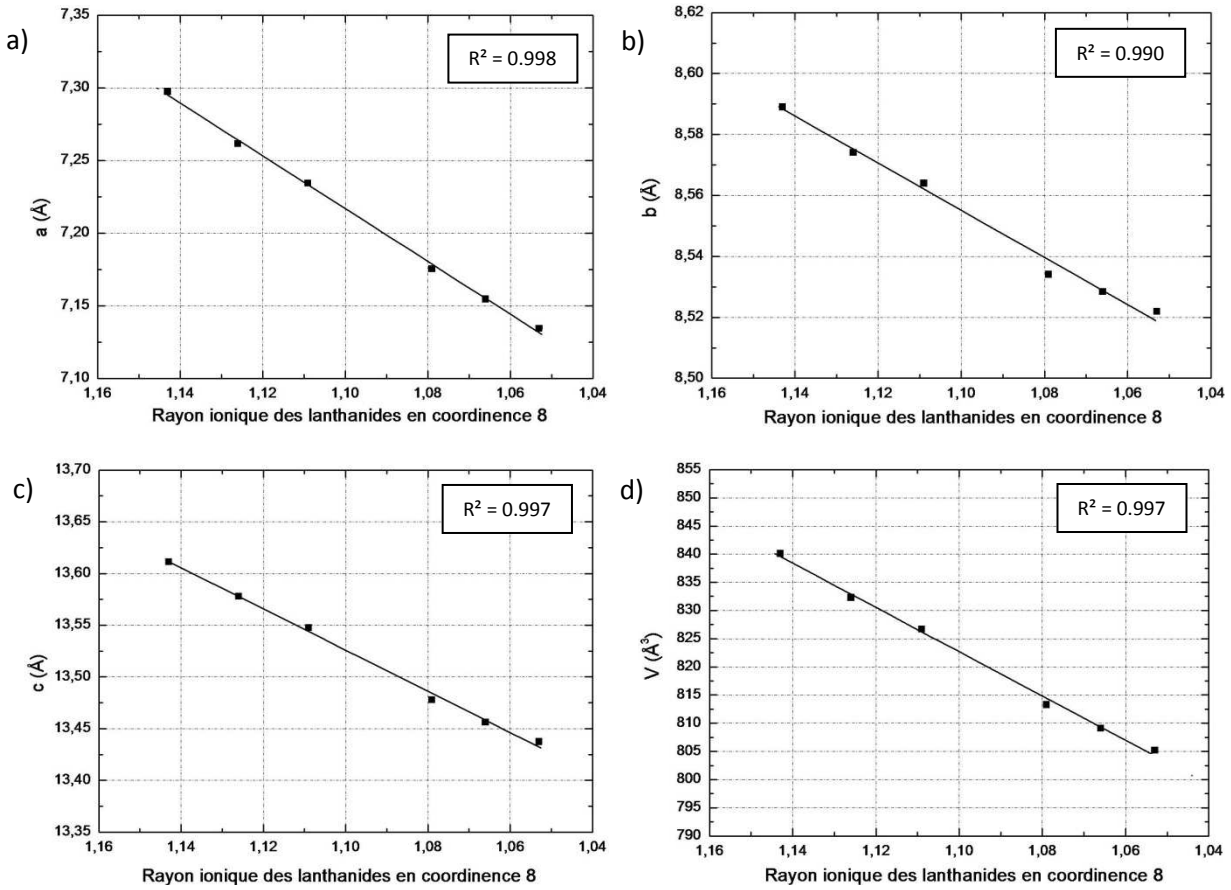


Figure VI.31 : Evolution des paramètres de maille *a*, *b*, *c* et *V* affinés avec Fullprof **[11]** en fonction du lanthanide dans les composés α-*Ln*$(IO_3)_3$ (a → d).

VI.5 Études des phases La$(IO_3)_3(HIO_3)_y$: Ln^{3+} avec y = 1 ou 1.33

Les phases *Ln*$(IO_3)_3(HIO_3)_y$ ne conduisant pas aux phases non centrosymétriques β-*Ln*$(IO_3)_3$ espérées, le dopage des composés La$(IO_3)_3(HIO_3)_y$ a été réalisé avec différentes terres rares afin de connaître leurs comportements thermiques ; en supposant que pour de faibles dopages, elles devraient conserver un comportement proche des La$(IO_3)_3(HIO_3)_y$.

VI.5.1 Synthèses des phases $La(IO_3)_3(HIO_3)_y$: Ln^{3+}

Des phases cristallines $La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3(HIO_3)_y$ avec y = 1 ou 1.33 dopées par différents lanthanides ont été synthétisées (solution évaporée à 50°C). Pour cela, le même protocole expérimental a été utilisé en rajoutant le sel de chlorure de lanthane $LaCl_3$. Ainsi *x* mol de chlorure ou de nitrate de lanthanide ($LnCl_3$ ou $Ln(NO_3)_3$), (*1-x*) mol de chlorure de lanthane ([M] = [La]+[*Ln*] = $5x10^{-4}$)) et $5x10^{-3}$ mol d'iodate de potassium KIO_3 (rapport molaire métallique [M]/[I] = 1/10) sont mélangés dans 40 mL d'acide nitrique (7M). Des solution solides $La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3(HIO_3)_y$ ont donc été réalisées avec le cérium Ce^{3+}, le praséodyme Pr^{3+}, le néodyme Nd^{3+}, l'europium Eu^{3+}, le samarium Sm^{3+}, le gadolinium Gd^{3+} et l'ytterbium Yb^{3+}. Les phases obtenues par évaporation ont été caractérisées soit comme des phases pures $La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3(HIO_3)$ sous forme de prismes ou $La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$ sous forme de baguettes, soit sous forme d'un mélange de ces deux phases. Même un contrôle de l'évaporation n'a pas toujours permis de favoriser une phase par rapport à l'autre.

VI.5.2 Analyses thermiques des phases β-$La(IO_3)_3$: Ln^{3+}

Les phases $La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3(HIO_3)_y$ avec *Ln* = Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+} et Yb^{3+} ont été décomposées par DSC ou dans un four à une température comprise entre 450 et 480°C conduisant aux phases $La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$. L'étude de ces solutions solides $La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ en température révèle un comportement similaire à la phase β-$La(IO_3)_3$ pouvant être attribué à une transition : β-$La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ ⇄ γ-$La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$. La figure VI.32 présente les courbes DSC de la phase β-$La(IO_3)_3$ comparée aux phases β-$La_{1-x}Nd_x(IO_3)_3$ avec x = 3.3, 5.7 et 10.8 % en ions néodyme. Les températures de transition dépendent de l'ion dopant et varient avec la concentration de celui-ci dans la solution solide.

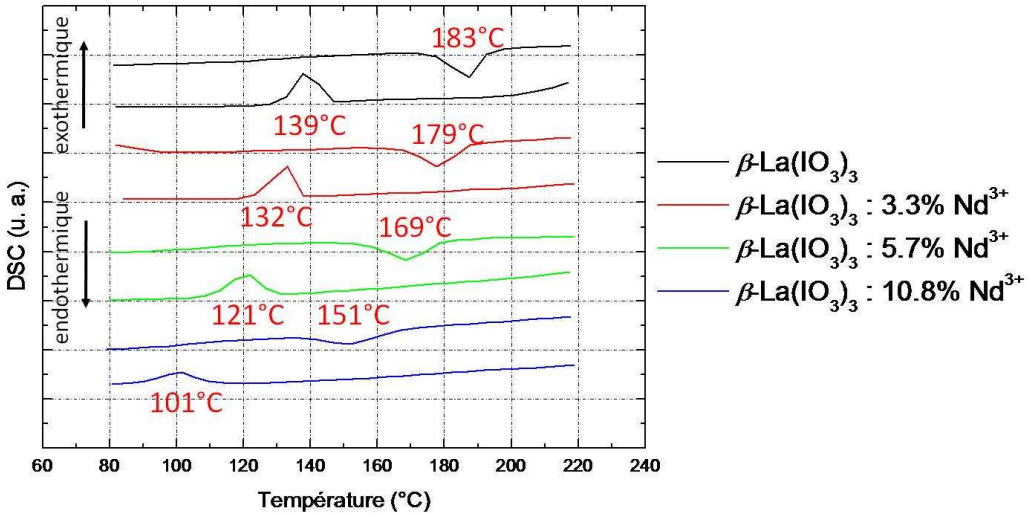


Figure VI.32 : Analyse DSC des phases β-$La(IO_3)_3$ et β-$La(IO_3)_3$: Nd^{3+} (3.3, 5.7 et 10.8 %) montrant un décalage des températures endothermiques et exothermiques avec le % en Nd^{3+}.

Les températures endothermiques (montée en température) et exothermiques (descente en température) se décalent progressivement en fonction du pourcentage en ions dopants vers la température ambiante. Pour les pourcentages les plus importants, l'intensité du phénomène diminue jusqu'à disparaître. Des études de DSC basse température (entre 100 et -100°C) ont été effectuées confirmant l'absence de transition sur ces composés. Ainsi, il existe une limite d'insertion en ions dopants pour laquelle la transition n'est plus observée. Cette limite d'insertion diminue quand le numéro atomique de la terre rare augmente et que son rayon cationique diminue s'écartant ainsi du rayon du lanthane (tableau VI.22).

Tableau VI.22 : Transition réversible dépendant du lanthanide.

Lanthanides	**Ce**	**Pr**	**Nd**	**Sm**	**Eu**	**Gd**	**Yb**
Z	58	59	60	62	63	64	70
Rayon ionique (en [8])	1.143	1.126	1.109	1.079	1.066	1.053	0.985
Limite d'insertion*	50-70%	30-50%	20.56-29.8%	12-15%	9-15%	7-10%	9-12%

*Des intervalles sont données n'ayant pas de composés dopés intermédiaires. Limite inférieure (transition observée), limite supérieure (transition non observée).

La figure VI.33 montre l'évolution des températures endothermiques et exothermiques pour les matrices $La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ avec Ln = Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+} et Yb^{3+}. Les températures endothermiques et exothermiques indiquées sur la figure sont les températures mesurées aux sommets des pics et non pas au début de la transition comme c'est le cas normalement. En effet la présence de pics larges sur certains échantillons conduit à des différences importantes de température en début de transition.

Pour certains composés $La_{1-x}Pr_x(IO_3)_3$ il a été difficile de déterminer les températures de transition, une démixtion des pics étant observée, sûrement dû à la présence de deux phases avec un pourcentage en Pr^{3+} différent. Ces deux phases provoquant l'apparition de deux pics endothermiques et deux pics exothermiques. Les températures indiquées sur ces échantillons correspondent aux premiers pics de transformation.

Les températures de transition endothermique de β-$La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ vers γ-$La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ sont comprises entre 183 et 97°C, tandis qu'elles varient de 139°C à 61°C en descente en température. Le graphe Figure VI.33.h montre une évolution de la pente des températures de transition endothermique en fonction du lanthanide. Il semble qu'on atteigne une température limite vers 110°C pour des pourcentages de plus en plus faibles du cérium à l'ytterbium. Le même phénomène est observé pour les températures exothermiques avec une limite vers 80°C.

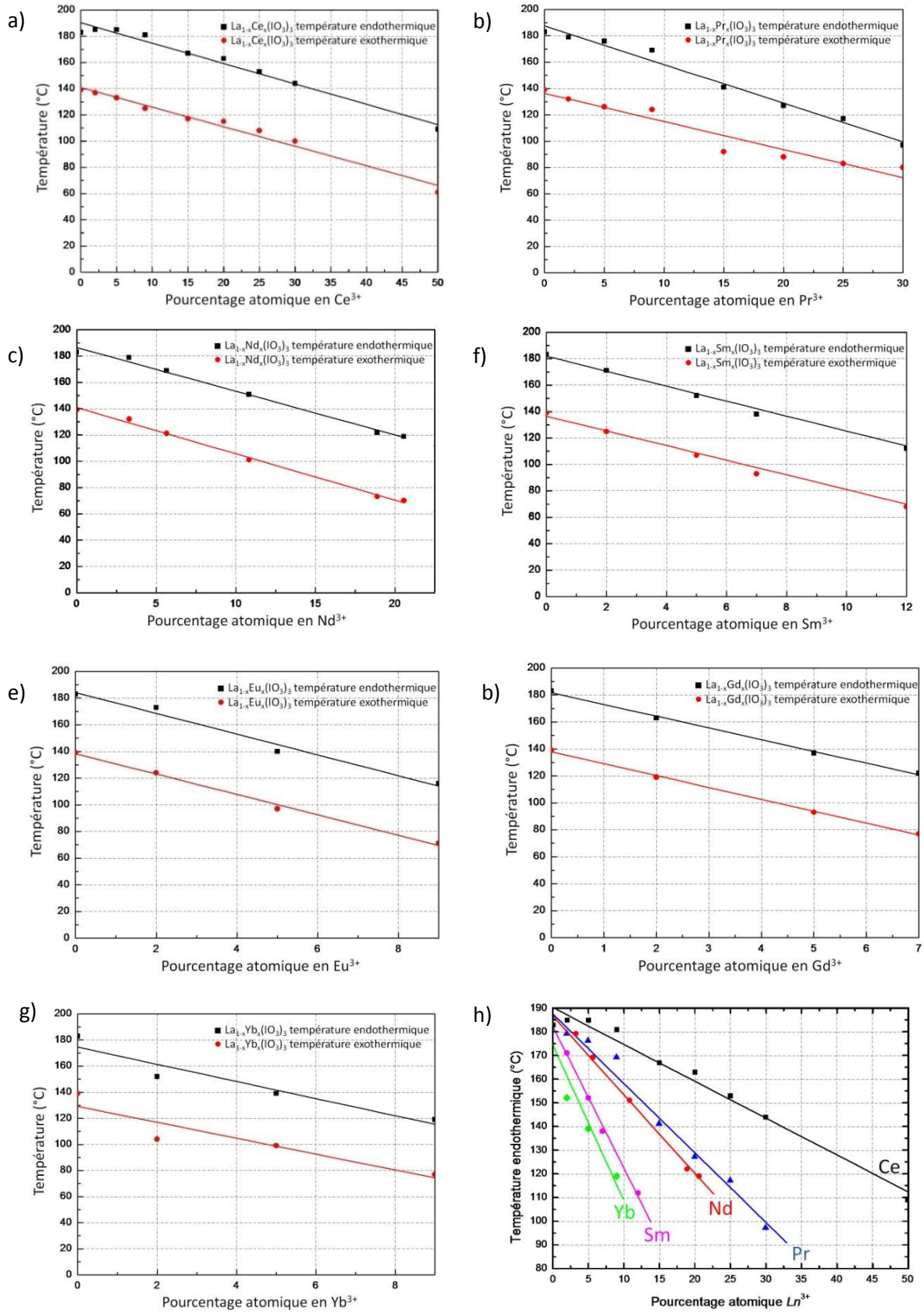


Figure VI.33 : Evolution des températures de transitions structurales obtenues par DSC pour les matrices $La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$. Les points noirs représentent les températures de transition lors de la montée en température (pics endothermiques) et les points rouges lors de la descente (pics exothermiques) avec Ln^{3+} ; a) Ce^{3+}, b) Pr^{3+}, c) Nd^{3+}, d) Sm^{3+}, e) Eu^{3+}, f) Gd^{3+} et g) Yb^{3+}. Et h) Evolution de la pente des températures de transition endothermique en fonction de Ln^{3+}.

VI.5.3 Caractérisations par DRX sur poudre de β-$La(IO_3)_3$: Nd^{3+} et Yb^{3+}

Les phases pures lanthanides β-$La(IO_3)_3$ dopées Nd^{3+} (Figure VI.34) et Yb^{3+} (Figure VI.35) ont été caractérisées par DRX sur poudre.

La figure VI.34 montre un décalage des pics de diffraction vers les grand angles jusqu'à un pourcentage final en néodyme de 29.8% (β-$La_{0.702}Nd_{0.298}(IO_3)_3$) qui correspond à une diminution des paramètres de maille. Au delà, avec des pourcentages plus élevés en Nd^{3+}, on observe l'apparition et la disparation de pics de diffraction qui révèle un changement structural. On remarque que les diagrammes de poudre de composition comprise entre 49.7 à 72% sont similaires au diagramme de la phase α-$Nd(IO_3)_3$ pur avec un décalage des pics de diffraction qui suggère que la phase majoritaire α-$Nd(IO_3)_3$ contient du lanthane. Le diagramme de β-$La(IO_3)_3$: 35.5% Nd^{3+} présente un mélange de deux phases, une phase β-$La_{1-x}Nd_x(IO_3)_3$ et une phase α-$Nd(IO_3)_3$ contenant du lanthane.

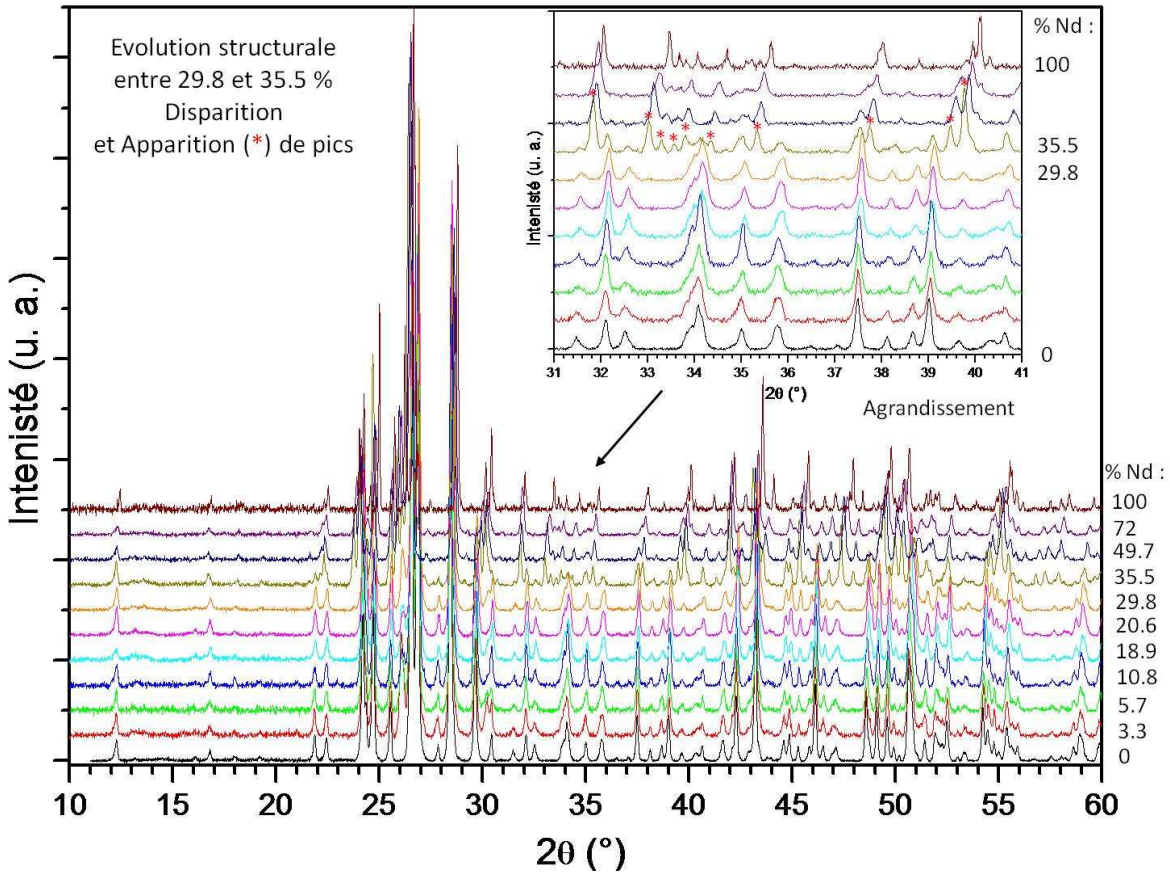


Figure VI.34 : Diffractogrammes de poudre de β-$La(IO_3)_3$ (noir), α-$Ln(IO_3)_3$ (marron) et des composés β-$La_{1-x}Nd_x(IO_3)_3$ (x = 3.3 à 72 % final) à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å).

Dans la figure VI.35, on observe le même phénomène que précédemment : le mélange d'une phase β-$La_{1-x}Yb_x(IO_3)_3$ et d'une phase α-$Yb(IO_3)_3$ contenant du lanthane est obtenu à partir d'une composition en ytterbium de 9% (apparition de pics).

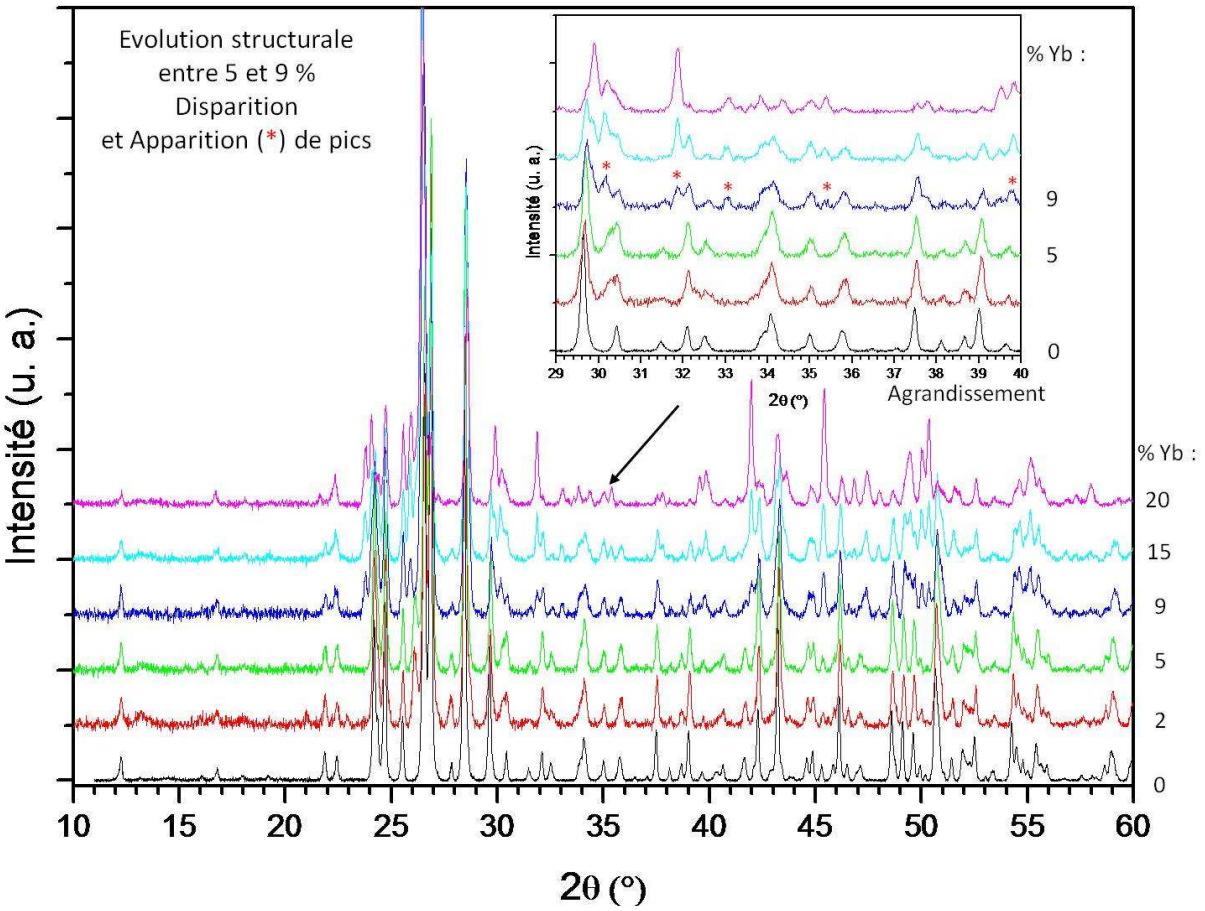


Figure VI.35 : Diffractogrammes de poudre de β-$La(IO_3)_3$ (noir), et des composés β-$La_{1-x}Yb_x(IO_3)_3$ (x = 2 à 20 % nominal) à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å).

Seules les phases β-$La(IO_3)_3$ dopées Nd^{3+} et Yb^{3+} ont été affinées sur poudre avec le logiciel Fullprof dans le groupe d'espace non centrosymétrique $P2_1$ par la méthode Lebail **[11]**. Les paramètres de maille affinés en fonction du pourcentage de néodyme (% final obtenu analyse élémentaire) ou d'ytterbium (% nominal) sont présentés dans les tableaux VI.23 et VI.24.

Tableau VI.23 : Paramètres de maille affinés dans le groupe d'espace $P2_1$ avec Fullprof en fonction du pourcentage atomique final en Nd^{3+}.

Composés	%Nd nominal/final	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*β* (°)	*V* (Å^3)	Groupe d'espace
β-$La(IO_3)_3$	0	7.2539(4)	8.5360(5)	13.5018(7)	97.499(2)	828.9(1)	$P2_1$
β-$La_{0.967}Nd_{0.033}(IO_3)_3$	2 / 3.3	7.2512(3)	8.5344(4)	13.5005(5)	97.539(2)	828.25(9)	$P2_1$
β-$La_{0.943}Nd_{0.057}(IO_3)_3$	5 / 5.7	7.2447(3)	8.5292(3)	13.4917(5)	97.504(2)	826.53(9)	$P2_1$
β-$La_{0.892}Nd_{0.108}(IO_3)_3$	9 / 10.8	7.2407(4)	8.5216(4)	13.4797(7)	97.508(2)	824.6(1)	$P2_1$
β-$La_{0.811}Nd_{0.189}(IO_3)_3$	15 / 18.9	7.2337(3)	8.5158(4)	13.4713(5)	97.505(2)	822.73(9)	$P2_1$
β-$La_{0.794}Nd_{0.206}(IO_3)_3$	20 / 20.6	7.2310(2)	8.5116(3)	13.4650(4)	97.523(1)	821.6(7)	$P2_1$
β-$La_{0.702}Nd_{0.298}(IO_3)_3$	25 / 29.8	7.2252(3)	8.5084(4)	13.4584(6)	97.521(2)	820.24(9)	$P2_1$

Tableau VI.24 : Paramètres de maille affinés dans le groupe d'espace $P2_1$ avec Fullprof **[11]** en fonction du pourcentage atomique nominal en Yb^{3+}.

Composés	%Nd nominal	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*β* (°)	*V* (Å^3)	Groupe d'espace
β-$La(IO_3)_3$	0	7.2539(4)	8.5360(5)	13.5018(7)	97.499(2)	828.9(1)	$P2_1$
β-$La_{0.98}Yb_{0.02}(IO_3)_3$	2	7.2466(4)	8.5295(4)	13.4907(7)	97.519(3)	826.7(1)	$P2_1$
β-$La_{0.95}Yb_{0.05}(IO_3)_3$	5	7.2415(4)	8.5245(4)	13.4825(7)	97.542(2)	825.1(1)	$P2_1$

Les phases β-$La_{1-x}Nd_x(IO_3)_3$ suivent une loi de Végard jusqu'à x = 29.8%, les lois de variation sont indiquées sur chaque graphe (Figure VI.36). Au-delà, deux phases coexistent, une phase dopée β-$La_{1-x}Nd_x(IO_3)_3$ et une phase α-$Nd(IO_3)_3$ contenant du lanthane. Les lois de variation sont indiquées sur chaque graphe.

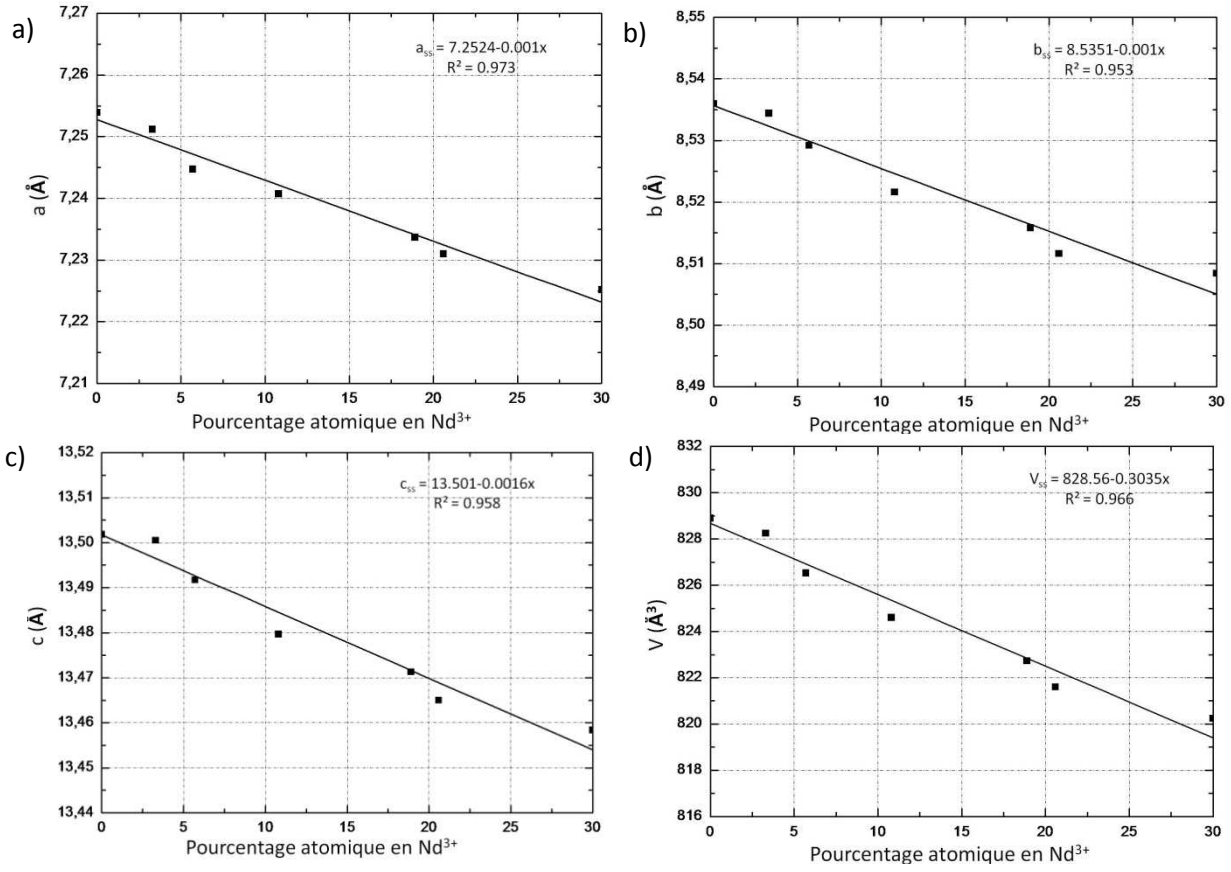


Figure VI.36 : Evolution des paramètres de maille *a*, *b*, *c* et *V* affinés avec Fullprof en fonction du pourcentage atomique en Nd^{3+} (% final) dans la matrice β-$La(IO_3)_3$ (a → d).

Pour les phases β-$La_{1-x}Yb_x(IO_3)_3$, le domaine de composition est plus restreint, la loi de Végard est observée jusqu'à x = 5%. Au delà, on est en présence de deux phases, une phase dopée β-$La_{1-x}Yb_x(IO_3)_3$ et une phase α-$Yb(IO_3)_3$ contenant du lanthane (Figure VI.37).

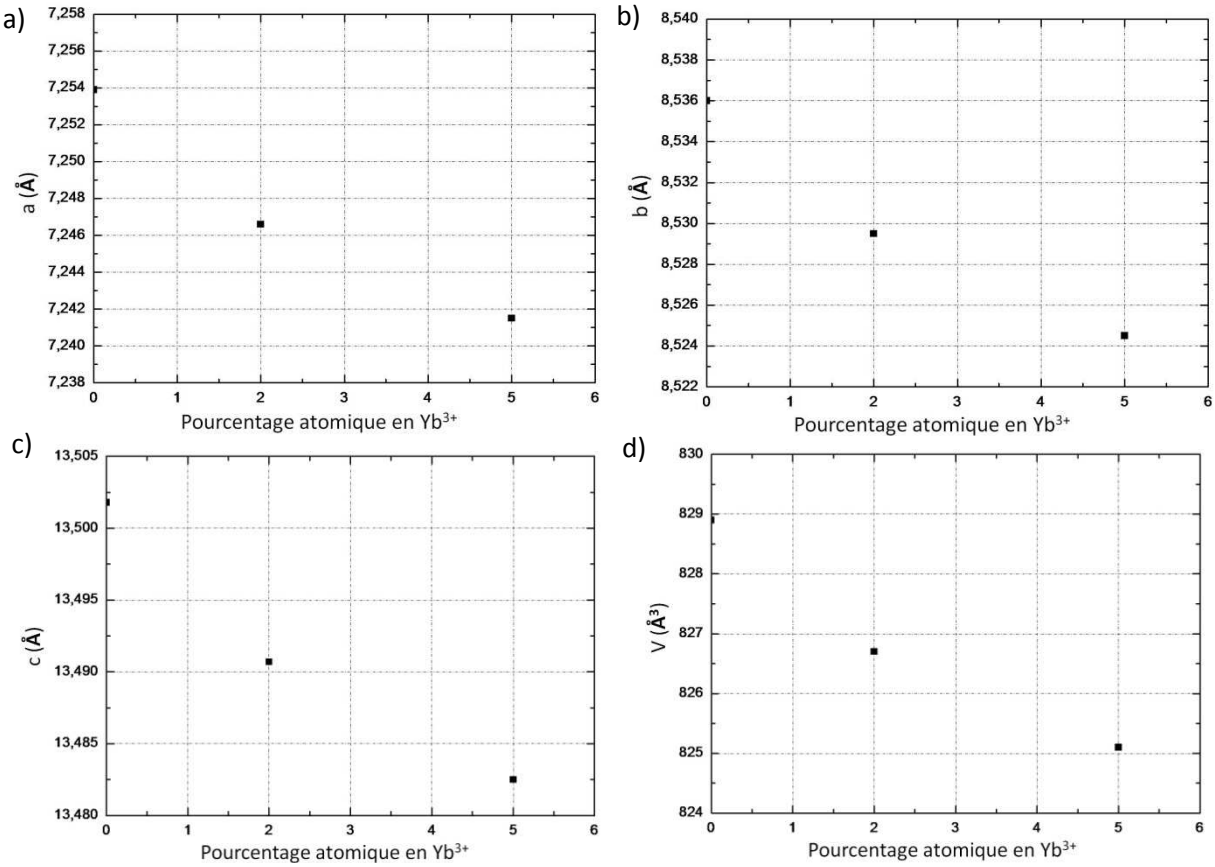


Figure VI.37 : Evolution des paramètres de maille *a*, *b*, *c* et *V* affinés avec Fullprof **[11]** en fonction du pourcentage atomique en Yb^{3+} (% nominal) dans la matrice β-$La(IO_3)_3$ (a → d). Compte tenu du nombre de points et de l'incertitude du pourcentage réel, les droites n'ont pas été tracées.

VI.6 Étude de la photoluminescence de β-$La(IO_3)_3$: Nd^{3+} et Yb^{3+}

VI.6.1 Photoluminescence de β-$La(IO_3)_3$: Nd^{3+}

Les spectres de luminescence ont été réalisés au Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Luminescents (LPCML) de Lyon, en collaboration avec A. Brenier. Ces spectres non polarisés enregistrés ont été effectués à température ambiante avec un laser pulsé de longueur d'onde 800 nm (voir Annexes). La totalité des échantillons ayant précédemment servi pour la DRX sur poudre, la DSC, les tests GSH, et les analyses élémentaires (Néodyme), une nouvelle série β-$La_{1-x}Nd_x(IO_3)_3$, a été réalisée pour faire les enregistrements de luminescence et de temps de vie.

La figure VI.38.a montre le spectre d'émission des composés β-$La_{1-x}Nd_x(IO_3)_3$ avec x = 1, 2, 3, 4, 5, 9 et 15 et 20% nominal). Le spectre est identique, quelle que soit la concentration en Nd^{3+}, on peut observer quatre bandes d'émission dont une fine à 1047 nm, 1057 nm (fine), 1067 nm, et 1080 nm, qui peuvent être attribuées à la transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, de l'ion Nd^{3+}. Le nombre de raies d'émission ainsi observé sur ce spectre vient d'une part du

fait que le niveau $^4F_{3/2}$ est formé de deux sous niveaux dont le plus bas émet principalement et d'autre part de la dégénérescence du niveau $^4I_{11/2}$.

La figure VI.38.b montre le déclin de luminescence observé en fonction du pourcentage en ions dopants (x = 1, 2, 3, 4, 5, 9 et 15 et 20% initiaux). La décroissance du temps de vie est lissée par une fonction exponentielle du type $\mathbf{N = N_0 e^{-t/\tau}}$ où $\boldsymbol{\tau}$ nous donne le temps de vie de luminescence.

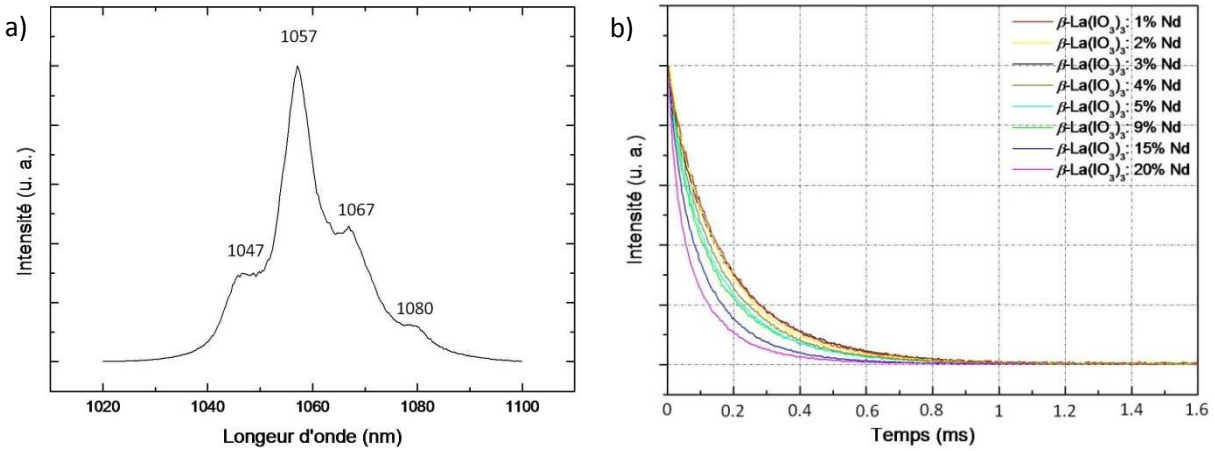


Figure VI.38 : Spectre d'émission des ions Nd^{3+} (a) et courbe de déclin de luminescence de la matrice (b) dans les matrices β-$La(IO_3)_3$ en fonction du % Nd^{3+}.

Le temps de vie diminue lorsque la concentration en ions néodyme augmente (Figure VI.39) en raison d'une désexcitation non radiative qui se produit et s'intensifie avec le taux de néodyme.

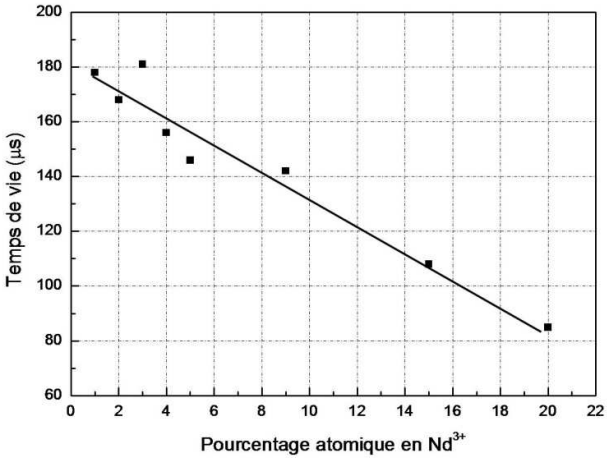


Figure VI.39 : Représentation du temps de vie de luminescence des ions Nd^{3+} en fonction de leur concentration dans la matrice β-$La(IO_3)_3$.

Les temps de vie obtenus avec cette matrice sont du même ordre de grandeur que ceux des matériaux iodates déjà caractérisés mais aussi que ceux d'autres matériaux laser comme la matrice de KGW, ou légèrement plus faibles que ceux de YAG ou YLF (Tableau VI.25).

Tableau VI.25 : Temps de vie de luminescence observés dans certains matériaux laser dopés Nd^{3+} comparés à β-$La(IO_3)_3$.

Matrice	% atomique Nd^{3+}	λ pompe (nm)	Temps de vie (µs)	λ émission (nm)	Réf
$KGd(WO_4)_2$ (KGW)	3 → 8	810	100 → 90	1067	**[18, 19]**
$YLiF_4$ (YLF)	1	795	485	1050	**[20]**
$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)	0.1	800	420	1064	**[21]**
α-$Y(IO_3)_3$	1 → 5	750	172 → 150	1050-1090	**[3]**
β-$Y(IO_3)_3$	0.2 → 10	750	189 → 93	1050-1090	**[3]**
$AgGd(IO_3)_4$	2 → 17	750	142 → 96	1045-1090	**[4]**
α-$La(IO_3)_3$	2 → 17	750	157 → 106	1045-1090	**[4]**
β-La(IO₃)	***1***	***800***	***178***	***1040-1085***	***ce travail***
	2		***168***		
	3		***181***		
	4		***156***		
	5		***146***		
	9		***142***		
	15		***108***		
	20		***85***		

Ces composés présentent une transition de phases à haute température repérée par DSC. Les spectres de luminescence de certaines compositions en néodyme (3, 9 et 15% nominal) ont donc été enregistrés au dessus de 200°C. La transition structurale n'induit aucun changement du signal de luminescence, à part une diminution sensible d'intensité ou une légère diminution du temps de vie.

VI.6.2 Photoluminescence de β-$La(IO_3)_3$: Yb^{3+}

Ces spectres non polarisés pour l'ytterbium ont été mesurés à température ambiante avec un laser pulsé de longueur d'onde 953 nm avec une résistance de 10 kΩ (voir Annexes). Comme pour le néodyme une nouvelle série β-$La_{1-x}Yb_x(IO_3)_3$, a été réalisée pour effectuer les enregistrements de luminescence et de temps de vie.

La bande correspondant à la longueur d'onde excitatrice située à 953 nm ainsi que la bande d'émission correspondant à l'émission du laser YAG : Nd^{3+} situé à 1064 nm présentes sur l'enregistrement des spectres de luminescence des composés β-$La_{1-x}Yb_x(IO_3)_3$ avec x = 1, 2, 3, 4 et 5% nominal) ont été supprimées. Le spectre identique pour toutes les concentrations en ions ytterbium est présenté sur la figure VI.40.a. Il met en évidence une bande fine intense à 975 nm et une bande large entre 985 nm et 1030 nm qui peuvent être attribuées à la transition $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$.

Sur la figure VI.40.b, on observe le déclin de luminescence en fonction du pourcentage en ions dopants (x = 1, 2, 3, 4 et 5% initiaux). Le déclin de luminescence est

mesuré avec une résistance de charge de 625 Ω permettant de conserver un temps de réponse de l'appareillage suffisamment court. La décroissance du temps de vie est lissée par une fonction exponentielle avec **τ**, le temps de vie de luminescence.

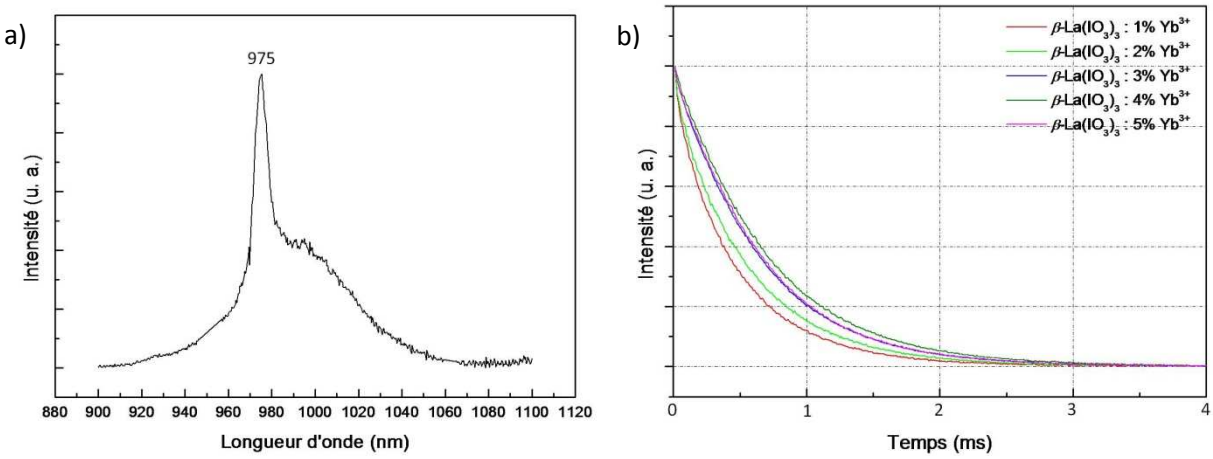


Figure VI.40 : Spectre d'émission des ions Yb^{3+} (a) et courbe de déclin de luminescence de la matrice (b) dans les matrices β-$La(IO_3)_3$.

Le temps de vie augmente entre 1 et 4 % en ions ytterbium jusqu'à atteindre un maximum de 688 µs pour 4%. (Figure VI.41).

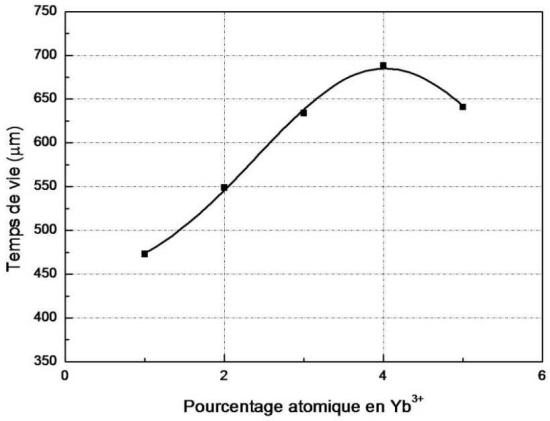


Figure VI.41 : Représentation du temps de vie de luminescence des ions Yb^{3+} en fonction de leur concentration dans la matrice β-$La(IO_3)_3$ (courbe approximative de l'évolution de **τ**).

Le temps de vie augmente sur une partie du domaine de composition (1 à 4% nominal), ceci est dû au recouvrement partiel qui se produit entre les spectres d'émission et d'absorption des ions Yb^{3+}. Si la concentration en ions Yb^{3+} augmente, l'émission est réabsorbée partiellement. La luminescence met plus longtemps à s'éteindre et le temps de vie mesuré augmente.

Le tableau VI.26 présente les temps de vie de luminescence qui correspondent à la transition $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ de l'ion Yb^{3+} mesurés dans certaines matrices d'iodates et certains matériaux laser dopées à l'ytterbium comme KGW, KYW, YAG, $LuVO_4$ et YCOB.

Tableau VI.26 : Temps de vie de luminescence observés dans certains matériaux laser dopés Yb^{3+} comparés à β-$La(IO_3)_3$.

Matrice	% atomique Yb^{3+}	λ pompe (nm)	Temps de vie (µs)	λ émission (nm)	Réf
$KGd(WO_4)_2$ (KGW)	5	981	600	1023	**[19]**
$KY(WO_4)_2$ (KYW)	5	981	600	1025	**[19]**
$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)	1 → 15	941	950 → 1200	1030	**[22]**
$LuVO_4$	1.6	981	260	1041	**[23]**
YCOB	0.05	900	1380	1040	**[24]**
α-$Y(IO_3)_3$	1 → 33	980	541 → 722 → 370	990-1010	**[3]**
β-$Y(IO_3)_3$	1 → 25	980	472→ 636 → 538	990-1040	**[3]**
$AgGd(IO_3)_4$	2 → 17	980	540 → 470	960-1040	**[4]**
α-$La(IO_3)_3$	2 → 17	980	470 → 410	950-1040	**[4]**
β-La(IO₃)₃	***1***	***953***	***473***	***940-1040***	***ce travail***
	2		***549***		
	3		***634***		
	4		***688***		
	5		***641***		

Les temps de vie observés sont assez différents d'une matrice à l'autre dopées Yb^{3+}. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ces variations :

- Un ion excité peut transmettre radiativement son énergie à un ion voisin qui devient excité à son tour. Ainsi, le temps de vie s'allonge sensiblement. Cette excitation de proche en proche est d'autant plus forte que la concentration en ions Yb^{3+} augmente.

- La présence de défauts cristallins dans la matrice hôte induit une extinction de fluorescence. Ces défauts forment des pièges qui absorbent l'énergie d'excitation des ions en la convertissant en énergie thermique. Plus rapide que la désexcitation radiative, ce phénomène diminue le temps de vie. L'augmentation de la concentration de défauts amplifie l'extinction.

- Une agrégation d'ions ytterbium ne favorise pas des temps de vie importants. Les niveaux d'énergie des ions agrégés sont différents des ions isolés, les possibilités de désexcitation non radiative sont donc augmentées et le temps de vie diminue. Ce phénomène est sensible à l'augmentation de la concentration en ions.

Des matrices avec une concentration en ions Yb^{3+} équivalentes n'auront pas forcement le même temps de vie. La matrice hôte joue un rôle important dans la réponse des matériaux laser. Il faut prendre en compte les distances intermétalliques M···M. Ainsi par comparaison, la phase α-$La(IO_3)_3$ possède des distances M···M < 5 Å (4.559 Å) alorsque dans la matrice β-$La(IO_3)_3$, la distance la plus courte est égale à 5.872 Å. Les temps de vie pour β-$La(IO_3)_3$ sont donc supérieurs à ceux de α-$La(IO_3)_3$.

VI.7 Conclusion

Les études par DRX sur poudre des phases β-$La(IO_3)_3$ non centrosymétrique et γ-$La(IO_3)_3$ centrosymétrique ont permis l'obtention de modèles structuraux cohérents. La transformation réversible permettant de passer de la phase basse température β-$La(IO_3)_3$ à la phase haute température γ-$La(IO_3)_3$ a été mise en évidence par DRX sur poudre en fonction de la température et par DSC. Elle est du type displacive avec un déplacement des atomes métalliques et rotation des groupements iodate.

Ces deux phases anhydres β et γ en plus de la phase α montre le polymorphisme important de l'iodate de lanthane $La(IO_3)_3$. Aucune transition entre la phase α et les deux autres β et γ n'a été mis en évidence. Pour résumer, le tableau suivant rassemble les différentes phases polymorphes obtenues du lanthane, lanthanides, yttrium et bismuth.

Cc	**$P2_1$**	**$P2_1/c$**	**$P2_1/n$**
α-$La(IO_3)_3$	β-$La(IO_3)_3$ β-$La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$	γ-$La(IO_3)_3$ γ-$La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ α-$Ln(IO_3)_3$ α-$Y(IO_3)_3$	β-$Ln(IO_3)_3$ β-$Y(IO_3)_3$ $Bi(IO_3)_3$

Les nouvelles phases $Ln(IO_3)_3(HIO_3)$ et $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_{1.33}$, isostructurales des phases du lanthane $La(IO_3)_3(HIO_3)_y$ conduisent par décomposition aux composés anhydres α-$Ln(IO_3)_3$ déjà caractérisés. Ces derniers possèdent une structure centrosymétrique isostructurale de la phase haute température γ-$La(IO_3)_3$ et ne présentent aucune transition.

Les solutions solides β-$La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ dopés avec différents lanthanides présentent la transition de phase réversible en γ-$La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$, dont la température évolue en fonction de la taille et du pourcentage d'ions dopants insérés dans la matrice. Le taux d'insertion est limité avec la diminution du rayon du lanthanide. Les températures sont comprises entre 183 et 97°C de β vers γ, tandis qu'elles varient de 139°C à 61°C de γ vers β. De plus une évolution de la pente des températures de transition est observée en fonction du lanthanide.

Ainsi, on dispose de toute une gamme de composés dont on peut faire varier la température de transition d'une phase non centrosymétrique aux propriétés non linéaires à une phase centrosymétrique qui perd les propriétés ONL. Des mesures de transition de permittivité et de polarisation spontanée devront être réalisées afin de déterminer si la transformation de phase correspond à une transition ferroélectrique/paraélectrique.

De plus l'étude de la luminescence de la matrice β-$La(IO_3)_3$ dopée Nd^{3+} et Yb^{3+} révèle des temps de vie comparables à certains matériaux laser existants. Aucun changement dans le signal de luminescence n'a été observé entre les phases β-$La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ et γ-$La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ à l'exception de son intensité.

Références bibliographiques

[1] Phanon, D.; Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.: New materials for infrared non linear optic, syntheses, structural characterisations, second harmonic generation and optical transparency of $M(IO_3)_3$ metallic iodates. *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 1123-1130.

[2] Phanon, D.; Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.: New iodate materials as potential laser matrices, preparation and characterisation of α-$M(IO_3)_3$ (M = Y, Dy) and β-$M(IO_3)_3$ (M = Y, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er), structural evolution as a function of the Ln^{3+} cationic radius. *Solid State Sci.* **9** (2007) 496-505.

[3] Phanon, D.; Brenier, A.; Gautier-Luneau, I.: Luminescence studies of Nd^{3+}- and Yb^{3+}-doped α-$Y(IO_3)_3$ and β-$Y(IO_3)_3$, transparent host matrix in the mid- and beginning of the far-infrared. *J. Lumin.* **129**(3) (2009) 203-207.

[4] Taouti, M. B.: Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux lasers convertisseurs de fréquences. *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble et Batna-Algérie (2008).

[5] ICSD: Inorganic Crystal Structure Database, version 1.4.2, 2007-2.

[6] Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.: Absolute sense of pyroelectric p_3 and piezoelectric d_{33} coefficients in $3La(IO_3)_3(HIO_3)\bullet 7H_2O$. *Solid State Commun.* **27**(10) (1978) 973-976.

[7] Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.: Pyroelectric $3La(IO_3)_3\bullet HLO_3\bullet 7H_2O$ - crystal-structure of transition-metal iodates V. *J. Chem. Phys.* **69**(6) (1978) 2505-2513.

[8] Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.; Shiever, J. W.; Nassau, K.: Crystal data for 2 new lanthanide acid iodates - $Pr(IO_3)_3\bullet HIO_3$ and $3La(IO_3)_3\bullet HIO_3\bullet 7H_2O$. *J. Appl. Crystallogr.* **9** (1976) 357-359.

[9] Hector, A. L.; Henderson, S. J.; Levason, W.; Webster, M.: Hydrothermal synthesis of rare earth iodates from the corresponding periodates, structures of $Sc(IO_3)_3$, $Y(IO_3)_3\bullet 2H_2O$, $La(IO_3)_3\bullet 1/2H_2O$ and $Lu(IO_3)_3\bullet 2H_2O$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 198-202.

[10] Vinogradov, E. E.; Tarasova, G. N.: $La(IO_3)_3$-HIO_3-H_2O systems at 25-degrees-C. *Zh. Neorg. Khim.* **30**(6) (1985) 1542-1547.

[11] Rodriguez-Carvajal, J.; Roisnel, T. *FullProf program , version march 2009*, 3.5d; 2009.

[12] Favre-Nicolin, V.; Cerny, R.: FOX program, free objets for xtallography, version 1.9.0.2- #1215 (2010).

[13] Muetterties, E. L.; Guggenberger, L. J.: Idealized Polytopal Forms - description of real molecules referenced to idealized polygons or polyhedra in geometric reaction path form. *J. Am. Chem. Soc.* **96**(6) (1974) 1748-1756.

[14] Brown, I. D.; Altermatt, D.: Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **41** (1985) 244-247.

[15] Taouti, M. B.; Gacemi, A.; Benbertal, D.; Gautier-Luneau, I.: Crystal structure of lanthanum triiodate iodic acid, $La(IO_3)_3(HIO_3)$. *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **223** (2008) 179-180.

[16] Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.; Nassau, K.: Transition metal iodates VII, crystallographic and nonlinear optic survey of the 4f-iodates. *J. Solid State Chem.* **16** (1976) 173-184.

[17] Douglas, P.; Hector, A. L.; Levason, W.; Light, M. E.; Matthews, M. L.; Webster, M.: Hydrothermal synthesis of rare earth iodates from the corresponding periodate I, synthesis and structures of $Ln(IO_3)_3$ (*Ln* = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er) and $Ln(IO_3)_3\bullet 2H_2O$ (*Ln* = Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 479-483.

[18] http://www.alphalas.com/products/laser-crystals/kgw.htm.

[19] http://www.mt-berlin.com/frames_cryst/descriptions/kgw.htm.

[20] http://www.redoptronics.com/.

[21] Singh, S.; Bonner, W. A.; Grodkiewicz, W. H.; Grasso, M.; Van Uitert, L. G.: Nd-doped yttrium aluminum garnet with improved fluorescent lifetime of the $^4F_{3/2}$ state. *Appl. Phys. Lett.* **29**(6) (1976) 343-345.

[22] http://www.crytur.cz/main_win.php?id=news.

[23] http://www.photonics.com/content/spectra/2006/January/tech/80000.aspx.

[24] Aron, A.: *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (2002).

Chapitre VII : Iodate bimétallique non centrosymétrique $AgLa(IO_3)_4$

VII.1 Introduction **261**

VII.2 Synthèse d'$AgLa(IO_3)_4$ **262**

VII.3 Caractérisation par DRX sur poudre d'$AgLa(IO_3)_4$ **262**

VII.4 Analyse thermique d'$AgLa(IO_3)_4$ **264**

VII.5 Spectroscopie infrarouge d'$AgLa(IO_3)_4$ **264**

VII.6 Étude structurale par DRX sur monocristal d'$AgLa(IO_3)_4$ **265**

VII.6.1 Environnement des atomes de lanthane et d'argent 270

VII.6.2 Environnement des atomes d'iode 273

VII.6.3 Distances intermétalliques 276

VII.6.4 Description de la structure bidimensionnelle d'$AgLa(IO_3)_4$ 279

VII.7 Étude de la photoluminescence d'$AgLa(IO_3)_4$: Nd^{3+} **281**

VII.7.1 Synthèse d'$AgLa(IO_3)_4$: Nd^{3+} 281

VII.7.2 Photoluminescence d'$AgLa(IO_3)_4$: Nd^{3+} 284

VII.8 Conclusion **286**

Références bibliographiques **287**

VII.1 Introduction

Dans le but d'obtenir de nouveaux matériaux bifonctionnels qui soient à la fois luminescents pour générer la source de lumière laser et convertisseurs de fréquences de l'émission initiale, nous nous sommes intéressés aux phases bimétalliques pouvant être dopées par des ions luminescents. Ceci est rendu possible par l'introduction de lanthanides ou de certains métaux de transition dans une matrice d'iodate non centrosymétrique. Les composés de formulation $M(IO_3)_3$ avec (Fe^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}) ont pu être dopés et la luminescence du chrome Cr^{3+} a été observée **[1]**. Cependant le dopage par les lanthanides s'avère difficile.

Cette limitation de la matrice hôte vient en grande partie de l'écart des rayons ioniques entre l'élément dopant et l'élément substitué et de la coordinence élevée des lanthanides le plus souvent égale à 8 (coordinence 7-9). Ainsi, le choix s'est porté sur des métaux ayant une coordinence et un rayon ionique proche de ceux des lanthanides, comme, l'yttrium le gadolinium ($4f^7$) ou encore le bismuth. Ainsi deux phases, l'une tridimensionnelle (α-$Y(IO_3)_3$) et l'autre bidimensionnelle (β-$Y(IO_3)_3$) ont pu être dopées à volonté avec les lanthanides. Ces deux phases centrosymétriques sont limitées à être des matrices laser **[2]**.

Par ailleurs, un certains nombre de matériaux bimétalliques du type $M^IM^{III}(IO_3)_4$ ont été synthétisés et caractérisés au cours des travaux de recherches de D. Phanon et de M. Taouti, il s'agit de $NaIn(IO_3)_4$, $AgIn(IO_3)_4$, $NaY(IO_3)_4$, $AgY(IO_3)_4$, $AgBi(IO_3)_4$, $AgGd(IO_3)_4$ et $NaGd(IO_3)_4$ **[3, 4]**. Si les deux premières phases sont centrosymétriques avec une coordinence octaédrique de l'indium, les autres structures sont non centrosymétriques, isostructurales, et cristallisent dans le groupe d'espace *C*c (Tableau VII.1). Ces matrices se sont avérées intéressantes après dopage par les ions luminescents néodyme Nd^{3+} et ytterbium Yb^{3+}. Des mesures de luminescence et de durée de vie ont été réalisées **[3, 4]**.

Tableau VII.1 : Données cristallographiques de certains iodates bimétalliques.

Composé	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*β* (°)	*V* (Å^3)	Groupe d'espace
$NaIn(IO_3)_4$	7.234(1)	15.211(1)	14.957(1)	101.63(2)	1612.0(3)	$P2_1/c$
$AgIn(IO_3)_4$	7.318(1)	15.167(1)	14.945(1)	100.99(2)	1628.4(3)	$P2_1/c$
$NaY(IO_3)_4$	31.159(1)	5.553(1)	12.537(1)	91.12(2)	2168.8(4)	*C*c
$AgY(IO_3)_4$	31.277(1)	5.547(1)	12.556(1)	91.11(2)	2178.0(4)	*C*c
$AgGd(IO_3)_4$	31.374(3)	5.581(1)	12.638(1)	91.13(1)	2212.5(5)	*C*c
$AgBi(IO_3)_4$	31.606(1)	5.588(1)	12.729(1)	90.79(2)	2247.9(4)	*C*c

L'étude de ces différents composés a révélé une coordinence de huit pour chacun des atomes métalliques, les métaux I (Na^+ ou Ag^+) ainsi que les métaux III (Y^{3+}, Gd^{3+} et Bi^{3+}).

Comme résumé dans la conclusion du chapitre précédent, le lanthane présente un polymorphisme plus important que l'yttrium, le bismuth et les autres lanthanides. Ce polymorphisme est certainement lié à son rayon ionique élevé, légèrement supérieur aux lanthanides. Des synthèses ont été réalisées avec le lanthane afin d'étudier son comportement structural par rapport aux cations précédemment cités. Les rayons ioniques en coordinence huit sont les suivants : $r(Y^{3+})$ = 1.019 Å, $r(Gd^{3+})$ = 1.053 Å, $r(Bi^{3+})$ = 1.17 Å et $r(La^{3+})$ = 1.16 Å. Pour les lanthanides, le tableau VII.2 montre l'évolution du rayon ionique en fonction du numéro atomique en coordinence huit.

Tableau VII.2 : Evolution du rayon ionique des lanthanides en fonction du numéro atomique.

Lanthanide	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Numéro atomique (Z)	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Rayon ionique (Å)	1.143	1.126	1.109	1.093	1.079	1.066	1.053	1.040	1.027	1.015	1.004	0.994	0.985	0.977

VII.2 Synthèse d'$AgLa(IO_3)_4$

Les cristaux d'$AgLa(IO_3)_4$ sont obtenus par synthèse hydrothermale. On solubilise 10^{-3} mol de nitrate de lanthane hexahydraté ($La(NO_3)_3,6H_2O$), 10^{-3} mol de nitrate d'argent ($AgNO_3$) avec $4x10^{-3}$ mol d'acide iodique (HIO_3) dans 10 mL d'eau afin d'avoir un rapport molaire [La]/[Ag]/[I] = 1/1/4. Cette solution préalablement préparée est ensuite placée dans un flacon en téflon, qui est lui-même introduit dans un autoclave. Ce dispositif est mis dans une étuve à 220°C pendant 48h. Un refroidissement lent de 10°C/h jusqu'à température ambiante permet d'obtenir des cristaux exploitables pour la DRX sur monocristal. Ces derniers sont filtrés, rincés avec de l'eau distillée et séchés à 60°C dans une étuve. Le rendement molaire de la réaction avoisine les 98%. L'analyse élémentaire du composé donne la composition suivante :

% massiques calculés : Ag 11.40 ; La 14.68 ; I 53.64 ; O 20.29

% massiques expérimentaux : Ag 11.58 ; La 15.56

VII.3 Caractérisation par DRX sur poudre d'$AgLa(IO_3)_4$

Le diagramme de poudre d'$AgLa(IO_3)_4$, enregistré sur un diffractomètre de poudre Siemens D5000 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ=1.54056 Å) présente de grandes analogies structurales avec les composés isotypes $AgGd(IO_3)_4$, $NaGd(IO_3)_4$, $NaY(IO_3)_4$, $AgY(IO_3)_4$ et $AgBi(IO_3)_4$ préalablement étudiés (Figure VII.1).

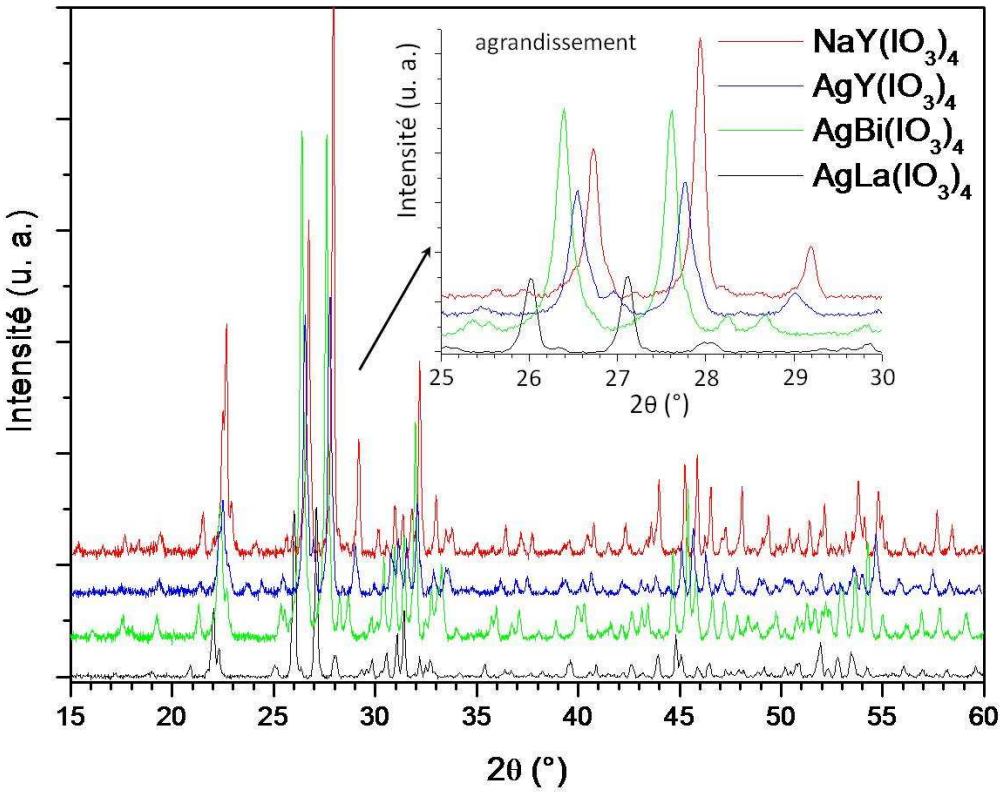


Figure VII.1 : Diffractogrammes de poudre des composés $AgLa(IO_3)_4$, $AgBi(IO_3)_4$, $AgY(IO_3)_4$ et $NaY(IO_3)_4$ enregistrés à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å).

Les paramètres de maille obtenus par DRX sur monocristal du composé $AgLa(IO_3)_4$ ont été affinés sur poudre avec le logiciel Fullprof par la méthode Lebail dans le groupe d'espace *C*c (Figure VII.2) **[5]**. Les facteurs de reliabilité sont les suivants :

$$R_p = 11.4,\ R_{wp} = 10.3,\ R_{exp} = 8.99 \text{ et } \chi^2 = 1.30$$

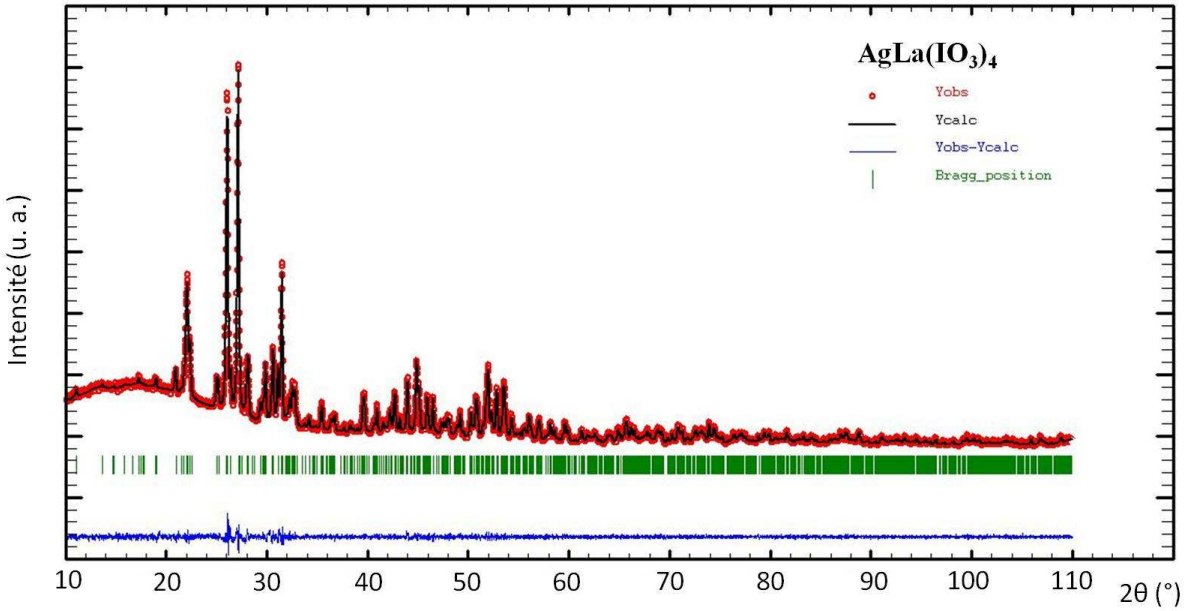


Figure VII.2 : Diffractogramme de poudre d'$AgLa(IO_3)_4$ enregistré sur le diffractomètre D5000 à la longueur du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å) et affiné dans le groupe d'espace *C*c.

Les paramètres de maille obtenus après affinement sont comparés à ceux de phases $AgGd(IO_3)_4$ et $NaGd(IO_3)_4$ et (Tableau VII.3).

Tableau VII.3 : Paramètres de maille des composés $AgLa(IO_3)_4$, $AgGd(IO_3)_4$ et $NaGd(IO_3)_4$ affinés sur poudre avec Fullprof **[5]** dans le groupe d'espace *Cc*.

Composé	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*β* (°)	*V* (Å^3)
$AgLa(IO_3)_4$	31.817(1)	5.6706(2)	12.9537(4)	90.754(2)	2336.9(1)
$AgGd(IO_3)_4$	31.414(3)	5.586(3)	12.656(3)	91.083(3)	2220.60(2)
$NaGd(IO_3)_4$	31.335(3)	5.596(3)	12.642(3)	91.031(3)	2216.50(2)

Le volume de la maille d'$AgLa(IO_3)_4$ (V = 2336.9(1) Å^3) augmente d'environ 5% par rapport à ceux observés pour $AgGd(IO_3)_4$ et $NaGd(IO_3)_4$.

VII.4 Analyse thermique d'$AgLa(IO_3)_4$

La figure VII.3 montre la stabilité thermique de la phase $AgLa(IO_3)_4$. Des pics de fusion à 504°C et de décomposition à 530°C peuvent être observés sur cette courbe DSC. L'analyse par DRX sur poudre de la phase après décomposition permet d'identifier les produits formés, il s'agit de AgI et La_2O_3.

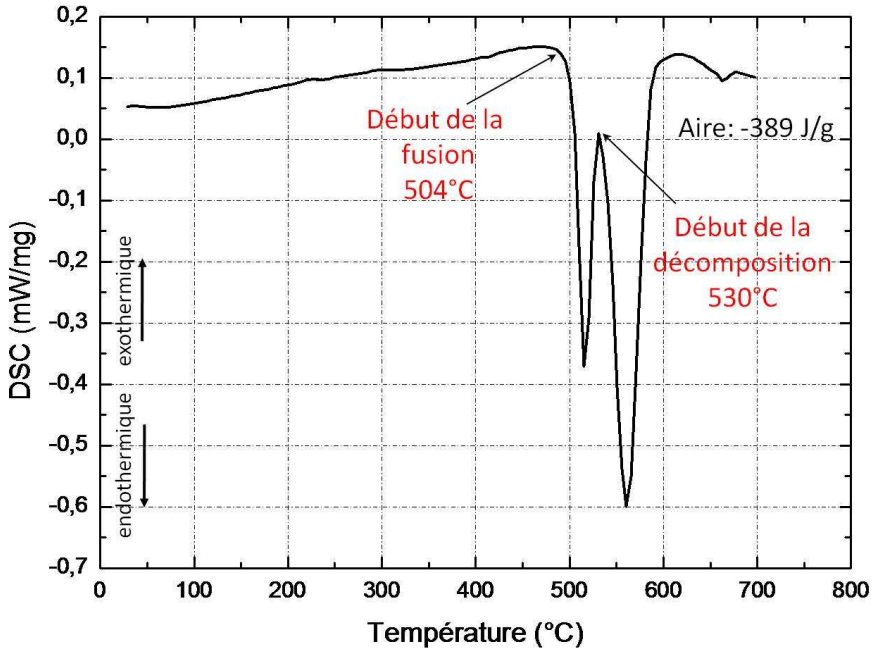


Figure VII.3 : Analyse thermique par DSC du composé $AgLa(IO_3)_4$.

VII.5 Spectroscopie infrarouge d'$AgLa(IO_3)_4$

$AgLa(IO_3)_4$ révèle un large domaine de transparence (Figure VII.4) qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 724 cm^{-1} (2.5-13.8 µm). Les bandes d'absorption observées sont liées aux modes de vibrations υ_1, $2\upsilon_2$, υ_{3a}, υ_{3b}, $2\upsilon_4$ et $\upsilon_2+\upsilon_4$ des groupements iodate (voir Annexes, **[6, 7]**).

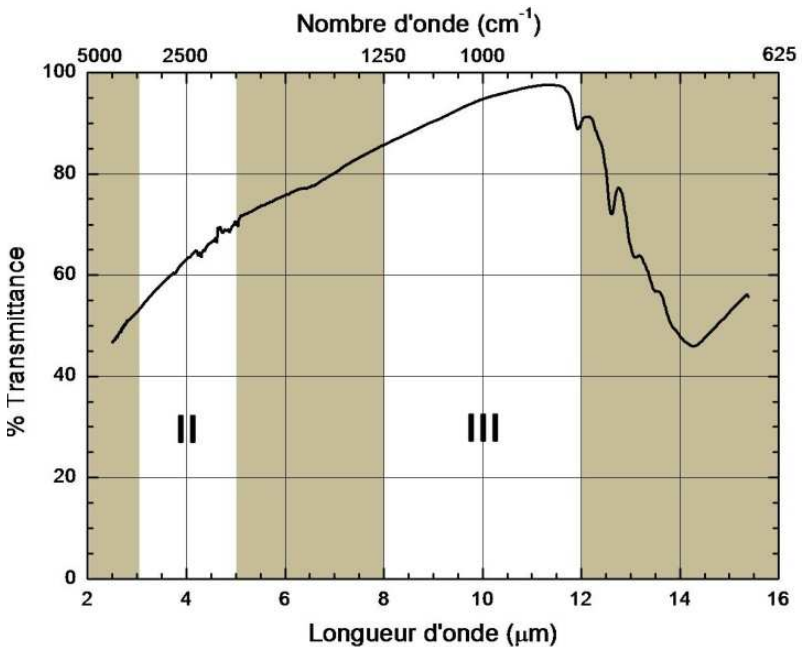


Figure VII.4 : Étude de transmittance d'$AgLa(IO_3)_4$ par spectroscopie infrarouge.

VII.6 Étude structurale par DRX sur monocristal d'$AgLa(IO_3)_4$

Un monocristal sous forme de plaquette de dimension 0.07 x 0.08 x 0.12 mm a été choisi puis monté sur une tête goniométrique. Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ce composé sont présentées dans le tableau VII.4. Le composé $AgLa(IO_3)_4$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace non centrosymétrique *C*c (n°9) avec les paramètres de maille suivants : a = 31.931(1) Å, b = 5.696(1) Å, c = 12.995(1) Å, β = 90.74(1) °, et V = 2363.3(5) $Å^3$. La résolution de la structure a été effectuée avec le programme SIR 92 **[8]**. Au cours de l'affinement, nous avons été amenés à envisager la présence d'une macle dû au facteur de Flack proche de 0.6 **[9, 10]**, comme observée pour les composés isotypes $AgGd(IO_3)_4$, $NaGd(IO_3)_4$, $NaY(IO_3)_4$, $AgY(IO_3)_4$ et $AgBi(IO_3)_4$. Ainsi l'introduction d'un axe 2 autour de l'axe b comme élément de macle correspondant à la matrice [-1 0 0, 0 1 0, 0 0 -1] a permis d'améliorer la résolution de la structure. Le dernier affinement donne les valeurs de reliabilité suivants, R_1 = 0.026 et wR_2 = 0.059 avec un facteur de Flack qui devient nul 0.0(1) et une contribution des individus de 0.63(3) et 0.37(3).

Tableau VII.4 : Données cristallographiques et affinement structural d'$AgLa(IO_3)_4$.

Formule	**$AgLa(IO_3)_4$**
Forme - Couleur	Plaquette incolore
Dimension du cristal (mm)	0.07x0.08x0.12
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	946.38
Système cristallin	Monoclinique
Température (K)	293
λ ($K_{\bar{\alpha}}$(Ag)) (Å)	0.56087
Groupe d'espace (n°)	*C*c (9)
***a* (Å)**	31.931(1)
***b* (Å)**	5.696(1)
***c* (Å)**	12.995(1)
***β* (°)**	90.74(1)
***V* ($Å^3$)**	2363.3(5)
Z	8
D_x ($g.cm^{-3}$)	5.32
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	8.32
F(000)	3296
Domaine de balayage en θ (°)	2-21.4
Limites d'indice (h k l)	-41≤41; -7≤7; -16≤16
Réflexions mesurées	24340
Réflexions indépendantes	5375
Contribution des 2 domaines	0.63(3)/0.37(3)
Flack	0.0(1)
Nombre de paramètres affinés	327
R_{int}	0.069
R_1 [(a)]	0.026 (pour 5145 réflexions avec I>2σ (I))
ωR_2 [(b)]	0.059
Qualité de l'affinement (S)	1.067
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ ($e.Å^{-3}$)	1.095/-1.864

[(a)] $R_1 = \Sigma \, ||Fo|-|Fc||/\Sigma|Fo|$, [(b)] $\omega R_2 = [\Sigma(\omega(Fo^2-Fc^2)^2)/\Sigma(\omega(Fo^2)^2)]^{1/2}$ avec $\omega = 1/[(\sigma^2Fo^2)+(aP)^2+bP]$ et $P = (\max(Fo^2)+2Fc^2)/3$

L'unité asymétrique est constituée de deux atomes d'argent, deux atomes de lanthane et huit groupements iodate $[IO_3]^-$. Tous les atomes de ce composé sont en position générale. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope (U_{eq}) sont présentés dans le tableau VII.5 tandis que les facteurs de déplacement anisotrope sont présentés dans le tableau VII.6. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés respectivement dans les tableaux VII.7 et VII.8.

Tableau VII.5 : Coordonnées atomiques du composé $AgLa(IO_3)_4$.

Atome	**x**	**y**	**z**	**U_{eq} ($Å^2$)**
Ag1	0.1389(1)	0.2152(2)	0.1194(1)	0.026(1)
Ag2	0.0645(1)	-0.2637(2)	0.2057(1)	0.025(1)
La1	0.0210(1)	0.2936(1)	-0.0000(1)	0.007(1)
La2	0.2299(1)	-0.3059(1)	0.0005(1)	0.007(1)
I1	0.1081(1)	-0.2355(1)	-0.0391(1)	0.008(1)
I2	-0.0941(2)	0.3133(1)	-0.1363(1)	0.011(1)
I3	-0.0549(1)	0.7643(1)	0.0952(1)	0.009(1)
I4	0.2465(1)	-0.2042(1)	-0.2914(1)	0.008(1)
I5	0.3063(1)	0.2351(1)	-0.1022(1)	0.009(1)
I6	0.1654(1)	-0.6987(1)	-0.2019(1)	0.011(1)
I7	0.3462(1)	-0.3251(1)	0.1330(1)	0.011(1)
I8	0.0029(1)	0.1985(1)	0.2931(1)	0.008(1)

O11	0.0869(2)	-0.466(1)	0.0438(5)	0.015(2)
O12	0.0793(2)	0.006(1)	0.0180(5)	0.019(2)
O13	0.1561(2)	-0.169(1)	0.0335(5)	0.016(1)
O21	-0.1328(2)	0.464(2)	-0.0588(6)	0.026(2)
O22	-0.0945(3)	0.488(1)	-0.2523(6)	0.021(2)
O23	-0.0474(2)	0.437(1)	-0.0744(6)	0.018(2)
O31	-0.0515(2)	0.959(1)	0.2059(6)	0.019(2)
O32	-0.0290(3)	0.949(1)	-0.0003(6)	0.022(2)
O33	-0.0101(2)	0.574(1)	0.1259(6)	0.018(2)
O41	0.2252(3)	0.057(1)	-0.3482(6)	0.022(2)
O42	0.2157(2)	-0.174(1)	-0.1751(5)	0.014(2)
O43	0.2117(2)	-0.410(1)	-0.3582(6)	0.017(2)
O51	0.2786(2)	0.053(1)	-0.0123(6)	0.019(2)
O52	0.3015(2)	0.062(1)	-0.2178(6)	0.017(2)
O53	0.2638(3)	0.441(1)	-0.1293(6)	0.021(2)
O61	0.1295(2)	-0.940(1)	-0.1914(6)	0.024(2)
O62	0.1265(3)	-0.489(1)	-0.2469(7)	0.021(1)
O63	0.1711(2)	-0.601(1)	-0.0681(5)	0.023(2)
O71	0.3489(3)	-0.494(2)	0.2500(6)	0.025(2)
O72	0.3810(3)	-0.486(2)	0.0510(6)	0.027(2)
O73	0.2970(3)	-0.440(1)	0.0788(6)	0.020(2)
O81	0.0345(2)	0.188(1)	0.1791(5)	0.016(2)
O83	0.0222(2)	-0.084(1)	0.3387(5)	0.013(1)
O82	0.0374(2)	0.389(1)	0.3688(5)	0.016(2)

Tableau VII.6 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes du composé $AgLa(IO_3)_4$.

Atome	**U11**	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Ag1	0.028(1)	0.018(1)	0.032(1)	-0.013(1)	-0.011(1)	0.004(1)
Ag2	0.023(1)	0.031(1)	0.021(1)	-0.009(1)	0.001(1)	0.009(1)
La1	0.009(1)	0.006(1)	0.006(1)	-0.000(1)	-0.001(1)	0.001(1)
La2	0.009(1)	0.008(1)	0.005(1)	0.000(1)	-0.001(1)	0.001(1)
I1	0.008(1)	0.007(1)	0.010(1)	-0.002(1)	0.000(1)	-0.001(1)
I2	0.010(1)	0.011(1)	0.011(1)	0.000(1)	-0.002(1)	-0.000(1)
I3	0.009(1)	0.007(1)	0.011(1)	-0.002(1)	-0.000(1)	-0.001(1)
I4	0.010(1)	0.007(1)	0.008(1)	-0.002(1)	-0.001(1)	0.001(1)
I5	0.008(1)	0.007(1)	0.011(1)	-0.001(1)	-0.000(1)	0.000(1)
I6	0.012(1)	0.010(1)	0.010(1)	-0.002(1)	0.002(1)	-0.000(1)
I7	0.009(1)	0.012(1)	0.011(1)	-0.001(1)	-0.002(1)	0.000(1)
I8	0.010(1)	0.007(1)	0.008(1)	-0.002(1)	-0.001(1)	0.002(1)
O11	0.014(3)	0.016(4)	0.014(3)	0.007(3)	0.003(3)	-0.001(3)
O12	0.009(3)	0.024(4)	0.023(4)	-0.016(3)	-0.001(3)	0.008(3)
O13	0.009(3)	0.012(3)	0.027(4)	-0.006(3)	-0.009(3)	0.000(3)
O21	0.014(4)	0.047(6)	0.018(4)	0.004(4)	0.003(3)	0.021(4)
O22	0.031(5)	0.015(4)	0.018(4)	0.006(3)	-0.002(3)	0.000(3)
O23	0.005(3)	0.024(4)	0.024(4)	-0.002(3)	-0.003(3)	-0.002(3)
O31	0.012(4)	0.021(4)	0.023(4)	-0.013(3)	-0.005(3)	0.010(3)
O32	0.027(4)	0.018(4)	0.022(4)	0.000(3)	0.010(3)	-0.007(3)
O33	0.015(4)	0.023(4)	0.015(4)	-0.009(3)	-0.008(3)	0.013(3)
O41	0.038(5)	0.020(4)	0.009(3)	0.009(3)	-0.003(3)	0.010(4)
O42	0.018(4)	0.016(4)	0.008(3)	0.005(3)	0.002(3)	0.002(3)
O43	0.013(4)	0.019(4)	0.020(4)	-0.005(3)	-0.007(3)	-0.002(3)
O51	0.021(4)	0.018(4)	0.017(4)	0.001(3)	-0.001(3)	-0.008(3)
O52	0.015(4)	0.015(4)	0.021(4)	-0.008(3)	0.003(3)	-0.007(3)
O53	0.022(4)	0.018(4)	0.023(4)	-0.004(3)	0.001(3)	0.010(3)
O61	0.025(4)	0.015(4)	0.031(4)	0.007(3)	-0.006(3)	-0.008(3)
O62	0.020(3)	0.015(3)	0.026(3)	0.010(4)	0.003(2)	0.000(4)
O63	0.027(4)	0.032(4)	0.009(3)	-0.008(3)	-0.004(3)	-0.005(3)
O71	0.023(4)	0.032(5)	0.021(4)	0.007(3)	0.000(3)	0.010(4)
O72	0.034(5)	0.027(5)	0.021(4)	-0.003(3)	-0.004(3)	0.020(4)

O73	0.025(4)	0.014(4)	0.021(4)	0.003(3)	-0.008(3)	0.000(3)
O81	0.021(4)	0.024(4)	0.004(3)	0.004(3)	0.002(3)	0.003(3)
O83	0.025(4)	0.006(3)	0.009(3)	0.004(2)	-0.001(3)	0.002(3)
O82	0.015(4)	0.015(4)	0.017(4)	-0.009(3)	0.001(3)	0.003(3)

Tableau VII.7 : Distances interatomiques (Å) dans le composé $AgLa(IO_3)_4$.

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Distance
Ag1	O62^{V}	2.372(8)	La1	O83^{I}	2.411(7)
Ag1	O13	2.521(7)	La1	O81	2.438(6)
Ag1	O43^{V}	2.590(8)	La1	O12	2.489(7)
Ag1	O12	2.591(7)	La1	O33	2.500(7)
Ag1	O11^{IV}	2.639(7)	La1	O23	2.512(7)
Ag1	O63^{IV}	2.857(8)	La1	O32^{III}	2.529(8)
Ag1	O61^{VII}	2.933(8)	La1	O82^{VIII}	2.545(7)
Ag1	O41^{V}	3.185(9)	La1	O11^{IV}	2.569(7)
Ag2	O83	2.434(7)	La2	O41^{V}	2.431(7)
Ag2	O62^{VII}	2.501(9)	La2	O42	2.440(7)
Ag2	O11	2.513(7)	La2	O53^{III}	2.479(7)
Ag2	O61^{VII}	2.716(8)	La2	O73	2.483(8)
Ag2	O33^{III}	2.745(8)	La2	O43^{VII}	2.520(8)
Ag2	O81	2.764(8)	La2	O13	2.523(6)
Ag2	O12	2.925(8)	La2	O51	2.574(7)
Ag2	O82^{III}	3.033(8)	La2	O63	2.664(7)
I1	O12	1.819(7)	I5	O52	1.802(7)
I1	O13	1.828(6)	I5	O51	1.804(7)
I1	O11	1.834(7)	I5	O53	1.826(8)
I1	O61^{IV}	2.693(7)	I5	O71^{I}	2.789(8)
I1	O82^{I}	2.688(8)	I5	O21^{XII}	2.540(8)
I1	O63	2.920(8)	I5	O73^{IV}	3.010(8)
I2	O22	1.806(7)	I6	O61	1.796(7)
I2	O21	1.820(7)	I6	O62	1.814(8)
I2	O23	1.827(7)	I6	O63	1.833(7)
I2	O31^{VIII}	2.922(9)	I6	O43	3.015(8)
I2	O71^{IX}	2.957(8)	I6	O41^{III}	3.049(8)
I2	O72^{X}	3.086(9)	I6	O42^{III}	3.164(7)
I3	O31	1.819(7)	I7	O71	1.800(8)
I3	O32	1.833(8)	I7	O72	1.800(8)
I3	O33	1.837(7)	I7	O73	1.833(8)
I3	O23	2.899(8)	I7	O21^{XII}	3.069(8)
I3	O72^{XI}	2.552(8)	I7	O22^{XIII}	3.072(8)
I3	O22^{VI}	2.766(8)	I7	O52^{V}	2.848(8)
I4	O41	1.790(7)	I8	O81	1.804(7)
I4	O42	1.822(7)	I8	O83	1.820(7)
I4	O43	1.826(7)	I8	O82	1.826(7)
I4	O53^{III}	2.966(8)	I8	O31^{III}	2.472(7)
I4	O52	2.502(7)	I8	O32^{VI}	3.003(8)
			I8	O33	3.073(8)

Cartes de symétrie : ^{I} (x, -y, z-1/2) ; ^{II} (x, -y-1, z-1/2) ; ^{III} (x, y-1, z) ; ^{IV} (x, y+1, z) ; ^{V}(x, -y, z+1/2) ; ^{VI} (x, -y+1, z+1/2) ; ^{VII} (x, -y-1, z+1/2) ; ^{VIII} (x, -y+1, z-1/2) ; ^{IX} (x-1/2, -y-1/2, z-1/2) ; ^{X} (x-1/2, y+1/2, z) ; ^{XI} (x-1/2, y+3/2, z) ; ^{XII} (x+1/2, y-1/2, z) ; ^{XIII} (x+1/2, -y+1/2, z+1/2).

Tableau VII.8 : Angles (°) dans le composé $AgLa(IO_3)_4$.

Atome	Atome	Atome	Angle	Atome	Atome	Atome	Angle
O62^{V}	Ag1	O13	159.2(3)	O83	Ag2	O62^{VII}	120.4(3)
O62^{V}	Ag1	O43^{V}	78.1(3)	O83	Ag2	O11	162.8(3)
O13	Ag1	O43^{V}	102.8(2)	O62^{VII}	Ag2	O11	73.4(3)
O62^{V}	Ag1	O12	123.2(3)	O83	Ag2	O61^{VII}	84.2(2)
O13	Ag1	O12	62.5(2)	O62^{VII}	Ag2	O61^{VII}	61.4(2)
O43^{V}	Ag1	O12	155.1(2)	O11	Ag2	O61^{VII}	112.6(2)
O62^{V}	Ag1	O11^{IV}	73.2(3)	O83	Ag2	O33^{III}	85.6(2)
O13	Ag1	O11^{IV}	124.9(2)	O62^{VII}	Ag2	O33^{III}	125.7(2)
O43^{V}	Ag1	O11^{IV}	107.8(2)	O11	Ag2	O33^{III}	77.5(2)
O12	Ag1	O11^{IV}	70.9(2)	O61^{VII}	Ag2	O33^{III}	169.7(2)
O62^{V}	Ag1	O63^{IV}	116.7(3)	O83	Ag2	O81	60.2(2)
O13	Ag1	O63^{IV}	81.8(2)	O62^{VII}	Ag2	O81	145.8(2)
O43^{V}	Ag1	O63^{IV}	66.8(2)	O11	Ag2	O81	115.2(2)
O12	Ag1	O63^{IV}	90.3(2)	O61^{VII}	Ag2	O81	85.8(2)
O11^{IV}	Ag1	O63^{IV}	70.2(2)	O33^{III}	Ag2	O81	88.2(2)
O62^{V}	Ag1	O61^{VII}	73.6(2)	O83	Ag2	O12	118.0(2)
O13	Ag1	O61^{VII}	86.1(2)	O62^{VII}	Ag2	O12	111.4(3)
O43^{V}	Ag1	O61^{VII}	103.6(2)	O11	Ag2	O12	59.5(2)
O12	Ag1	O61^{VII}	95.7(2)	O61^{VII}	Ag2	O12	93.2(2)
O11^{IV}	Ag1	O61^{VII}	127.5(2)	O33^{III}	Ag2	O12	90.6(2)
O63^{IV}	Ag1	O61^{VII}	162.3(2)	O81	Ag2	O12	57.8(2)
O62^{V}	Ag1	O41^{V}	112.0(3)	O83	Ag2	O82^{III}	67.1(2)
O13	Ag1	O41^{V}	56.1(2)	O62^{VII}	Ag2	O82^{III}	72.1(3)
O43^{V}	Ag1	O41^{V}	54.5(2)	O11	Ag2	O82^{III}	111.9(2)
O12	Ag1	O41^{V}	118.2(2)	O61^{VII}	Ag2	O82^{III}	99.1(2)
O11^{IV}	Ag1	O41^{V}	157.2(2)	O33^{III}	Ag2	O82^{III}	77.9(2)
O63^{IV}	Ag1	O41^{V}	88.3(2)	O81	Ag2	O82^{III}	126.3(2)
O61^{VII}	Ag1	O41^{V}	74.1(2)	O12	Ag2	O82^{III}	167.3(2)
O83^{I}	La1	O81	134.7(2)	O41^{V}	La2	O42	124.3(3)
O83^{I}	La1	O12	74.7(2)	O41^{V}	La2	O53^{III}	157.2(3)
O81	La1	O12	67.9(2)	O42	La2	O53^{III}	67.7(2)
O83^{I}	La1	O33	153.5(2)	O41^{V}	La2	O73	84.8(3)
O81	La1	O33	66.4(2)	O42	La2	O73	128.8(3)
O12	La1	O33	131.4(2)	O53^{III}	La2	O73	73.6(3)
O83^{I}	La1	O23	81.4(3)	O41^{V}	La2	O43^{VII}	76.6(3)
O81	La1	O23	126.1(3)	O42	La2	O43^{VII}	146.9(2)
O12	La1	O23	153.6(2)	O53^{III}	La2	O43^{VII}	103.2(2)
O33	La1	O23	72.2(2)	O73	La2	O43^{VII}	73.1(2)
O83^{I}	La1	O32^{III}	68.4(2)	O41^{V}	La2	O13	67.4(3)
O81	La1	O32^{III}	85.0(3)	O42	La2	O13	84.4(2)
O12	La1	O32^{III}	87.7(3)	O53^{III}	La2	O13	135.4(2)
O33	La1	O32^{III}	104.0(3)	O73	La2	O13	146.0(3)
O23	La1	O32^{III}	73.0(3)	O43^{VII}	La2	O13	81.4(2)
O83^{I}	La1	O82^{VIII}	76.3(2)	O41^{V}	La2	O51	68.4(3)
O81	La1	O82^{VIII}	141.3(2)	O42	La2	O51	78.4(2)
O12	La1	O82^{VIII}	111.7(3)	O53^{III}	La2	O51	98.5(3)
O33	La1	O82^{VIII}	94.1(3)	O73	La2	O51	75.6(2)
O23	La1	O82^{VIII}	72.4(2)	O43^{VII}	La2	O51	134.6(2)
O32^{III}	La1	O82^{VIII}	133.3(3)	O13	La2	O51	109.4(2)
O83^{I}	La1	O11^{IV}	115.7(2)	O41^{V}	La2	O63	126.0(3)
O81	La1	O11^{IV}	77.6(2)	O42	La2	O63	76.1(2)
O12	La1	O11^{IV}	73.7(2)	O53^{III}	La2	O63	73.6(3)
O33	La1	O11^{IV}	81.1(2)	O73	La2	O63	123.0(2)
O23	La1	O11^{IV}	128.2(2)	O43^{VII}	La2	O63	70.8(2)
O32^{III}	La1	O11^{IV}	158.2(3)	O13	La2	O63	66.2(2)
O82^{VIII}	La1	O11^{IV}	66.1(2)	O51	La2	O63	154.5(2)

O12	I1	O13	93.3(3)	O52	I5	O51	100.8(3)
O12	I1	O11	96.3(3)	O52	I5	O53	97.8(4)
O13	I1	O11	99.1(3)	O51	I5	O53	97.2(4)
O22	I2	O21	101.8(4)	O61	I6	O62	95.4(4)
O22	I2	O23	98.7(4)	O61	I6	O63	102.5(3)
O21	I2	O23	97.5(4)	O62	I6	O63	99.4(4)
O31	I3	O32	99.3(4)	O71	I7	O72	101.8(4)
O31	I3	O33	98.6(3)	O71	I7	O73	99.5(4)
O32	I3	O33	97.4(4)	O72	I7	O73	97.0(4)
O41	I4	O42	93.3(3)	O81	I8	O83	92.7(3)
O41	I4	O43	96.4(4)	O81	I8	O82	97.0(3)
O42	I4	O43	97.2(3)	O83	I8	O82	98.7(3)

Cartes de symétrie : ^{I} (x, -y, z-1/2) ; ^{II} (x, -y-1, z-1/2) ; ^{III} (x, y-1, z) ; ^{IV} (x, y+1, z) ; ^{V}(x, -y, z+1/2) ; ^{VI} (x, -y+1, z+1/2) ; ^{VII} (x, -y-1, z+1/2) ; ^{VIII} (x, -y+1, z-1/2) ; ^{IX} (x-1/2, -y-1/2, z-1/2) ; ^{X} (x-1/2, y+1/2, z) ; ^{XI} (x-1/2, y+3/2, z) ; ^{XII} (x+1/2, y-1/2, z) ; ^{XIII} (x+1/2, -y+1/2, z+1/2).

VII.6.1 Environnement des atomes de lanthane et d'argent

Les deux atomes de lanthane sont coordonnés à huit atomes d'oxygène. En coordinence huit, les polyèdres de coordination possibles sont le cube, le dodécaèdre, l'antiprisme d'Archimède, le prisme trigonal bicapé qui peuvent être plus ou moins déformés. La géométrie qui décrit le mieux l'environnement autour de La1 et La2 correspond à des antiprismes d'Archimède déformés **[11]** (Figure VII.5).

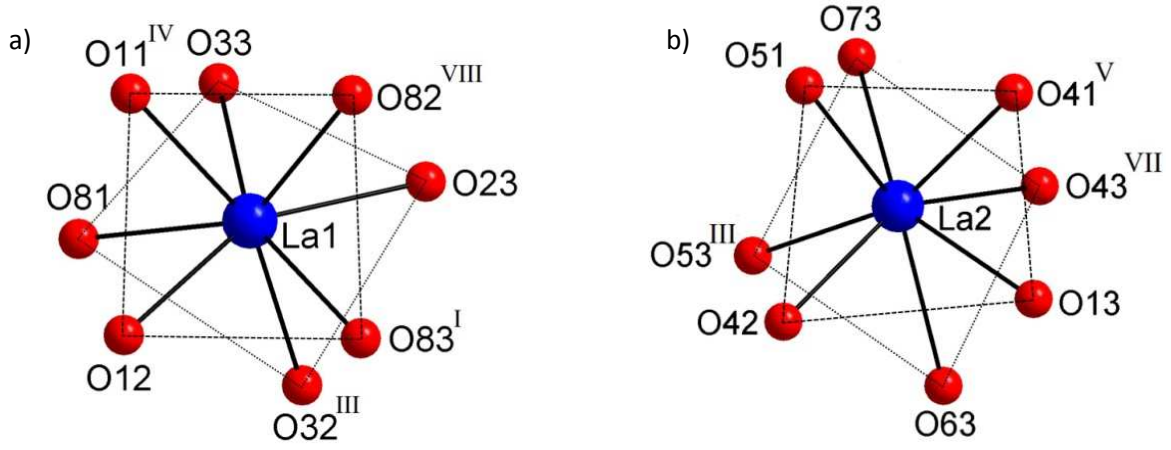


Figure VII.5 : Environnement des atomes de lanthane La1 (a) et La2 (b) dans $AgLa(IO_3)_4$.
Cartes de symétrie : ^{I} (x, -y, z-1/2); ^{III} (x, y-1, z); ^{IV} (x, y+1, z); ^{V}(x, -y, z+1/2); ^{VII} (x, -y-1, z+1/2); ^{VIII} (x, -y+1, z-1/2).

Dans le cas de La1, les atomes ($O11^{IV}$ $O82^{VIII}$ $O83^{I}$ O12) et (O33 O23 $O32^{III}$ O81) forment les deux plans carrés de l'antiprisme avec une déviation moyenne par rapport à un plan moyen calculé de l'ordre de 0.041(4) Å et 0.226(4) Å respectivement et un angle dièdre entre les deux plans de 8.3(3)°. Les distances interatomiques La1-O sont comprises 2.411(7) Å et 2.569(7) Å et les angles O-La1-O varient entre 66.1(2)° et 158.2(3)°.

Dans le cas de La2, les atomes (O51 O41^{V} O13 O42) et (O53^{III} O73 O43^{VII} O63) constituent les deux plans carrés. La déviation moyenne par rapport à un plan moyen calculé est de l'ordre de 0.150(4) Å et 0.163(4) Å respectivement et un angle dièdre entre les deux plans de 9.1(2)°. Les distances interatomiques La2-O sont comprises 2.431(7) Å et 2.664(7) Å et les angles O-La2-O varient entre 66.2(2)° et 157.2(3)°.

Le calcul de BVS pour La1 et La2 donne les valeurs respectives de 3.33 et 3.23 **[12]**. Pour chaque atome de lanthane, les atomes d'oxygène proviennent de huit groupements iodate différents (Figure VII.6).

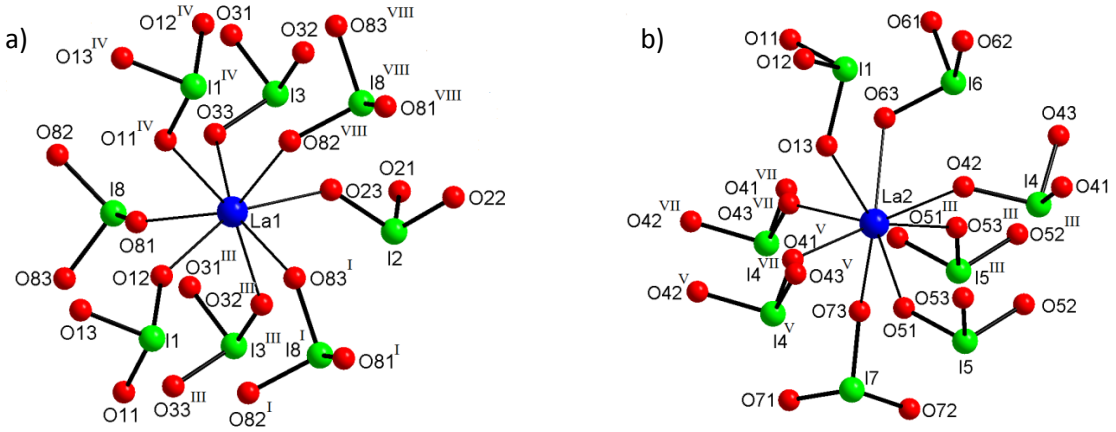


Figure VII.6 : Environnement de La1 (a) et La2 (b) dans $AgLa(IO_3)_4$ (groupements iodate).
Cartes de symétrie : ^{I} (x, -y, z-1/2); ^{III} (x, y-1, z); ^{IV} (x, y+1, z); ^{V}(x, -y, z+1/2); ^{VII} (x, -y-1, z+1/2); ^{VIII} (x, -y+1, z-1/2).

Les atomes d'argent sont aussi en coordinence huit. La géométrie autour des atomes d'argent est différente de celles des atomes de lanthane, il s'agit de cubes déformés **[11]** (Figure VII.7).

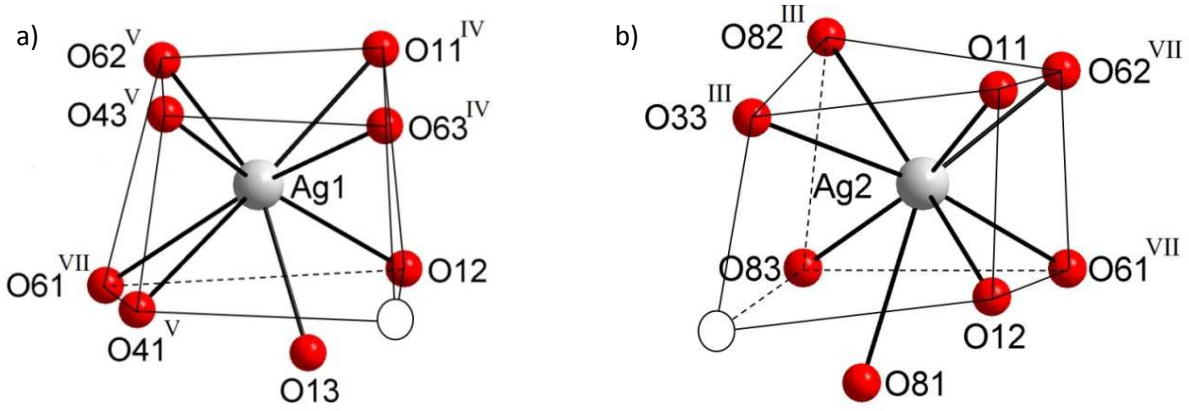


Figure VII.7 : Environnement des atomes d'argent Ag1 (a) et Ag2 (b) dans $AgLa(IO_3)_4$.
Cartes de symétrie : ^{III} (x, y-1, z) ; ^{IV} (x, y+1, z) ; ^{V}(x, -y, z+1/2) ; ^{VII} (x, -y-1, z+1/2).

Dans le cas d'Ag1, l'atome d'argent est coordonné à sept atomes d'oxygène (O62^{V}, O11^{IV}, O12, O61^{VII}, O43^{V}, O63^{IV} et O41^{V}) qui se situent tous sur un sommet du cube, le

huitième atome O13 n'occupe pas le dernier sommet du cube à cause de l'environnement contraint du groupement iodate correspondant $I(1)O_3$. Un sommet du cube reste donc inoccupé, il est représenté par une sphère blanche (Figure VII.8.a). Le pseudo cube permet de définir six plans ($O43^{V}$ $O62^{V}$ $O61^{VII}$ $O41^{V}$), (O12 $O11^{IV}$ $O63^{IV}$), ($O62^{V}$ $O43^{V}$ $O63^{IV}$ $O11^{IV}$), (O12 $O61^{VII}$ $O41^{V}$), ($O62^{V}$ $O11^{IV}$ O12 $O61^{VII}$) et ($O41^{V}$ $O43^{V}$ $O63^{IV}$). Les angles du cube varient de 71.6(3)° et 89.6(2)° entre les faces adjacentes et de 10.0(3)° à 18.5(3)° entre les faces parallèles. Les distances Ag1-O sont comprises 2.372(8) Å et 3.185(9) Å et les angles O-Ag1-O varient entre 54.5(2)° et 162.3(2)° (BVS Ag1 = 0.92 **[12]**).

L'atome d'argent Ag2 présente le même type d'environnement que Ag1. Il est coordonné à sept atomes d'oxygène (O83, $O82^{III}$, $O62^{VII}$, $O61^{VII}$, O12, O11 et $O33^{III}$) qui occupent un sommet du cube, le huitième atome d'oxygène O81 s'écarte du sommet du cube. Dans ce cas la contrainte est imposée par le groupement $I(3)O_3$ doublement lié à l'atome d'argent. Les six plans (O83 $O82^{III}$ $O62^{VII}$ $O61^{VII}$) (O83 $O82^{III}$ $O33^{III}$) ($O82^{III}$ $O62^{VII}$ O11 $O33^{III}$) (O12 O11 $O33^{III}$) (O12 O11 $O62^{VII}$ $O61^{VII}$) et (O83 $O61^{VII}$ O12) correspondent aux six faces du pseudo cube. Les angles entre les faces sont compris entre 69.4(2)° et 89.7(2)° pour les faces adjacentes et entre 2.4(3)° et 9.9(2)° pour les faces parallèles. Les distances Ag2-O sont comprises entre 2.434(7) Å et 3.033(8) Å et les angles O-Ag2-O varient entre 57.8(2)° et 169.7(2)° (BVS Ag2 = 0.89 **[12]**).

L'atome d'argent Ag1 est coordonné par six groupements iodate, quatre de façon monodente et deux de façon chélatante. Ag2 est lui coordonné par cinq groupements iodate, deux de façon monodente et trois de façon chélatante (Figure VII.8.b).

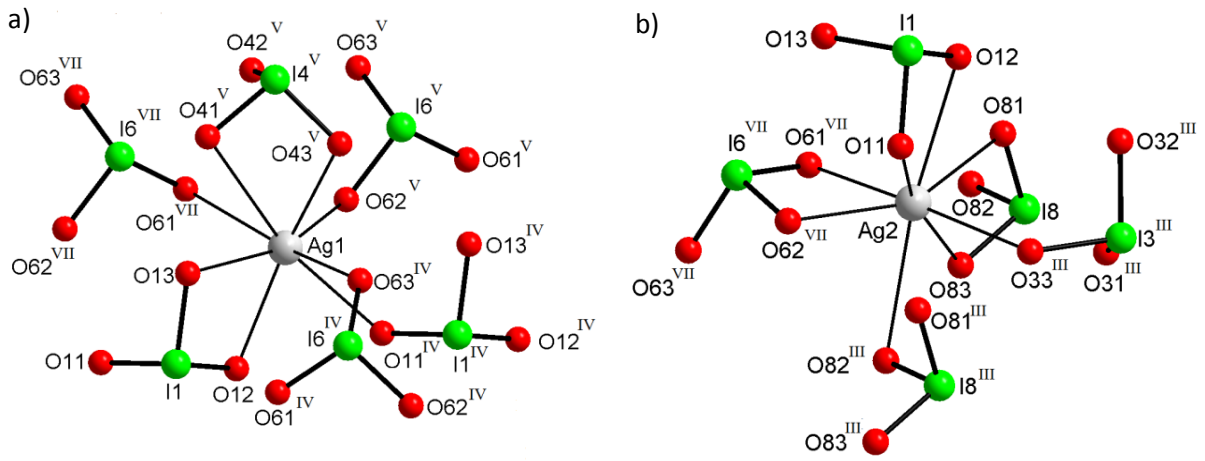


Figure VII.8 : Environnement de Ag1 (a) et Ag2 (b) dans $AgLa(IO_3)_4$ (groupements iodate).
Cartes de symétrie : ^{III} (x, y-1, z) ; ^{IV} (x, y+1, z) ; ^{V}(x, -y, z+1/2) ; ^{VII} (x, -y-1, z+1/2).

VII.6.2 Environnement des atomes d'iode

Les atomes d'iode dans $AgLa(IO_3)_4$ possèdent tous une géométrie tétraédrique de formulation AX_3E, caractérisée par trois liaisons fortes I-O comprises entre 1.790(7) Å et 1.837(7) Å. A l'exception d'I4, chaque atome d'iode complète sa sphère de coordination par trois interactions menant à une géométrie octaédrique. L'atome d'iode I4 ne possède que deux interactions. Ces interactions sont comprises entre 2.472(7) Å et 3.164(7) Å. Pour l'ensemble des groupements iodate, sept modes de coordination ont été observés. Le calcul de BVS pour l'ensemble des atomes d'iode I1 à I8 donne des valeurs comprises entre 5.16 et 5.47 **[12]**.

L'entité $I(1)O_3$ coordonne trois atomes d'argent et trois atomes de lanthane. Les atomes d'oxygène O11 et O12 coordonnent chacun de façon pontante deux atomes d'argent (1Ag1 et 1Ag2) et un atome de lanthane La1. Le troisième atome d'oxygène O13 ponte un atome d'argent Ag1 et un atome de lanthane La2. On note la formation de deux cycles chélatants à quatre chaînons (O13 Ag1 O12 I1) et (O12 Ag2 O11 I1) (Figure VII.9).

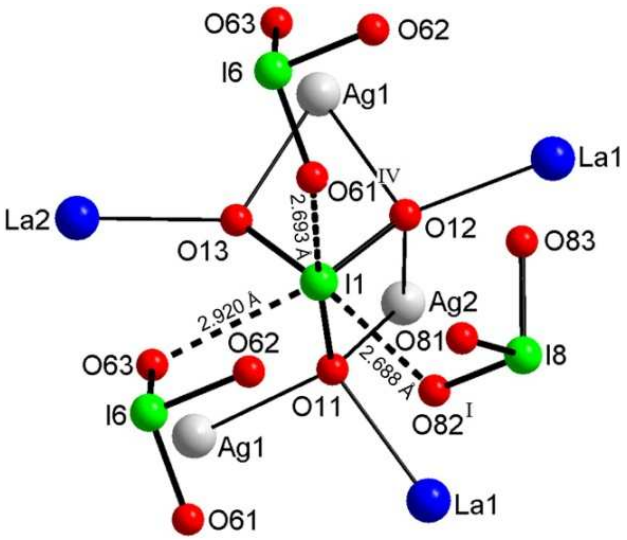


Figure VII.9 : Environnement de l'entité iodate $I(1)O_3$ dans $AgLa(IO_3)_4$.
Cartes de symétrie : ^{I} (x, -y, z-1/2); ^{IV} (x, y+1, z).

Les entités $I(2)O_3$ et $I(7)O_3$ ont un mode de coordination plus simple, car ils coordonnent un seul atome de lanthane respectivement La1 et La2 de façon monodente par l'intermédiaire des atomes d'oxygène O23 pour I2 et O73 pour I7. Les atomes d'oxygène O21 et O22, O71 et O72, sont non coordinants (Figure VII.10).

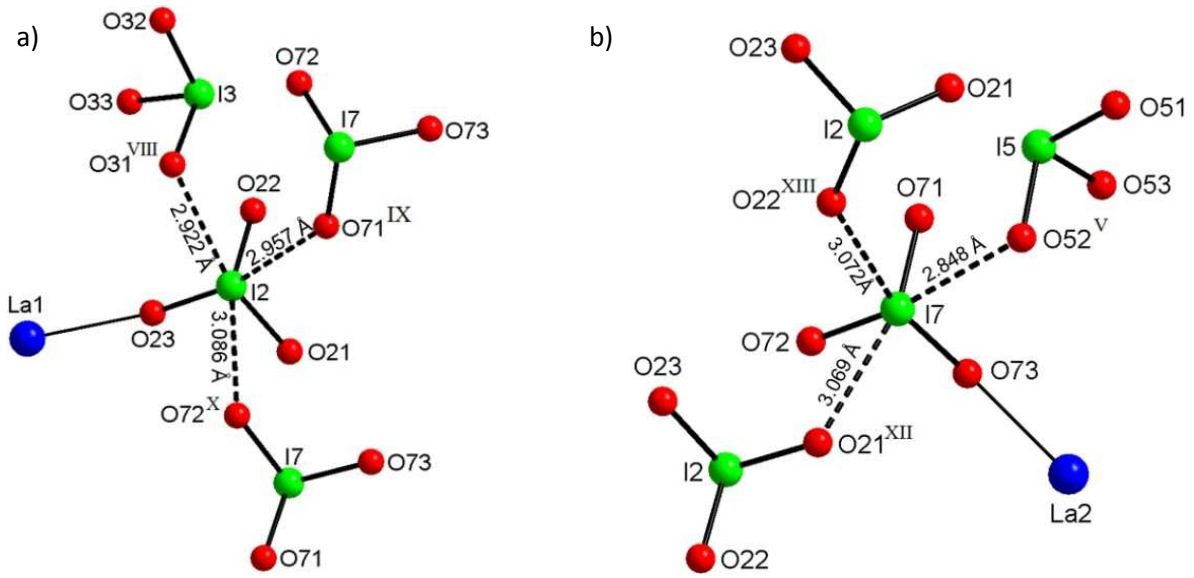


Figure VII.10 : Environnement des entités iodate $I(2)O_3$ (a) et $I(7)O_3$ (b) dans $AgLa(IO_3)_4$.
Cartes de symétrie : ^{V}(x, -y, z+1/2) ; ^{VIII} (x, -y+1, z-1/2) ; ^{IX} (x-1/2, -y-1/2, z-1/2) ; ^{X} (x-1/2, y+1/2, z) ; ^{XII} (x+1/2, y-1/2, z) ; ^{XIII} (x+1/2, -y+1/2, z+1/2).

L'entité $I(3)O_3$ est coordonnée à deux atomes de lanthane La1 et un atome d'argent Ag2. L'atome d'oxygène O32 est lié à un atome La1 de façon monodente, alors que l'atome d'oxygène O33 est lui pontant entre un atome La1 et un atome Ag2. O31 est non coordinant (Figure VII.11).

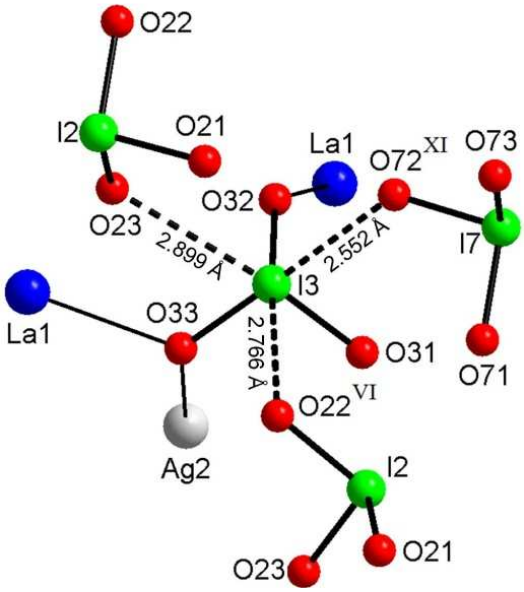


Figure VII.11 : Environnement de l'entité iodate $I(3)O_3$ dans $AgLa(IO_3)_4$.
Cartes de symétrie ^{VI} (x, -y+1, z+1/2) ; ^{XI} (x-1/2, y+3/2, z).

L'entité $I(4)O_3$ coordonne quatre métaux, trois atomes de lanthane et un atome d'argent. O42 coordonne de façon monodente un seul atome La2. Par contre O41 et O43 chélatent un atome Ag1 conduisant à un cycle à quatre chaînons (O41 Ag1 O43 I4). De plus ils pontent chacun un atome La2 (Figure VII.12).

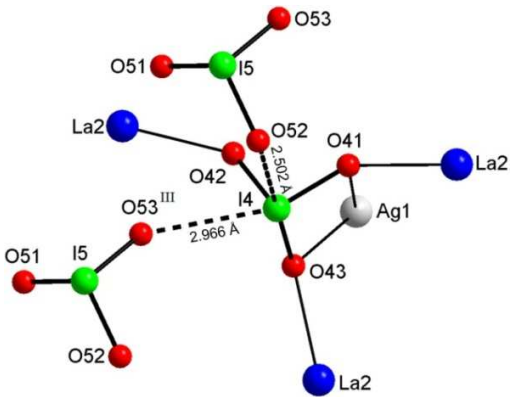


Figure VII.12 : Environnement de l'entité iodate $I(4)O_3$ dans $AgLa(IO_3)_4$.
Cartes de symétrie : III (x, y-1, z).

Dans le cas de l'atome d'iode I5, le groupement iodate $I(5)O_3$ coordonne deux atomes de lanthane La2 de façon monodente via O51 et O53, l'atome d'oxygène O52 est libre (Figure VII.13).

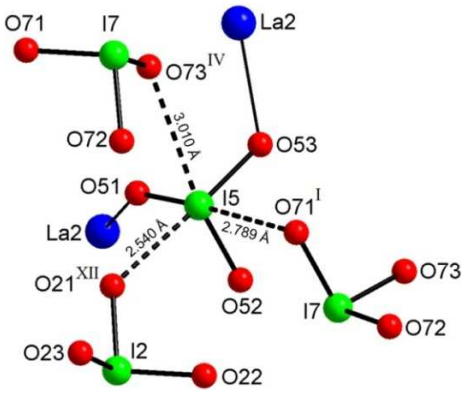


Figure VII.13 : Environnement de l'entité iodate $I(5)O_3$ dans $AgLa(IO_3)_4$.
Cartes de symétrie : I (x, -y, z-1/2) ; IV (x, y+1, z) ; XII (x+1/2, y-1/2, z).

L'entité $I(6)O_3$ a un mode de coordination beaucoup plus compliqué, il coordonne quatre atomes d'argent et un atome de lanthane. Les deux atomes d'oxygène O61 et O62 chélate un atome Ag2 et sont liés à un autre atome Ag1 de façon pontante. La formation d'un pont avec Ag2 met en evidence un cycle chélatant à 4 chaînons (O61 Ag2 O62 I6). Le troisième atome O63 ponte un atome Ag1 et un atome La2 (Figure VII.14).

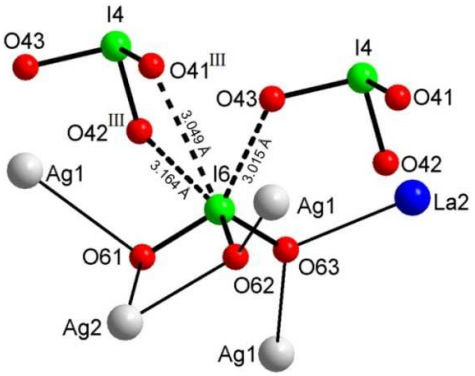


Figure VII.14 : Environnement de l'entité iodate $I(6)O_3$ dans $AgLa(IO_3)_4$.
Cartes de symétrie : III (x, y-1, z).

Pour terminer avec les différents modes de coordination des groupements iodate, $I(8)O_3$ coordonne deux atomes d'argent et trois atomes de lanthane repectivement de façon chélatante et pontante. O82 et O83 sont respectivement pontants entre un atome de lanthane La1 et un atome d'argent Ag2. Enfin O81 est bi-pontant entre un atome d'argent Ag2 et un atome La1. Avec ce mode de coordination, on observe la création d'un cycle chélatant à quatre chaînons (O81 Ag2 O83 I8) (Figure VII.15).

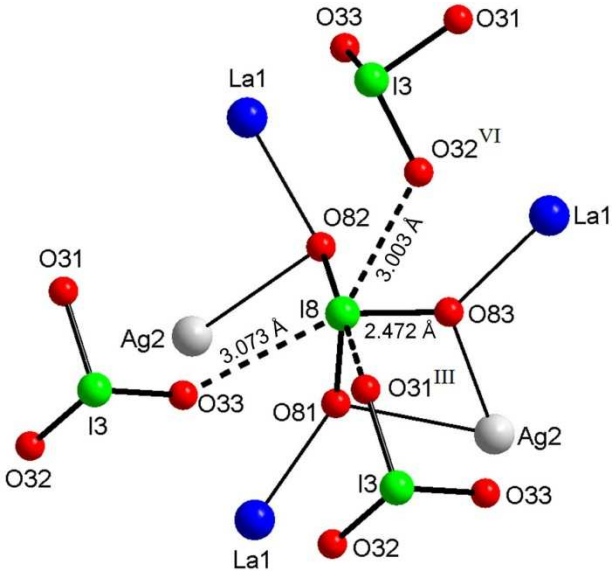
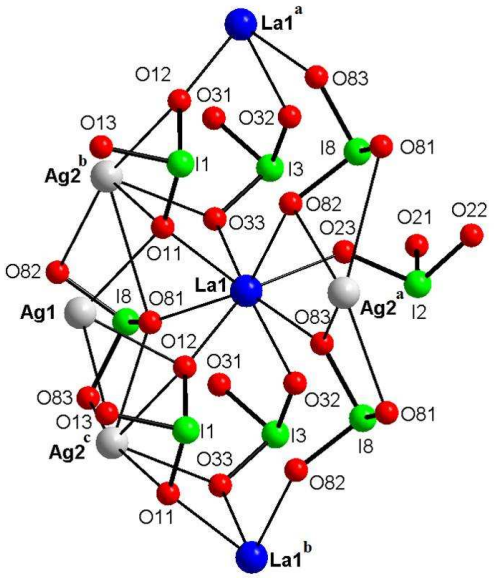


Figure VII.15 : Environnement de l'entité iodate $I(3)O_3$ avec 3 interactions dans $AgLa(IO_3)_4$.
Cartes de symétrie : ^{III} (x, y-1, z) ; ^{VI} (x, -y+1, z+1/2).

VII.6.3 Distances intermétalliques

Tous ces modes de coordination complexes et variés conduisent à un nombre important de distances intermétalliques assurées par l'intermédiaire de groupements iodate. Dans la description qui suit, on ne considérera que les plus proches voisins ($M\cdots M$ < 5.951(1) Å). Il existe d'autres distances intermétalliques, avec les distances $M\cdots M$ beaucoup plus longues ($M\cdots M$ > 5.951(1) Å) qui seront brièvement décrites en fin de paragraphe VII.6.4

L'atome de lanthane La1 possède quatre atomes d'argent (1 Ag1 et 3 Ag2) et deux atomes de lanthane La1 voisins (Figure VII.16). L'atome La1 est lié à Ag1, $Ag2^a$, $Ag2^b$ et $Ag2^C$ par l'intermédiaire de groupements iodate. La formation de nombreux cycles chélatants met en évidence des distances intermétalliques La1$\cdots$Ag courtes comprises entre 3.917(1) Å et 4.365(1) Å. Les atomes de lanthane voisins, sont liés entre eux via des groupements iodate en pont conduisant ainsi à des cycles chélatants à huit maillons et des distances La1$\cdots$La1 de 5.696(1) Å. Les groupements iodate qui permettent de lier différents métaux à La1 sont $I(1)O_3$, $I(3)O_3$ et $I(8)O_3$.



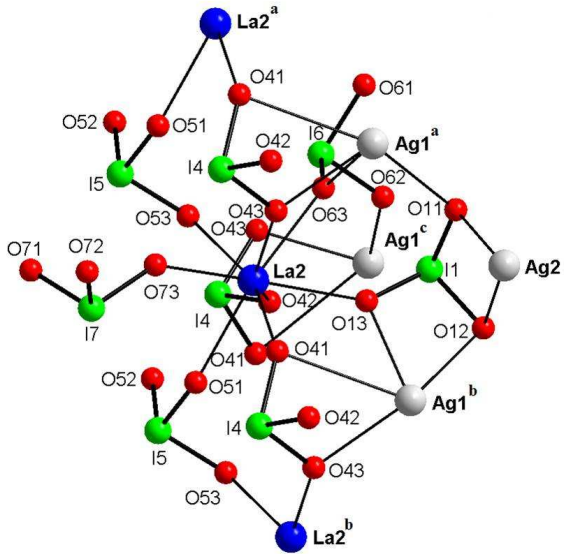
Distances intermétalliques :

d(La1···Ag1) = 4.078(1) Å
d(La1···Ag2^a) = 4.090(1) Å
d(La1···Ag2^b) = 3.917(1) Å
d(La1···Ag2^c) = 4.365(1) Å

d(La1···La1^a) = 5.696(1) Å = b
d(La1···La1^b) = 5.696(1) Å = b

Figure VII.16 : Environnement et atomes métalliques voisins de La1 dans $AgLa(IO_3)_4$.

Pour l'atome de lanthane La2, le nombre de proches voisins est identique à La1, seul le label des atomes d'argent et de lanthane change. Ainsi, La2 a quatre atomes d'argent (3 Ag1 et 1 Ag2) et deux atomes de lanthane La2. Deux distances intermétalliques courtes La2···Ag1^a (4.288(1) Å) et La2···Ag1^b (4.445(1) Å) sont observées. Ag1^a et Ag1^b sont liés à La2 par l'intermédiaire de groupements iodate. Deux distances La2···La2 égales au paramètre de maille *b*, soit 5.696(1) Å correspondent à des distances intermétalliques issues de la formation de cycles chélatants à huit chaînons comme observé pour La1. Ag1^c et Ag2 sont liés à La2, chacun par l'intermédiaire d'un simple pont iodate, avec des distances respectives de 5.733(1) Å et 5.951(1) Å légèrement supérieures au paramètre *b*. Les atomes voisins sont liés à La2 via les trois groupements iodate $I(1)O_3$, $I(4)O_3$, $I(5)O_3$ et $I(6)O_3$ (Figure VII.17).



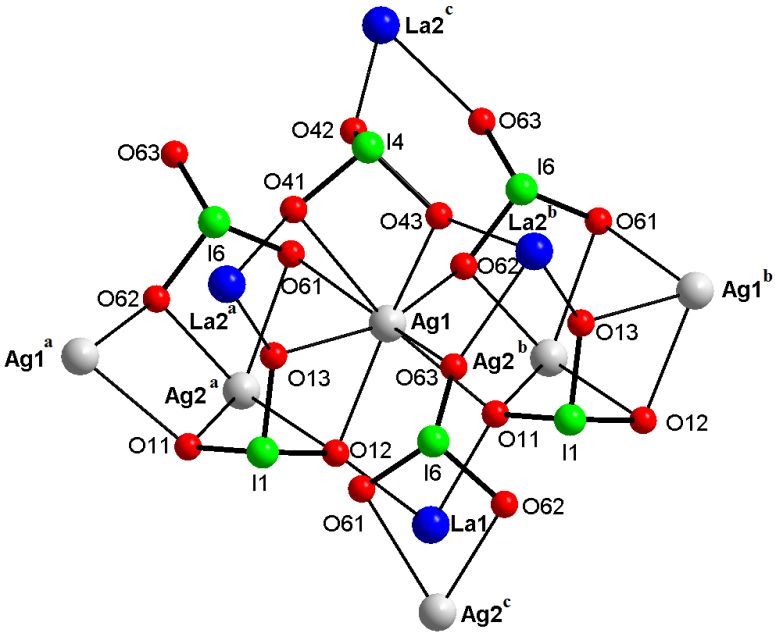
Distances intermétalliques :

d(La2···Ag1^a) = 4.288(1) Å
d(La2···Ag1^b) = 4.445(1) Å
d(La2···Ag1^c) = 5.733(1) Å
d(La2···Ag2) = 5.951(1) Å

d(La2···La2^a) = 5.696(1) Å = b
d(La2···La2^b) = 5.696(1) Å = b

Figure VII.17 : Environnement et atomes métalliques voisins de La2 dans $AgLa(IO_3)_4$.

L'atome d'argent Ag1est lié à neuf atomes voisins, cinq atomes d'argent (2 Ag1 et 3 Ag2) et quatre atomes de lanthane (1 La1 et 3 La2). Cinq ($Ag2^a$, $Ag2^b$, La1, $La2^a$, et $La2^b$) sont liés à Ag1 et forment des cycles chélatants à quatre chaînons avec des distances Ag1···*M* courtes comprises entre 3.795(1) Å et 4.445(1) Å. Les quatre derniers ($Ag1^a$, $Ag1^b$, $Ag2^c$ et $La2^c$) sont connectés à La1 par des distances intermétalliques plus longues comprises entre 5.696(1) Å (= b) et 5.856(1) Å via de simples ponts iodate. Les trois groupements iodate qui permettent de lier ces différents métaux à Ag1 sont $I(1)O_3$, $I(4)O_3$ et $I(6)O_3$ (Figure VII.18).



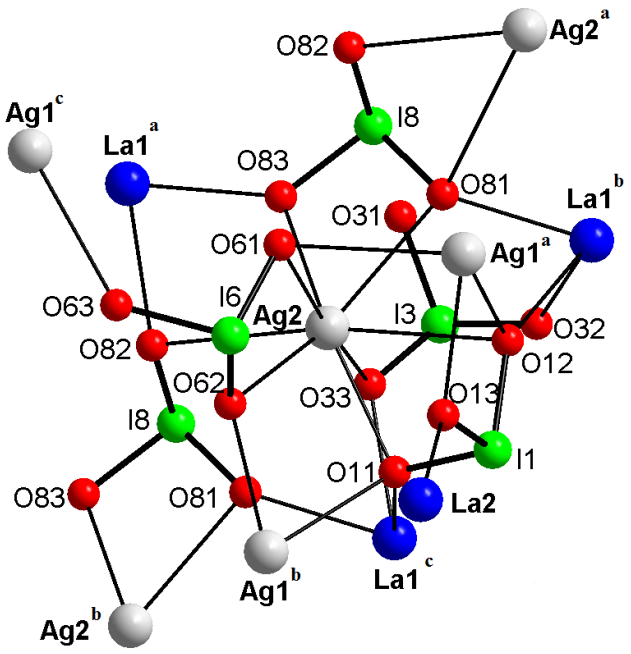
Distances intermétalliques :

d(Ag1···$Ag2^a$) = 3.795(1) Å
d(Ag1···$Ag2^b$) = 3.972(1) Å
d(Ag1···$Ag2^c$) = 5.856(1) Å
d(Ag1···$Ag1^a$) = 5.696(1) Å = b
d(Ag1···$Ag1^b$) = 5.696(1) Å = b

d(Ag1···La1) = 4.078(1) Å
d(Ag1···$La2^a$) = 4.445(1) Å
d(Ag1···$La2^b$) = 4.288(1) Å
d(Ag1···$La2^c$) = 5.733(1) Å

Figure VII.18 : Environnement et atomes métalliques voisins de Ag1 dans $AgLa(IO_3)_4$.

L'atome d'argent Ag2 possède cinq atomes d'argent (3 Ag1 et 2 Ag2) et quatre atomes de lanthane (3 La1 et 1 La2) voisins. Les atomes ($Ag1^a$, $Ag1^b$, $La1^a$, $La1^b$, et $La1^c$) sont liés à Ag2 par l'intermédiaire de ponts iodate conduisant à la formation de cycles chélatants à quatre chaînons avec des distances Ag2···*M* courtes comprises entre 3.795(1) Å et 4.365(1) Å. Les atomes $Ag2^a$ et $Ag2^b$ sont connectés à Ag2 par l'intermédiaire de ponts iodate menant à des distances Ag2···*M* égales à 5.696(1) Å (=b). Les deux derniers voisins, un atome $Ag1^c$ et La2 sont liés à Ag2 par de simples ponts iodate avec des distances Ag2···*M* plus longues comprises entre 5.856(1) Å et 5.951(1) Å. Les trois groupements iodate qui permettent de connecter ces différents métaux à Ag1 sont $I(1)O_3$, $I(6)O_3$ et $I(8)O_3$ (Figure VII.19).



Distances intermétalliques :

d(Ag2···Ag1^a) = 3.795(1) Å
d(Ag2···Ag1^b) = 3.972(1) Å
d(Ag2···Ag1^c) = 5.856(1) Å
d(Ag2···Ag2^a) = 5.696(1) Å = b
d(Ag2···Ag2^b) = 5.696(1) Å = b

d(Ag2···La1^a) = 4.090(1) Å
d(Ag2···La1^b) = 4.365(1) Å
d(Ag2···La1^c) = 3.917(1) Å
d(Ag2···La2) = 5.951(1) Å

Figure VII.19 : Environnement et atomes métalliques voisins de Ag2 dans $AgLa(IO_3)_4$.

VII.6.4 Description de la structure bidimensionnelle d'$AgLa(IO_3)_4$

L'étude structurale révèle une organisation bidimensionnelle dans laquelle les feuillets d'épaisseur *a*/2 s'étendent parallèlement au plan (100). Ces différents feuillets s'empilent les uns par rapport aux autres selon la direction [100] comme illustré sur la figure VII.20. La cohésion du réseau est assurée par des interactions I···O inter-feuillets. Ces interactions sont au nombre de six et sont comprises entre 2.540(8) Å et 3.086(9) Å : d(I5···O21) = 2.540(8) Å, d(I3···O72) = 2.552(8) Å, d(I2···O71) = 2.957(8) Å,d(I7···O21) = 3.069(8) Å, d(I7···O22) = 3.072(8) Å, d(I2···O72) = 3.086(9) Å. Les atomes d'oxygène O21, O22, O71 et O72 impliqués dans ces interactions ne sont pas coordonnés aux atomes métalliques.

Dans un feuillet et selon la projection dans le plan (010), il y a quatre rangées métalliques parallèles à l'axe ***c*** selon l'ordre suivant : La1, Ag2, Ag1 et La2. Entre ces quatre rangées d'atomes métalliques, il existe six types de connexion ; La1 avec Ag1, La1 avec Ag2, La1 avec La2, Ag1 avec Ag2, Ag1 avec La2 et Ag2 et La2 (Figure VII.20).

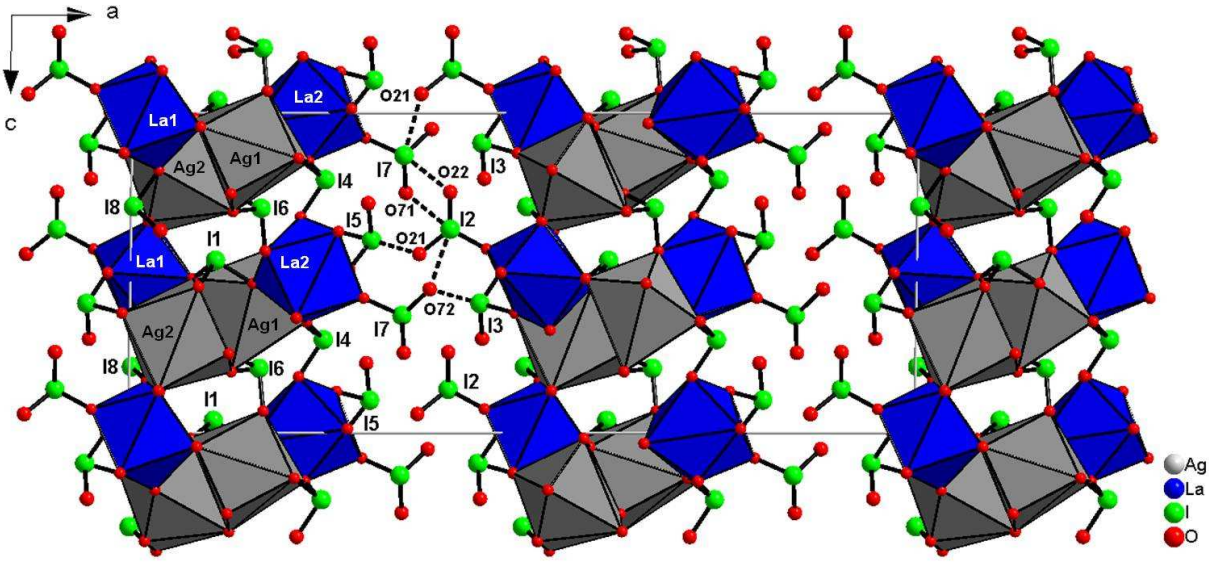


Figure VII.20 : Projection de la structure d'$AgLa(IO_3)_4$ dans le plan (010).

Ainsi $Ag(1)O_8$ partage des arêtes avec deux polyèdres $Ag(2)O_8$, deux polyèdres $La(2)O_8$ et un polyèdre $La(1)O_8$. $Ag(2)O_8$ partage également une arête avec $La(1)O_8$ par l'intermédiaire des atomes d'oxygène O12 et O81. Ces polyèdres liés les uns aux autres conduisent aux distances intermétalliques les plus courtes observées dans le composé, comprises entre 3.795(1) Å et 4.445(1) Å (Figure VII.21).

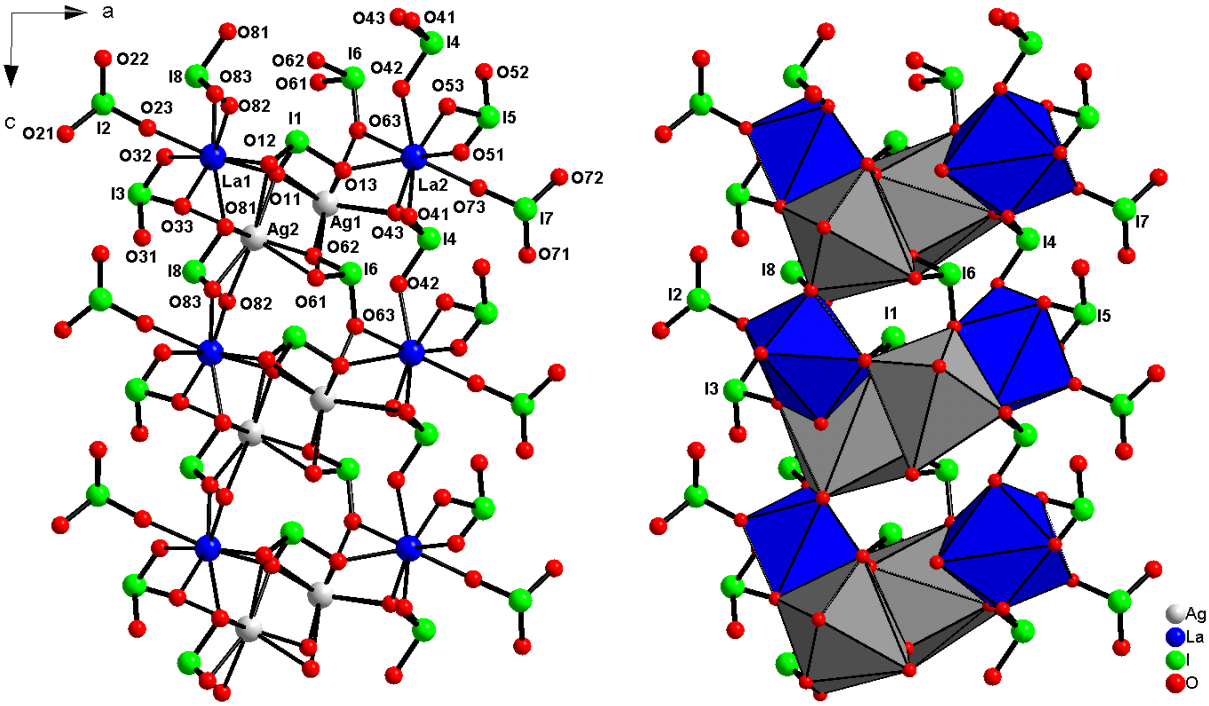


Figure VII.21 : Agrandissement d'une partie d'un feuillet sans (gauche) et avec (droite) polyèdres de coordination dans la structure d'$AgLa(IO_3)_4$.

Les polyèdres de coordination sont également connectés entre eux par l'intermédiaire de groupements iodate, conduisant à des distances *M*···*M* plus longues entre 5.733(1) Å et 5.951(1) Å comme dans le cas des distances Ag1···La2, Ag2···La2, et Ag1···Ag2. L'étude de la structure montre deux distances intermétalliques supplémentaires La1···La2 avec des distances de 7.049(1) Å et 7.493(1) Å qui se forment grâce à un groupement iodate $I(1)O_3$ qui les coordonne de façon bismonodente (*M*-O-I-O-*M*) par l'intermédiaire des atomes O11, O13 pour la plus courte et des atomes O12, O13 pour la plus longue.

Selon la direction [010], des connexions entre deux atomes équivalents (La1···La1, La2···La2, Ag1···Ag1, Ag2···Ag2) conduisent toutes à la distance 5.696(1) Å correspondant au paramètre *b* mais avec des modes de coordination différents.

Selon la direction [001], les connexions entre atomes équivalents, hormis pour les atomes Ag2 qui ne se relient pas dans cette direction, se font par l'intermédiaire de ponts iodate coordonnés de façon bismonodente sur les métaux du type *M*-O-I-O-*M*. Ce mode de coordination conduit à des distances entre métaux équivalents qui s'étendent entre 6.864(1) Å et 7.373(1) Å.

Le tableau VII.9 montre l'évolution du volume de la maille pour l'ensemble des structures isotypes $AgM^{III}(IO_3)_4$. C'est $AgLa(IO_3)_4$ qui possède le volume le plus grand qui mène aux distances intermétalliques $M^{III}\cdots M^{III}$ les plus longues. Malgré la présence de la paire libre sur le bismuth et ayant des rayons ioniques comparables, $AgBi(IO_3)_4$ a un volume inférieur au composé du lanthane.

Tableau VII.9 : Principales distances intermétalliques et volumes observés dans $AgY(IO_3)_4$, $AgGd(IO_3)_4$, $AgBi(IO_3)_4$, et $AgLa(IO_3)_4$.

Composé	r(M^{III})	$M^{III}\cdots M^{III}$	Ag···Ag	Ag··M^{III}	*V* (Å^3)
$AgY(IO_3)_4$	1.019	5.547(7) – 7.232(7)	3.678(7) – 5.656(7)	3.820(7) – 5.737(7)	2178.0(4)
$AgGd(IO_3)_4$	1.053	5.581 – 7.283	3.700 – 5.691	3.836 – 5.781	2212.5(5)
$AgLa(IO_3)_4$	1.16	5.696(1) – 7.493(1)	3.795(1) – 5.856(1)	3.917(1) – 5.951(1)	2363.3(5)
$AgBi(IO_3)_4$	1.17	5.588 – 7.358	3.706 – 5.745	3.878 – 5.832	2247.9(4)

VII.7 Étude de la photoluminescence d'$AgLa(IO_3)_4$: Nd^{3+}

VII.7.1 Synthèse d'$AgLa(IO_3)_4$: Nd^{3+}

Les composés $AgLa(IO_3)_4$ dopés par des ions Nd^{3+} sont obtenus par synthèse hydrothermale. On solubilise ($x.10^{-3}$) mol de nitrate de néodyme hexahydraté ($Nd(NO_3)_3,6H_2O$) et ($1-x$).10^{-3} mol de nitrate de lanthane hexahydraté ($La(NO_3)_3,6H_2O$) pour avoir [Nd]+[La] = 10^{-3} mol (%$Nd_{nominal}$ = 2, 5, 10 et 15%) et obtenir une quantité de sel

métallique de 10^{-3} mol. On ajoute 10^{-3} mol de nitrate d'argent ($AgNO_3$), avec $4x10^{-3}$ mol d'acide iodique (HIO_3) dans 10 mL d'eau afin d'avoir un rapport molaire ([Nd]+[La])/[Ag]/[I] = 1/1/4. La mise en évidence de l'insertion (% Néodyme) a été réalisée par analyse élémentaire. Le tableau VII.10 rassemble les différentes matrices dopées avec les pourcentages atomiques initiaux et finaux en néodyme.

Tableau VII.10 : Matrice $AgLa(IO_3)_4$ dopée par différents taux d'insertion en Nd^{3+}.

Matrice dopée	% atomique nominal Nd^{3+}	% atomique final Nd^{3+} (analyse élémentaire)	Formule
$AgLa(IO_3)_4 : Nd^{3+}$	2	2.2	$AgLa_{0.978}Nd_{0.022}(IO_3)_4$
	5	5.1	$AgLa_{0.949}Nd_{0.051}(IO_3)_4$
	10	9.3	$AgLa_{0.907}Nd_{0.093}(IO_3)_4$
	15	15	$AgLa_{0.85}Nd_{0.15}(IO_3)_4$

La synthèse hydrothermale permet un contrôle plus précis de l'insertion d'ions dopants dans la matrice. En général, le pourcentage introduit au départ se retrouve dans le composé final. L'étude par DRX sur poudre de ces différentes matrices dopées comparées à la matrice de départ $AgLa(IO_3)_4$, montre une petite évolution de la structure avec un très léger décalage des pics de diffraction vers les grands angles synonyme d'une légère diminution des paramètres de maille lorsque le pourcentage en ions Nd^{3+} augmente (Figure VII.22).

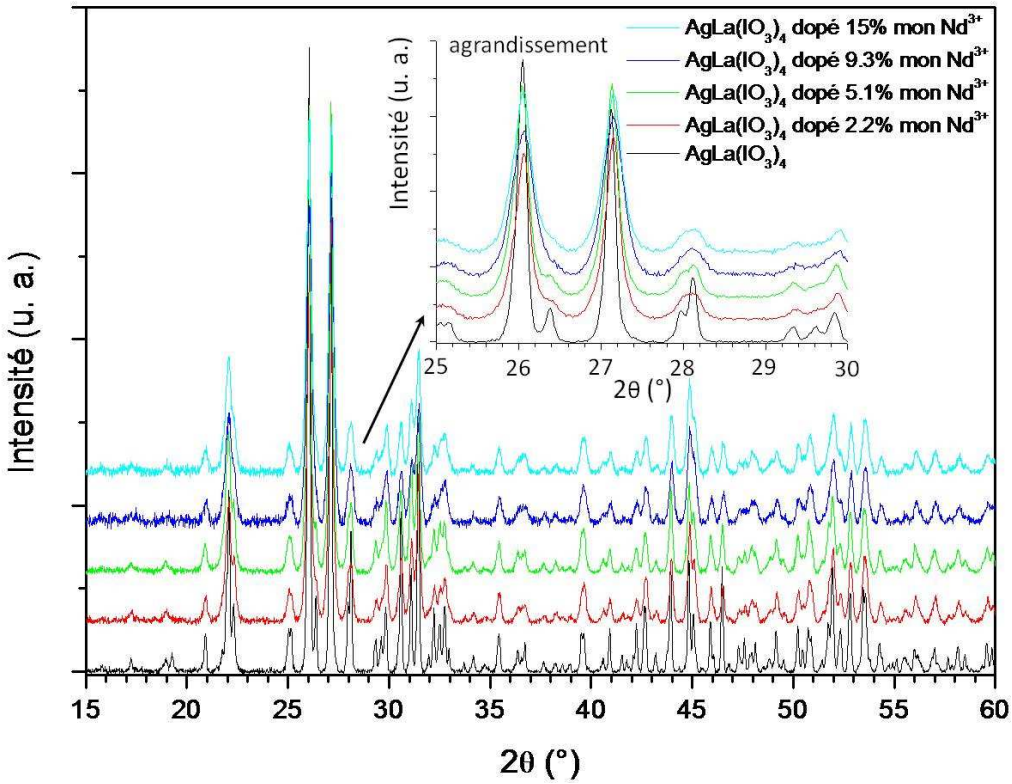


Figure VII.22 : Diffractogrammes de poudre des composés $AgLa(IO_3)_4$, $AgLa(IO_3)_4$: 2.2% Nd^{3+}, $AgLa(IO_3)_4$: 5.1% Nd^{3+} ,$AgLa(IO_3)_4$: 9.3% Nd^{3+} et $AgLa(IO_3)_4$: 15% Nd^{3+} enregistrés à la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cuivre (λ = 1.54056 Å).

Ces différentes phases dopées ont été affinées sur poudre avec le logiciel Fullprof **[5]**. Le tableau VII.11 résume les paramètres de maille obtenus pour chacune des phases.

Tableau VII.11 : Paramètres de maille affinés dans le groupe d'espace *C*c avec Fullprof **[5]**.

Composés	%Nd^{3+} final	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*β* (°)	*V* (Å^3)	Groupe d'espace
$AgLa(IO_3)_4$	0	38.817(1)	5.6706(2)	12.9537(4)	90.754(2)	2336.9(1)	*C*c
$AgLa_{0.978}Nd_{0.022}(IO_3)_4$	2.2	31.809(1)	5.6698(2)	12.9513(5)	90.761(2)	2335.5(2)	*C*c
$AgLa_{0.949}Nd_{0.051}(IO_3)_4$	5.1	31.804(2)	5.6710(3)	12.9484(8)	90.759(3)	2335.1(2)	*C*c
$AgLa_{0.907}Nd_{0.093}(IO_3)_4$	9.3	31.793(2)	5.6692(3)	12.9457(7)	90.793(3)	2333.1(2)	*C*c
$AgLa_{0.85}Nd_{0.15}(IO_3)_4$	15	31.775(2)	5.6692(3)	12.9404(9)	90.786(3)	2330.9(2)	*C*c

La figure VII.23 montre l'évolution des paramètres de maille affinés sur poudre. Ils suivent la loi de Végard jusqu'à 15% en ions Nd^{3+}. Les variations des parmètres *a*, *c* et *V* sont données dans la figure. A noter que le paramètre *b* reste quasi constant pour toutes les composition en néodyme (5.669-5.671 Å).

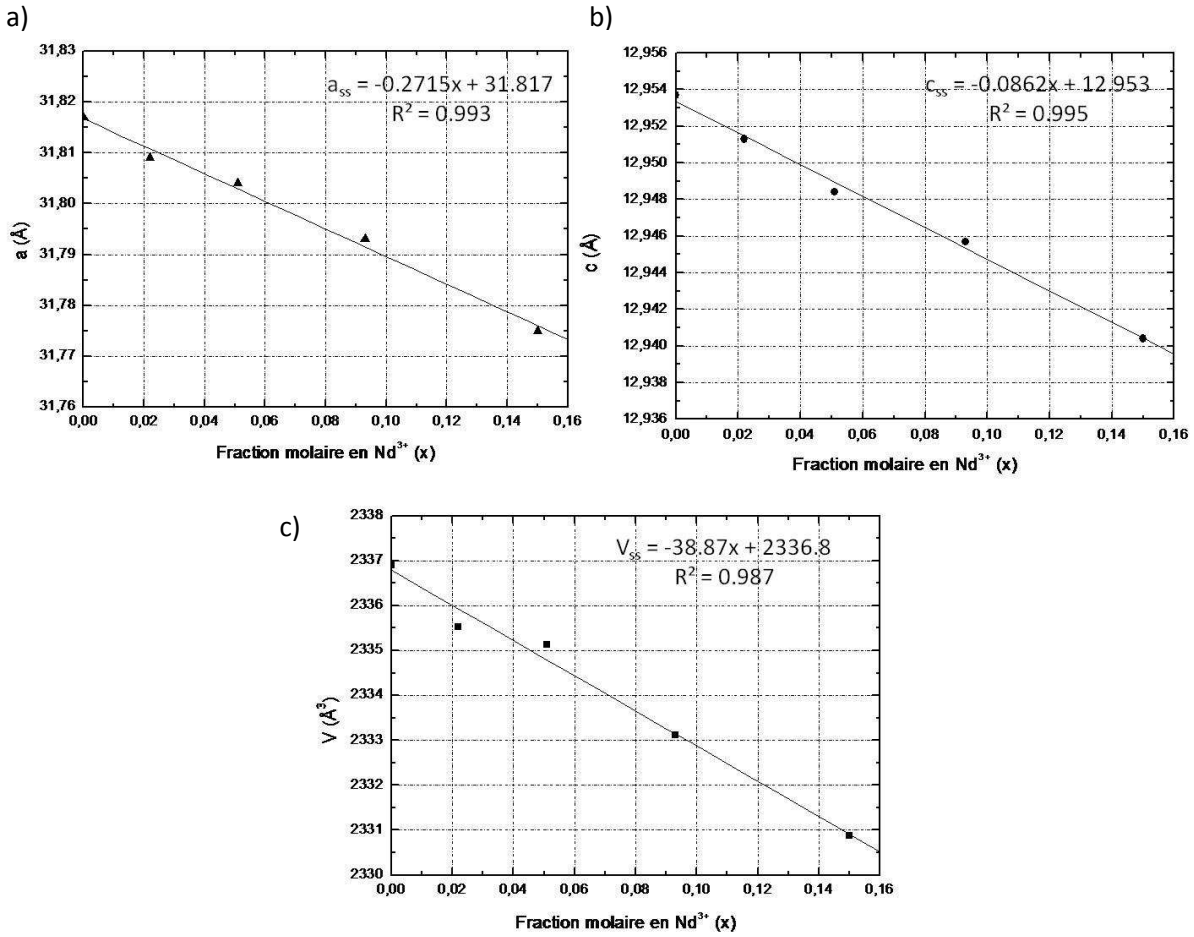


Figure VII.23 : Evolution des paramètres de maille *a*, *c* et du volume *V* (a → c) en fonction de la teneur en Nd^{3+} (▲ : *a* ; ● : *c* et ■ : *V*).

VII.7.2 Photoluminescence d'$AgLa(IO_3)_4$: Nd^{3+}

Les spectres de luminescence ont été réalisés au LPCML de Lyon, en collaboration avec A. Brenier. Ces spectres non polarisés ont été effectués à température ambiante avec un laser pulsé de longueur d'onde 805 nm (voir Annexes).

La figure VII.24 montre le spectre d'émission de la matrice non centrosymétrique $AgLa(IO_3)_4$ dopée à différentes concentrations en ions Nd^{3+} (2.2, 5.1, 9.3 et 15%). Quelle que soit la concentration, le spectre reste le même, il laisse apparaître sept bandes d'émission à 1044 nm, 1055 nm, 1061 nm, 1065 nm, 1072 nm, 1077 nm et 1083 nm qui peuvent être attribuées à la transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ de l'ion Nd^{3+}. Le nombre de raies d'émission ainsi observé sur ce spectre vient d'une part du fait que le niveau$^4F_{3/2}$ est formé de deux sous niveaux dont le plus bas émet principalement et d'autre part de la dégénérescence du niveau $^4I_{11/2}$.

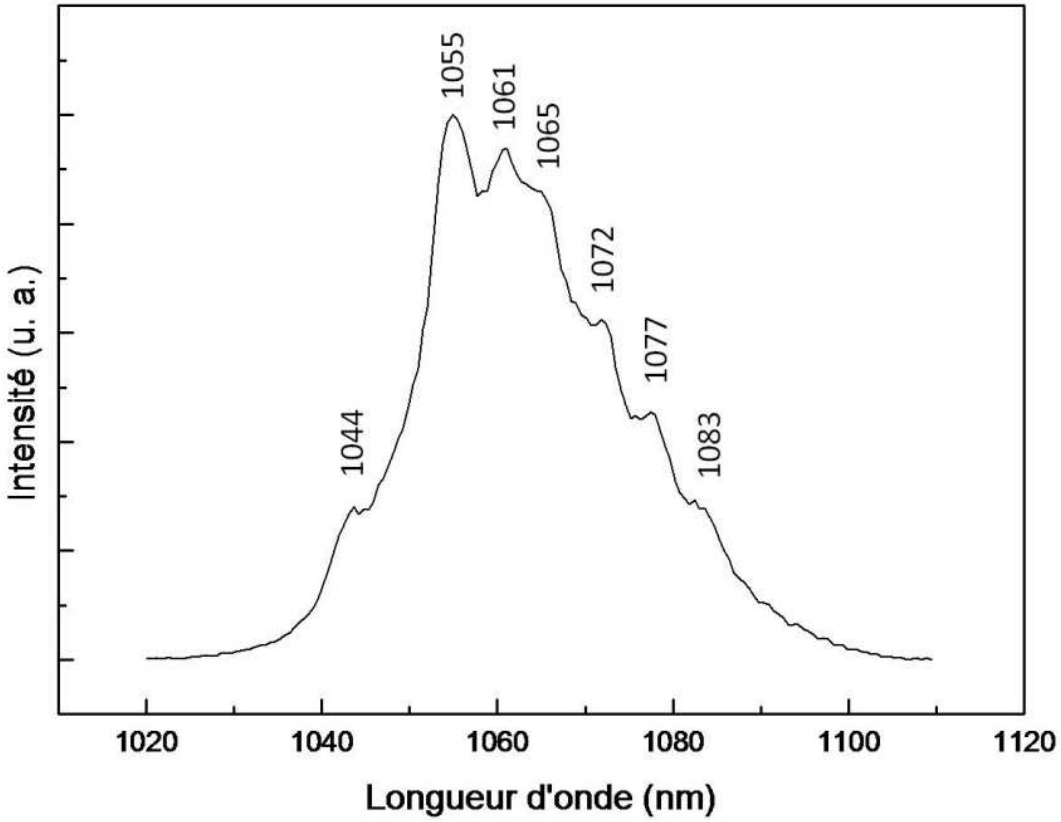


Figure VII.24 : Spectre d'émission des ions Nd^{3+} dans les matrices $AgLa(IO_3)_4$.

La figure VII. 25 met en évidence le déclin de luminescence observé en fonction du pourcentage en ions dopants. La décroissance de la durée de vie est lissée par une fonction exponentielle du type $\mathbf{N = N_0 e^{-t/\tau}}$ où $\boldsymbol{\tau}$ nous donne le temps de vie de luminescence.

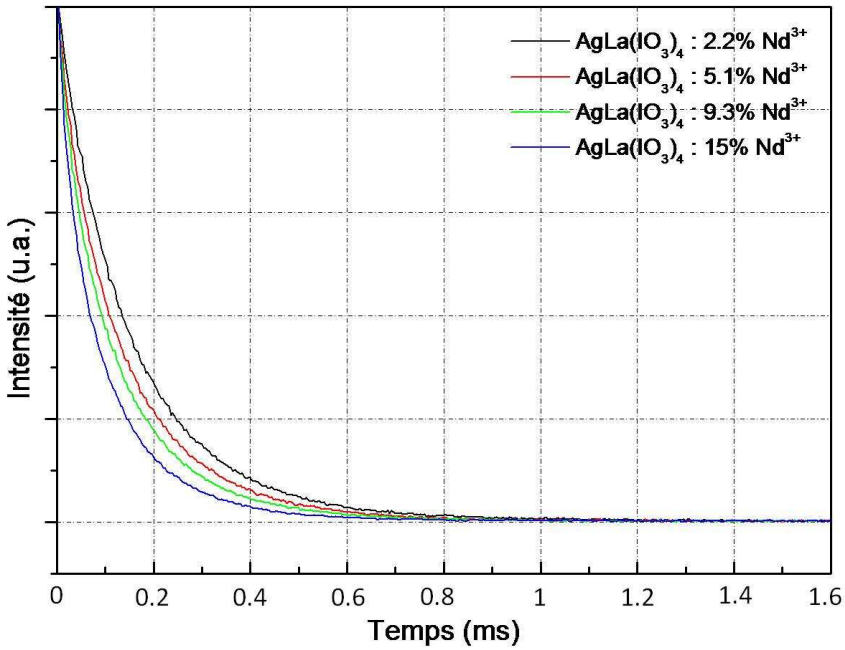


Figure VII.25 : Courbe de déclin de luminescence de la matrice $AgLa(IO_3)_4 : Nd^{3+}$.

La figure VII.26 montre l'évolution de la durée de vie en fonction de la concentration en ions néodyme.

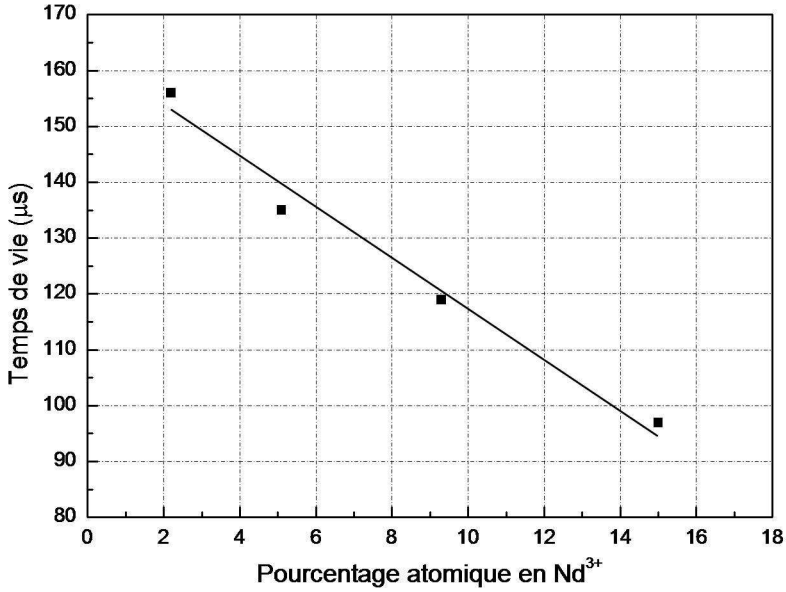


Figure VII.26 : Représentation du temps de vie de luminescence des ions Nd^{3+} en fonction de leur concentration dans la matrice $AgLa(IO_3)_4$.

On observe une diminution de la durée de vie lorsque la concentration en ions Nd^{3+} augmente. Cette diminution est due à une désexcitation non radiative qui se produit et s'intensifie avec le taux de néodyme. Les durées de vie d'$AgLa(IO_3)_4$ sont comparables à celles des composés iodates étudiés et à la matrice comme KGW, mais plus faible que YLF, YAG (tableau VII.12).

Tableau VII.12 : Temps de vie de luminescence observés dans certains matériaux laser dopés Nd^{3+} comparés à $AgLa(IO_3)_4$.

Matrice	% atomique Nd^{3+}	λ pompe (nm)	Temps de vie (µs)	λ émission (nm)	Réf
$KGd(WO_4)_2$ (KGW)	3 → 8	810	100 → 90	1067	**[13, 14]**
α-$Y(IO_3)_3$	1 → 5	750	172 → 150	1050-1090	**[2]**
β-$Y(IO_3)_3$	0.2 → 10	750	189 → 93	1050-1090	**[2]**
α-$La(IO_3)_3$	2 → 17	750	157 → 106	1045-1090	**[4]**
$AgGd(IO_3)_4$	2 → 17	750	142 → 96	1045-1090	**[4]**
$AgLa(IO_3)_4$	***2.2*** ***5.1*** ***9.3*** ***15***	***805***	***156*** ***135*** ***119*** ***97***	***1040-1090***	***ce travail***
$YLiF_4$ (YLF)	1	795	485	1050	**[15]**
$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)	0.1	800	420	1064	**[16]**

VII.8 Conclusion

Une nouvelle matrice $AgLa(IO_3)_4$ a été caractérisée sur poudre et sur monocristal. Cette matrice non centrosymétrique présente les même caractéristiques que les phases isotypes, c'est-à-dire une stabilité thermique supérieure à 500°C, et un large domaine de transparence jusqu'à 13.8 µm. Malheureusement les cristaux sont maclés et donc inutilisables comme matériau pour ONL quadratique. Par ailleurs, le dopage de cette matrice par l'ion néodyme Nd^{3+} s'est révélé possible. Les durées de vie d'$AgLa(IO_3)_4$ sont comparables aux matrices isotypes et à d'autres matrices déjà caractérisées. Pour ce composé, les distances intermétalliques $M^{III}\cdots M^{III}$ sont les plus longues pouvant limiter le « Quenching » de la luminescence.

Références bibliographiques

[1] Phanon, D.; Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.: New materials for infrared non-linear optics ,syntheses, structural characterisations, second harmonic generation and optical transparency of $M(IO_3)_3$ metallic iodates. *J. Mater. Chem.* **17**(11) (2007) 1123-1130.

[2] Phanon, D.; Brenier, A.; Gautier-Luneau, I.: Luminescence studies of Nd^{3+}- and Yb^{3+}-doped α-$Y(IO_3)_3$ and β-$Y(IO_3)_3$, transparent host matrix in the mid- and beginning of the far-infrared. *J. Lumin.* **129**(3) (2009) 203-207.

[3] Phanon, D.: Ingénierie cristalline pour l'optique non linéaire quadratique - iodates métalliques. *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble (2006).

[4] Taouti, M. B.: Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux lasers convertisseurs de fréquences. *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble et Batna-Algérie (2008).

[5] Rodriguez-Carvajal, J.; Roisnel, T. *FullProf program, version march 2009*, 3.5d; 2009.

[6] Dasent, W. E.; Waddington, T. C.: Iodine-oxygen compounds, part I, infrared spectra and structure of iodates. *J. Chem. Soc.* (Jun) (1960) 2429-2432.

[7] Nassau, K.; Shiever, J. W.; Prescott, B. E.: Transition metal iodates I, preparation and characterization of the 3d iodates. *J. Solid State Chem.* **7** (1973) 186-204.

[8] Altomare, A.; Cascarano, M.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; 343-350.: Completion and refinement of crystal structures with SIR92. *J. Appl. Cryst.* **26** (1993) 343-350.

[9] Copper, R. I.; Gould, R. O.; Parsons, S.; Watkin, D. J.: The derivation of non-merohedral twin laws during refinement by analysis of poorly fitting intensity data and the refinement of non-merohedrally twinned crystal structures in the program CRYSTALS. *J. Appl. Cryst.* **35** (2002) 168-174.

[10] Nespolo, M.; Ferraris, G.: Geminography - The science of twinning applied to the early-stage derivation of non-merohedric twin laws. *Z. Kristallogr.* **218** (2003) 178-181.

[11] Muetterties, E. L.; Guggenberger, L. J.: Idealized Polytopal Forms - description of real molecules referenced to idealized polygons or polyhedra in geometric reaction path form. *J. Am. Chem. Soc.* **96**(6) (1974) 1748-1756.

[12] Brown, I. D.; Altermatt, D.: Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **41** (1985) 244-247.

[13] http://www.alphalas.com/products/laser-crystals/kgw.htm.

[14] http://www.mt-berlin.com/frames_cryst/descriptions/kgw.htm.

[15] http://www.redoptronics.com/.

[16] Singh, S.; Bonner, W. A.; Grodkiewicz, W. H.; Grasso, M.; Van Uitert, L. G.: Nd-doped yttrium aluminum garnet with improved fluorescent lifetime of the $^4F_{3/2}$ state. *Appl. Phys. Lett.* **29**(6) (1976) 343-345.

Chapitre VIII : Croissance cristalline de NaI_3O_8

VIII.1 Introduction **291**

VIII.2 Croissance cristalline de NaI_3O_8 ..... **292**

VIII.2.1 Choix du solvant, courbe de solubilité de NaI_3O_8 292

VIII.2.2 Problème de stabilité des iodates en solution 295

VIII.2.3 Contrôle de la croissance cristalline 296

VIII.2.4 Synthèse de matière et des germes pour la croissance 299

VIII.2.5 Croissance par Abaissement Lent de Température (ALT) 300

VIII.2.5.1 Croissance par ALT dans l'eau 302

VIII.2.5.2 Croissance par ALT dans HNO_3 (0.1M) 302

VIII.2.5.3 Croissance par ALT dans HNO_3 (3M) 304

VIII.2.5.4 Bilan sur les croissances par ALT 305

VIII.2.6 Croissance rapide 306

VIII.2.6.1 Premières expériences de croissance rapide 306

VIII.2.6.2 Principe de croissance rapide par circulation 307

VIII.2.6.3 Croissance rapide par circulation dans HNO_3 (3M) 309

VIII.3 Caractérisations des cristaux NaI_3O_8 ..... **311**

VIII.3.1 Topographie aux rayons X 311

VIII.3.1.1 Principe de la méthode 311

VIII.3.1.2 Étude d'un cristal de NaI_3O_8 obtenu par évaporation 314

VIII.3.1.3 Étude d'un cristal de NaI_3O_8 obtenu par circulation 315

VIII.3.2 Propriétés optiques de NaI_3O_8 316

VIII.3.2.1 Spectroscopie UV/Visible/NIR de NaI_3O_8 316

VIII.3.2.2 Optique cristalline linéaire de NaI_3O_8 318

VIII.3.2.3 La génération de second harmonique (GSH) 321

VIII.3.2.4 Seuil de dommage optique sur poudre de NaI_3O_8 322

VIII.3.2.5 Propriétés ONL pour la GSH de NaI_3O_8 323

VIII.3.3 Densité de charge de NaI_3O_8, présentation du projet 325

VIII.4 Conclusion **331**

Références bibliographiques **332**

VIII.1 Introduction

NaI_3O_8 est un composé non centrosymétrique qui cristallise dans le système quadratique, groupe d'espace $P\bar{4}$ avec les paramètres de maille suivants : a = 8.082(1) Å, c = 5.741(1) Å, V = 375.0(1) Å^3, Z' = 2 (voir chapitre III). De nombreuses études ont été réalisées afin de caractériser ce matériau. Il présente un très bon compromis dans le cahier des charges des matériaux pour l'ONL. Il est stable thermiquement jusqu'à 350°C (décomposition en $NaIO_3$). L'étude par spectroscopie infrarouge sur poudre révèle une transparence jusqu'à 800 cm^{-1} (12.5 μm) incluant les fenêtres II et III de transmission de l'atmosphère. L'évolution des paramètres de maille en fonction de la température a permis de déterminer des coefficients de dilation thermique, comparables à ceux de matériaux actuellement sur le marché (α_a = 8.68x10^{-6} K^{-1} et α_c = 30.9x10^{-6} K^{-1}). Le test de conversion de fréquence par génération de second harmonique (GSH) sur poudre donne un signal vert très intense caractéristique d'une structure du matériau adaptée pour cette propriété. Le seuil de dommage optique sur poudre à la longueur d'onde de 1064 nm (pulses de 150 ps, avec une cadence de 5Hz) est satisfaisant. De plus, contrairement à la majorité des iodates métalliques obtenus sous forme de microcristaux, NaI_3O_8, est obtenu par simple évaporation de la solution de synthèse sous la forme de monocristaux parallélépipédiques incolores de taille millimétrique (Figure VIII.1). Son signal GSH associé à des coefficients de dilatation faibles fait de NaI_3O_8 un candidat idéal pour l'ONL quadratique. La cristallogenèse a donc été envisagée pour obtenir des monocristaux de taille centimétrique afin de pouvoir étudier de manière exhaustive les propriétés optiques linéaires et non linéaires de ce matériau : le signe positif ou négatif de la classe optique uniaxe, les deux indices principaux de réfraction en fonction de la longueur d'onde, le domaine de transparence, le dommage optique, les directions d'accord de phase pour la conversion de fréquence ainsi que les rendements de conversion associés. Certaines études seront réalisées sur poudre, d'autres avec un monocristal poli à la qualité optique et taillé sous la forme d'une plaquette, ou d'un cylindre.

Dimensions :
2 x 2 x 5 mm

Figure VIII.1 : Photographie d'un monocristal de NaI_3O_8 obtenu par évaporation.

VIII.2 Croissance cristalline de NaI_3O_8

NaI_3O_8 étant un composé à fusion non congruente, seules les méthodes de croissance en solution à température modérée sont possibles. Ces procédés s'imposent naturellement dans le cas de cristaux à fusion non congruente ou qui présentent une transition de phase avant fusion. C'est le cas des iodates métalliques, qui présentent le plus souvent une fusion suivie rapidement d'une décomposition. Les méthodes couramment utilisées pour réaliser la croissance de composés à fusion non congruente sont les croissances en solution qui nécessitent l'utilisation d'un solvant adéquat. Le solvant choisi doit stabiliser le soluté, aucune réaction chimique entre le solvant et le soluté (oxydation, réduction, …) ou avec tout élément extérieur (photo-dégradation, dégradation avec le matériel de croissance, …) ne doit avoir lieu sous peine de ne pas pouvoir réaliser de croissance cristalline. Le solvant ne doit pas être volatil pour éviter toute variation de concentration du soluté en solution. La solubilité (S) et le gradient de solubilité en fonction de la température (dS/dT) doivent être les plus importants possible afin d'obtenir des monocristaux de taille suffisante dans une gamme de température raisonnable de l'ordre d'une dizaine de degrés. Deux méthodes de croissance en solution sont présentées pour NaI_3O_8, l'Abaissement Lent de Température (ALT) et la croissance rapide par circulation.

VIII.2.1 Choix du solvant, courbe de solubilité de NaI_3O_8

Les deux méthodes de croissances c'est-à-dire l'ALT et la méthode par circulation nécessitent de connaître la concentration du soluté en fonction de la température. La solubilité correspond à l'équilibre thermodynamique entre une phase liquide (solvant) et une phase solide (cristaux).

L'écart à cet équilibre peut être défini par la sursaturation ($\sigma > O$) ou la sous saturation ($\sigma < O$) relative. Une solution sursaturée contient plus de soluté qu'elle ne peut en dissoudre normalement à une température donnée. Cette solution est métastable et le soluté en solution précipite à la moindre perturbation.

Le terme de sursaturation relative est défini simplement par :

$$\boldsymbol{\sigma = \frac{C - C_S}{C_S}}$$

Avec C_s la concentration du soluté à l'équilibre (solution saturée) et C la concentration du soluté à un instant t. Il est aussi possible de parler de sursaturation absolue (ΔC), correspondant au terme : $\boldsymbol{\Delta C = C - C_S}$

Il est donc fondamental de connaître la solubilité du composé en fonction de la température afin de réaliser une croissance cristalline.

La recherche du solvant pour la croissance a donc été guidée par le fait d'avoir la meilleure solubilité possible tout en stabilisant le soluté en solution. Comme rappelé dans le chapitre III, NaI_3O_8 est obtenu par évaporation d'une solution concentrée en $NaIO_3$ en milieu acide nitrique 7M. La cristallisation débute dans le mélange azéotropique eau-acide nitrique (14.4 M). Ce milieu étant très corrosif, les essais de solubilité ont donc été réalisés dans l'eau et dans l'acide nitrique à différentes molarités (0.1M, 1M, 3M et 7M). Les courbes de solubilité ont été réalisées avec le simple dispositif suivant : une éprouvette contenant 10 mL de solvant est fermée avec un bouchon pour éviter l'évaporation du solvant. L'éprouvette est placée en bain-marie thermostaté sur une plaque chauffante (Figure VIII.2).

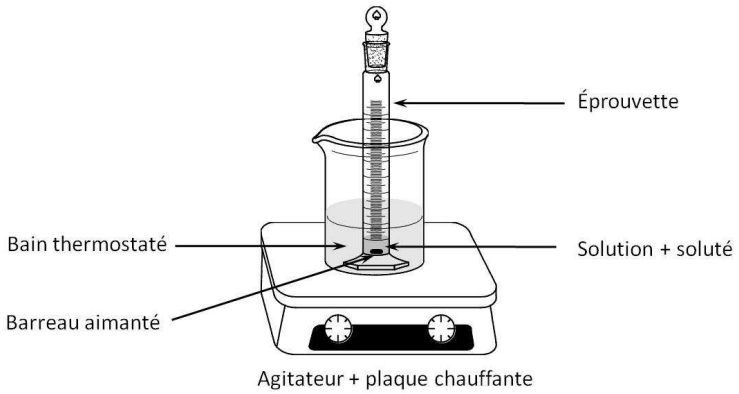


Figure VIII.2 : Schéma du dispositif utilisé pour les courbes de solubilité de NaI_3O_8.

On ajoute une masse de NaI_3O_8 préalablement broyée et pesée précisément dans la solution qui est légèrement agitée pour éviter tout phénomène de sédimentation. On augmente lentement la température du bain jusqu'à solubilisation totale de la poudre, on note la température qui correspond à la solubilité maximale du soluté à cette température. On introduit une nouvelle masse et on augmente à nouveau la température jusqu'à dissolution de la matière pour obtenir un deuxième point de solubilité. On renouvelle autant de fois que nécessaire le protocole pour établir la courbe de solubilité. Pour s'assurer que la solution est saturée, un contrôle visuel régulier est opéré. Cette technique a permis de réaliser les courbes de solubilité de NaI_3O_8 dans les différents solvants (0.1M, 1M, 3M et 7M) entre la température ambiante et au maximum 90°. Certaines solutions se sont dégradées au cours des tests de solubilité pour des températures supérieures à 55°C (voir VIII.3.4). Il sera donc nécessaire de réaliser une croissance cristalline en dessous de 55°C. Les courbes de solubilité en fonction de la température dans l'eau et dans l'acide nitrique à 0.1M, 1M, 3M et 7M sont présentées dans la figure VIII.3 et dans le tableau VIII.1.

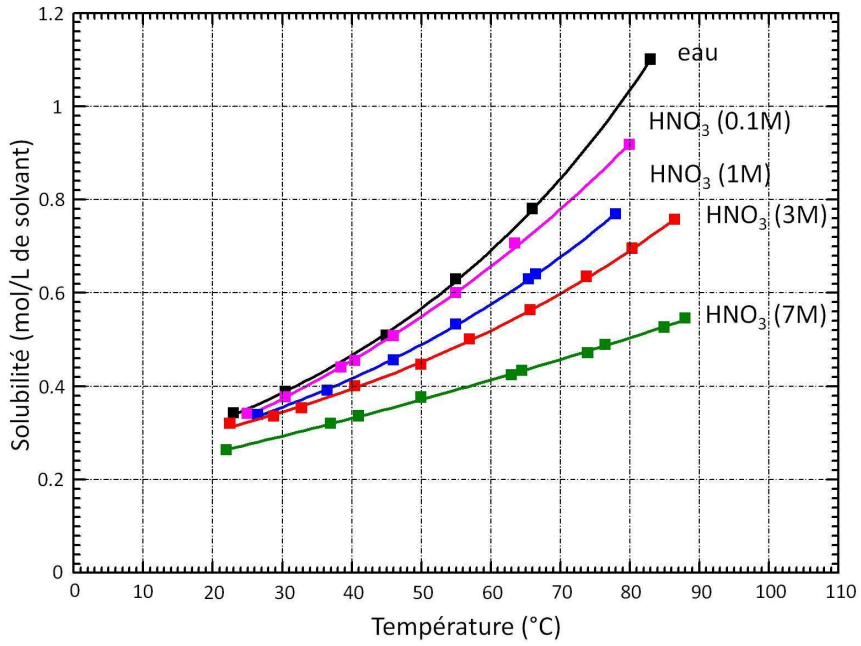


Figure VIII.3 : Courbes de solubilité de NaI_3O_8 dans l'eau et dans l'acide nitrique à différentes molarités (0.1M, 1M, 3M, 7M). La taille des points contient la barre d'erreur.

NaI_3O_8 dans Eau					**NaI_3O_8 dans HNO_3 (3M)**				
Température	25	40	60	80	Température	25	40	60	80
Concentration (mol/L)	0.351	0.471	0.697	1.031	Concentration (mol/L)	0.322	0.396	0.522	0.688
Concentration (g/L)	186.6	250.4	370.6	548.2	Concentration (g/L)	171.2	210.5	277.5	365.8

KDP dans Eau				
Température	25	40	60	80
Concentration (mol/L)	1.836	2.452	3.414	4.586

Tableau VIII.1 : Quelques points de correspondance entre solubilité en mol/L et en g/L pour l'eau et HNO_3 3M (M = 531.69 g/mol). Comparaison avec la solubilité du KDP (KH_2PO_4).

Les solubilités suivent la loi de variation **$S = A_0.exp(B_0.x)$.** Elles sont présentées dans le tableau VIII.2 (A_0 et B_0) avec les coefficients de corrélation (R^2) en fonction du solvant.

Tableau VIII.2 : Loi de variation de la solubilité en fonction de la nature du solvant.

Solvant	**A_0**	**B_0**	**R^2**
Eau	0.215	0.0196	0.999
HNO_3 (0.1M)	0.218	0.0182	0.999
HNO_3 (1M)	0.219	0.0161	0.999
HNO_3 (3M)	0.228	0.0138	0.998
HNO_3 (7M)	0.214	0.0108	0.996

Dans tous les solvants, la solubilité augmente avec la température. Par contre elle diminue lorsque la molarité en acide nitrique augmente. Ainsi c'est dans l'eau qu'on a la meilleure solubilité, et une diminution importante de celle-ci dans l'acide nitrique 7M. Il sera préférable de choisir l'eau ou l'acide de molarité intermédiaire (0.1, 1 ou 3M) de façon à

bénéficier simultanément d'un gradient de solubilité en température (dS/dT) pas trop élevé (fluctuations de température n'induisent pas d'instabilités de croissance) mais suffisamment pour avoir un rendement de cristallisation (ΔS) pas trop faible sur la gamme de température considérée. Si l'on compare ΔS entre 25°C et 60°C, pour NaI_3O_8 (0.346 mol/L) par rapport à KDP (1.578 mol/L), le rendement de cristallisation est bien moins favorable.

VIII.2.2 Problème de stabilité des iodates en solution

On a observé au cours des tests de solubilité que certaines solutions se dégradent à des températures supérieures à 55°C. De même les solutions de synthèses (dans l'acide nitrique concentré) ou de croissance (solution très concentrée en iodate) peuvent se dégrader sous certaines conditions mais pas systématiquement. Ainsi une filtration pour la récupération des cristaux provoque un déplacement d'équilibre thermodynamique de la solution et déclenche la dégradation du filtrat. Les solutions deviennent oranges, probablement en raison de la formation de diode I_2 qui se trouve en solution sous la forme I_3^- (I_2 étant insoluble dans l'eau : $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$). L'anion $[I_3O_8]^-$ étant issu de la condensation de trois entités $[IO_3]^-$, on peut supposer que son comportement chimique reste proche de celui des iodates. La chimie redox des iodates $[IO_3]^-$ en solution est riche et complexe. De plus, on peut considérer que les iodates se décomposent sous l'action de la chaleur. On peut citer entre autres les demi-équations redox suivantes :

$E^\circ_{IO_3^-/I^-} = 1.085$ V $\quad IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftarrows I^- + 3H_2O$

$E^\circ_{IO_3^-/I_2} = 1.195$ V $\quad 2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftarrows I_2 + 6H_2O$

$E^\circ_{I_2/I^-} = 0.5355$ V $\quad I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^-$

En milieu acide, les solutions d'iodates peuvent se décomposer avec la réaction :

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

L'utilisation de l'acide nitrique comme solvant de synthèse ou de croissance nécessite de considérer de nouveaux paramètres. Ainsi HNO_3 peut se décomposer en NO_2, par l'action de la chaleur et/ou de la lumière : $2HNO_3 \rightleftarrows 2NO_2 + 1/2O_2 + H_2O$. Par ailleurs HNO_3 peut dissoudre des quantités notables de NO_2 lui donnant une coloration jaune. L'espèce NO_2 instable peut se dimériser en N_2O_4 réducteur du couple NO_3^-/N_2O_4 qui permettrait la réduction des iodates en iode ou iodure.

$E^\circ_{NO_3^-/N_2O_4} = 0.803$ V $\quad 2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- \rightleftarrows N_2O_4 + 2H_2O$

L'acide nitrique HNO_3 est connu pour ses propriétés oxydantes et d'agent de nitration.

$E^\circ_{NO_3^-/NO} = 0.957$ V $\quad NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftarrows NO + 2H_2O$

Pour contrecarrer la réduction des iodates, on a utilisé l'oxydant H_2O_2, la coloration jaune de la solution disparaît :

$$I_2 + 5H_2O_2 \rightarrow 2HIO_3 + 4H_2O \text{ (\textit{Réaction de Bray})}$$

Dans la littérature il est signalé que H_2O_2 peut présenter un comportement cinétique cyclique avec l'acide iodique **[1]**. Une première étape de réduction de l'espèce IO_3^- en I_2 a lieu suivant la réaction:

$$2HIO_3 + 5H_2O_2 \rightarrow I_2 + 5O_2(g) + 6H_2O \text{ (\textit{Réaction de Bray})}$$

Mais lorsque la concentration en iode est importante, la réaction s'inverse :

$$I_2 + 5H_2O_2 \rightarrow 2HIO_3 + 4H_2O$$

Bien qu'il soit primordial de connaître avec précision les conditions dans lesquelles la solution reste stable, les nombreux paramètres intervenants rendent cet enjeu difficile. La température et les concentrations élevées sont des paramètres importants qui peuvent influencer les cinétiques de réactions mises en jeu.

VIII.2.3 Contrôle de la croissance cristalline

La détermination de la courbe de solubilité est l'étape préliminaire pour réaliser une cristallogenèse. La figure VIII.4 présente le principe général de croissance avec l'écart à la solubilité (sursaturation), facteur essentiel de la croissance.

Autour de la courbe de solubilité ($\sigma = 0$), on peut identifier trois zones : une zone de sous saturation ($\sigma < 0$) où tout est dissous, une zone métastable ($\sigma > 0$) où la nucléation spontanée n'est pas présente mais où une phase solide de soluté peut croître et une zone labile où nucléation spontanée et croissance sont présentes. La nucléation sera d'autant plus importante par rapport à la croissance que l'on s'écarte de la courbe de solubilité. La sursaturation limite correspond à la courbe spinodale au delà de laquelle les phases solide – liquide sont instantanément séparées (décomposition spinodale). La zone métastable est propre à chaque composé en fonction des conditions expérimentales, elle détermine un domaine de concentration en fonction de la température où la solution reste sursaturée. Dans cette zone, on peut observer une croissance de germes introduits en solution. Pour cela, il faut appliquer un refroidissement lent et contrôlé, en s'écartant de la courbe de solubilité sans quitter la zone métastable.

Dans le cas d'un refroidissement non contrôlé ou en appliquant une sursaturation trop importante, on sort de la zone métastable, la croissance des germes est alors en compétition avec la nucléation spontanée. La zone métastable est difficile à déterminer

expérimentalement. Cette courbe peut être influencée par des éléments perturbateurs comme des impuretés réduisant ainsi la largeur.

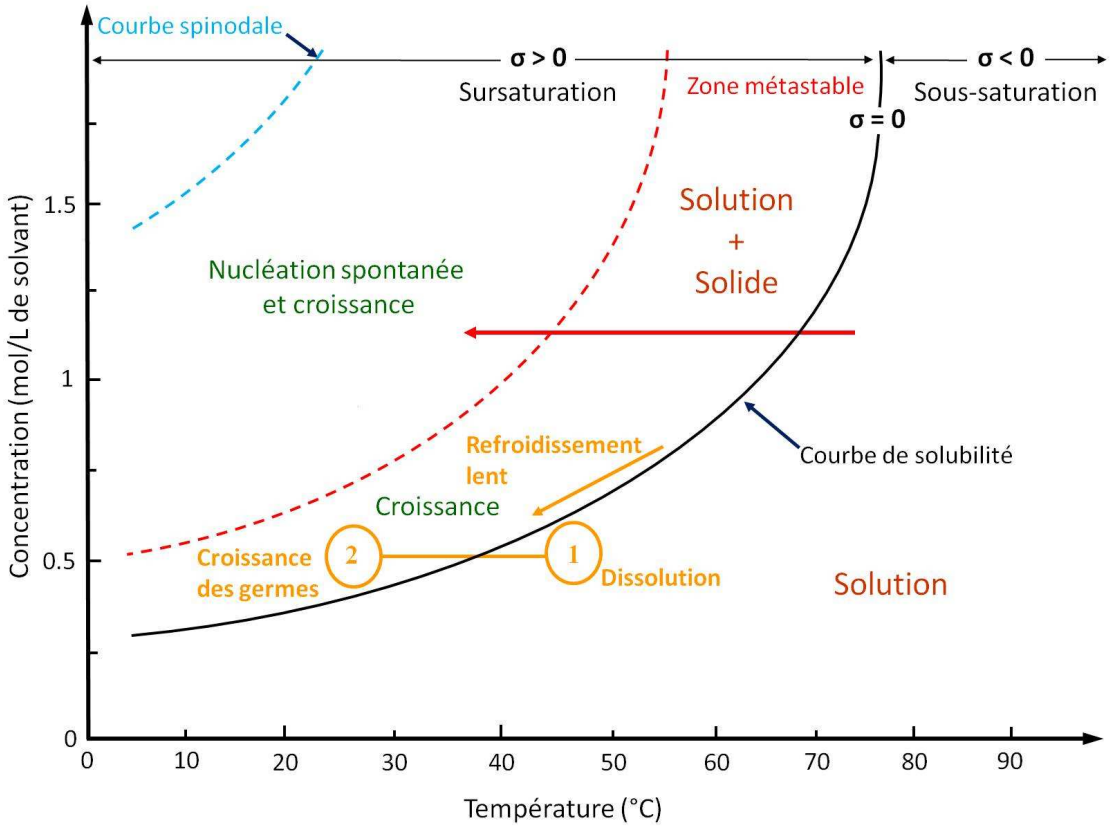


Figure VIII.4 : Représentation de la zone métastable permettant une croissance cristalline en solution.

L'apparition d'agrégats de soluté en solution est liée à la sursaturation appliquée au système. Dans la zone de sursaturation, on observe une séparation des phases qui, suivant la sursaturation appliquée, se fait majoritairement par croissance ou nucléation. L'apparition de nucléation spontanée dans cette zone provient de la présence d'agrégats de taille supérieure au rayon critique r* (taille limite au-delà de laquelle les agrégats deviennent stables en solution). Les variations locales de concentration et/ou de température sont à l'origine de l'apparition de ces agrégats. Des études ont mis en évidence leur existence **[2, 3]**. Dans la zone métastable, la taille des agrégats reste inférieure au rayon critique donc, ils disparaissent inévitablement au cours du temps. Avec une sursaturation plus importante, le rayon critique r* diminue rapidement (r*→0), les agrégats se développent en solution au détriment des germes. Enfin, avec une sursaturation nulle, le rayon critique est infini, les agrégats ne sont jamais stables et tendent à disparaître au cours du temps. La présence de ces agrégats subcritiques dans les solutions de croissance obligent à maintenir un r* suffisamment grand, donc une sursaturation suffisamment faible (zone métastable), ce qui réduit les vitesses de croissance accessibles.

L'élimination de ces agrégats permet d'appliquer des sursaturations très importantes pouvant aller jusqu'à 150 % avec certains composés, ainsi il est possible de pouvoir atteindre des vitesses de croissance très élevées, de l'ordre de plusieurs centimètres par jour. De plus l'utilisation d'entités cristallisantes avec une forte différence de potentiel chimique peut améliorer les mécanismes de transport et de diffusion de surface **[4]**. Ainsi, la croissance rapide par circulation avec élimination des agrégats a été réalisée dans le cas du KDP (KH_2PO_4) **[5, 6]**.

La sursaturation détermine également les mécanismes de croissance mis en jeu. La croissance polyhédrale s'effectue généralement par incorporation des entités cristallisantes au niveau de marches de croissance. A faible sursaturation, les sources de marches de croissance sont des dislocations vis émergeant perpendiculairement aux faces cristallines (croissance par spirale). Lorsque la sursaturation est augmentée, la nucléation bidimensionnelle d'îlots devient la source majoritaire de marches de croissance. Ainsi, les mécanismes changent en fonction de la sursaturation, et cela a des effets sur le développement des faces et arêtes d'un cristal **[7, 8]**.

Une sursaturation contrôlée de l'ordre de 1 à 2% permet généralement de réaliser une croissance cristalline stable sans nucléation spontanée. La différence de sursaturation entre le bord et le centre des faces cristallines peut engendrer des problèmes de croissance. Ainsi, l'agitation permet de limiter cette différence de concentration et surtout d'éviter la formation d'une couche limite (couche appauvrie en soluté par la croissance du cristal). L'agitation permet aussi d'éliminer au maximum les phénomènes de sédimentation et de stabiliser l'interface entre le cristal et la solution. Cette agitation doit se faire de façon alternée car la croissance d'un cristal dans un flux lamellaire de solution favorise la formation de dislocations face au flux et d'inclusions de solvant à l'abri du flux **[9]**.

Plus la sursaturation est importante et plus la vitesse de croissance est élevée. Il peut s'avérer utile de travailler avec des sursaturations légèrement plus grandes pour réduire la durée des expériences de croissance et ainsi diminuer les risques d'incidents (pannes électriques, pannes au niveau des réacteurs, des appareillages à ultrasons, chauffage,…).

Il s'agit donc de réaliser des croissances avec des sursaturations proches de la limite de la zone métastable afin de réduire les temps de croissance sans pour autant avoir des effets sur la qualité cristalline des cristaux obtenus. Pour cela il faut contrôler précisément les conditions expérimentales de croissance pour éviter la nucléation spontanée.

Ainsi la réalisation d'essais de croissance permet d'analyser le système, et d'identifier les paramètres optimaux pour avoir une croissance continue sans nucléation (sursaturation, température de croissance, vitesse de rotation des germes, solvant, débit de circulation (méthode par circulation), ultrasons,…). La température est le paramètre essentiel, qui influe directement sur la solubilité et le gradient de solubilité. Ainsi la moindre fluctuation de température, si minime soit elle, entraîne une variation importante de la sursaturation pouvant altérer la qualité du cristal. Les réacteurs utilisés sont donc couplés à des cryostats de contrôle dont la température est régulée au centième de degré ($\Delta T = \pm 0.01°C$).

VIII.2.4 Synthèse de matière et des germes pour la croissance

Il est nécessaire de saturer une solution à une température voulue pour réaliser une croissance, il faut donc synthétiser NaI_3O_8 en grande quantité (plusieurs centaines de gramme). Pour cela de nombreuses synthèses par évaporation ont été effectuées pour obtenir le sel de départ pour la croissance. Pour chaque synthèse, 0.1125 mol d'iodate de sodium $NaIO_3$ sont solubilisées dans 300 mL d'acide nitrique 7M. La solution est ensuite mise à évaporer à 60°C sur une plaque chauffante. Lorsqu'il reste environ 150 mL de solution, les premiers cristaux apparaissent. S'ensuit une cristallisation générale qui se produit jusqu'à environ 50mL de solution restante. Les cristaux sont filtrés, rincés au méthanol et séchés à l'étuve (50°C). Chaque synthèse permet d'obtenir entre 15 et 16 g de sel NaI_3O_8 avec des rendements variant entre 75% à 80%. Les cristaux sont analysés par DRX sur poudre afin de s'assurer de l'absence de toutes impuretés ou phases parasites. L'évaporation étant très rapide, les derniers 50 mL sont évaporés à sec mais la matière cristallisée n'est pas utilisée comme sel de départ pour la croissance. L'analyse par DRX sur poudre a mis en évidence des mélanges de phases pouvant présenter NaI_3O_8, $HIO_3 \cdot I_2O_5$ et $NaNO_3$ ou encore le sel de départ $NaIO_3$.

Pour réaliser une croissance par ALT ou par circulation, on a besoin d'avoir des germes de bonne qualité cristalline. Ainsi il est nécessaire de limiter la nucléation et de favoriser la croissance des cristallites. Pour cela, les synthèses sont effectuées avec contrôle de l'évaporation. Un verre de montre ferme partiellement le bécher, pour ralentir l'évaporation. Lorsque les 150 mL se sont évaporés et qu'on aperçoit les premiers germes en solution, l'évaporation est fortement ralentie avec le verre de montre et du parafilm. Ceci a pour effet de limiter la sursaturation créée, donc de favoriser l'apport de matière sur les germes déjà existants au détriment de la nucléation. Une fois que la croissance n'est plus visible (plusieurs semaines), les cristaux sont récupérés, rincés au méthanol et séchés. Par

cette méthode, au bout de deux mois, un cristal de bonne qualité optique et de taille millimétrique (4 x 4 x 6 mm) a été obtenu. Il s'agit du cristal de taille la plus importante obtenue à ce jour par évaporation. De nombreux cristaux de petites dimensions ont également été synthétisés pour servir de germes pour les croissances (Figure VIII.5).

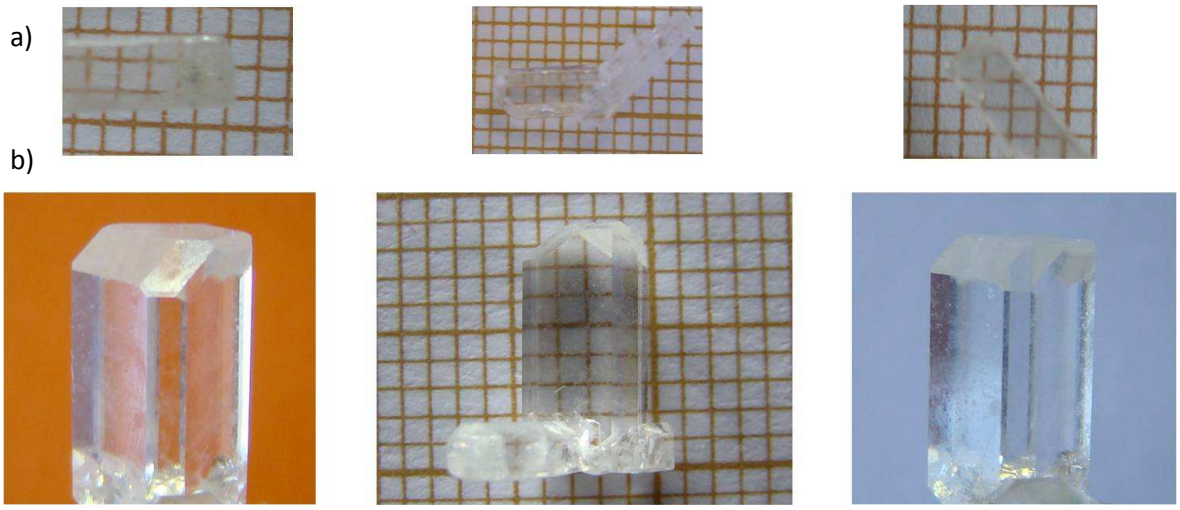


Figure VIII.5 : Photographies de germes de NaI_3O_8 obtenus par évaporation : a) Plusieurs germes de petite taille (2 x 2 mm de base). b) Un germe de grande taille (4 x 4 x 6 mm).

VIII.2.5 Croissance par Abaissement Lent de Température (ALT)

La méthode de croissance par ALT est basée sur la dépendance de la concentration à saturation en fonction de la température. Le solvant sélectionné est saturé à une température T par une concentration C en NaI_3O_8. La concentration C est donnée par la courbe de solubilité établie précédemment. Comme la solubilité augmente avec la température, il faut appliquer un abaissement de température de T à T-ΔT, en dessous de la température d'équilibre. La concentration diminue également de C à C-ΔC, le soluté est donc en excès et va cristalliser sur les germes introduits en solution. On applique donc une sursaturation relative égale à ΔC/C qui diminue au fur et à mesure du dépôt de matière sur les germes. Pour maintenir une sursaturation, la température est continuellement abaissée suivant des rampes de l'ordre de quelques millièmes à plusieurs centièmes de °C par heure.

Le dispositif (Figure VIII.6) de croissance par ALT est constitué d'un réacteur à double enveloppe allié à un cryostat (régulateur de température thermo Haake Phoenix C25P) permettant de thermaliser la solution (ΔC ≈ ± 0.01°C). Le réacteur en pyrex ayant une contenance d'environ 500 mL est surmonté d'un couvercle en PTFE (polytétrafluoroéthylène ; Téflon), inerte chimiquement. L'étanchéité entre le couvercle et le réacteur est assurée par un joint et une bride de serrage extérieure.

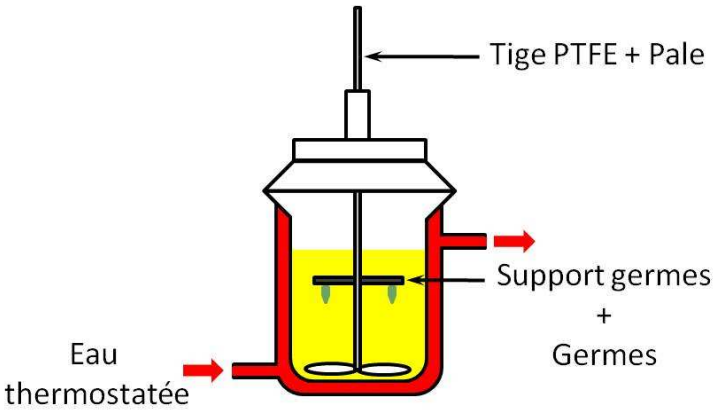


Figure VIII.6 : Schéma du montage de la croissance par Abaissement Lent en Température.

Le solvant choisi (eau ou acide nitrique) contenant la masse de NaI_3O_8 nécessaire est introduit dans le réacteur à la température souhaitée. La solubilisation de la matière est réalisée directement dans le réacteur. Des germes monocristallins de bonne qualité optique (les plus transparents possibles, sans défauts apparents) sont sélectionnés et collés sur un support en PTFE avec une colle silicone qui permet de les maintenir sans contrainte mécanique. Le support avec les germes est lui-même fixé à une tige d'agitation recouverte d'une couche de PTFE et munie d'une pale d'agitation permettant d'homogénéiser la solution de croissance (Figure VIII.7). L'ensemble est relié à un moteur qui permet une agitation alternée toutes les 12-15s : phases d'accélération et de décélération de 1-2s, un temps de pause de 1.5s et vitesse de rotation en palier (10s) de l'ordre de 7 à 9 tr/min^{-1}.

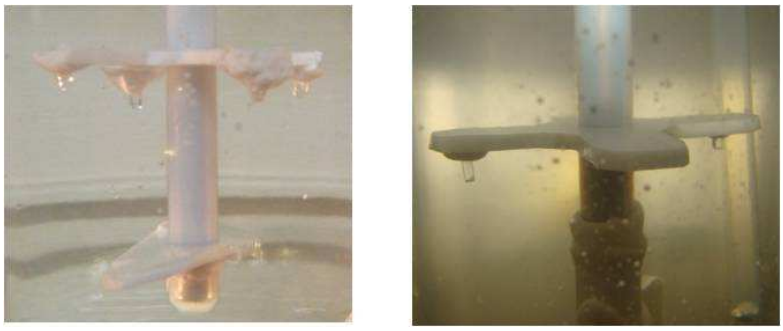


Figure VIII.7 : Photographies de la tige avec la pale d'agitation et le support des germes.

Au début de chaque croissance, la solution étant nettement plus chaude que la température ambiante, les germes sont introduits au dessus de la solution le temps de les thermaliser pour éviter tout choc thermique. Puis après quelques minutes, ils sont plongés dans la solution et subissent une légère dissolution en surface pour éliminer les défauts (résidus de croissance, défauts de surface, …) en appliquant une légère augmentation de température (quelques dixièmes de °C) au dessus de l'équilibre. En absence de rotation, on

observe la dissolution par l'apparition de volutes à proximité des germes qui correspondent à une variation de concentration (Figure VIII.8).

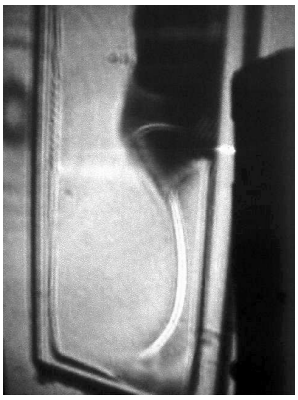


Figure VIII.8 : Photographie de volutes observées au cours de la dissolution d'un cristal.

On diminue la température jusqu'à ne plus apercevoir ces volutes pour atteindre le point d'équilibre. S'ensuit un abaissement lent contrôlé afin d'appliquer une légère sursaturation en programmant des rampes de température.

VIII.2.5.1 Croissance par ALT dans l'eau

Un premier essai a été réalisé au cours de travaux de recherche de D. Phanon avec un système similaire, en utilisant l'eau comme solvant qui présente la meilleure solubilité pour ce composé. 67 g de poudre de NaI_3O_8 ont été dissous dans 200 mL d'eau distillée à 55°C. Une fois la solution de croissance saturée, des germes ont été introduits dans la solution. Puis une légère sursaturation a été appliquée à la solution de croissance ($\sigma \approx 1\%$). Malheureusement après seulement quelques heures d'expérience, la solution est devenue orange du fait de la décomposition de l'iode I(V) en I_2. La croissance a donc été stoppée car le soluté n'est pas stable dans l'eau lorsqu'on chauffe légèrement. Ainsi l'eau a été écartée des solvants susceptibles de servir pour la croissance cristalline de NaI_3O_8.

VIII.2.5.2 Croissance par ALT dans HNO_3 (0.1M)

C'est à partir de ces résultats observés dans l'eau que les travaux de croissance de NaI_3O_8 ont été relancés. Considérant que l'eau ne peut servir comme solvant à cause d'une réduction de l'iode I(V), il s'est avéré intéressant d'utiliser un solvant légèrement oxydant comme l'acide nitrique. Deux essais de croissance dans l'acide nitrique 0.1M ont été menés.

Le premier a très rapidement été suivi d'une décomposition de la solution. La solution contenant le soluté a été préalablement saturée à 40°C dans un bécher puis filtrée à chaud (élimination des poussières) avant d'être transvasée dans le réacteur de croissance. Quelques

heures plus tard, la solution est devenue colorée montrant la réduction de l'iode I(V) en I_2. La décomposition a semble-t il été initiée juste après la filtration à chaud qui a déstabilisé la solution du point de vue thermodynamique. Nous avons tenté de ré-oxyder la solution, soit en utilisant un bullage d'oxygène O_2 (gaz oxydant) en baissant la température soit en utilisant de l'eau oxygénée H_2O_2 (35%). L'utilisation d'O_2 en diminuant la température du réacteur à 5°C via le cryostat (augmentation de la concentration d'O_2 dissous à basse température) a permis d'atténuer la coloration mais pas de la faire disparaître. La solution légèrement colorée a donc été transvasée dans un bécher à 25°C. Le retour à température ambiante sans O_2 a permis d'observer un regain d'intensité de coloration. L'ajout de 1 mL d'eau oxygénée a en revanche aidé la solution à redevenir totalement incolore en moins de trois minutes. L'eau oxygénée s'avère très efficace pour ré-oxyder une solution décomposée. Cependant son utilisation doit être contrôlée, la réaction de H_2O_2 avec I_2 produit de l'eau et peut donc diluer la solution (Réaction de Bray).

Une deuxième croissance dans l'acide nitrique 0.1M a été réalisée, 48 g de NaI_3O_8 a été dissous dans 200 mL d'acide directement dans le réacteur à 40°C sans filtration. L'introduction des germes sélectionnés a été effectuée et l'équilibre a été atteint sans problème. Mais, après quelques heures, une poudre fine est observée au fond du réacteur avec une très légère coloration jaune de la solution. Nous avons donc retiré les germes de la solution et augmenté la température pour dissoudre cette poudre formée en montant la température à 41°C. Une goutte d'eau oxygénée a permis de décolorer instantanément la solution. Les germes ont de nouveau été introduits en solution après un retour à l'équilibre (40°C) avec une seconde goutte de H_2O_2 pour prévenir la décomposition. Une rampe très rapide a immédiatement été réalisée (-1°C en 1h). Malheureusement au cours de cette baisse de température, une poudre s'est de nouveau formée. Malgré cette observation, la croissance a été poursuivie à un rythme moyen de 0.083°C/h jusqu'à 8.5°C. Aucune croissance n'a été relevée au cours de cet abaissement de température, ni de décomposition de la solution. Aucune nucléation parasite n'a eu lieu. Le système semble bloqué chimiquement malgré une sursaturation supérieure à 75%. Un prélèvement de la poudre présente a été effectué, les analyses élémentaires et par DRX sur poudre révèle qu'il s'agit d'une nouvelle phase qui a été caractérisée par D. Phanon comme étant une phase polymorphe de NaI_3O_8 (Figure VIII.9). La phase a fait l'objet d'affinements sur poudre qui sont restés à ce jour infructueux, ne permettant pas d'identifier le groupe d'espace. Une analyse par DRX en fonction de la température et la DSC confirme que la phase polymorphe se transforme en phase quadratique.

De plus, Cette phase métastable redevient la phase quadratique après plusieurs jours à température ambiante. L'apparition de cette phase en solution a donc bloqué la croissance de nos germes.

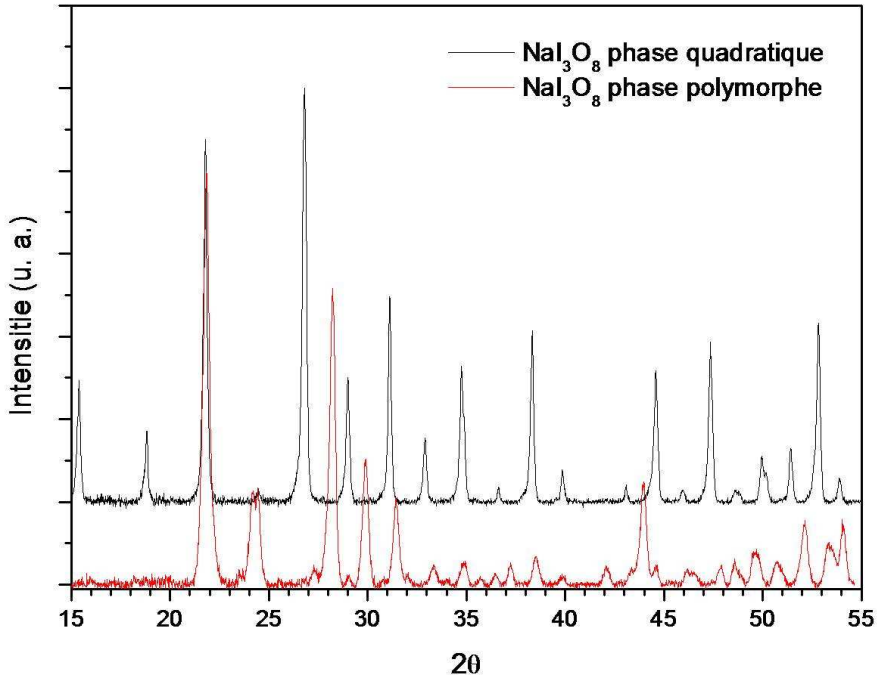


Figure VIII.9 : Diffractogrammes de poudre des phases polymorphe (rouge) et quadratique (en noir) de NaI_3O_8 enregistrés sur le diffractomètre D5000 à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.54056 Å).

VIII.2.5.3 Croissance par ALT dans HNO_3 (3M)

La réduction de l'iode I(V) d'une part et l'apparition d'une phase polymorphe d'autre part dans l'acide nitrique 0.1M nous ont poussés à envisager l'utilisation de l'acide nitrique 3M, un solvant encore plus oxydant mais avec une solubilité plus faible. Ainsi 84.2 g de poudre de NaI_3O_8 ont été dissous dans 400 mL d'acide nitrique (3M) à 40°C dans le réacteur de croissance. L'équilibre a été obtenu en quelques heures. La dissolution importante d'un germe test a nécessité une diminution de la température de la solution à 39.5°C. L'introduction des germes a été effectuée à cette température. Une légère dissolution de la surface des germes a été effectuée en augmentant de 0.5°C la température au dessous de l'équilibre (40°C). Après avoir observé la brillance des germes (nettoyage de surface), un abaissement à 39.5°C a été réappliqué. Cependant, les germes ont continué à se dissoudre. Pour observer la fin de la dissolution des germes, la température est abaissée de 39.5°C à 35.5°C en 5h puis de 35.5°C à 35°C en 7h permettant d'obtenir un nouveau point d'équilibre du système. A la fin du refroidissement, une petite quantité de poudre est observée au fond du réacteur (nucléation spontanée ou phase polymorphe). La température a été abaissée

continuellement par des rampes successives, soit un abaissement global de 7.8°C en 60 jours avec une vitesse moyenne de 0.13°C/j pour atteindre 27.2°C. Une reconstruction des faces, des arêtes et une croissance notable ont été observées sur les germes introduits en solution. La croissance a été perturbée avec l'apparition de la nucléation spontanée dans le fond du réacteur qui est apparue aux alentours de 32°C (ΔT = 3°C, $\sigma \approx 4\%$), puis s'est intensifiée au cours de la descente jusqu' à prendre le dessus sur la croissance des germes.

VIII.2.5.4 Bilan sur les croissances par ALT

L'eau et l'acide nitrique (0.1M) ne permettent pas de stabiliser la solution de croissance avec une dégradation de la solution qui se traduit par une réduction de l'iode I(V). De plus, dans l'acide nitrique 0.1M, l'apparition d'une phase polymorphe a bloqué la croissance. Les points positifs des essais de croissance dans l'acide nitrique 3M sont la reconstruction des faces et arêtes des germes ainsi qu'une légère croissance effective, ce qui a pu être confirmée visuellement sous microscope optique, (figure VIII.10).

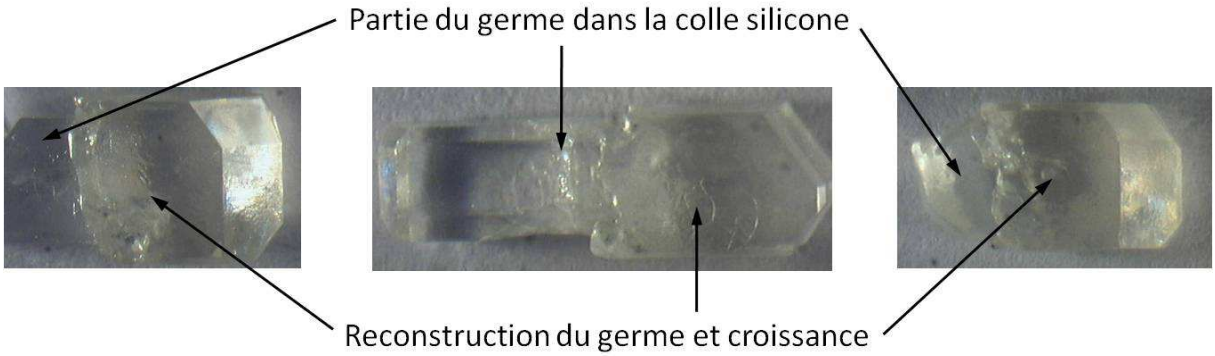


Figure VIII.10 : Photographies des germes obtenus après croissance par ALT dans l'acide nitrique 3M.

Cependant, la nucléation spontanée a été observée en compétition avec la croissance des germes. Au final, seule la croissance des cristallites est visible au détriment des germes. Le bilan de recristallisation sur les germes est donc extrêmement faible.

La croissance très lente (environ 60 jours) doit être améliorée. Elle peut se faire uniquement dans une gamme de température réduite à cause des risques de décomposition au delà de 50-55°C. De plus, les cinétiques très faibles pour des basses températures (< 25°C) n'aident pas à obtenir des vitesses de croissance importantes.

Pour augmenter les vitesses de croissance et le bilan de recristallisation, nous avons donc choisi une nouvelle méthode de croissance. Il s'agit de la méthode de croissance rapide

par circulation qui a été mise au point au laboratoire par J. Zaccarro et A. Ibanez (Brevet CNRS PCT/FR2007/0019 étendu à l'international). L'acide nitrique 3M présente un bon compromis entre solubilité, corrosion et stabilité pour réaliser une croissance par circulation.

VIII.2.6 Croissance rapide

VIII.2.6.1 Premières expériences de croissance rapide

Les premiers essais de croissances rapides en solution ont été initiés en 1983 **[10]**, dans le cadre de recherches menées sur la cristallogenèse de monocristaux de KDP de très grandes dimensions (≈ 300Kg). L'utilisation de méthodes classiques pour élaborer ces cristaux nécessite plus d'une année avec des vitesses d'environ 1 mm/jour.

Des croissances rapides du KDP ont été réalisées avec des vitesses de l'ordre de 10 mm/jour à l'aide d'un dispositif spécifique utilisant plusieurs compartiments régulés à différentes températures. Pour augmenter la vitesse de croissance, il a été nécessaire d'augmenter la sursaturation. Des travaux ont montré que l'utilisation d'un système de surchauffe et d'ultrasons (apport d'énergie) à la solution de croissance permet de dissocier la totalité des agrégats subcritiques présents en solution et d'augmenter considérablement les vitesses de croissance (50 mm/jour) **[5]**. La cinétique de réagrégation (formation d'agrégats) ou temps d'induction est lente (parfois sur plusieurs jours) et dépend de la sursaturation **[6]**, elle permet dans ce laps de temps une croissance par l'intermédiaire d'unités de croissance sous forme de molécules ou d'ions isolés. Ceci joue directement sur la vitesse de croissance et sur le blocage de la nucléation spontanée. L'ajout d'additifs (alcools) dans des solutions de croissance du KDP permet d'allonger le temps d'induction **[11]**, au risque d'inclure les additifs comme impuretés dans le cristal.

Augmenter de façon importante les vitesses de croissance est un paramètre important dans le développement industriel de nouveaux matériaux. Une croissance sur quelques jours plutôt que sur plusieurs semaines peut être envisagée sur des cristaux obtenus par la méthode de croissance rapide. Ainsi, au cours des travaux de thèse de J. Zaccaro, il a été développé une technique de croissance rapide dérivant de l'ALT en traitant la solution de croissance au préalable pour éliminer les agrégats subcritiques et élargir la zone métastable en appliquant une augmentation de température durant plusieurs heures au dessus de la température d'équilibre et en utilisant un système d'ultrasons (augmentation du temps d'induction). L'application d'une sursaturation constante σ de l'ordre de 13% a permis l'obtention de

cristaux centimétriques en quelques jours avec des vitesses d'environ 10 mm/jour. Ces cristaux de 2A5NPDP présentés dans le chapitre I de ce travail ont mis en avant de façon considérable les atouts de la croissance rapide **[4]**.

VIII.2.6.2 Principe de croissance rapide par circulation

Au cours des dernières années, une nouvelle méthode de croissance rapide s'inspirant du modèle utilisé en 1983 a été développée au laboratoire par A. Ibanez et J. Zaccaro sur des cristaux KDP puis ensuite sur des cristaux de DKDP (dopage par Deutérium).

Dans le cas de NaI_3O_8, nous avons mis au point un système de croissance rapide par circulation qui s'inspire du système développé pour le KDP.

Le montage par circulation est un système amélioré du montage utilisé en ALT. Pour cela, deux réacteurs, un de saturation et un de croissance sont reliés par un système de circulation (tuyaux, pompe, cartouche de filtration, accumulateur). Les deux réacteurs (contenance 500 mL) sont surmontés d'un bouchon en PTFE, d'un joint et d'une bride de serrage permettant une étanchéité du système (Figure VIII.11).

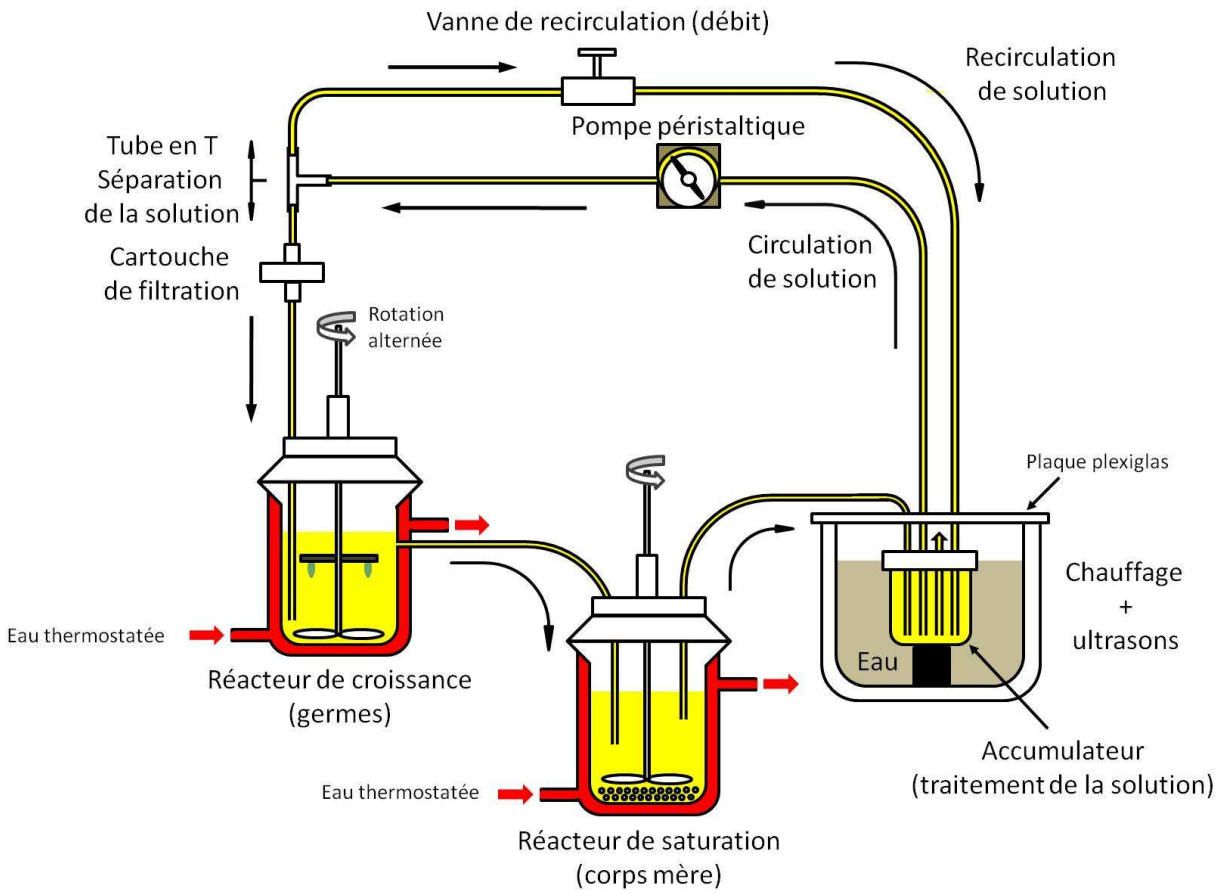


Figure VIII.11 : Schéma du montage de la croissance par circulation.

Le sel de NaI_3O_8 introduit en excès dans le réacteur de saturation est solubilisé partiellement dans le solvant de croissance. Cela permet de saturer la solution utilisée au cours de l'expérience à une température donnée. La circulation entre les deux réacteurs est assurée par débordement et par une pompe péristaltique et des tuyaux résistant à la solution d'acide. En appliquant la même température aux deux réacteurs, la circulation permet d'atteindre l'équilibre à la température voulue au bout de quelques heures. Le réacteur de saturation est muni d'une tige avec pale d'agitation afin d'accélérer la solubilisation du sel et d'homogénéiser la solution. La température de chaque réacteur est contrôlée par un cryostat *Haake Phoenix C25P* ($\Delta C \approx \pm$ 0.01°C). Une fois l'équilibre atteint, on introduit les germes d'abord au dessus de la solution pour les thermaliser et éviter les chocs thermiques, puis en solution dans le réacteur de croissance sur la tige d'agitation (voir ALT).

Ensuite, on applique une sursaturation σ dans le système en abaissant de quelques degrés la température du réacteur de croissance. Ainsi cette différence de température entre les réacteurs de croissance et de saturation permet de maintenir une sursaturation constante afin d'avoir un apport de matière continu au niveau des germes. De plus cette méthode permet de maintenir la température de croissance aussi basse que possible (contrairement à l'ALT qui débute à haute température), donc d'éviter la décomposition de l'iode I(V), tout en ayant des vitesses de croissance élevées. On provoque ainsi un dépôt de matière ΔC sur les germes, la solution appauvrie en matière (sous saturée) vient se recharger dans le réacteur de saturation par dissolution du corps mère (NaI_3O_8 en excès). La circulation permet d'avoir à température et sursaturation σ constante, une croissance des germes en solution.

Un dispositif de chauffage et d'ultrasons (Fischer Bioblock Scientific) avec un accumulateur placé juste avant le réacteur de croissance permet de traiter la solution et de détruire les agrégats dans la solution afin d'éviter une nucléation spontanée dans le réacteur de croissance et donc d'appliquer des sursaturations plus élevées). Une cartouche de filtration en PTFE munie d'un filtre en PVDF (Polyvinylidene Fluoride, porosité 0.2 µm, Ø = 47 mm) est également présente dans le montage de croissance pour diminuer les risques de formation de cristallites avant que la solution n'arrive dans le réacteur de croissance. Un circuit parallèle de recirculation au niveau d'un tube en T permet de ramener le rétentat dans l'accumulateur pour qu'il soit de nouveau traité. Une vanne est placée sur ce circuit permettant de régler la pression transmembranaire dans la cartouche de filtration, donc le débit de la circulation.

L'utilisation de l'acide nitrique 3M a nécessité l'utilisation d'un matériel résistant à la corrosion du milieu. Toutes les pièces en PTFE et les tuyaux pour la circulation en PFA (Perfluoroalkoxy) sont inertes chimiquement vis-à-vis du milieu acide. Seul le tuyau de la pompe péristaltique qui doit être souple et flexible pour assurer la circulation, est en TPE (Marprène), matière moins résistante au milieu corrosif mais dont on ne peut se passer actuellement.

VIII.2.6.3 Croissance rapide par circulation dans HNO_3 (3M)

Le solvant choisi étant l'acide nitrique 3M, la courbe de solubilité dans NaI_3O_8 a été complétée et confirmée en utilisant un échangeur thermique relié au cryostat lui même connecté au réacteur de croissance. En effet, les variations de température de croissance au cours des expériences de circulation nous ont permis de réaliser des points de solubilité à des températures intermédiaires et même inférieures à la température ambiante (difficile à réaliser par la méthode précédemment utilisée). Cependant, ne devant pas travailler en dessous de 25°C (cinétique trop faible), les points de solubilité à basse température ont été obtenus avant le début des essais de croissance rapide. La figure VIII.12 présente la courbe complétée (points rouges) de solubilité de NaI_3O_8 dans l'acide nitrique 3M.

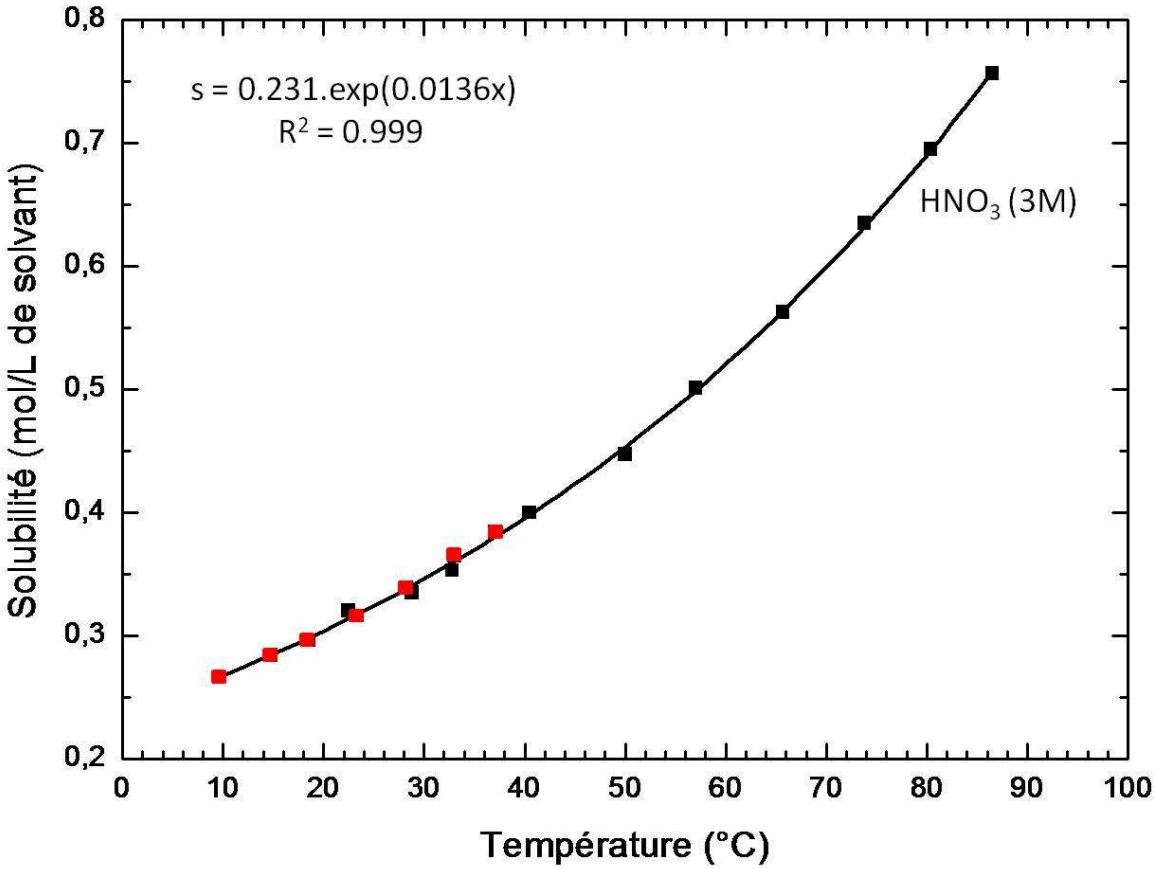


Figure VIII.12 : Courbe de solubilité de NaI_3O_8 dans l'acide nitrique 3M.

Le procédé par circulation consiste au préalable à saturer une solution d'acide nitrique en sel de NaI_3O_8 dans le système, composé des deux réacteurs (croissance et saturation), de l'accumulateur (zone de traitement), et du circuit de circulation. Pour cela on introduit le solvant (HNO_3 3M) dans les deux réacteurs puis une masse en excès (courbe de solubilité à l'appui) de NaI_3O_8 dans le réacteur de saturation uniquement. La circulation de la solution est ensuite mise en route via la pompe, cela permet d'atteindre l'équilibre à la température voulue. La mise en route de la circulation permet aussi d'équilibrer les pressions et les niveaux dans le système. Les meilleurs résultats observés jusqu'à présent ont été obtenus avec une saturation à 55-56°C.

On applique une sursaturation de l'ordre de 7% en abaissant la température du réacteur de croissance après l'introduction de germes en solution préalablement thermalisés. On continue à augmenter la sursaturation en abaissant de nouveau la température du réacteur de croissance pour observer une croissance effective des germes. Cette croissance est perturbée par l'apparition de la nucléation spontanée au bout de 24 à 48h. La nouvelle diminution de température du réacteur de croissance permet d'observer une croissance des germes et des nuclei formés jusqu'à ne voir plus que la croissance des nuclei. Une fois la croissance des germes stoppés, ils sont sortis de la solution, la matière cristallisée dans le réacteur de croissance est récupérée puis transférée dans le réacteur de saturation. La température du réacteur de croissance est augmentée jusqu'à la température d'équilibre. Le système est ensuite thermalisé pendant plusieurs heures avant de lancer une nouvelle croissance.

Ainsi sur un même germe plusieurs reprises de croissance ont été effectuées permettant d'obtenir des cristaux de taille millimétrique. Le plus gros cristal obtenu par cette méthode mesure 4.2 x 4.8 x 5 mm (Figure VIII.13). Les vitesses maximales de croissance caractérisées sont d'environ 0.09 mm/jour.

a) b)

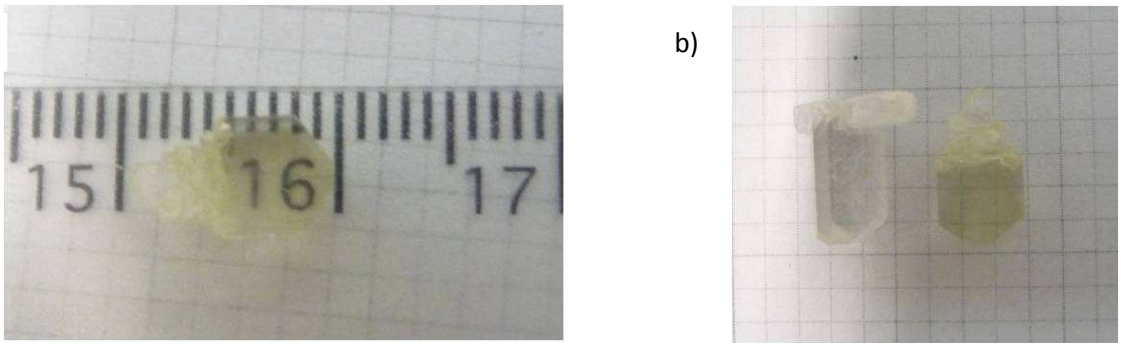


Figure VIII.13 : Cristal NaI_3O_8 obtenu par circulation (a) et comparé à au cristal obtenu par simple évaporation (b), cristal incolore.

La nucléation spontanée reste un facteur limitant considérablement la croissance des germes, or le temps d'induction (temps avant apparition de la nucléation) est de l'ordre d'une journée voire deux au maximum. Afin d'augmenter le temps d'induction du système, il serait intéressant de traiter la solution contenue dans le réacteur de croissance préalablement pendant plusieurs heures par chauffage de plusieurs degrés au dessus de l'équilibre. Mais cela est pour l'instant impossible, le traitement ne peut se faire qu'en statique sans circulation, engendrant une dégradation de la solution après quelques heures. Pour empêcher cela, le traitement doit avoir lieu en faisant circuler la solution et en appliquant une surchauffe d'une dizaine de degrés au dessus de l'équilibre au réacteur de croissance. Mais un traitement de la solution en circulation va induire un décalage de l'équilibre (solution dans réacteur de croissance plus chaude que dans réacteur de saturation). Pour éviter de se décaler en concentration au cours d'un traitement, l'utilisation d'un échangeur entre les deux réacteurs de croissance et de saturation permettrait de thermaliser la solution à la température d'équilibre avant qu'elle n'arrive au réacteur de saturation. Ainsi un traitement de la solution de croissance pourra se faire sans risque. Un autre point reste à améliorer, la croissance semble se faire par étape, à chaque augmentation de sursaturation et non de façon continue. La question de savoir si un blocage chimique empêche la croissance continue a été soulevée, la présence d'iodure ou d'impuretés en solution peut expliquer ce blocage des mécanismes de croissance. Ainsi l'utilisation d'un bullage d'oxygène O_2 permettant d'être en milieu oxydant pour éviter une dégradation de la solution a été envisagée. De plus l'oxygène est préférable à l'eau oxygénée utilisée dans l'ALT car la formation d'eau dilue la solution.

On peut remarquer que le cristal obtenu par circulation est légèrement jaune (Figure VIII.13), ceci pouvant venir d'une éventuelle inclusion d'impuretés dans la matrice cristalline comme des iodures. Les cristaux obtenus sont néanmoins de très bonne qualité optique ce qui permet d'envisager la caractérisation de leurs propriétés optiques linéaires et non linéaires. De plus, afin d'essayer de caractériser plus finement la qualité de ces cristaux, nous avons réalisé une étude par topographie aux rayons X.

VIII.3 Caractérisations des cristaux NaI_3O_8

VIII.3.1 Topographie aux rayons X

VIII.3.1.1 Principe de la méthode

Cette méthode d'imagerie est basée sur la diffraction des RX ou des neutrons. Elle permet de visualiser les défauts cristallins comme les macles, les domaines désorientés, les

distorsions, les inclusions de solvant, les dislocations, les joints de grains. Cette technique non destructive a l'avantage d'être sensible à de très faibles distorsions du réseau cristallin. Lorsqu'on envoie un faisceau sur l'échantillon, l'intensité des tâches diffractées est sensible aux effets des défauts cristallins. Ainsi l'image est recueillie sur un film photographique sur le trajet de la réflexion (hkl) considérée et donne une image précise de la zone irradiée du cristal. Deux faisceaux différents peuvent être utilisés pour réaliser ces images, un faisceau RX monochromatique (chambre de Lang) ou polychromatique (Synchrotron en mode Laue).

Un cristal sans aucun défaut diffracte de façon homogène sur tout le volume irradié, l'image enregistrée, quelle que soit la réflexion choisie, ne présente pas de contraste significatif. Dans le cas d'un cristal présentant des défauts cristallins, l'angle de diffraction et l'intensité sont modifiés dans la zone du défaut ou ne diffracte pas, l'image enregistrée présente un contraste important en fonction de la nature du défaut.

Lorsque le faisceau utilisé est un rayonnement synchrotron, le contraste observé pour les défauts peut être inversé en fonction de l'absorption du matériau **[12, 13]**. L'intensité diffractée par un défaut se propage dans le volume du cristal dans une direction différente des directions de Bragg. Ainsi pour un matériau peu absorbant de faible épaisseur ($\mu e < 2\text{-}3$), l'intensité caractéristique du défaut apparaîtra sur le film comme une surintensité (forme noire). Alors que pour un matériau absorbant et/ou épais ($\mu e > 5$), l'intensité du défaut est absorbée dans le volume du cristal et apparaîtra comme un manque d'intensité (forme claire).

Les défauts présents dans le volume du cristal montrant différents contrastes se superposent sur les clichés de topographie. Ainsi un faible pourcentage de défauts permet de caractériser sur une même image un volume important du cristal. Alors que si le cristal présente un fort pourcentage de défauts, il est nécessaire de limiter le volume étudié pour obtenir des images exploitables. Pour réduire le volume étudié, il est possible de réduire la taille de l'échantillon ou la taille du faisceau. Avec une chambre de Lang, l'étude est souvent réalisée sur une lame du monocristal à analyser, surtout si le matériau est absorbant. L'utilisation du rayonnement synchrotron (flux intense) permet d'étudier des échantillons plus épais et/ou absorbants.

Ces analyses en topographie aux rayons X ont été effectuées par J. Zaccaro et J. Leroudier de l'Institut Néel sur des échantillons monocristallins de NaI_3O_8 sur la ligne BM 05 à l'ESRF **(***European Synchrotron Radiation Facility*) avec la collaboration de J. Baruchel et T. Lafford (Figure VIII.14 et VIII.15).

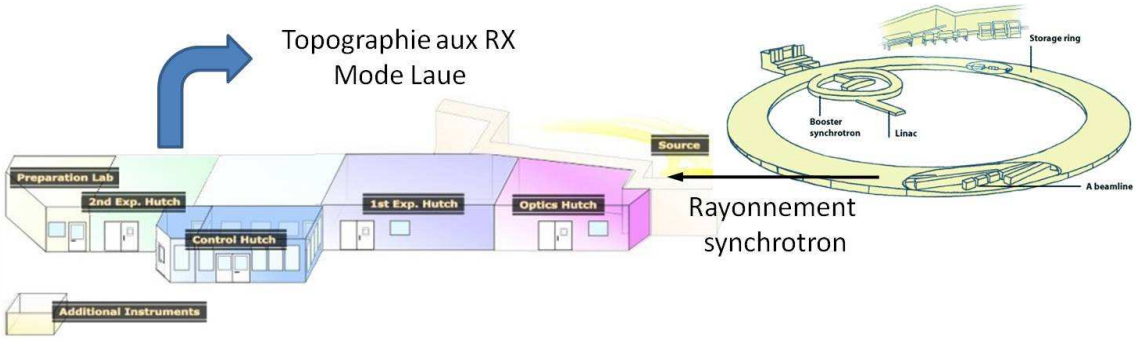


Figure VIII.14 : Représentation schématique de la ligne BM 05 à l'ESRF.

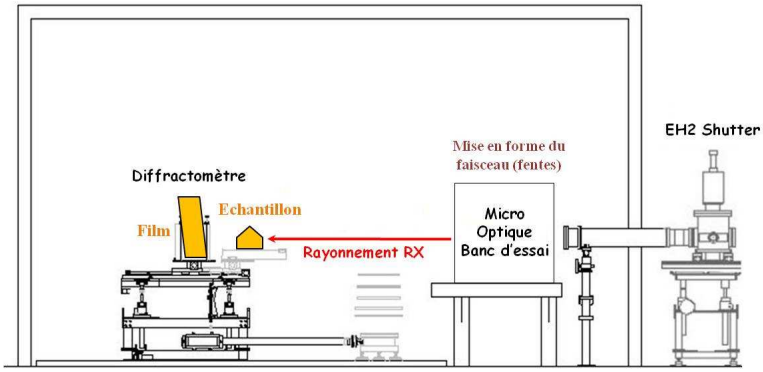


Figure VIII.15 : Ligne BM05 en mode Laue, cabane expérimentale.

Les mesures ont été réalisées en mode Laue avec un faisceau incident blanc polychromatique. La gamme d'énergie couverte par le faisceau est très large, elle va de 6 à 95 keV, ce qui est équivalent à un domaine de longueur d'onde compris entre 0.14 et 2.1 Å.

Deux modes de mesures ont été utilisés :

- Un mode projection avec un faisceau ayant une dimension de 16.5 x 7 mm^2 (Figure VIII.16), où on superpose dans l'image tous les défauts présents dans le volume.
- Un mode section permettant de séparer les contributions de volume et de surface via un système de fentes qui limite un faisceau à 80 µm de hauteur (Figure VIII.16). Ainsi seule une petite portion du cristal diffracte, l'image obtenue est celle d'une section virtuelle de cristal.

L'analyse avec un faisceau blanc de rayons X permet de faire diffracter simultanément de nombreux plans cristallographiques avec des distances réticulaires d_{hkl} différentes dans plusieurs directions. En plaçant le film radiographique après l'échantillon on obtient des informations sur plusieurs orientations cristallines différentes en ne posant que quelques secondes. Ainsi les clichés obtenus donnent une très bonne indication des défauts présents dans la zone du cristal touchée par le faisceau incident.

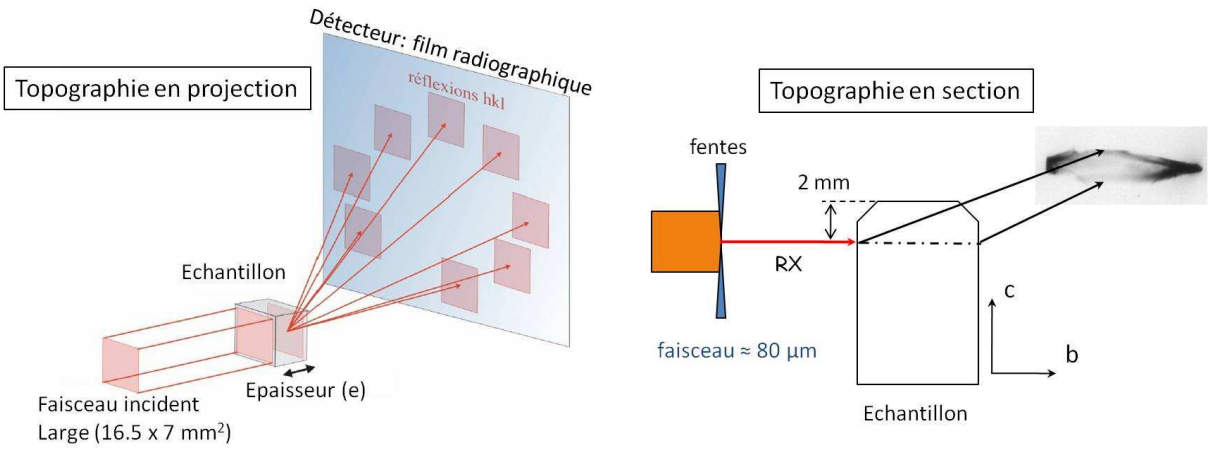


Figure VIII.16 : Topographie en projection et en section en mode Laue.

Contrairement aux cristaux faiblement absorbants normalement caractérisés par cette méthode sur cette ligne BM05, les cristaux de NaI_3O_8 sont très absorbants ($\mu e >> 5$). Pour améliorer les conditions d'enregistrement des images de topographie, le temps d'exposition au faisceau incident est passé de 0.1-1s pour un matériau peu absorbant à 10 s en projection voire 60 s en section pour NaI_3O_8.

VIII.3.1.2 Étude d'un cristal de NaI_3O_8 obtenu par évaporation

Le cristal obtenu par évaporation a été analysé par topographie en mode Laue. La figure VIII.17 montre deux clichés de diffraction obtenus au cours de l'étude. La direction de la projection du vecteur de diffraction g = [1 0 $\bar{3}$] lié au plan cristallographique diffractant est indiquée sur la figure.

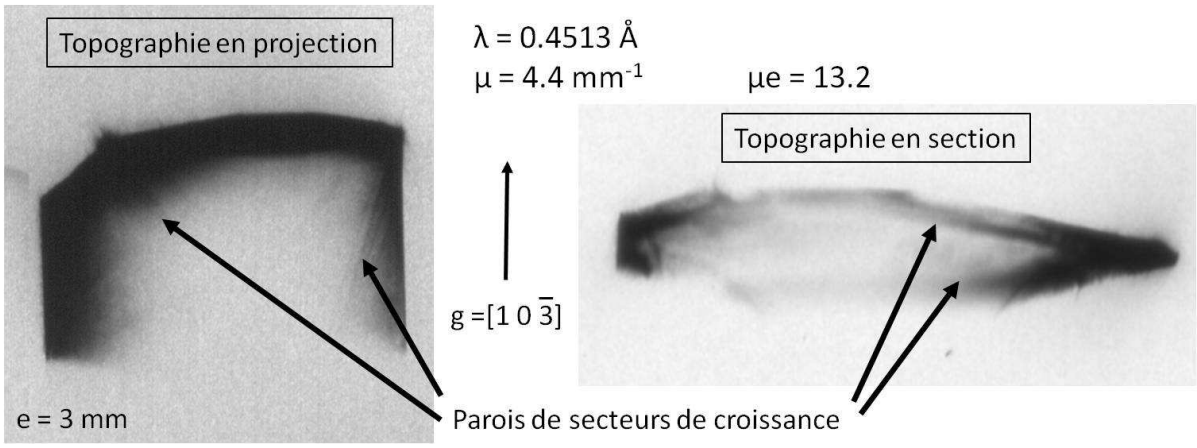


Figure VIII.17 : Topographie en mode Laue en faisceau blanc, en projection et en section, avec la projection du vecteur de diffraction g = [1 0 $\bar{3}$] d'un cristal obtenu par évaporation.

Le cristal NaI_3O_8 obtenu en synthèse par évaporation met en évidence des mécanismes de croissance en régime majoritairement diffusif. Aucune homogénéisation dans la solution de croissance n'a lieu. Il s'agit d'un apport de matière mal contrôlé par diffusion.

Sur l'image réalisée en projection, peu de défauts sont visibles. Il y a très peu de contraste en volume du fait de la forte absorption dans la partie la plus épaisse. Le contraste plus sombre des bords est principalement lié à une absorption plus faible du fait d'une épaisseur plus faible. Une topographie en mode section a donc été réalisée afin de mieux visualiser les éventuels défauts.

Sur l'image obtenue en section, on observe une faible densité de défauts, pas de désorientations, pas de sous-joints de grains, ni de bandes de croissances. On peut noter la présence de secteurs de croissance liés à la croissance du cristal par les faces du dôme (partie centrale) et les faces prismatiques (partie périphérique).

VIII.3.1.3 Étude d'un cristal de NaI_3O_8 obtenu par circulation

Un cristal obtenu au cours des essais de croissance par circulation a aussi été analysé par topographie en mode Laue. Le traitement des données permet de faire ressortir des images de topographie (Figure VIII.18).

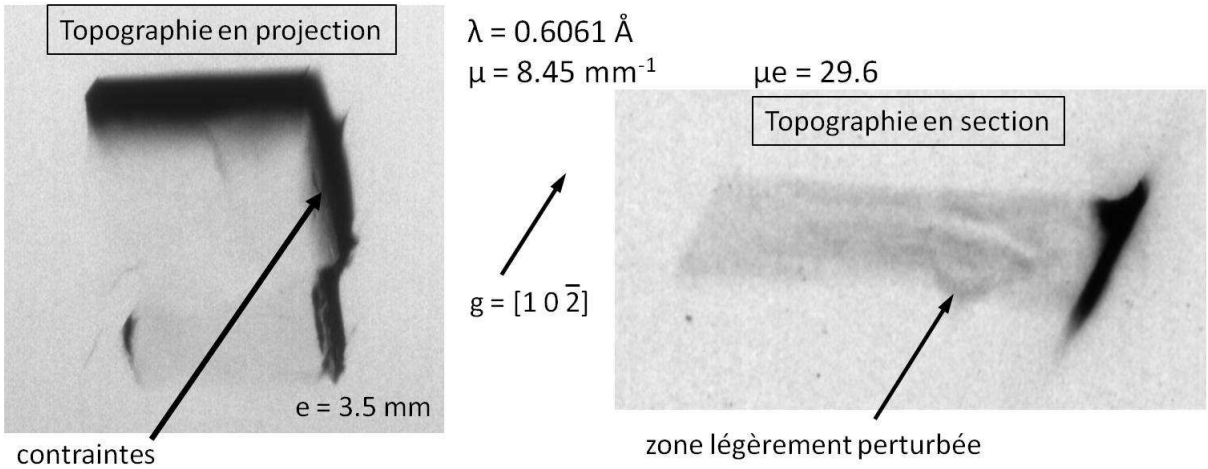


Figure VIII.18 : Topographie en mode Laue en faisceau blanc, en projection et en section, avec le vecteur de diffraction g = [1 0 $\bar{2}$] d'un cristal obtenu par circulation.

Le cristal NaI_3O_8 obtenu par circulation met en jeu des mécanismes de croissance qui sont différents de ceux du cristal obtenu par évaporation. Ainsi, le régime en convection forcée permet une meilleure homogénéisation de la solution (pas de couche limite) et un meilleur contrôle des conditions de croissance.

L'image en projection montre quelques contraintes sur le bord droit du cristal, cependant il y a très peu de contraste, on retrouve aisément la forme du cristal à travers l'image laissant penser à un cristal de bonne qualité.

En topographie en section, aucun défaut notable n'est observé (dislocation, sous-joints de grain, désorientation, bande de croissance,…). Même les secteurs de croissance mis en évidence sur le cristal précédent ne sont pas présents ici. Ceci s'explique par une stabilisation de l'interface de croissance entre le cristal et la solution qui a lieu dans le cas d'une croissance par circulation en régime de convection forcée. Par contre on peut noter une partie légèrement perturbée, distordue dans le volume, absente du cristal obtenu par évaporation. Il faut peut être rapprocher ces contraintes dans le volume avec la coloration du cristal obtenu par croissance alors que celui obtenu par évaporation est incolore.

VIII.3.2 Propriétés optiques de NaI_3O_8

L'obtention de monocristaux de taille millimétrique a été l'étape préalable à la caractérisation des propriétés optiques linéaires et non linéaires de NaI_3O_8.

VIII.3.2.1 Spectroscopie UV/Visible/NIR de NaI_3O_8

Un cristal a été taillé à l'Institut par J. Debray sous la forme d'une plaquette de dimension 3 x 3 x 1.5 mm. Il a également été poli pour éviter la diffusion, donc les pertes, et le rendre le plus transparent possible (Figure VIII.19).

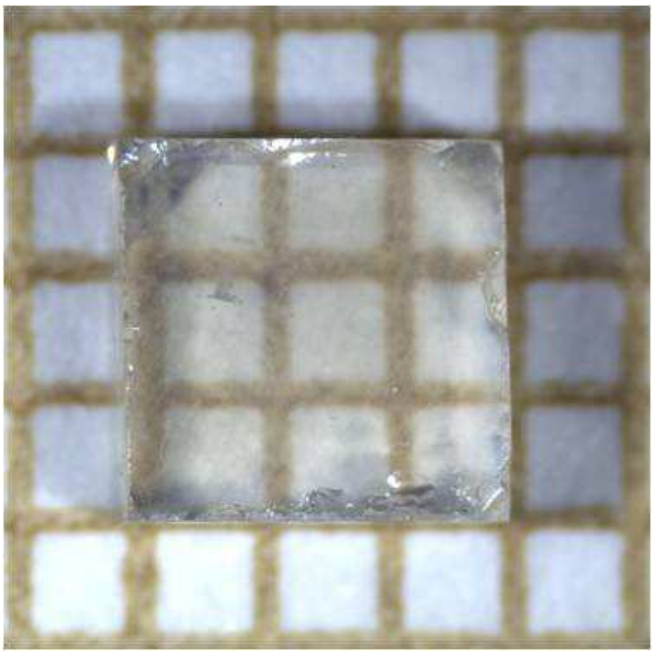


Figure VIII.19 : Photographie du cristal mis en forme de plaquette épaisse de NaI_3O_8 perpendiculairement à l'axe *c* (axe optique Z) et poli (X = Y = 3 mm et Z = 1.5).

Ce monocristal a été analysé par spectroscopie infrarouge. Les tests préliminaires sur poudre ont révélé une transparence jusqu'à 800 cm^{-1} (12.5 µm) comprenant les fenêtres II et III de transparence de l'atmosphère.

Le spectre infrarouge sur monocristal a été enregistré sur un spectromètre à transformée de Fourier (FT-IR) *Bruker Vertex 70v* (voir Annexes). Le domaine spectral analysé est compris entre 7500 cm^{-1} et 10 cm^{-1} (1.33 et 1000 µm). La figure VIII.20 présente le spectre infrarouge sur monocristal (a) uniquement entre 7500 cm^{-1} et 625 cm^{-1} (1.33 µm et 16 µm), comparé au spectre enregistré sur poudre (b). Le monocristal de NaI_3O_8 est transparent jusqu'à 1667 cm^{-1} (6 µm) comprenant le début du moyen infrarouge. Au-delà, aucun signal transmis n'est observé, signe d'un matériau absorbant dans ce domaine.

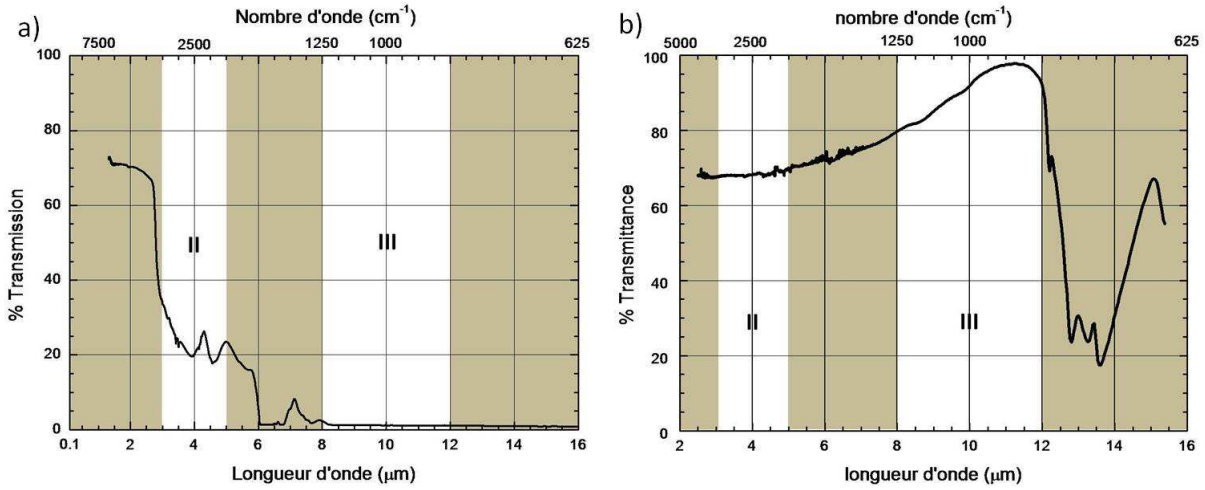


Figure VIII.20 : Étude de transmittance de NaI_3O_8 par spectroscopie infrarouge sur monocristal (a) et sur poudre (b).

Sur poudre, NaI_3O_8 est transparent jusqu'à 800 cm^{-1} (12.5 µm), les bandes d'absorption sont liées aux vibrations des liaisons I-O dans l'anion $[I_3O_8]^-$ et se trouvent entre 830 cm^{-1} et 667 cm^{-1} (12-15 µm) **[14, 15]**. Dans le cas de NaI_3O_8 sous forme de monocristal, l'absorption a lieu dans le moyen infrarouge. On observe une réouverture de la transparence entre 1470 cm^{-1} et 1205 cm^{-1} (6.8-8.3 µm) avec un pourcentage maximal de l'ordre de 7%.

Du point de vue moléculaire, l'entité $[IO_3]^-$ présente des modes de vibrations υ_1, $2\upsilon_2$, υ_{3a}, υ_{3b}, $2\upsilon_4$ et $\upsilon_2+\upsilon_4$ inférieures à 800 cm^{-1} (12.5 µm). Aucune absorption n'est attendue avant. La transparence sur poudre confirme cette observation. Sur monocristal, la vibration I-O donnant lieu à l'absorption à 12.5 µm peut également conduire à une absorption de l'harmonique 2υ qui correspond à environ 6 µm. Le matériau sous forme de monocristal présente une absorption liée à cette harmonique 2υ. L'apparition ou non de telles absorptions par des harmoniques ($n\upsilon$) ou des combinaisons de vibrations ($\upsilon_n + \upsilon_{n'}$) n'est pas prévisible.

La différence observée entre la transparence sur monocristal et sur poudre peut éventuellement venir du matériau massif (1.5 mm d'épaisseur pour le monocristal) alors que sur poudre (ATR, 1 ou 2 μm), le broyage préliminaire donne lieu à des grains de petite taille. Il serait donc intéressant d'étudier l'effet de taille sur la transparence de ce matériau.

NaI_3O_8 a également été analysé par spectrophotométrie sur un appareil *Perkin Elmer Lambda 900*. Le spectre (Figure VIII.21) montre une transmittance supérieure à 50% jusqu'à 24390 cm^{-1} (0.41 μm) qui correspond au début du domaine de l'ultraviolet.

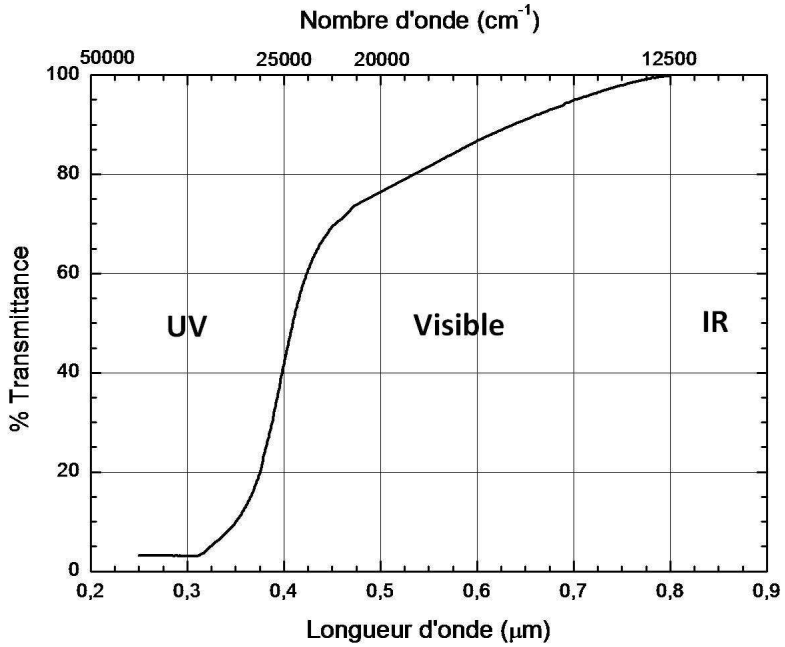


Figure VIII.21 : Transmittance de NaI_3O_8 par spectrophotométrie UV-Visible-proche IR.

Le cristal de NaI_3O_8 utilisé pour la mesure est incolore, il ne présente aucune bande d'absorption dans le visible (pour une transmittance supérieure à 30%). Des études sur des iodates métalliques sous la forme de cristaux incolores comme $Mg(IO_3)_2$ et $Zn(IO_3)_2$ montrent un comportement similaire avec une transparence à partir de 25000 cm^{-1} (0.4 μm) **[16]**.

VIII.3.2.2 Optique cristalline linéaire de NaI_3O_8

Le cristal NaI_3O_8 appartient au système cristallin quadratique avec la classe de symétrie d'orientation $\bar{4}$, il est donc non-centrosymétrique. Par conséquent, la permittivité diélectrique relative ε_r qui décrit ses propriétés optiques est un tenseur de rang 2 et le cristal appartient aussi à la classe optique anisotrope uniaxe.

Les propriétés optiques d'un cristal anisotrope sont généralement étudiées dans le repère diélectrique. C'est le repère qui diagonalise la partie réelle du tenseur de permittivité

relative ε_r. En général, le repère diélectrique (X, Y, Z) n'est pas confondu avec le repère cristallographique (a, b, c) car contrairement à ce dernier il est toujours orthonormé. Cependant, comme le cristal NaI_3O_8 appartient au système cristallin quadratique, ses repères cristallographique et diélectrique sont confondus.

Compte-tenu de toutes les remarques précédentes, la partie réelle du tenseur qui représente la permittivité diélectrique relative ε_r s'écrit dans le repère diélectrique sous la forme d'une matrice avec seulement trois éléments diagonaux non-nuls notés $\varepsilon_{rxx} = \varepsilon_{ryy} = \varepsilon_{ro}$ et $\varepsilon_{rzz} = \varepsilon_{re}$. NaI_3O_8 possède donc deux indices de réfraction principaux : l'indice ordinaire $n_o = \sqrt{\varepsilon_{ro}}$ et l'indice extraordinaire $n_e = \sqrt{\varepsilon_{re}}$. Rappelons que la valeur des indices principaux dépend de la longueur d'onde λ du rayonnement qui traverse la matière, cette dépendance pouvant être décrite par des équations de dispersion. Cependant celles de NaI_3O_8 ne sont pas connues. De plus, l'indice de réfraction d'un cristal uniaxe possède dans le repère diélectrique une distribution angulaire $n(\theta, \varphi)$, où θ et φ sont les angles de coordonnées sphériques qui permettent de repérer une direction de propagation. $n(\theta, \varphi)$ vérifie l'équation de Fresnel qui s'écrit dans le repère diélectrique à la longueur d'onde λ pour un cristal uniaxe **[17]**:

$$\frac{\sin^2(\theta)\cos^2(\varphi)}{n(\theta,\varphi,\lambda)^{-2} - n_o(\lambda)^{-2}} + \frac{\sin^2(\theta)\sin^2(\varphi)}{n(\theta,\varphi,\lambda)^{-2} - n_o(\lambda)^{-2}} + \frac{\cos^2(\theta)}{n(\theta,\varphi,\lambda)^{-2} - n_e(\lambda)^{-2}} = 0 \qquad (\mathbf{VIII.1})$$

L'équation de Fresnel possède deux solutions analytiques en général distinctes $n^+(\theta, \varphi)$ et $n^-(\theta, \varphi)$. La distribution angulaire de l'indice de réfraction forme donc une surface, appelée la surface des indices. Cette surface est composée de deux nappes dont la forme pour un cristal uniaxe est représentée dans un octant de l'espace, figure VIII.22.a dans le cas où $n_e > n_o$ (cristal uniaxe positif) et figure VIII.22.b dans le cas où $n_o > n_e$ (cristal uniaxe négatif). En général les deux nappes ont un écart qui définit la biréfringence du cristal : il correspond à $n^+(\theta, \varphi) - n^-(\theta, \varphi)$. Les figures VIII.22.a et VIII.22.b montrent que les deux nappes de la surface des indices sont en contact selon l'axe Z appelé aussi axe optique où la biréfringence d'un cristal uniaxe est nulle ($n^+(\theta, \varphi) - n^-(\theta, \varphi) = 0$). Elles montrent aussi que la trace des deux nappes dans le plan (X, Y) est toujours un cercle alors que dans les deux autres plans (X, Z) et (Y, Z), cette trace est un cercle pour une nappe et une ellipse pour l'autre.

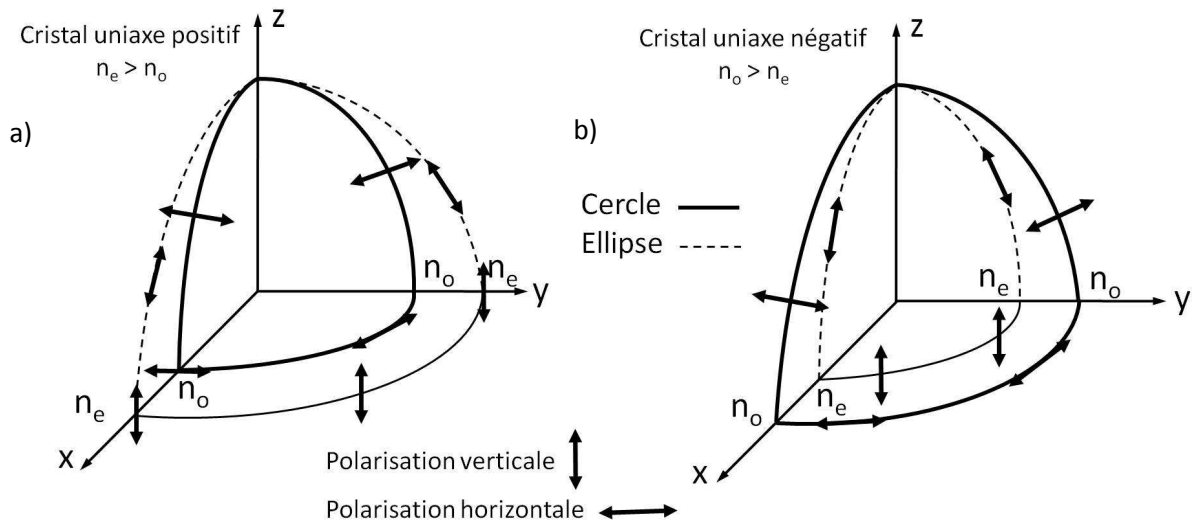


Figure VIII.22 : Trace des deux nappes de la surface des indices dans les plans principaux d'un milieu uniaxe positif (a) et négatif (b).

Deux ondes qui sont polarisées rectilignement sont toujours associées aux deux solutions de l'équation de Fresnel $n^+(\theta, \varphi)$ et $n^-(\theta, \varphi)$. On peut montrer que dans les plans principaux (X, Y), (Y, Z) ou (X, Z) d'un cristal uniaxe qui reçoit le faisceau d'un rayonnement, l'onde associée à la nappe circulaire constitue un premier faisceau qui est polarisé perpendiculairement au plan considéré, et l'onde associée à la nappe elliptique constitue un autre faisceau polarisé tangentiellement à l'ellipse (Figures VIII.23.a et VIII.23.b). Ces faisceaux sont toujours séparés spatialement d'un angle appelé l'angle de double réfraction ρ (Figure VIII.23.a), sauf si l'onde du rayonnement incident se propage dans le cristal uniaxe selon l'axe optique Z ou dans le plan principal (X, Y) (Figure VIII.23.b).

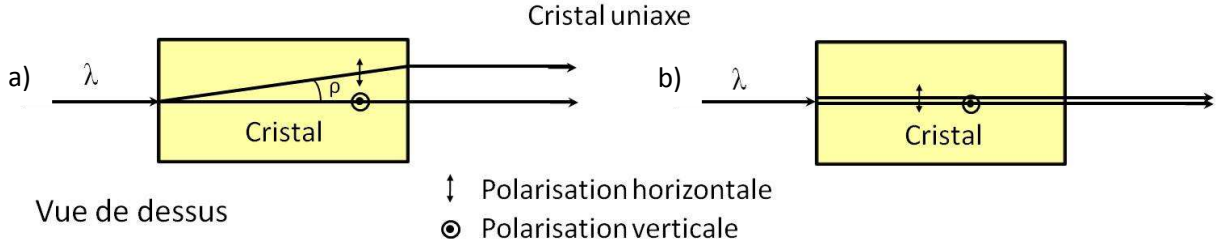


Figure VIII.23 : Propagation dans un cristal uniaxe ; a) dans le plan (X, Z) et (Y, Z) excepté Z, b) dans le plan (X, Y) ou selon l'axe Z.

Soulignons néanmoins que l'angle de double réfraction est généralement de l'ordre de quelques degrés. Par conséquent la séparation entre les deux faisceaux pour une propagation dans le plan (X, Z) et (Y, Z) excepté Z, est observable uniquement si l'échantillon fait plusieurs dizaines de millimètres de long.

Nous avons envisagé de déterminer le signe du cristal NaI_3O_8 en réalisant une mesure des deux indices de réfraction principaux à la longueur d'onde du visible $\lambda = 0.6328$ µm, à

l'aide d'un laser continu HeNe polarisé rectilignement, et en utilisant la méthode de l'angle de Brewster **[17]**. Cependant une diffusion importante à la surface de notre échantillon malgré un polissage à la qualité optique n'a pas permis de discerner si $n_o > n_e$ ou si $n_o < n_e$.

VIII.3.2.3 La génération de second harmonique (GSH)

Il est possible de convertir la fréquence optique d'une source laser en l'associant à un cristal qui permet un effet optique non linéaire quadratique et paramétrique. Ce phénomène découvert en 1961 a permis de créer une source laser appelée Oscillateur Paramétrique Optique (OPO), qui génère un rayonnement laser accordable en longueur d'onde.

L'optique non linéaire quadratique et paramétrique étudiée dans un cristal anisotrope non centrosymétrique comme NaI_3O_8 implique trois ondes : deux ondes incidentes de pulsations ω_1 et ω_2 et de vecteurs d'onde $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ qui interagissent dans le cristal en induisant une polarisation non linéaire $\vec{P}(\omega_3)$ à la pulsation ω_3. Cette polarisation rayonne à son tour une troisième onde à la pulsation ω_3, et de vecteur d'onde $\vec{k}_3$. Il y a donc trois ondes de champ électrique, $\vec{E}(\omega_1)$, $\vec{E}(\omega_2)$ et $\vec{E}(\omega_3)$ qui se propagent simultanément dans le cristal.

Il est commode d'étudier un effet non linéaire quadratique et paramétrique dans un monocristal avec un laser émettant une densité de puissance faible devant la densité de puissance du champ intra-atomique assurant le lien entre électrons et noyaux qui est de l'ordre de 10^{13} Watt/cm^2. Dans ces conditions, le formalisme est simple et deux grandeurs gouvernent l'efficacité avec laquelle l'onde à la pulsation ω_3 et de vecteur d'onde $\vec{k}_3$ est générée. Nous allons les définir dans le cas particulier de génération de second harmonique où $\omega_1 = \omega_2 = \omega$.

L'efficacité de l'interaction de GSH sera maximale pour une interaction en accord de phase. C'est une condition nécessaire mais pas suffisante car il faut aussi que l'amplitude du signal généré soit non nulle et maximale, ce qui dépend d'un coefficient effectif. Nous nous intéressons uniquement aux interactions qui vérifient la conservation de l'énergie des photons mis en jeu lors de l'interaction. Cette première condition s'écrit :

$$\boldsymbol{\omega_3 - \omega_1 - \omega_2} = 0 \qquad \textbf{(VIII.2a)}$$

Si $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ (cas de la GSH) alors $\omega_3 = 2\omega$. Au niveau corpusculaire la condition d'accord de phase correspond à la conservation de la quantité de mouvement des photons en interaction. Cette deuxième condition s'écrit si les vecteurs d'ondes sont colinéaires :

$$\mathbf{n}^{-,+}(\theta,\varphi,\boldsymbol{\omega_3})\boldsymbol{\omega_3} - \mathbf{n}^{-,+}(\theta,\varphi,\boldsymbol{\omega_1})\boldsymbol{\omega_1} - \mathbf{n}^{-,+}(\theta,\varphi,\boldsymbol{\omega_2})\boldsymbol{\omega_2} = 0 \qquad \textbf{(VIII.2b)}$$

Finalement, les deux relations de conservation précédentes, combinées entre elles mais aussi aux équations des deux solutions de la surface des indices et aux équations de dispersion des deux indices de réfraction principaux, conduisent aux deux combinaisons possibles qui sont nommés GSH type I, II :

$$\begin{cases} \mathbf{n}^{-}(\theta,\varphi,\mathbf{2\omega})\mathbf{2\omega} - \mathbf{n}^{+}(\theta,\varphi,\boldsymbol{\omega})\boldsymbol{\omega} - \mathbf{n}^{+}(\theta,\varphi,\boldsymbol{\omega})\boldsymbol{\omega} = \mathbf{0} \ : \ \textbf{type I} \\ \mathbf{n}^{-}(\theta,\varphi,\mathbf{2\omega})\mathbf{2\omega} - \mathbf{n}^{+}(\theta,\varphi,\boldsymbol{\omega})\boldsymbol{\omega} - \mathbf{n}^{-}(\theta,\varphi,\boldsymbol{\omega})\boldsymbol{\omega} = \mathbf{0} \ : \ \textbf{type II} \end{cases} \qquad \textbf{(VIII.3)}$$

L'efficacité de l'interaction de GSH sera donc maximale pour les directions d'accord de phase $(\theta_{AP}, \varphi_{AP})$ solutions d'une des deux équations précédentes. Ces conditions d'accord de phase peuvent être observées uniquement si l'état de polarisation des deux ondes incidentes correspond à celui imposé par la surface des indices. Il faut aussi que le coefficient effectif ne soit pas nul **[18]**.

Nous avons envisagé des expériences de GSH dans NaI_3O_8 avec un laser accordable de type OPO. Celui dont nous disposons à l'Institut Néel émet des impulsions à basse cadence (10 Hz) entre 0.4 et 2.4 µm. Se pose alors le problème de la tenue au flux du matériau étudié : il faut déterminer la densité de puissance en dessous de laquelle le cristal NaI_3O_8 ne se détériore pas sous un faisceau laser. Dans un premier temps, nous avons entrepris ces mesures sur poudre.

VIII.3.2.4 Seuil de dommage optique sur poudre de NaI_3O_8

Les mesures de seuil de dommage optique ont été effectuées par C. Félix sur une poudre de NaI_3O_8 broyée à partir de petits cristaux du même matériau, puis compactée pour être confinée entre deux lames de verre (méthode de tests GSH sur poudre). Les échantillons préparés ont été insérés sur la trajectoire d'un faisceau issu d'un laser YAG dopé Nd^{3+} (λ = 1064 nm) et émettant des impulsions de 150 ps avec une cadence de 5 Hz. Le rayon du faisceau laser a été focalisé sur les poudres où son rayon a pu être estimé à environ 1.5 mm. Nous avons utilisé la polarisation rectiligne du laser pour contrôler sa puissance : son augmentation linéaire produit une décomposition de la poudre qui se manifeste par l'apparition d'une tache brune là où elle est irradiée.

La méthode de détermination du seuil de dommage optique consiste en la détection visuelle de cette tache, on note alors la puissance correspondante du laser qui est mesurée avec un puissance mètre commercial et, connaissant le rayon de son faisceau, la densité de puissance induisant un dommage optique peut-être estimée. Il est évident que la précision et la

reproductibilité des mesures est très dépendante de la préparation de l'échantillon (taille des grains et compacité entre les deux lames de verre), ainsi que de la sensibilité de l'œil par rapport à l'apparition de la tâche brune et de l'estimation du rayon du faisceau. Pour limiter ces dépendances, nous avons fait le choix d'une étude comparative relative à KDP préparé et mesuré dans les mêmes conditions. KDP possède un seuil de dommage optique de 23 $GW.cm^{-2}$ à 1064 µm avec des impulsions de 0.1 ns **[19]**.

Nos mesures relatives sont données dans le tableau VIII.3. On constate une homogénéité de ces mesures pour l'ensemble des iodates métalliques dont le seuil de dommage optique reste plus faible que ceux des principaux matériaux commerciaux (KDP, KTP et $LiIO_3$). On notera des valeurs très différentes de celles rapportées dans les travaux de thèse de D. Phanon et M. Taouti **[16, 20]**, mais nous ne sommes pas étonnés étant donné la forte dépendance des résultats par rapport à la préparation des échantillons et les critères d'observation du seuil de dommage optique.

Tableau VIII.3 : Valeur relative du seuil d'endommagement des iodates métalliques étudiés à la longueur d'onde de 1064 nm sous des impulsions de 150 ps.

Composé	**$R = U(mJ)_{matériau}/U(mJ)_{KDP}$**
KDP	1.000
KTP	0.419
$LiIO_3$	0.125
NaI_3O_8	0.061
α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$	0.061
$TiO(IO_3)_2$	0.060
$AgLa(IO_3)_4$	0.061
α-$AgIO_3$	0.058
β-$AgIO_3$	0.061

VIII.3.2.5 Propriétés ONL pour la GSH de NaI_3O_8

Les mesures des propriétés optiques non linéaires de NaI_3O_8 pour la GSH ont été réalisées par P. Segonds et C. Felix de l'Institut Néel. Un cristal taillé sous la forme d'une plaquette épaisse permet de rechercher une condition d'accord de phase non critique qui peut apparaître dans un cristal uniaxe selon les axes X ou Y du repère diélectrique. Les conditions décrites par l'équation VIII-3 ne sont pas les mêmes si le cristal est uniaxe positif ou négatif car la configuration de la surface des indices n'est pas la même dans les deux cas, ce qui change les états de polarisation imposés aux ondes incidentes. D'autre part, les calculs montrent que le coefficient effectif ne se comporte pas de la même façon selon que le cristal est uniaxe positif ou négatif.

Nous avons placé notre échantillon sur une tête goniométrique couplée à un faisceau laser OPO afin que ce dernier traverse NaI_3O_8 en incidence normale. Le cristal a été préalablement orienté de telle manière que le faisceau se propage dans le plan (X, Y) du repère diélectrique, selon l'axe X ou Y (voir schéma figure VIII.23). Au cours du balayage en longueur d'onde de l'OPO, nous avons observé un signal maximum de GSH type I pour une longueur d'onde excitatrice située autour de 778 nm. Le signal généré par GSH type I a été mesuré autour de 388.60 nm à l'aide d'un monochromateur et il disparaît quand on enlève l'échantillon du faisceau laser. Pour confirmer que son observation provient d'un processus GSH type I, nous avons vérifié que sa présence dépend fortement de l'orientation de la polarisation rectiligne du laser : quand la polarisation du laser OPO s'éloigne de la position horizontale, le signal GSH type I disparaît, il s'éteint quand la polarisation du laser OPO est verticale. Un balayage du laser en longueur d'onde a permis d'estimer que l'acceptance spectrale de la GSH type I est comprise entre 775 nm et 783 nm soit de 8 nm (Figure VIII.24).

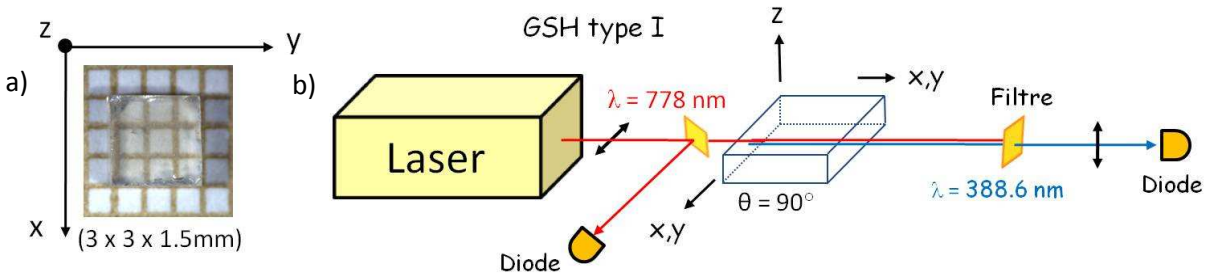


Figure VIII.24 : Première expérience de GSH dans NaI_3O_8 taillé sous la forme d'une plaquette épaisse orientée dans le repère (X, Y, Z) (a) et montage utilisé pour la GSH (b).

L'état de polarisation du signal laser qui a produit un signal GSH type I est horizontal. Ce qui nous a permis d'estimer que NaI_3O_8 est uniaxe négatif : en effet l'équation VIII.3 implique que les ondes incidentes pour la GSH type I sollicitent l'indice n^+ et d'après la figure VIII.22 si le cristal est uniaxe positif cette nappe est une ellipse dans le plan (X, Y) et l'état de polarisation de l'onde incidente est vertical ; si le cristal est uniaxe négatif cette nappe est un cercle dans le plan (X, Y) et l'état de polarisation est horizontal.

Nous envisageons une étude complète du cristal NaI_3O_8 usiné sous la forme d'un cylindre (Figure VIII. 25), afin de pouvoir propager un laser en incidence normale dans toutes les directions du plan (Y, Z) ou (X, Z) du cristal. Ainsi, nous aurons l'ensemble des directions d'accord de phase, des rendements de conversion associés, des acceptances angulaires et spectrales pour la GSH type I et II et pour d'autres processus paramétriques quadratiques.

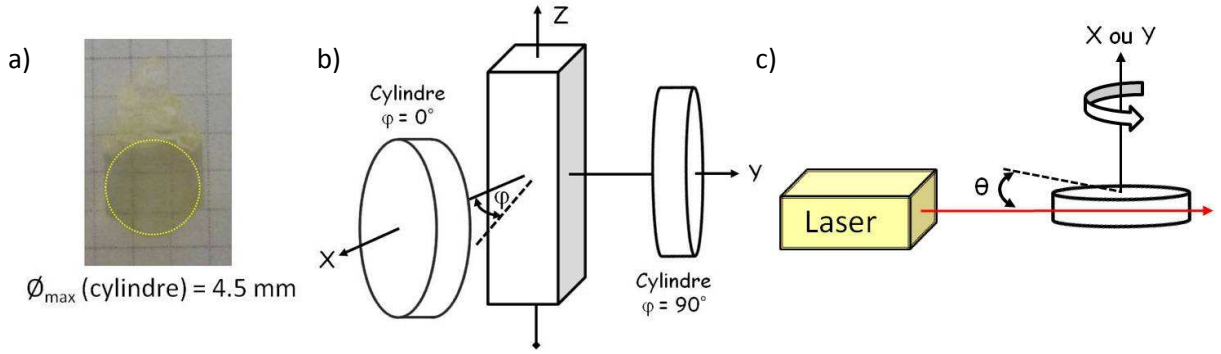


Figure VIII.25 : Estimation de la taille maximale d'un cylindre taillé dans le cristal de croissance (a), perspective sur la découpe d'un cristal en forme de cylindre à φ = 0° ou 90° (b) et manip envisagée pour la détermination des différentes directions d'accord de phase (c).

Les directions d'accord de phase permettent de déterminer les équations de dispersion du cristal. Nous les étudierons autant que possible sur tout le domaine de transparence du cristal. L'analyse des rendements de conversion conduit aux coefficients effectifs. Les performances seront comparées à celles d'autres matériaux ONL comme par exemple KTP.

VIII.3.3 Densité de charge de NaI_3O_8, présentation du projet

En parallèle à ces travaux réalisés au laboratoire, une collaboration a débuté avec Claude Lecomte et ses collaborateurs du Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisation (CRM²) de Nancy et Pierre Fertey du Synchrotron Soleil.

L'objectif de ce travail est de réaliser des études de densité de charge sur le composé NaI_3O_8, comme cela a été fait pour $KTiOPO_4$ (KTP) **[21, 22]**. Pour ce composé, les relations entre la structure cristalline, la distribution de densité de charge et les propriétés optiques ont été établies. Jusqu'à présent très peu de matériaux ONL ont été étudiés par densité de charge alors que cela apporte pourtant une aide précieuse dans la compréhension des propriétés ONL. De plus l'utilisation d'un modèle de charge de liaison permet la détermination de certains coefficients ONL.

L'idée de base est que chaque liaison polaire avec un caractère partiel covalent contribue à la polarisabilité électronique du second ordre, en tenant compte de l'orientation de chaque liaison par rapport aux axes diélectriques du cristal. Ainsi, il a été démontré sur des modèles simplifiés de charge de liaison que la non-linéarité quadratique dans les matériaux de la famille du KTP est principalement due aux liaisons courtes Ti-O dans les octaèdres TiO_6 très déformés **[23]**.

Dans les iodates métalliques, la non-linéarité provient de l'anion iodate dissymétrique. L'environnement de I(V) est généralement formé par trois liaisons fortes (distance moyenne: 1.80 Å) et une paire libre d'électrons correspondant à une conformation AX_3E. L'iode complète sa sphère de coordination par trois interactions I···O (distance moyenne comprise entre 2.45 et 3.00 Å) disposées autour de la direction de la paire libre. Cela conduit à un octaèdre dans lequel l'atome d'iode est déplacé hors du centre sur l'axe ternaire. La déformation du polyèdre de coordination peut être à l'origine de la non-linéarité **[24]**.

Des calculs de coefficients de polarisabilité non linéaire dans les structures KIO_2F_2 et $LiIO_3$ ont été effectués mais en négligeant la contribution de la paire libre d'électrons de l'atome d'iode, ou en la considérant comme ayant une contribution identique à une liaison I-O **[24, 25]**.

Le projet doit nous permettre d'établir les cartes de densité de charge ainsi que :

- D'établir la topologie de la densité électronique et de mieux comprendre le caractère iono-covalent des liaisons I-O en fonction de la distance entre l'atome d'iode et les atomes d'oxygène.

- De caractériser le transfert de charge électronique entre l'atome d'iode et les atomes d'oxygène dans le composé NaI_3O_8.

- De comprendre la contribution de la paire libre, et de montrer que les interactions I···O peuvent être négligées.

Les résultats des études de densité de charge seront ensuite utilisés pour étudier les propriétés optiques non linéaires de ce composé en collaboration avec B. Boulanger, P. Segond et V. Olevano de l'Institut Néel. Dans le cas de KTP, le modèle de charge de liaison a conduit à un calcul satisfaisant des coefficients $\chi^{(2)}$, à déterminer l'anisotropie des coefficients $\chi^{(3)}$ et à établir le signe positif des coefficients $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ **[26]**. Ces travaux ont été entrepris sur le composé NaI_3O_8 contenant l'anion $[I_3O_8]^-$ pour faciliter la détermination de coefficients $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ dont la connaissance est indispensable pour un futur développement de ce nouveau matériau ONL.

La détermination d'un modèle expérimental de la densité de charge des atomes lourds comme l'iode est une tâche très difficile. Pour cela l'utilisation du rayonnement synchrotron (RS) se révèle indispensable. Cette étude se montre d'autant plus compliquée pour des

composés minéraux comme NaI_3O_8 en raison de l'extinction. Il nécessite une analyse précise de la densité de charge de l'iode pour être corrélée aux propriétés ONL.

Les premières études ont montré que les principales difficultés rencontrées avec NaI_3O_8 sont les suivantes :

- Le cristal présente un phénomène d'extinction important (coefficient d'extinction d'environ 0.5 pour les réflexions, $11\bar{1}$, 111, 201 et 220 (affinement avec Mopro **[27]** sur les données enregistrées avec le diffractomètre à la longueur d'onde de l'argent).

- L'iode (Z= 53) possède un rapport électrons de cœur / électrons de valence élevé (46 / 7).

- Les facteurs de diffusion de valence normalisés de l'iode diminuent très rapidement en fonction de la résolution $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ (f_{val} normalisé de l'iode est égal à 0.002 e^- à 0.25 $Å^{-1}$), ce qui nécessite des données très précises à faible résolution. C'est un véritable défi en raison de l'extinction ; une très bonne déconvolution entre la densité de charge asphérique et les facteurs de Debye-Waller est nécessaire et exige des données précises mesurées aux grands angles.

- Le phénomène d'absorption non négligeable doit être corrigé avec précision. Le choix de la longueur d'onde doit être un compromis entre la plus courte extinction et celle pour laquelle l'absorption est minimale ($\lambda = 0.4$ Å, absorption de l'iode à 0.373 Å).

Cependant la première tentative pour élaborer un modèle de la densité électronique de NaI_3O_8 effectué avec les données de laboratoire pour une résolution à 1.1 $Å^{-1}$ permet de dire que :

- Les cristaux sont de très bonne qualité, permettant de collecter des données précises à grands angles.

- L'affinement multipolaire donne les facteurs de reliabilité suivants : R = 1.5% pour 1083 réflexions et S_{max} = 0.7 $Å^{-1}$ confirmés par la carte résiduelle, de contour égal à 0.5 $eÅ^{-3}$ (Figure VIII.26).

- La déformation O-I-O est de bonne qualité, montrant l'accumulation d'électrons sur les liaisons I-O en accord avec un caractère covalent. (Figure VIII.27)

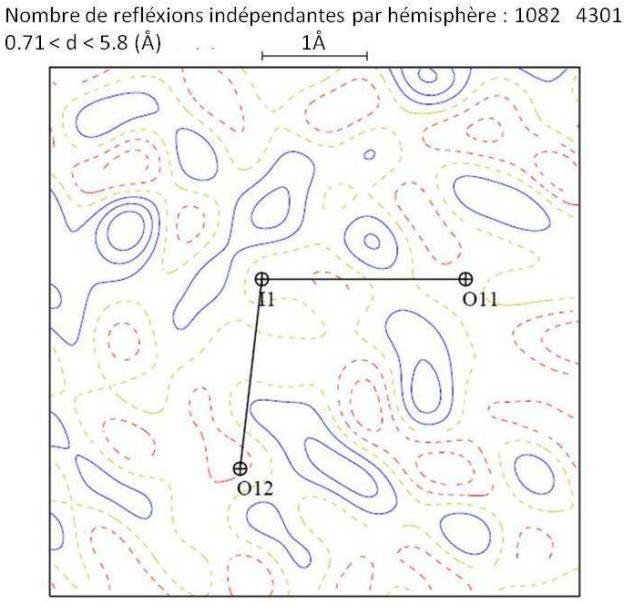


Figure VIII.26 : Carte résiduelle (contour 0.5 e.Å^{-3}) autour de l'atome d'iode à la fin de l'affinement multipolaire.

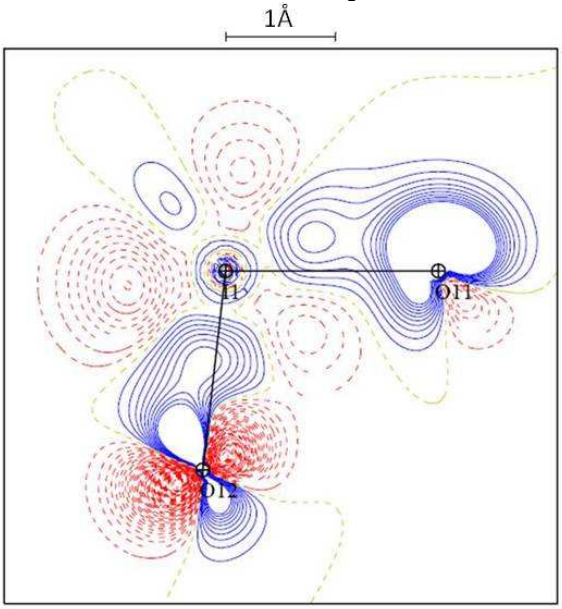


Figure VIII.27 : Carte de densité de déformation sur les liaisons O-I-O dans NaI_3O_8.

Toutefois, ces données obtenues en laboratoire ne sont pas assez précises pour aller plus loin dans le modèle de l'iode. La seule possibilité pour envisager des cartes de densité exploitables est une collecte à haute résolution et haute énergie au synchrotron Soleil sur la ligne de lumière CRISTAL. Une première expérience à 110 K a été effectuée à la longueur d'onde λ = 0.43886 Å (28.25 keV) afin d'avoir la plus haute résolution possible pour assurer une bonne déconvolution de la densité électronique et de l'agitation thermique. Pour corriger l'extinction du modèle, nous avons réalisé trois expériences sur le même cristal à la même température de 110K à différentes longueurs d'onde : λ = 1.54978 Å (8 keV), λ =

0.9537 Å (13 keV), et λ = 0.5838 Å (21 keV) (résolution $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ comprises entre 0 et 0.5 $Å^{-1}$). Des multi-affinements aux différents longueurs d'onde du coefficient d'extinction doivent permettre d'extrapoler les intensités de Bragg.

Tous les modèles de densité de charge sont effectués avec Mopro, logiciel d'affinement développé à Nancy **[27]**. S'agissant d'une étude complexe avec l'iode, cela a nécessité trois jours d'expérience sur la ligne CRISTAL pour collecter l'ensemble des données nécessaires. Le rayonnement synchrotron a été nécessaire d'une part pour minimiser les effets d'absorption (en raison de la présence d'atomes lourds comme l'iode) et d'extinction en utilisant une longueur d'onde courte λ = 0.43886 Å et, d'autre part, afin de déterminer la densité électronique précise de ce composé polynucléaire.

Un cristal préalablement sélectionné et mesuré en laboratoire (25 x 40 x 50 μm) a été monté sur une tête goniométrique pour réaliser la collecte à haute résolution sur un diffractomètre 4 cercles sur la ligne de lumière synchrotron CRISTAL (Figure VIII.28).

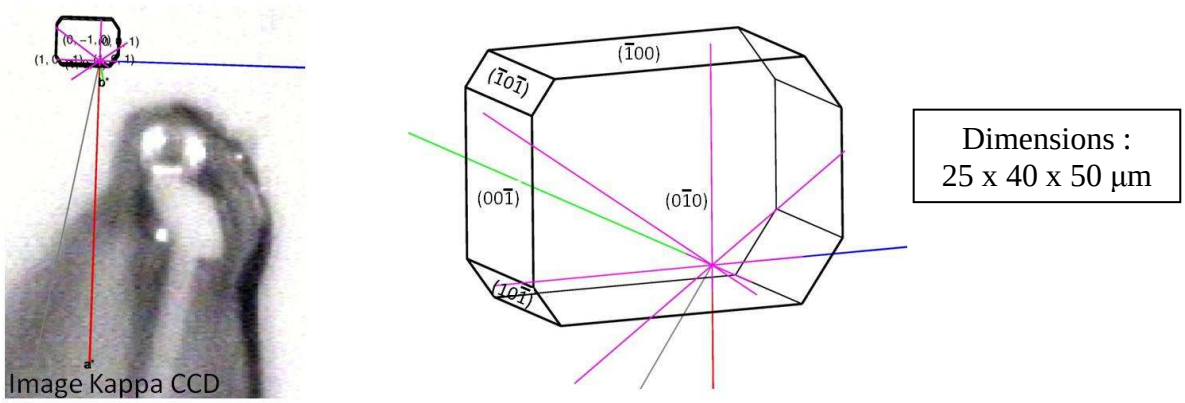


Figure VIII.28 : Indexation du cristal enregistré sur la ligne CRISTAL de SOLEIL.

Les différentes collectes réalisées à SOLEIL ont ensuite été préalablement traitées avec un logiciel de résolution de structure nommé CrysAlis (*Oxford Diffraction*). Une compilation des données effectuées à haute résolution (28.25 keV) a ensuite été effectuée pour ne délivrer qu'un seul jeu de données hkl. Les corrections d'absorption ont été effectuées avec SORTAV **[28]**, afin d'obtenir des données utilisables avec le logiciel MOPRO **[27]** servant à la résolution structurale mais surtout à l'établissement des cartes de densité de charge. L'analyse des données est toujours en cours au laboratoire de Nancy. Le tableau VIII.4 montre la comparaison des données obtenues lors d'une mesure pour NaI_3O_8 entre le diffractomètre de laboratoire (Kappa-CCD) et le diffractomètre 4 cercles de la ligne CRISTAL.

Tableau VIII.4: Comparaison des données obtenues sur le Kappa-CCD du laboratoire et sur la ligne CRISTAL du Synchrotron SOLEIL.

Collecte	Kappa-CCD (mesure classique)	CRISTAL (mesure Synchrotron)
Température (K)	293	110
λ (Å)	0.56087	0.43886
Coef. d'absorption (mm^{-1})	6.654	6.745
Domaine de balayage en θ (°)	3.4-21.4	1.6-61.4
Limites d'indice (h k l)	-10≤10; -10≤10; -7≤7	0≤31; 0≤31; -22≤22
sin θ / λ ($Å^{-1}$)	0.11-0.65	0.06-2
d (Å)	0.77-4.73	0.25-8.05
Réflexions mesurées	5444	213813
Réflexions indépendantes	830	23525
R_1 ; ωR_2	0.017 ; 0.039	0.019 ; 0.024
Nombre de réflexions utilisés	821 réflexions, 0.65 **$Å^{-1}$**	2211 réflexions ; I> 5σ(I) ; 0.9 $Å^{-1}$
R_1 ; ωR_2		0.029 ; 0.029
Nombre de réflexions utilisés		11759 réflexions ; I> 5σ(I) ; 2 $Å^{-1}$

Malgré un jeu de données de très bonne qualité, il reste encore des problèmes liés à l'extinction à 28.25 KeV. L'affinement du modèle avec les atomes définis de façon sphérique (IAM) permet d'obtenir la carte de densité résiduelle présentée sur figure VIII.29. A ce stade les données doivent être corrigées de l'extinction et de l'absorption prenant en compte la morphologie du cristal.

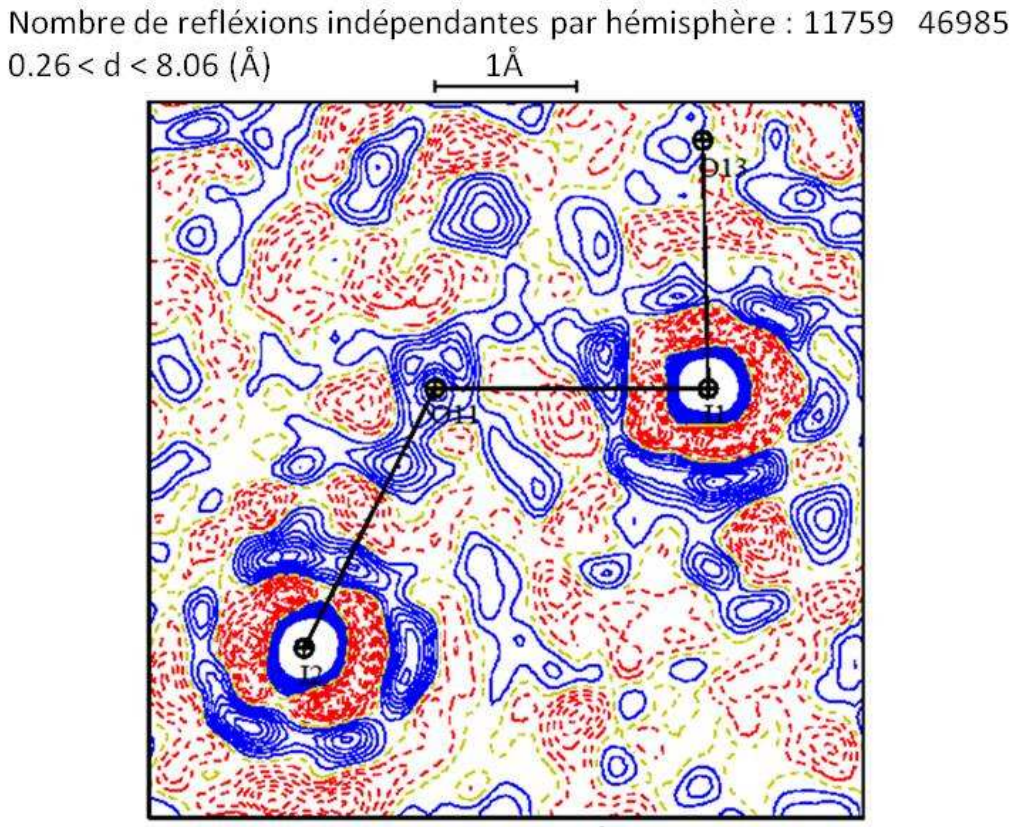


Figure VIII.29 : Carte résiduelle (contour 0.5 e.$Å^{-3}$) autour de l'atome d'iode à la fin de l'affinement avec les atomes définis de façon sphérique.

VIII.4 Conclusion

NaI_3O_8 est un matériau qui présente un très bon compromis entre les différences propriétés recherchées pour un matériau ONL. Il est stable thermiquement. Il présente un signal de GSH sur poudre signe d'un matériau non centrosymétrique compatible avec le doublement de fréquence (signal un peu plus faible que KTP ($KTiOPO_4$)). L'optimisation des paramètres de croissance cristalline par circulation est toujours en cours. Les premiers résultats obtenus sont très encourageants avec l'obtention de plusieurs cristaux de taille millimétrique. L'amélioration du système avec l'installation d'un échangeur entre les deux réacteurs permettra de perfectionner considérablement le traitement thermique préalable à chaque début de croissance afin de supprimer les agrégats subcritiques et de retarder au maximum (temps d'induction) l'apparition de la nucléation spontanée dans le réacteur de croissance. Des cristaux millimétriques ont été obtenus en réalisant plusieurs reprises de croissance. Les derniers résultats montrent des vitesses de croissance plus élevées laissant présager l'obtention dans un futur proche de cristaux centimétriques qui seront nécessaires en cas de développement. La transparence sur monocristal s'étend jusqu'à 6 µm (apparition de l'harmonique 2υ qui n'a pu être prévue), elle est comparable à beaucoup de matériaux ONL équipant des dispositifs optiques (KTP, α-$LiIO_3$).

Des premières caractérisations des propriétés ONL ont pu être réalisées sur un monocristal. Elles ont permis d'établir une première direction d'accord de phase, pour la GSH de type I (778 nm pour l'onde incidente et 388.60 nm pour le signal généré). De plus, il a été possible de déterminer le signe du cristal : NaI_3O_8 est un cristal uniaxe négatif. Pour réaliser une étude complète de la GSH de NaI_3O_8, il devient donc indispensable de tailler un cristal sous la forme d'un cylindre dans le plan (X, Z) ou (Y, Z). Ainsi, il sera possible de déterminer l'ensemble des directions d'accord de phase, les rendements de conversion associés, ainsi que les acceptances angulaires et spectrales pour la GSH type I et II de NaI_3O_8, mais aussi pour d'autres processus paramétriques quadratiques de conversion de fréquence.

Les mesures de diffraction des rayons X haute résolution effectuées au synchrotron Soleil ont pour objectif de réaliser des études de densité de charge sur le composé NaI_3O_8. Si ce travail aboutit, cela devrait permettre de corréler structure cristalline, distribution de densité de charge et les propriétés optiques du matériau. Ces études seraient donc une contribution importante et fondamentale à la compréhension des propriétés ONL dans les composés iodates.

Références bibliographiques

[1] Friedli, C. K. W.: Chimie générale pour ingénieur. *Presses Polytechniques et Universiatires Romandes (PPUR)* (2002) 261-262

[2] Mullin, J. W.; Leci, C. L.: Evidence of molecular cluster formation in supersatured solutions of citric acid. *Philos. Mag.* **19**(161) (1969) 1075-1077.

[3] Myerson, A. S.; Lo, P. Y.: Diffusion and cluster formation in supersaturated solutions. *J. Cryst. Growth* **99** (1990) 1048-1052.

[4] Zaccaro, J.; Hartwig, J.; Baruchel, J.; Ibanez, A.: Rapid growth of hybrid organic–inorganic crystals for nonlinear optics. *J. Crystal Growth* **204**(3) (1999) 325-332.

[5] Nakatsuka, M.; Fujioka, K.; Kanabe, T.; Fujita, H.: Rapid growth over 50 mm/day of water-soluble KDP crystal. *J. Cryst. Growth* **171** (1997) 531-537.

[6] Zaitseva, N. P.; De Yoreo, J. J.; Dehaven, M. R.; Vital, R. L.; Montgomery, K. E.; Richardson, M.; Atherton, L. J.: Rapid growth of large-scale (40–55 cm) KH_2PO_4 crystals *J. Cryst. Growth* **180**(2) (1997) 255-262.

[7] Hirano, E.; Ogawa, T.: Measurements of the concentration gradient around a growing crystal in an aqueous solution by moiré fringes. *J. Cryst. Growth* **51**(1) (1981) 113-118.

[8] van Enckevort, W. J. P.; Janssen van Rosmalen, R.; van der Linden, W. H.: Evidence for spiral growth on the pyramidal faces of KDP and ADP single crystals *J. Cryst. Growth* **49**(3) (1980) 502-514.

[9] Gits-Leon, S.; Lefaucheux, F.; Roberts, M. C.: Effect of stirring on crystalline quality of solution grown crystals - Case of potash alum. *J. Cryst. Growth* **44**(3) (1978) 345-355.

[10] Loiacono, G. M.; Zola, J. J.; Kostecky, G.: Growth of KH_2PO_4 crystals at constant temperature and sursaturation. *J. Cryst. Growth* **62** (1983) 545-556.

[11] Jianzhong, L.; Sukun, L.; Fengtu, Y.; Jiahe, W.; Jianming, L.: Effect of alcoholic additives on the nucleation of KDP and DKDP crystals *J. Cryst. Growth* **179** (1997) 226-230.

[12] Authier, A.: Diffraction and imaging techniques in material science. *vol. II, North Holland, Amsterdam* (1978) 715.

[13] Tanner, B. K.: Diffraction X-ray topography. *Pergamon Press, Oxford* (1976).

[14] Dasent, W. E.; Waddington, T. C.: Iodine-oxygen compounds, part I, infrared spectra and structure of iodates. *J. Chem. Soc.* (1960) 2429-2432.

[15] Nassau, K.; Shiever, J. W.; Prescott, B. E.: Transition metal iodates I, preparation and characterization of the 3d iodates. *J. Solid State Chem.* **7** (1973) 186-204.

[16] Phanon, D.: Ingénierie cristalline pour l'optique non linéaire quadratique - iodates métalliques. *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble (2006).

[17] Born, M.; Wolf, E.: Principles of Optics. *Oxford Pergamon press* (1965).

[18] Joly, S.: Etude des distributions angulaires d'absorption et d'autodoublage de fréquence du cristal biaxe monoclinique $YCa_4(BO_3)_3$ dopé avec des ions Nd^{3+}. *Thèse de doctorat*, Institut Polytechnique de Grenoble (2009).

[19] Dmitriev, V. G.; Gurzadyan, G. G.; Nikogosyan, D. N.: Handbook of nonlinear optical crystals. *Springer Series in Optical Sciences, Ed. A. E. Siegman* **64** (1991).

[20] Taouti, M. B.: Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux lasers convertisseurs de fréquences. *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble et Batna-Algérie (2008).

[21] Hansen, N. K.; Protas, J.; Marnier, G.: Structure atomique, densité élétronique et propriétés optiques non linéaires de $KTiOPO_4$. *C.R. Acad. Sci., Ser. II* **307**(475-478) (1988).

[22] Hansen, N. K.; Protas, J.; Marnier, G.: The electron density distribution in $KTiOPO_4$. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **47** (1991) 660-672.

[23] Levine, B. F.: Bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities for various crystals-structures *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **7**(6) (1973) 2600-2626.

[24] Bergman, J. G.; Crane, G. R.: Structural aspects of nonlinear optics - optical properties of KIO_2F_2 and its related iodates. *J. Chem. Phys.* **60**(6) (1974) 2470-2474.

[25] Xue, D. F.; Zhang, S. Y.: Bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities of $LiXO_3$ type complex crystals. *Chem. Phys.* **226**(3) (1998) 307-318.

[26] Boulanger, B.; Feve, J. P.; Delarue, P.; Rousseau, I.; Marnier, G.: Cubic optical nonlinearity of $KTiOPO_4$. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **32**(2) (1999) 475-488.

[27] Jelsch, C.; Guillot, B.; Lagoutte, A.; Lecomte, C.: Advances in protein and small-molecule chargedensity refinement methods using MoPro. *J. Appl. Crystallogr.* **38** (2005) 38-54.

[28] Blessing, R. H.: An empirical correction for absorption anisotropy. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **51** (1995) 33-38.

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des études entreprises ces dernières années à l'Institut Néel sur la conception de nouveaux matériaux non linéaire transparents dans les fenêtres II et III de l'atmosphère. Le développement de nouvelles technologies suscite un besoin en monocristaux pour l'ONL. Ainsi de nouveaux matériaux seront nécessaires pour diversifier les applications dans les domaines spectraux étendus restés inexploré jusqu'alors. Les matériaux actuels comme le KDP, KTP, LBO, BBO, $LiNbO_3$, $LiIO_3$ sont pour la plupart des oxydes stables chimiquement et thermiquement dont la cristallogenèse est parfaitement maîtrisée. La richesse de la chimie des matériaux montre qu'on est encore loin d'avoir fait le tour de toutes les possibilités quant à l'élaboration de nouveaux matériaux par substitution d'éléments permettant de moduler les propriétés chimiques et physiques.

La majorité des matériaux présente de nombreuses applications dans la bande de transparence I (0.5-2.5 μm) de l'atmosphère, quelques uns dans la bande II (3-5 μm), mais très peu dans la bande III (8-12 μm), à l'exception des halogénures peu stables et des chalcogénures difficiles à mettre en œuvre. Les deux dernières fenêtres peuvent susciter de nouvelles applications pour des matériaux transparents dans ces deux domaines et permettre une variation en continu de la longueur d'onde de la source laser. Ainsi des effets comme l'oscillation paramétrique optique (OPO), le mélange de fréquence, le doublement de fréquences ou encore l'effet Pockels font partie des applications visées.

Ces régions II et III sont particulièrement prisées pour des applications militaires. Ainsi l'armée développe de nouveaux systèmes anti-missiles (contre-mesures) plus performants avec des systèmes OPO pouvant reproduire les caractéristiques des rayonnements émis par les réacteurs des avions. L'environnement n'échappe pas aux applications recherchées avec l'apparition de dispositifs pour la détection à distance et in-situ de polluants atmosphériques dans la fenêtre II (3-5 μm). Des matériaux ONL équipant les systèmes LIDAR (*Light Detection And Ranging*) et DIAL (*Differential Absorption LIDAR*) permettent par modulation de la fréquence du laser de se caler à la fréquence d'absorption du gaz. Le système LIDAR possède d'autres applications en archéologie (topographie de sites archéologiques), géologie (étude d'un tremblement de Terre), géographie (cartographie modélisation en relief), météorologie (prédiction de la météo par l'étude des composants atmosphériques, des températures, vitesse des vents), océanographie (bathymétrie, zones de pêche), astronomie (optique adaptive et cartographie planétaire), écologie, construction civile (mesure du stress des structures), et sécurité civile (mesure des excès de vitesse).

Les résultats de travaux précédents ont montré que les composés iodates présentent un bon compromis dans les propriétés recherchées pour un matériaux ONL, c'est à dire, stabilités chimique et thermique, un seuil de dommage optique satisfaisant, une transparence sur poudre allant de 0.4 µm jusqu'à 12 voire 13 µm pour les meilleurs. L'étude des composés iodates nous a conduits à la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés. Certains d'entre eux ont été dopés par des ions néodyme et ytterbium afin d'obtenir des matériaux susceptible d'être bifonctionels, convertisseurs de fréquences et luminescents.

Les résultats de ce travail et ceux obtenus précédemment (résumés dans le chapitre II) montrent le travail important qui a été effectué sur la famille des iodates.

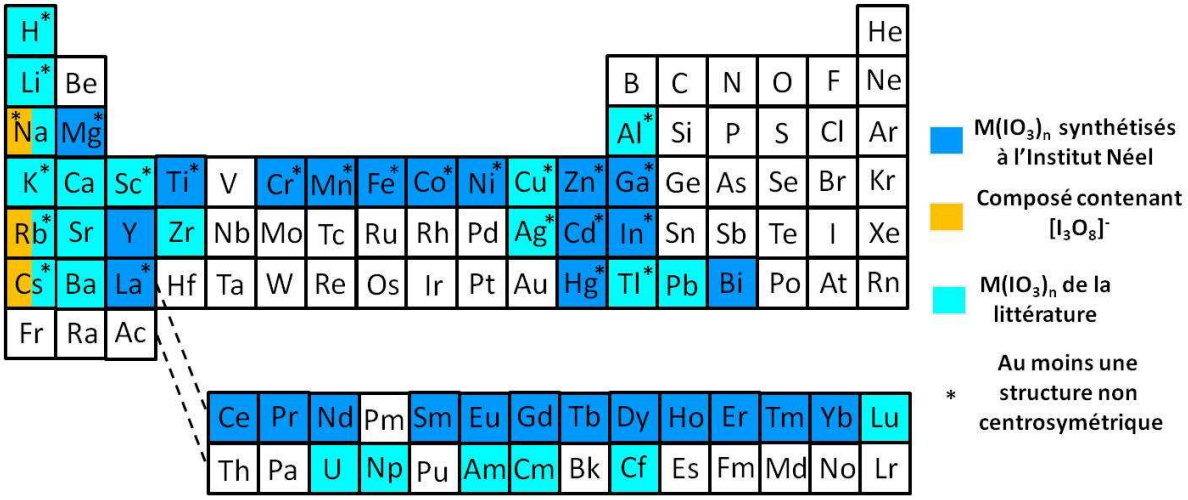


Figure 1 : Eléments pour lesquels des iodates monométalliques ont été caractérisés.

Le travail portant sur les anions $[I_3O_8]^-$ souligne l'importance de justifier le choix entre liaisons chimiques et interactions dans le cas de structures avec des distances interatomiques I-O intermédiaires. Il est préférable de prendre en compte la réalité des espèces chimiques pour décrire les structures, sans quoi toute description devient possible. Cette étude a mené à la description des phases α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$, β-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ et $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ ou α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ qui présente le premier oxo-anion de l'iode pentavalent polymère. L'anion $[I_3O_8]^-$ a été obtenu uniquement par condensation des iodates soit par évaporation en solution d'acide nitrique concentré (NaI_3O_8) soit par synthèse hydrothermale. On peut aussi souligner que des complexes, n'ont été obtenus qu'avec les alcalins qui présentent une meilleure affinité (concept *HSAB* de Pearson) avec cet anion, de taille importante et peu chargé. Les calculs de liaison de valence et de DFT ont permis dans le cas de $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ de justifier notre description avec la présence une interaction

forte I···O à 2.316 Å. Une interaction intermoléculaire encore plus courte I···O (2.23 Å) est observée dans la structure cristalline de l'anhydride iodique I_2O_5. Cette interaction courte qui connecte les molécules I_2O_5 « tête bêche » mène à un ruban monodimensionnel infini. Par ailleurs, le composé $LaTiO(IO_3)_5$ présente une interaction forte I···O (2.197(5) Å) entre un groupement iodate et un atome d'oxygène d'une fonction titanyle Ti=O (1.695(5) Å). Considérant cette interaction comme une liaison, le groupement iodate possède la géométrie de l'anion $[IO_4]^{3-}$. Il serait intéressant d'entreprendre une étude DFT sur ces composés dans le but de mieux comprendre les liaisons et interactions de force intermédiaire.

Des essais de synthèses (sans succès) sous haute pression ont été réalisés dans le but d'obtenir les phases $NaAg(IO_3)(I_3O_8)$ et AgI_3O_8 contenant l'anion $[I_3O_8]^-$. Nous avons cependant réussi à caractériser la première phase sous pression : l'iodate d'argent β-$AgIO_3$ obtenue par transformation de la phase α-$AgIO_3$. Les comparaisons structurales réalisées ont permis de comprendre le passage de la phase α-$AgIO_3$ non centrosymétrique à la phase β-$AgIO_3$ centrosymétrique sous pression. Des essais sur d'autres iodates métalliques du type $M(IO_3)_3$ avec M = Fe^{3+}, Ga^{3+} ainsi que NaI_3O_8 ont montré des phases très stables en pression jusqu'à 2.7 GPa comme dans le cas de α-$LiIO_3$, confirmant la difficulté d'obtenir de nouvelles phases iodates sous haute pression. L'observation des relations de stoechiométrie et de volume entre $Rb(IO_3)(HIO_3)_2$ et $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ devrait faire l'objet d'une synthèse sous haute pression.

Les caractérisations de $TiO(IO_3)_2$ montrent un signal GSH sur poudre très intense comparable au KTP, une stabilité thermique jusqu'à 450°C, une transparence sur poudre jusqu'à 13.3 µm. Ce matériau est donc potentiellement intéressant pour l'ONL quadratique. La résolution structurale s'est avérée possible dans deux groupes d'espace différents *C*c2m et $P2_1$ conduisant à une organisation locale différente autour du titane. L'étude Raman a permis de trancher en faveur du groupe monoclinique de plus basse symétrie, en accord avec la cristallochimie. L'alternance de liaisons courtes et longues, similaire à celles observées dans KTP, laisse présager des transferts de charge importants le long des chaînes ···O-Ti-O-Ti-O··· Ces transferts de charges sont probablement à l'origine d'effets ONL importants au sein de ce nouveau matériau. Pour réaliser une étude ONL, il faut développer des cristaux de taille millimétrique. La cristallogenèse de ce composé pourrait permettre de réaliser les caractérisations ONL sur monocristal.

Les études sur l'iodate de lanthane montrent un polymorphisme important de $La(IO_3)_3$ (α-$La(IO_3)_3$, β-$La(IO_3)_3$, γ-$La(IO_3)_3$). Les caractérisations par DRX sur poudre des phases β-$La(IO_3)_3$ non centrosymétrique et γ-$La(IO_3)_3$ centrosymétrique ont permis l'obtention de modèles structuraux cohérents. La transformation réversible du type displacive (déplacement des atomes métalliques et rotation des groupements iodate) permettant de passer de la phase β-$La(IO_3)_3$ à γ-$La(IO_3)_3$ a été mise en évidence par DRX sur poudre en fonction de la température et par DSC. Les phases anhydres α-$Ln(IO_3)_3$ issues de la décomposition de $Ln(IO_3)_3(HIO_3)_y$ (y = 1 ou 1.33) sont isostructurales de la phase haute température γ-$La(IO_3)_3$ mais ne présentent aucune transition. Par contre, les solutions solides β-$La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ (Ln = Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+} et Yb^{3+}) présentent la transition de phase réversible en γ-$La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$. La température de transition évolue en fonction de la taille et du pourcentage d'ions dopants insérés. Ainsi, il est possible de faire varier la température de transition d'une phase non centrosymétrique aux propriétés non linéaire à une phase centrosymétrique qui perd les propriétés ONL pour toute une famille de composés dopés par des lanthanides. Des mesures de transition de permittivité et de polarisation spontanée devront être réalisées afin de déterminer si la transformation de phase correspond à une transition ferroélectrique/paraélectrique. Les composés β-$La(IO_3)_3$ dopée Nd^{3+} et Yb^{3+} ont fait l'objet d'une étude de luminescence révélant des temps de vie comparables à certains matériaux laser existants.

Une nouvelle matrice laser $AgLa(IO_3)_4$ a été obtenue. Cette matrice présente les mêmes caractéristiques que les phases isotypes (stabilité thermique supérieure à 500°C, large domaine de transparence jusqu'à 13.8 µm). Les cristaux maclés sont inutilisables comme matériau pour ONL. Par ailleurs, le dopage de cette matrice par l'ion néodyme Nd^{3+} a révélé des durées de vie comparables aux matrices d'iodates et à d'autres matrices laser. Ce composé présente des distances intermétalliques $M^{III}\cdots M^{III}$ plus longues pouvant limiter le « Quenching » de la luminescence.

Depuis sa découverte en 2006, NaI_3O_8 s'inscrit dans le thème « Optique Non Linéaire Paramétrique » de l'équipe MatONLP qui possède un champ de compétences pluridisciplinaires qui va de l'ingénierie cristalline aux mesures des propriétés ONL en passant par la croissance cristalline et la taille des cristaux.

Ce matériau présente un très bon compromis entre les différences propriétés recherchées pour un matériau ONL (non centrosymétrie, stabilité thermique, signal de GSH

sur poudre intense légèrement plus faible que KTP, transparence sur monocristal jusqu'à 6 µm). Les premiers résultats obtenus par croissance par circulation sont très encourageants. L'amélioration du système permettra d'augmenter le temps d'induction et de retarder l'apparition de la nucléation spontanée dans le réacteur de croissance, et ainsi d'augmenter les vitesses de croissance, laissant présager l'obtention dans un futur proche de cristaux centimétriques qui seront nécessaires en cas de développement.

Les études ONL sur un monocristal ont permis d'établir une première direction d'accord de phase, pour la GSH de type I (778 nm pour l'onde incidente et 388.60 nm pour le signal généré). De plus, le signe du cristal NaI_3O_8 a été déterminé : il s'agit d'un uniaxe négatif. Pour compléter les caractérisations de la GSH de NaI_3O_8, l'utilisation d'un cristal sous la forme d'un cylindre usiné et poli dans le plan (X, Z) ou (Y, Z) devient indispensable. Il s'agira donc de le tailler dans un plan ou dans l'autre pour déterminer l'ensemble des directions d'accord de phase, les rendements de conversion associés, ainsi que les acceptances angulaires et spectrales pour la GSH de type I et II de NaI_3O_8, mais aussi pour d'autres processus paramétriques quadratiques de conversion de fréquence. Un test de dommage optique sur monocristal permettra d'identifier sa résistance au flux laser.

Les mesures de DRX haute résolution effectuées au synchrotron Soleil ont pour objectif de réaliser des études de densité de charge sur le composé NaI_3O_8. Si ce travail aboutit, cela devrait permettre :

- D'établir la topologie de la densité électronique et de mieux comprendre le caractère iono-covalent des liaisons I-O en fonction de la distance entre l'atome d'iode et les atomes d'oxygène.

- De caractériser le transfert de charge électronique entre l'atome d'iode et les atomes d'oxygène dans le composé NaI_3O_8 et de comprendre la contribution de la paire libre.

- D'établir les relations entre la structure cristalline, la distribution de densité de charge et les propriétés optiques.

Ces études seraient donc une contribution importante et fondamentale à la compréhension des propriétés ONL dans les composés iodates. Elles ouvriraient la voie à l'étude d'autres composés comme α-$Cs_2(IO_3)(I_3O_8)$ présentant le premier oxo-anion de l'iode pentavalent polymère.

Sur poudre, NaI_3O_8 est transparent jusqu'à 12.5 µm, tandis que sur monocristal (épaisseur de 1.5mm), l'absorption se produit à partir de 6 µm correspondant à une absorption de l'harmonique 2υ. L'apparition ou non de telles absorptions par des harmoniques (nυ) ou des combinaisons de vibrations ($\upsilon_n + \upsilon_{n'}$) n'est pas prévisible. L'étape ultérieure à tous ces travaux est la cristallogenèse des matériaux iodates. L'obtention de cristaux de quelques millimètres permettra de connaître leurs réelles potentialités par caractérisation des propriétés ONL. Les iodates métalliques étant très peu solubles, une croissance en flux devra être envisagée.

Annexes : Techniques expérimentales d'analyses

I. Protocole de synthèse 341
I.1 Synthèse par évaporation ou par voie hydrothermale 341
I.2 Synthèse à l'état solide sous haute pression 344
I.2.1 Préparation des poudres 344
I.2.2 Appareillages haute pression 345
I.2.3 Traitement des échantillons sous haute pression 347
II. Diffraction des rayons X (DRX) 349
II.1 Diffraction des rayons X sur poudre 349
II.2 Diffraction des rayons X sur poudre en température 352
II.3 Diffraction des rayons X sur monocristal 352
II.4 Densité de charge : méthodologie 355
III. Génération de Seconde Harmonique sur poudre 359
IV. Microscopie électronique à balayage (MEB) 360
V. Techniques spectroscopiques 362
V.1 Spectroscopie infrarouge sur poudre 362
V.2 Spectroscopie infrarouge sur monocristal de NaI_3O_8 365
V.3 Spectroscopie UV-Visible 365
V.4 Spectroscopie Raman 366
VI. Étude de photoluminescence 367
VI.1 Étude de l'ion Nd^{3+} en photoluminescence 368
VI.2 Étude de l'ion Yb^{3+} en photoluminescence 369
VII. Analyses thermiques 370
VIII. Calculs DFT et analyse ELF 372
Références bibliographiques 375

I. Protocole de synthèse

I.1 Synthèse par évaporation ou par voie hydrothermale

La figure 1 présente le schéma de principe suivi pour la synthèse et caractérisation de composés obtenus par évaporation et synthèse hydrothermale.

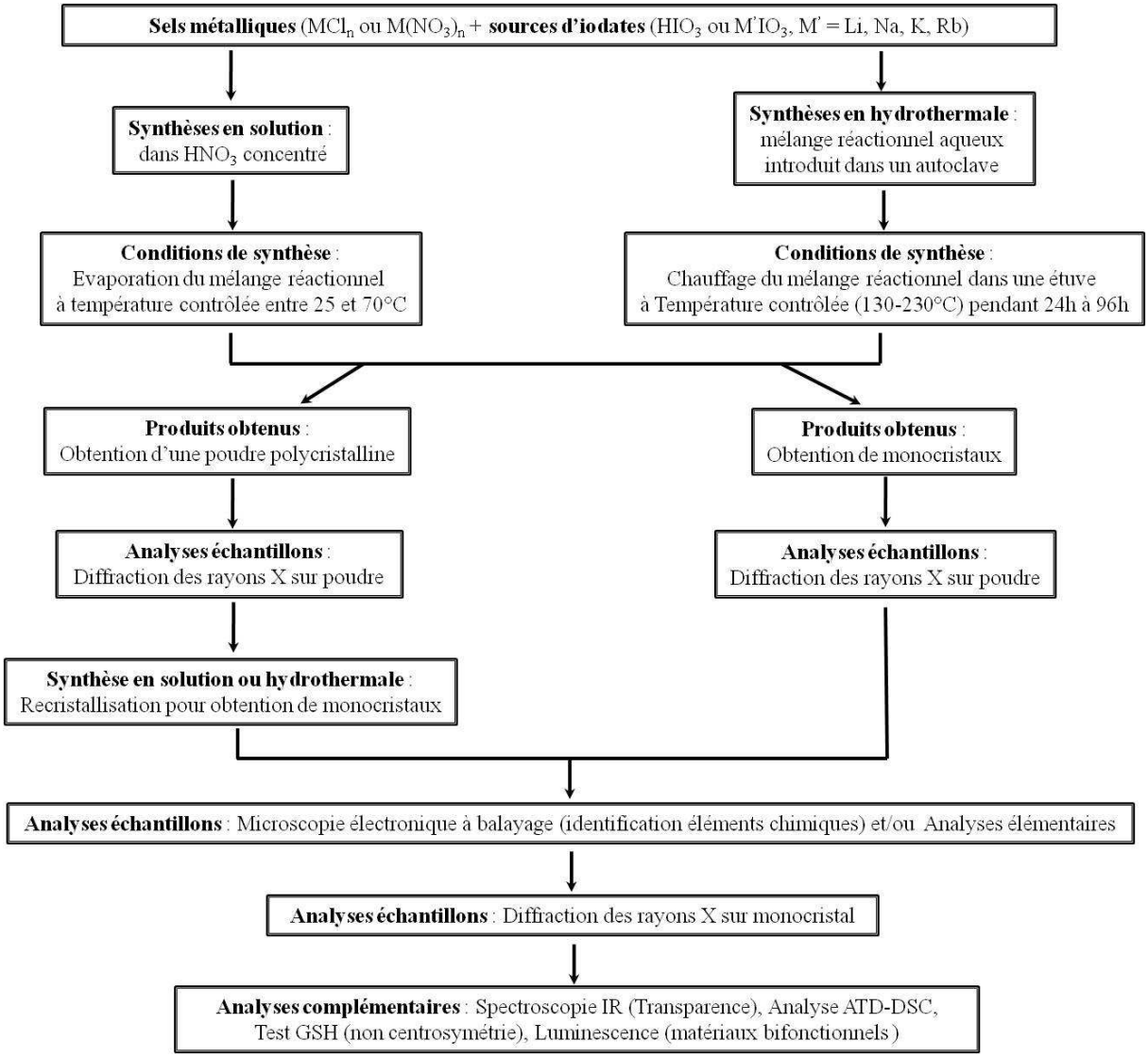


Figure 1 : Schéma de principe des synthèses par solution et par voie hydrothermale.

Les composés obtenus dans ce travail ont été synthétisés principalement par ces deux méthodes (Figure 2). La première consiste à solubiliser les sels métalliques et la source d'iodate dans une solution d'acide nitrique concentré (7 M), puis d'évaporer la solution soit à température ambiante soit en chauffant légèrement (T < 70°C). Pour la deuxième (Synthèse hydrothermale), les sels métalliques et la source d'iodate sont partiellement solubilisés dans l'eau, le mélange obtenu est placé dans un autoclave lui-même introduit dans une étuve à température modérée (110-230°C). Les phases obtenues par ces deux méthodes sont ensuite

filtrées, rincées à l'eau distillée et séchées à l'étuve. Toutes les phases sont ensuite identifiées par DRX sur poudre puis caractérisées via toutes les techniques expérimentales jugées nécessaires (DRX sur monocristal, MEB, spectroscopie IR et/ou Raman, DSC, test GSH…).

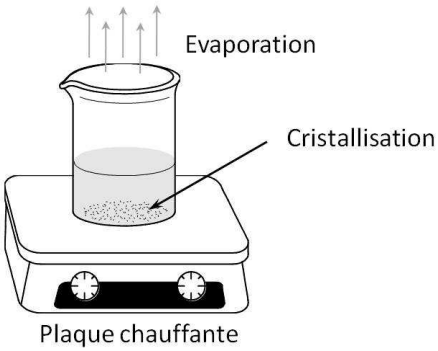


Figure 2 : Dispositifs expérimentaux utilisés lors des synthèses.

Le tableau 1 résume les synthèses effectuées sur les iodates de titane (chapitre V).

Tableau 1 : Synthèses par voie hydrothermale (Réactifs, Conditions, Produits).

1- Synthèses à base d'yttrium Y^{3+} : Réactifs : $Y(NO_3)_3,7H_2O$ + TiO_2 ou $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-230°C, 24-112h, refroidissement 5-10°C/h Produits caractérisés : α-$Y(IO_3)_3$ et β-$Y(IO_3)_3$ **[1]**, TiO_2 [2] et $Y(IO_3)_3(H_2O)_2$ (isotype à **[3]**)
2- Synthèses à base d'indium In^{3+} : Réactifs : $In(NO_3)_3,5H_2O$ + TiO_2 ou $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-230°C, 24-112h, refroidissement 5-10°C/h Produits caractérisés : β-$In(IO_3)_3$ **[4]**, absence de Ti (Filtrat ou amorphe)
3- Synthèses à base de bismuth Bi^{3+} : Réactifs : $Bi(NO_3)_3,5H_2O$ + TiO_2 ou $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 220°C, 24-112h, refroidissement 10°C/h Produits caractérisés : $Bi(IO_3)_3$ **[5]** et TiO_2 **[2]**
4- Synthèses à base de cérium Ce^{3+} : Réactifs : $CeCl_3$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-220°C, 24-96h, refroidissement par trempe ou 5-10°C/h Produits caractérisés : **$CeTiO(IO_3)_5$**,
5- Synthèses à base de praséodyme Pr^{3+} : Réactifs : $Pr(NO_3)_3,4H_2O$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-200°C, 24-96h, refroidissement par trempe ou 5°C/h Produits caractérisés : **$PrTiO(IO_3)_5$** (poudre), **$Pr(IO_3)_3(HIO_3)$** (cristaux), α -$Pr(IO_3)_3$ **[1]**
6- Synthèses à base de néodyme Nd^{3+} : Réactifs : $Nd(NO_3)_3,6H_2O$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 180-200°C, 24-96h, refroidissement par trempe Produits caractérisés : **$NdTiO(IO_3)_5$** (poudre), **$Nd(IO_3)_3(HIO_3)$** (cristaux)
7- Synthèses à base de samarium Sm^{3+} : Réactifs : $Sm(NO_3)_3$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 200°C, 96h, refroidissement par trempe Produits caractérisés : **$SmTiO(IO_3)_5$** (poudre), β-$Sm(IO_3)_3$ (cristaux) **[1]**
8- Synthèses à base d'europium Eu^{3+} : Réactifs : $Eu(NO_3)_3,5H_2O$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 200°C, 96h, refroidissement par trempe Produits caractérisés : **$EuTiO(IO_3)_5$** (poudre), α-$Eu(IO_3)_3$ **[6]**

9-	**Synthèse à base de gadolinium Gd^{3+} :** Réactifs : $Gd_2(SO_4)_3$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 200°C, 96h, refroidissement par trempe Produits caractérisés **:** α-$Gd(IO_3)_3$ (poudre + cristaux) **[6]**
10-	**Synthèses à base d'ytterbium Yb^{3+} :** Réactifs : $Yb(CO_3)_3$ + TiO_2 ou $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-230°C, 24-96h, refroidissement 5-10°C/h Produits caractérisés : β-$Yb(IO_3)_3$ **[1]**, **$TiO(IO_3)_2$** et TiO_2 **[2]**
11-	**Synthèses à base de Magnésium Be^{2+} :** Réactifs : $BeCO_3$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-230°C, 24h, refroidissement par trempe Produits caractérisés : phase amorphe
12-	**Synthèses à base de Magnésium Mg^{2+} :** Réactifs : MgO ou $MgCl_2$ + TiO_2 ou $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-230°C, 48-96h, refroidissement lent 10°C/h Produits caractérisés : TiO_2 **[2]**, **$TiO(IO_3)_2$**, absence de Mg (Filtrat ou amorphe)
13-	**Synthèses à base de calcium Ca^{2+} :** Réactifs : $Ca(NO_3)_2$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 + H_2O Conditions : 130-220°C, 24h, refroidissement par trempe Produits caractérisés : **$CaTi(IO_3)_6.H_2O$**, $Ca(IO_3)_2(H_2O)_6$ **[2]**, et $Ca(IO_3)_2.H_2O$ **[2]**
14-	**Synthèses à base de strontium Sr^{2+} :** Réactifs : $Sr(NO_3)_2$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-220°C, 24-72h, refroidissement par trempe ou 10°C/h Produits caractérisés : **$SrTi(IO_3)_6.2H_2O$**
15-	**Synthèses à base de barium Ba^{2+} :** Réactifs : $Ba(NO_3)_2$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-220°C, 24-96h, refroidissement par trempe ou 6-10°C/h Produits caractérisés : $BaTi(IO_3)_6$ **[7]**, $Ba(IO_3)_2.H_2O$ **[2]** et TiO_2 **[2]**
16-	**Synthèses à base de manganèse Mn^{2+} :** Réactifs : $MnCl_2.4H_2O$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 220°C, 24h, refroidissement par trempe Produits caractérisés : $Mn(IO_3)_2$ **[8]**
17-	**Synthèses à base de cobalt Co^{2+} :** Réactifs : $CoCO_3$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 220°C, 24h, refroidissement par trempe Produits caractérisés : $Co(IO_3)_2$ **[8]**
18-	**Synthèses à base de nickel Ni^{2+} :** Réactifs : $Ni(NO_3)_2,6H_2O$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-220°C, 24h, refroidissement par trempe Produits caractérisés : β-$Ni(IO_3)_2$ **[2]**, **$TiO(IO_3)_2$** et TiO_2 **[2]**
19-	**Synthèses à base de cuivre Cu^{2+} :** Réactifs : $CuCl_2,H_2O$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-220°C, 24h, refroidissement par trempe Produits caractérisés : $(Cu(IO_3)_2)_3(H_2O)_2$ **[2]**, et TiO_2 **[2]**
20-	**Synthèses à base de zinc Zn^{2+} :** Réactifs : $Zn(NO_3)_2,6H_2O$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 + H_2O ou $ZnTiO_3$ + HIO_3 Conditions : 220-240°C, 48-96h, refroidissement 6-10°C/h Produits caractérisés : $Zn(IO_3)_2$ **[8]**, absence de Ti (Filtrat ou amorphe)
21-	**Synthèses à base de lithium Li^{+} :** Réactifs : Li_2CO_3 + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-220°C, 24-72h, refroidissement 10°C/h ou trempe Produits caractérisés : **$Li_2Ti(IO_3)_6$ [9, 10]**,TiO_2 **[2]** et $LiI(H_2O)$ **[2]**

22-	**Synthèses à base de sodium Na^+ :** Réactifs : $NaIO_3$ ou $NaNO_3$ ou Na_2CO_3+ TiO_2 ou $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-220°C, 24-96h, refroidissement 5-10°C/h ou trempe Produits caractérisés : **$Na_2Ti(IO_3)_6$ [10]**, TiO_2 **[2]**, $Na(IO_3).H_2O$ **[2]**
23-	**Synthèses à base de potassium K^+ :** Réactifs : KIO_3 ou KNO_3 + TiO_2 ou $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-220°C, 24-96h, refroidissement 5-10°C/h ou trempe Produits caractérisés : **$K_2Ti(IO_3)_6$ [10]**, $KH_2(IO_3)_3$ **[2]** et KIO_3 **[2]**
24-	**Synthèses à base de rubidium Rb^+ :** Réactifs : $RbNO_3$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-160°C, 24h, refroidissement par trempe Produits caractérisés : **$Rb_2Ti(IO_3)_6$ [10]**
25-	**Synthèses à base de césium Cs^+ :** Réactifs : $CsNO_3$ + $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-160°C, 24h, refroidissement par trempe Produits caractérisés : **$Cs_2Ti(IO_3)_6$ [10]**
26-	**Synthèses à base d'argent Ag^+ :** Réactifs : $AgNO_3$ ou Ag_2CO_3+ $TiO(SO_4)$ + HIO_3 Conditions : 130-220°C, 24-96h, refroidissement par trempe ou 6-10°C/h Produits caractérisés : **$Ag_2Ti(IO_3)_6$ [10]**, $AgIO_3$ **[11]**

I.2 Synthèse à l'état solide sous haute pression

I.2.1 Préparation des poudres

Les poudres préalablement préparées contiennent les espèces chimiques en quantités molaires souhaitées. Après broyage mécanique, la poudre est ensuite introduite dans une capsule en or ou en platine à l'aide d'un dispositif spécialement conçu pour le remplissage de capsules utilisées en haute pression. Il existe plusieurs diamètres de capsule (Ø = 3, 6 et 10 mm) adaptés à différents types de presses, respectivement Belt 12, Conac 28 et Conac 40 avec des performances propres (Tableau 2). Les petites capsules (moins chères) sont généralement utilisées pour la recherche de nouvelles phases alors que les grosses (Conac) sont plus couramment utilisées pour étudier et effectuer toutes les caractérisations d'une phase intéressante. On peut noter que ces capsules en or ou en platine sont très fines et fragiles.

Tableau 2 : Performances des équipements haute pression à haute température de l'institut Néel (1 013 hPa = 1.013 bar ≈ 760 mmHg, 1 GPa = 10000 bars).

	BELT 12	**CONAC 28**	**CONAC 40**
P max (GPa)	8 GPa	7.5 GPa	6 GPa
Force appliquée (t)	180 t	1000 t	1500 t
Température max	1500°C	1500°C	1500°C
Volume réaction	0.04 cm^3	0.17 cm^3	0.80 cm^3

Pour remplir une capsule, on place le fond de la capsule entre les deux parties coniques au niveau de l'emplacement prévu (Figure 3). L'ensemble est ensuite placé délicatement dans la pièce cylindrique creuse permettant de fixer les deux pièces précédentes avec la capsule. On introduit une quantité en excès du mélange réalisé préalablement dans le conduit laissé libre entre les deux cônes cylindriques au maximum. La dernière pièce vient se fixer sur la pièce cylindrique, puis on visse afin de faire descendre la tige pour compacter la poudre dans la capsule jusqu'à sentir une opposition. On retire la pièce pour compacter la poudre ainsi que les cônes de la partie cylindrique, on récupère le fond de la capsule afin de vérifier le remplissage de celle-ci, on nivèle légèrement le dessus puis on fait coulisser doucement le couvercle pour fermer la capsule.

Figure 3 : Outillage de remplissage d'une capsule et capsules de différents diamètres (3, 6 et 10 mm).

I.2.2 Appareillages haute pression

- **Système Belt 12 :**

Le système Belt permet d'atteindre une pression de 8GPa et une température de 1500°C. Les capsules utilisées d'un diamètre de 3 mm peuvent contenir environ 100 mg de poudre. Une force est appliquée de façon verticale par l'intermédiaire de deux pistons sur des enclumes et une ceinture de tungstène (Figure 4) au centre de laquelle, on place la cellule haute pression. La pression de travail est généralement exprimée en tonne. La pression limite utilisée avec le système Belt est de 180 tonnes. La cellule haute pression est constituée d'une capsule en or (température ≤ 1200°C) ou en platine (température ≤ 1500°C) contenant l'échantillon, et d'un four en graphite qui permet le chauffage du système (injection de plusieurs centaines d'ampère). Une matrice en pyrophillite permet de reproduire la forme conique du centre de la ceinture et de transmettre la pression de façon uniforme. On ajoute deux joints en téflon qui permettent d'éviter le fluage de la cellule (figure 5).

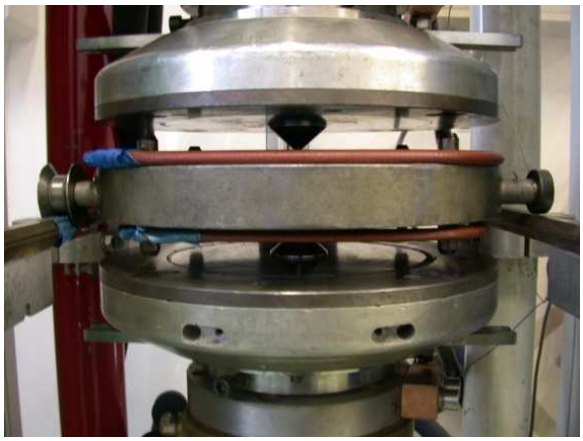


Figure 4: Photographie du système Belt avec la ceinture de tungstène au centre, avec de part et d'autre, les enclumes coniques qui viennent presser la cellule haute pression.

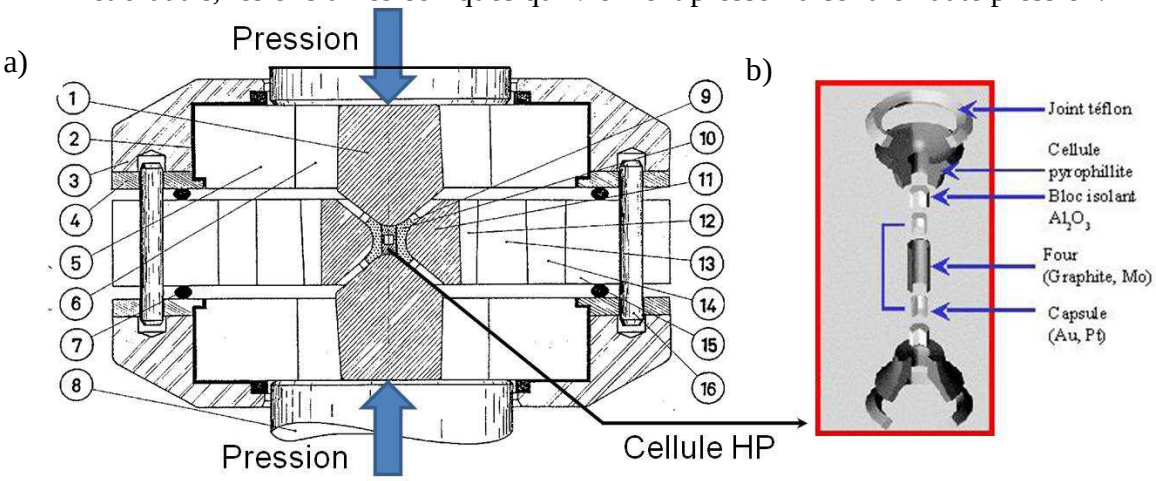


Figure 5 : Coupe radiale du système Belt (a) et cellule HP (b).
Les différentes pièces annotées : 1) Piston (WC, 6% Co) ; 2) Isolant ; 3) Coquille de maintien ; 4) Anneau de guidage (acier) ; 5) et 6) Frette externe et interne du piston (acier) ; 7) Jonc (caoutchouc) ; 8) Bloc d'appui (acier) ; 9) Joint antiextrusion (téflon) ; 10) Cellule (pyrophyllite) ; 11) Chambre (WC, 8% Co) ; 12) Fourrure (acier) ; 13) 14) et 15) Frette interne, intermédiaire et externe de la chambre (acier) ; 16) Tiges de guidage (acier).

- **Système Conac :**

Le système Conac permet d'appliquer des pressions allant jusqu'à 7.5 et 6 GPa avec des capsules respectivement de 6 et 10 mm de diamètre pour des enclumes Conac 28 et 40 soit environ 0.5 à 1g d'échantillon. Le système utilise deux enclumes toroïdales qui appuient directement sur la cellule haute pression de forme ovoïdale (Figure 6) La température maximale pouvant être atteinte avec ces systèmes Conac est de 1500°C. La cellule haute pression est constituée d'un corps en craie (carbonate de calcium-calcite) qui contient en son centre le système de chauffage constitué d'une amenée de courant en acier, d'un disque de molybdène et d'un four tubulaire en carbone. Trois pièces cylindriques entourent la capsule (Figure 7). La pression est assurée par compression du joint de calcite qui se comprime et s'extrude. Dans la presse, les forces appliquées sont respectivement de 1000 et 1500 tonnes.

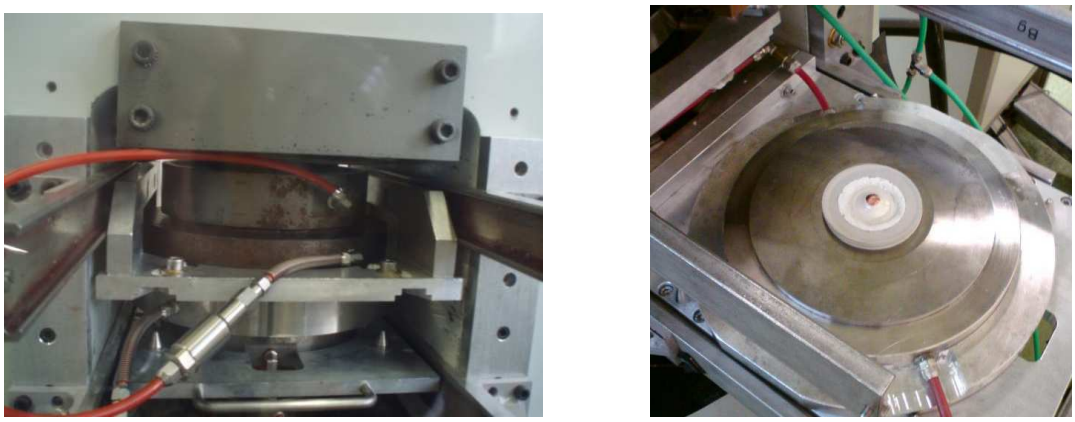


Figure 6 : Photographies du système Conac 40 avec joint de calcite constituant cellule HP.

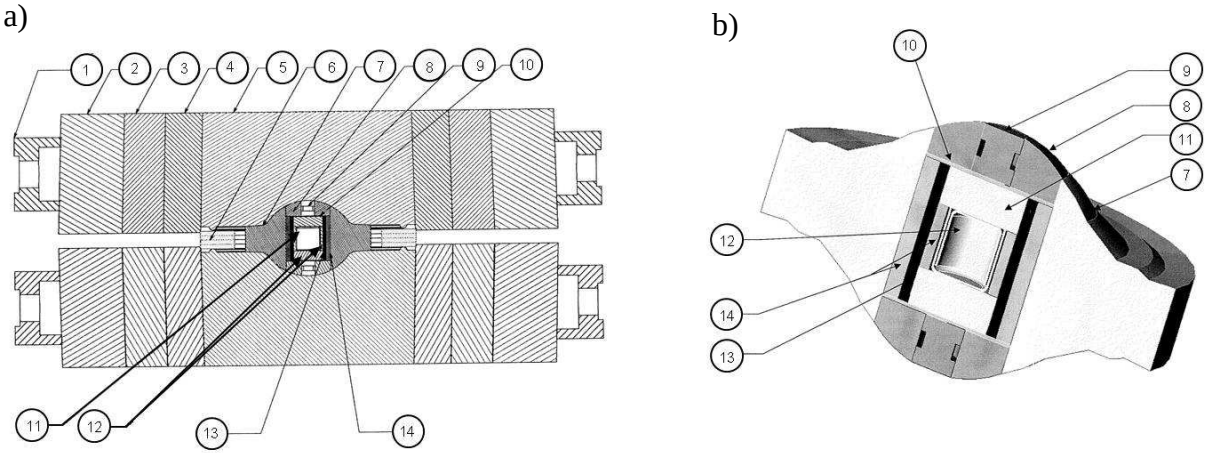


Figure 7 : Coupe radiale du système Conac 40 (a) et cellule HP (b).
Les différentes pièces annotées : 1) Ceinture de refroidissement ; 2) 3) et 4) Frette externe, intermédiaire et interne (acier) ; 5) Enclume (WC) ; 6) Joints carton ; 7) Cellule calcite ; 8) Support bloc (acier) ; 9) Plots (acier) ; 10) Pastille (Molybdène) ; 11) Capsule (Au ou Pt) ; 12) Isolant interne + bouchons (calcite) ; 13) Four graphite ; 14) Isolant externe.

I.2.3 Traitement des échantillons sous haute pression

Chaque presse (système Belt ou système Conac) est contrôlée par une armoire de régulation électronique permettant de contrôler via des *eurotherm* la température et la pression en cours d'expérience. Un bloc d'alimentation de puissance permet d'assurer le chauffage.

Toutes les élaborations ont été réalisées avec une montée en pression de 5 t/min et une montée en puissance comprise entre 20 W/min. Le temps de chaque expérience est donc directement lié à la pression et à la puissance désirées, ainsi qu'à la durée du palier de température et de pression souhaitée. Un temps de latence de 2 min entre la fin de montée en pression et le début de montée en température et un autre de 2 min entre la fin de descente en température et le début de descente en pression sont appliqués, afin d'éviter tout problème. Le

schéma ci-dessous représente un programme type utilisé pour les synthèses à haute température sous haute pression (Figure 8).

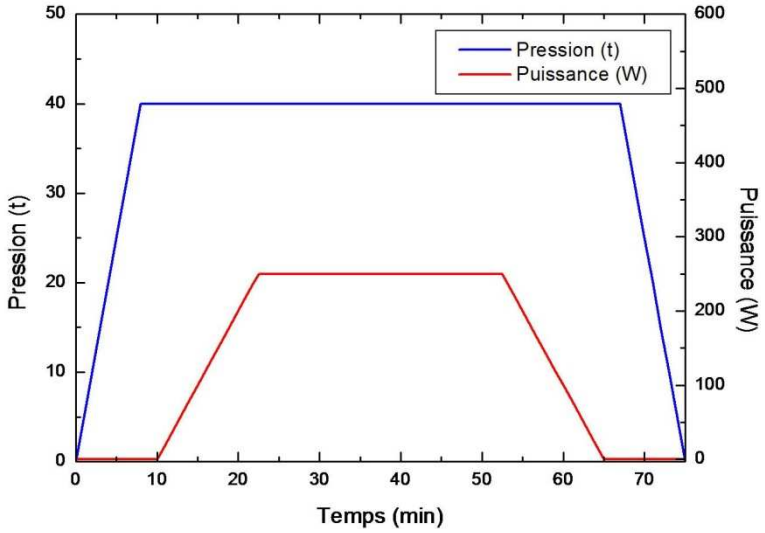


Figure 8 : Programme type d'une expérience à haute température et sous haute pression.

Les pressions appliquées aux échantillons étudiés sont données en tonne et non en gigapascal. Les étalonnages en pression sont plutôt délicats. Le tableau 3 donne les correspondances en pression en gigapascal et en tonne pour les systèmes Belt 12 et Conac 40. Les étalonnages en température mieux maîtrisés permettent de déterminer les températures en °C appliquées aux échantillons en fonction de la puissance électrique fournie via une tension U et une intensité I délivrées par un bloc d'alimentation de puissance. A noter que les synthèses des iodates à haute pression sont réalisées à température modérée (≤ 400°C) afin de limiter leur décomposition.

Tableau 3 : Correspondance des pressions entre les deux types de systèmes.

Pression (GPa)	Belt 12 (t)	Conac 40 (t)
2.7	40	≈ 600
4.5	80	≈ 1050
6.2	120	1700

Les températures utilisées sont bien plus basses que les limites de l'appareillage, l'utilisation de capsule en or est préférable (prix). De plus, l'or a un point de fusion beaucoup plus haut (Tf = 1064°C) que les températures auxquelles les synthèses ont été réalisées. L'or est un élément qui possède une bonne conductivité électrique (45.2×10^6 $S.m^{-1}$) et thermique (317 $W.m^{-1}.K^{-1}$) permettant un meilleur transfert de la chaleur avec l'échantillon. Une fois le traitement thermique sous pression terminé, la capsule est récupérée puis ouverte délicatement en utilisant une scie. Il s'agit de récupérer la poudre compactée contenue dans ce qui reste de la capsule en or. Il est d'usage de séparer la poudre dite « propre » de celle contaminée par

des sciures d'or même si les analyses par DRX permettent facilement de distinguer l'or des phases obtenues.

II. Diffraction des rayons X (DRX)

II.1 Diffraction des rayons X sur poudre

Le laboratoire est équipé de deux diffractomètres à géométrie θ-2θ : le *Siemens D5000* fonctionnant en mode transmission avec un générateur *Inel XRG-3000* à la longueur d'onde du cuivre λ = 1.54056 Å ($K_{\alpha 1}$) avec un détecteur à localisation, et le *Siemens D5000* fonctionnant en mode réflexion avec un générateur *Siemens K760* à la longueur d'onde du cobalt λ = 1.78897 (K_α) avec un détecteur à scintillation (Figure 9).

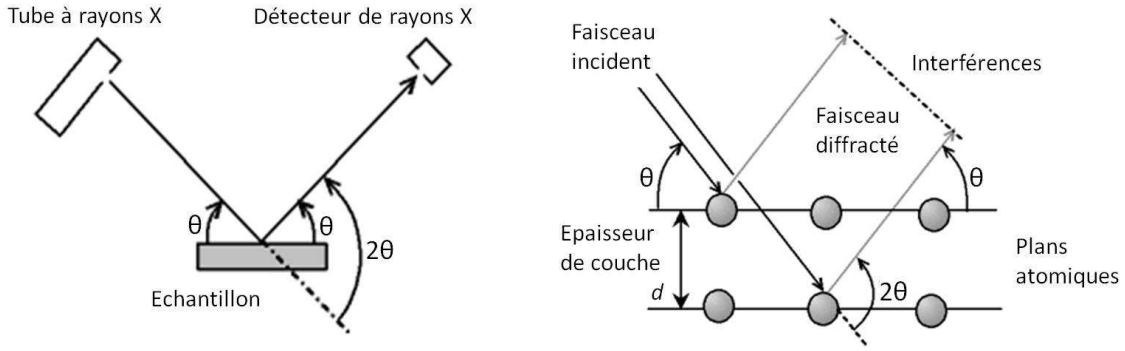


Figure 9 : Fonctionnement diffractomètre θ-2θ en réflexion et loi de Bragg : **nλ = 2d sinθ**.

Pour une caractérisation des phases, les enregistrements ont été réalisés sur un domaine angulaire allant de 10 à 60° en 2θ avec un pas moyen de 0.032° et une vitesse de 1 seconde par pas. Les diagrammes observés sont ensuite comparés à ceux disponibles dans les banques de données ICSD **[2]**. Pour l'affinement des paramètres de maille il est nécessaire d'obtenir des diagrammes de poudre avec une meilleure résolution. Des enregistrements ont été effectués sur un diffractomètre haute résolution *Bruker D8 Advance* en configuration θ-2θ, muni d'un générateur *Siemens K760*, et d'un détecteur ponctuel à scintillation. La longueur d'onde utilisée est la $K_{\alpha 1}$ du cuivre (λ = 1.54056 Å). Les enregistrements ont été effectués sur un domaine allant de 10 à 90° en 2θ avec un pas compris entre 0.01° et 0.02° et une vitesse comprise entre 30 et 50 secondes par pas. Malheureusement étant donné la difficulté à obtenir des enregistrements sur le D8 à cause des délais longs ou des problèmes rencontrés au cours de ces trois dernières années, un grand nombre d'enregistrements nécessaire à l'affinement des paramètres de maille a dû être réalisé sur le D5000 en transmission ($K_{\alpha 1}$, Cu) de nuit avec un programme de plus haute résolution (10 à 110° en 2θ avec un pas de 0.016° et une vitesse de 5 secondes par pas). Chaque échantillon est préalablement broyé dans un mortier pour

homogénéiser la taille des cristallites et éliminer au maximum l'orientation préférentielle influant sur les intensités de pics. Les trois diffractomètres utilisés sont présentés dans la figure 10 (D5000-T, D5000-R et D8).

Figure 10 : Diffractomètres de poudre :
A : *Siemens D5000*-Transmission ; B : *Siemens D5000*-Réflexion ; C : *Bruker D8*.

Les affinements sur poudre ont été réalisés avec le logiciel Fullprof **[12]**. Pour rendre compte de la progression et de la qualité de l'affinement, différents paramètres de reliabilité sont pris en compte **[13, 14]**. Ces paramètres permettent de suivre l'évolution de la différence entre le diagramme de diffraction observé et le diagramme calculé **[15]**. Il y a deux types de paramètres, ceux qui font intervenir les intensités de chaque point de mesure (calculés pour tout type d'affinement, Lebail et Rietveld) et ceux qui font intervenir les intensités intégrées des réflexions de Bragg (calculés pour les affinements de modèles structuraux, Rietveld).

Les facteurs dépendant de l'intensité des points de mesures montrent l'évolution entre le diagramme expérimental et calculé. Les deux principaux facteurs de reliabilité sont le facteur de profil R_p et le facteur de profil pondéré R_{wp} **[16]** s'exprimant de la manière suivante :

$$\mathbf{R_p} = \frac{\sum_i |\mathbf{y_{oi}} - \mathbf{y_{ci}}|}{\sum_i \mathbf{y_{oi}}} \qquad \textbf{et} \qquad \mathbf{R_{wp}} = \sqrt{\frac{\sum_i \mathbf{w_i}(\mathbf{y_{oi}} - \mathbf{y_{ci}})^2}{\sum_i \mathbf{w_i}\mathbf{y_{oi}}^2}}$$

Avec w_i, la fonction de poids qui peut être prise sous différentes formulations, y_{oi} et y_{ci}, les intensités observées et calculées respectivement en chaque point i. Ces deux facteurs ont été introduits par Rietveld dans son programme original **[17]**.

Une correction du bruit de fond est appliquée en chaque point de mesure y_{oi} :
$\mathbf{y_{oi}' = y_{oi} - y_{bi}}$ où y_{oi} correspond à l'intensité observée brute et y_{bi} l'intensité du bruit de fond qui est évaluée graphiquement par interpolation linéaire.

Un autre paramètre permet d'évaluer la qualité de l'affinement, il s'agit du facteur d'erreur statistique qui s'exprime par :

$$\mathbf{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\mathbf{N - P + C}}{\sum_i \mathbf{w_i y_{oi}}^2}}$$

Le terme N-P+C correspond au nombre de degrés de liberté du système avec N le nombre de points du diagramme, P le nombre de paramètre affinés, et C le nombre de contraintes appliquées sur les paramètres affinés (contraintes de distances, d'angles,…).

Le dernier paramètre à prendre en compte est la qualité de l'affinement, il s'agit du résidu χ^2 « Goodness of fit » qui est donné par l'expression :

$$\boldsymbol{\chi}^2 = \left[\frac{\mathbf{R_{wp}}}{\mathbf{R_{exp}}}\right]^2 = \frac{\sum_i \mathbf{w_i}(\mathbf{y_{oi}} - \mathbf{y_{ci}})^2}{\mathbf{N - P + C}}$$

Dans l'idéal ce paramètre doit converger vers 1 pour considérer l'affinement comme de bonne qualité. Mais les deux derniers facteurs χ^2 et R_{exp} sont dépendants de la mesure en intensité. Ainsi dans le cas d'un enregistrement avec un temps de comptage élevé, l'intensité en chaque point y_{oi} sera élevée avec un R_{exp} petit mais par contre un χ^2 relativement important.

Dans le programme d'affinement Fullprof, l'ajustement entre le modèle calculé et le diagramme observé est visualisé par la superposition du diagramme observé (points rouges) et de celui calculé (courbe noire), ainsi que par la courbe différence entre ces deux diagrammes situés en dessous (courbe bleue).

Les facteurs dépendant uniquement du modèle structural rendent compte de la qualité de l'affinement lorsqu'on insert des atomes dans la maille affinée. Ces deux principaux facteurs sont calculés avec les intensités intégrées de chaque réflexion hkl et s'expriment de la façon suivante :

$$\mathbf{R_{Bragg}} = \frac{\sum_j \left|\mathbf{I_j^{obs}} - \mathbf{I_j^{calc}}\right|}{\sum_j \mathbf{I_j^{obs}}} \quad \textbf{et} \quad \mathbf{R_F} = \sqrt{\frac{\sum_j \mathbf{w_j}(\mathbf{I_j^{obs}} - \mathbf{I_j^{calc}})^2}{\sum_j \mathbf{w_j I_j^{obs}}^2}}$$

Avec I_j^{obs} et I_j^{calc} sont respectivement les intensités observées et mesurées de la $j^{ème}$ réflexion.

Pour faire une comparaison, c'est le paramètre de Bragg R_{Bragg} qui se rapproche le plus du R conventionnel utilisé lors d'un affinement par DRX sur monocristal.

II.2 Diffraction des rayons X sur poudre en température

L'étude de certains composés présentant des transitions de phases à haute température a nécessité l'utilisation du four de *Thermodiffraction X 1400°C*, diffractomètre associé à une cellule de montée en température (Figure 11). Le diffractomètre est couplé à un générateur de rayons X *Inel XRG 3000* et d'un détecteur courbe (banane) Inel permettant d'obtenir un diagramme instantané sur l'ensemble du domaine angulaire en 2θ de 120°. Muni d'un monochromateur plan au Germanium. La longueur d'onde utilisée est la $K_{\alpha 1}$ du cobalt (λ = 1.78897 Å). Le système de chauffage est assuré par un fil de platine fabriqué au laboratoire ainsi que d'un thermocouple se trouvant sous le support échantillon. L'échantillon est placé dans une cellule en alumine (Al_2O_3). Un cycle de température programmable accompagne la mesure de l'échantillon. Ainsi, des diagrammes de poudre sont enregistrés à intervalle de temps régulier via un programme complémentaire. L'appareillage permet de travailler sous atmosphère contrôlé (He, N_2 ou air sec) tout au long de la manip.

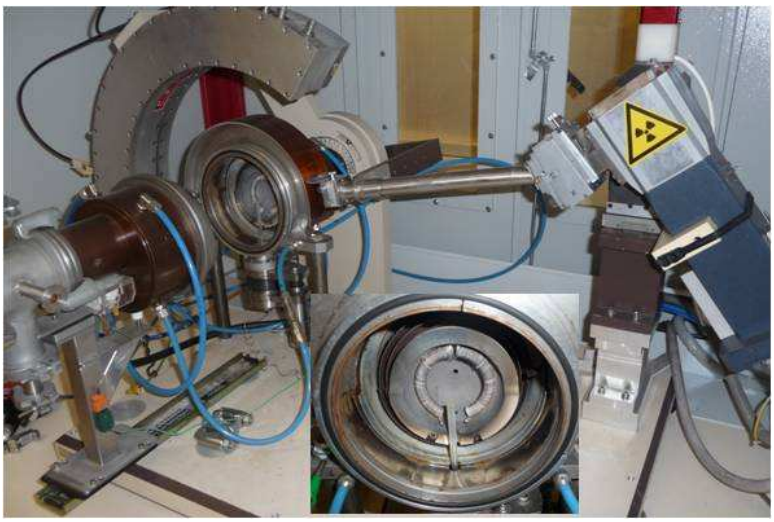


Figure 11 : Four de *Thermodiffraction X* à la longueur d'onde du cobalt (λ = 1.78897 Å).

II.3 Diffraction des rayons X sur monocristal

Le choix du cristal à analyser est primordial, la qualité de la résolution structurale sur monocristal en dépend. Dans la mesure du possible, il faut sélectionner un monocristal de bonne qualité sans défauts apparents (craquelures, macles, rugosité). La taille est aussi un paramètre important, afin de pouvoir observer un phénomène de diffraction important en limitant les effets d'absorption de l'échantillon (μR = 1).

L'enregistrement des données est réalisé avec un diffractomètre *Nonius Kappa* équipé d'un détecteur bidimensionnel *CCD Apex-II*. Le diffractomètre était à l'origine monté avec

une anticathode d'argent et d'un monochromateur sous la forme d'une lame de graphite orientée sur le plan (220) afin de générer un rayonnement X monochromatique K_α (λ = 0.56087 Å). Depuis le début de l'année 2010, le diffractomètre a subi un certain nombre de modification, la plus importante étant la mise en place d'une micro-source d'argent permettant dans le meilleur cas d'avoir plus d'intensité diffractée et donc une meilleure résolution. Le générateur associé à cette micro-source est un *Incoatec 632*. Pour chaque composé, un monocristal a été sélectionné et collé sur une tige en verre puis monté sur une tête goniométrique afin de collecter les données cristallographiques.

Une première collecte rapide permet d'obtenir le système cristallin et les paramètres de maille. S'ensuit une collecte complète pour laquelle les corrections de Lorentz et de polarisation sont effectuées. L'étude des extinctions systématiques des réflexions permet d'identifier les groupes d'espaces possibles.

Les corrections d'absorption indispensables compte tenu des forts coefficients d'absorption de l'atome d'iode et des métaux ont été faites à l'aide des programme SORTAV **[18]** et SADABS **[19]**.

L'intégration des données enregistrées peut être évaluée avec les deux facteurs de reliabilité suivants, R_{int} et R_σ qui s'exprime : $\mathbf{R_{int}} = \frac{\sum |\mathbf{F_o^2 - F_o^2 mean}|}{\sum [\mathbf{F_o^2}]}$ **et** $\mathbf{R_\sigma} = \frac{\sum[\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{F_o^2})]}{\sum[\mathbf{F_o^2}]}$

La détermination et l'affinement des structures sont réalisés à l'aide de la chaine de programme WinGX **[20]**.

Toutes les structures ont été résolues par les méthodes directes avec le programme SIR 92 ou SIR 97 **[21]**. Celui-ci permet d'attribuer les positions atomiques ainsi que le nom des atomes en fonction de la densité électronique calculée. Il est cependant nécessaire de vérifier l'attribution du nom de chaque atome pour éviter tout problème lié à des atomes ayant une densité électronique proche.

La structure est construite à partir des Fourier différences en utilisant le programme SHELX **[22]** en comparant les facteurs de structures calculés (F_c) et observés (F_o). Les affinements successifs sont effectués par la méthode des moindres carrées basée sur les F^2. La qualité de l'affinement de la structure peut être évaluée via les facteurs de reliabilité R_1 et ωR_2 qui doivent être les plus petits possibles. Ces facteurs sont définis de la façon suivante :

$$\mathbf{R_1} = \frac{\sum|\mathbf{F_o}| - |\mathbf{F_c}|}{\sum |\mathbf{F_o}|} \quad \textbf{et} \quad \boldsymbol{\omega}\mathbf{R_2} = \sqrt{\frac{\sum(\boldsymbol{\omega}(\mathbf{F_o^2} - \mathbf{F_c^2})^2)}{\sum(\boldsymbol{\omega}(\mathbf{F_o^2})^2)}}$$

Avec $$\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{(\boldsymbol{\sigma}^2\mathbf{F_o^2}) + (\mathbf{aP})^2 + \mathbf{bP}} \quad \textbf{et P} = \frac{\max(\mathbf{F_o^2}) + 2\mathbf{F_c^2}}{3}$$

Dans une première étape, l'agitation thermique des atomes est définie en isotrope. Les atomes sont assimilés à des sphères vibrant autour d'une position moyenne. Puis, les atomes sont affinés de façon anisotrope, afin de définir l'agitation thermique de manière elliptique.

Le paramètre de Flack permet de justifier de la bonne chiralité du composé lorsque l'incertitude de ce paramètre est faible. Si x = 0, la chiralité est correcte, alors que si x =1, la chiralité est inverse ($|\mathbf{F(h, k, l, x)}|^2 = \mathbf{(1-x)}|\mathbf{F(h, k, l)}|^2 + \mathbf{x}|\mathbf{F(-h, -k, -l)}|^2$).

Le paramètre ISOR est parfois utilisé sur certain atome : cela permet de contraindre de façon sphérique la déformation de l'agitation thermique définie en anisotrope.

Une fois l'affinement terminé, il est possible d'éditer un fichier « *cif* » contenant toutes les informations structurales sur le cristal analysé. Ce fichier est utilisé avec les programme Gretep **[23]** et Diamond **[24]** afin de réaliser l'étude cristallochimique (environnements, coordinences, polyèdres de coordination des atomes métalliques, l'organisation structurale du composé).

Les mesures sont principalement réalisées à température ambiante mais il est possible d'effectuer des collectes sur monocristal à base température pour diminuer les facteurs d'agitations thermiques des atomes. Ainsi le laboratoire dispose d'un cryosystème *Oxford* permettant de travailler à basse température grâce à l'azote liquide N_2 (100 K). Le système de refroidissement est équipé d'un cryojet qui envoie le réfrigérant sur l'échantillon placé sur une tige en quartz qui remplace préalablement la tige en verre (phénomènes de dilatation thermique observés avec une tige en verre) afin d'aligner correctement le cristal dans le faisceau de rayons X. La température est réglée via un *contrôleur 600 SERIES* (Figure 12).

Figure 12 : Diffractomètre *Kappa-CCD* à quatre cercles muni du cryosystème *Oxford*.

II.4 Densité de charge : méthodologie

Après une collecte de DRX sur monocristal, et l'intégration des intensités et la réduction de données, on obtient une liste d'intensité diffractée $I(\vec{H})$, $\vec{H}$ étant le vecteur de diffraction. Il est ainsi possible de déterminer les facteurs de structure grâce à la relation $\mathbf{I(\vec{H}) = |F(\vec{H})|^2}$ avec $\mathbf{F(\vec{H}) = \left|F(\vec{H})\right| e^{i\varphi(\vec{H})}}$ mais par contre on n'a aucune information sur la phase $\varphi(\vec{H})$ qui est pourtant nécessaire au calcul de la densité électronique :

$$\boldsymbol{\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\vec{H}}\left|F(\vec{H})\right| e^{i\varphi(\vec{H})} e^{-2i\pi\vec{H}\vec{r}}} \qquad \textbf{(1)}$$

Plusieurs méthodes permettent d'estimer ces phases : il s'agit de méthodes directes le plus souvent, mais aussi de la fonction de Patterson. Les phases ainsi obtenues permettent de déterminer la structure cristallographique. Dans le cas d'études de la densité électronique, il ne s'agit que d'une étape préliminaire pour des modélisations plus fines qui reposent sur des modèles plus complexes. Ces modèles prennent en compte la déformation des nuages électroniques atomiques consécutive à la formation de liaisons chimiques.

Dans le cas d'affinement de structures classiques, on considère la densité électronique comme une superposition de densités sphériques d'atomes neutres et indépendants (Modèle d'atomes indépendants : IAM). Le modèle ne considère pas la déformation de densité. Cette approximation plutôt correcte pour les atomes lourds (rapport entre électrons de valence et de cœur très faible) est beaucoup moins adaptée pour les atomes légers.

Avec l'apparition et l'évolution des détecteurs bidimensionnels, il devient plus facile de réaliser des collectes de données précises en utilisant un temps de mesure court jusqu'à de hautes résolutions. A noter que par le biais des propriétés de la transformée de Fourier, les électrons situés à proximité du noyau (électrons de cœur) vont contribuer à la diffraction à haute résolution alors que les électrons plus éloignés (électrons de valence) vont eux contribuer à faible résolution. Leur contribution devenant négligeable à haute résolution. Il devient donc possible de séparer les deux contributions.

- **Modèle sphérique :**

Dans le cas du modèle sphérique (IAM), la densité électronique totale est la somme des contributions atomiques individuelles. Chaque atome est considéré comme statique, neutre, et indépendant, avec une densité sphérique centrée sur son noyau. En considérant i, le nombre d'atome et $\vec{r}_i$ la position, la densité électronique totale s'exprime :

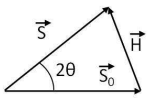
$$\boldsymbol{\rho^{stat}(\vec{r}) = \sum_{atomes} \rho_i^{stat}(\vec{r} - \vec{r}_i)} \qquad \textbf{(2)}$$

La densité électronique statique est ensuite convoluée par une fonction de densité de probabilité $P(\vec{u})$ ($\vec{u}$: représente le déplacement de l'atome autour de sa position moyenne), qui met en évidence le phénomène d'agitation thermique pour donner la densité de charge totale :

$$\boldsymbol{\rho(\vec{r}) = \rho^{stat}(\vec{r}) \otimes P(\vec{u})} \qquad \textbf{(3)}$$

Le milieu étant périodique, la densité électronique peut aussi être obtenue par série de Fourier, avec les facteurs de structure ($F(\vec{H})$), où $\vec{H}$ est le vecteur de diffusion dans l'espace réciproque :

$$\boldsymbol{\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) e^{-2i\pi\vec{H}\vec{r}}} \qquad \textbf{(4)}$$



Avec $\vec{H} = \frac{\vec{S}-\vec{S}_0}{\lambda}$ et $|\vec{H}| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ où $\vec{S}_0$ et $\vec{S}$, les vecteurs unitaires de l'onde incidente diffusée.

Ainsi : $\boldsymbol{F(\vec{H}) = \int_{maille} \rho(\vec{r}) e^{2i\pi\vec{H}\vec{r}} d^3\vec{r}}$ ou $\boldsymbol{F(\vec{H}) = \int_{maille} \rho^{stat}(\vec{r}) \otimes P(\vec{u}) e^{2i\pi\vec{H}\vec{r}} d^3\vec{r}}$ **(5)**

Deux contributions différentes apparaissent pour le facteur de structure. La première correspond à la transformée de Fourier de la densité électronique atomique statique ($\rho^{stat}(\vec{r})$), et donne le facteur de diffusion atomique $f_i(\vec{H})$. La seconde correspond à la transformée de Fourier de la fonction de densité de probabilité ($P(\vec{u})$) appelée aussi facteur de Debye-Waller ou facteur de déplacement atomique ADP, noté $T_i(\vec{H})$. Le facteur de structure s'exprime :

$$\boldsymbol{F(\vec{H}) = \sum_{i\ atomes} f_i(\vec{H}) T_i(\vec{H}) e^{2i\pi\vec{H}\vec{r}}} \qquad \textbf{(6)}$$

- **Modèle multipolaire :**

Les premières descriptions de la densité électronique de valence non sphérique ont été réalisées par Dawson **[25]**, Demarco et Weiss **[26]**, Hirshfeld **[27]** ou encore Stewart **[28]** en utilisant des combinaisons linéaires de fonctions trigonométriques. Dans le cadre de NaI_3O_8, le modèle utilisé est celui de Hansen et Coppens **[29]**. Ce modèle particulier est construit sur la base de fonctions angulaires harmoniques sphériques qui ont été proposées par Stewart **[28]**. Il permet une modélisation très fine de la densité électronique et ainsi de remonter aux propriétés physiques telles que le potentiel électrostatique ou les charges atomiques nettes (dérivée de l'analyse topologique de la densité électronique). Il s'agit d'un modèle multipolaire qui est utilisé dans les logiciels d'affinement de la densité électronique par moindres carrés, comme MOLLY **[29]** ou encore MOPRO **[30]** qui utilise la base initiale de MOLLY et qui a été développé à Nancy au CRM².

D'après le formalisme de Hansen et Coppens, la densité électronique peut s'exprimer :

$$\boldsymbol{\rho(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + \rho_{valence}(\vec{r})} \qquad \textbf{(7)}$$

Où $\rho_{coeur}(\vec{r})$ correspond à la contribution des électrons de cœur conservant une description sphérique et $\rho_{valence}(\vec{r})$ celle des électrons de valence.

La densité électronique de valence est composée des couches électroniques les plus externes qui peuvent être impliquées dans des interactions avec les atomes voisins par formation de liaisons chimiques. Ainsi leur symétrie s'écarte de celle de sphère pour adopter des géométries plus ou moins complexes. La contribution de la densité électronique de valence est à son tour décomposée en deux parties : une partie conservant une symétrie sphérique et l'autre une symétrie déformée due à la formation de liaison (déformation du nuage électronique) :

$$\boldsymbol{\rho}(\vec{\mathbf{r}}) = \boldsymbol{\rho}_{\mathbf{coeur}}(\vec{\mathbf{r}}) + \boldsymbol{\rho}^{\mathbf{sph}}_{\mathbf{valence}}(\vec{\mathbf{r}}) + \boldsymbol{\rho}^{\mathbf{def}}_{\mathbf{valence}}(\vec{\mathbf{r}}) \qquad \textbf{(8)}$$

La densité de valence sphérique ($\rho^{\mathrm{sph}}_{\mathrm{valence}}(\vec{\mathrm{r}})$) comporte un terme P_{valence} qui contrôle la population électronique de valence et autorise un écart à la neutralité pour chaque atome (transfert d'électrons). Un deuxième terme κ, va lui permettre de définir l'extension (κ < 1) ou la contraction (κ > 1) radiale de la densité. La densité de valence sphérique s'écrit :

$$\boldsymbol{\rho}^{\mathbf{sph}}_{\mathbf{valence}}(\vec{\mathbf{r}}) = \boldsymbol{\kappa}^{\mathbf{3}}\mathbf{P}_{\mathbf{valence}}\boldsymbol{\rho}^{\mathbf{sph}}_{\mathbf{valence}}(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r}) \qquad \textbf{(9)}$$

La densité de valence non sphérique s'exprime par combinaison linéaire d'un certain nombre de fonctions angulaires harmoniques sphériques réelles et normalisées ($y_{lm}(\theta,\varphi)$), le nombre de fonctions est défini par l'ordre du développement angulaire et par la symétrie de l'atome. Pour chaque atome, ces fonctions sont calculées dans des repères orthogonaux dont le centre est la position atomique. Pour simplifier les contraintes cristallographiques ou d'équivalence chimique, les axes principaux des repères atomiques sont définis par des vecteurs interatomiques. Les repères sont ensuite orthogonalisés pour obtenir des repères cartésiens.

La densité de valence non sphérique prend la forme :

$$\boldsymbol{\rho}^{\mathbf{def}}_{\mathbf{valence}}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\mathbf{l=0}}^{\mathbf{l_{max}}} \boldsymbol{\kappa}'^{\mathbf{3}}\mathbf{R_l}(\boldsymbol{\kappa}'\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{m=-1}}^{\mathbf{+l}} \mathbf{P_{lm}}\mathbf{y_{lm}}(\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{\varphi})$$

$$\text{Avec } R_l(\boldsymbol{\kappa}'\mathbf{r}) = \frac{\zeta_l^{n_l+3}}{(n_l+2)!}\,\boldsymbol{\kappa}'^{\mathbf{nl}}\mathbf{r}^{\mathbf{nl}}\mathbf{e}^{-\zeta_l\boldsymbol{\kappa}'\mathbf{r}} \qquad \textbf{(10)}$$

Où P_{lm} représente le paramètre d'occupation d'une fonction harmonique sphérique atomique, $R_l(\vec{r})$ est une fonction radiale du type Slater et κ'est le paramètre qui permet à la fonction de s'étendre ou se contracter. Les deux autres termes n_l et ζ_l régissent la forme et la position spatiale du maximum de la fonction $\mathbf{R_l}(\boldsymbol{\kappa}'\mathbf{r})$.

La densité électronique statique s'exprime donc :

$$\boldsymbol{\rho(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + \kappa^3 P_{valence}\rho^{sph}_{valence}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=-1}^{+l} P_{lm} y_{lm}(\theta, \varphi)} \quad \textbf{(11)}$$

Le développement du facteur de structure devient alors :

$$\mathbf{f_j = f_j^{coeur}(\vec{H}) + P_{valence} f_j^{valence}\left(\frac{\vec{H}}{\kappa}\right) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \left[\Phi_{n_l}\left(\frac{\vec{H}}{\kappa'}\right) \sum_{m=-1}^{+l} P_{lm} y_{lm}\left(\frac{\vec{H}}{|\vec{H}|}\right)\right]} \quad \textbf{(12)}$$

On définit un atome j dans une maille avec *x* constituants, les termes f_j^{coeur} et $f_j^{valence}$ représentent respectivement les facteurs de diffusion de cœur et de valence obtenus par transformée de Fourier des quantités ρ_j^{coeur} et $\rho_j^{valence}$ de l'atome j. La transformée de Fourier de la fonction harmonique sphérique $y_{lm}(\theta, \varphi)$ est une fonction harmonique sphérique réelle. Ce n'est pas le cas pour R_{nl} qui devient Φ_{n_l} par transformée de Fourier-Bessel.

- **Affinement multipolaires :**

Pour obtenir un affinement optimal de la densité électronique il est important de limiter et de contrôler le nombre de paramètres affinés. Il faut éviter au maximum les corrélations (prise en compte d'une même information par deux paramètres différents). Chaque atome est en principe décrit par ses paramètres structuraux traditionnels (x, y, z et U_{ij}) auxquels on rajoute des harmoniques sphériques (multipôles) pour prendre en compte la densité et les paramètres de contraction/dilatation (κ et κ'). Pour limiter le nombre de ces paramètres, certains éléments sont pris en compte :

- **Nature de l'atome :** plus l'atome possède d'électrons, plus le nombre de paramètres augmente. L'utilisation de fonctions multipolaires d'ordre supérieur devient nécessaire (atome d'iode : 53 électrons, orbitales s, p et d).

- **Symétrie locale :** il est parfois nécessaire d'imposer une symétrie locale à la densité de déformation qu'elle soit cristallographique ou approchée pour limiter le nombre de paramètres.

- **Equivalence chimique :** on peut imposer à des d'atomes d'avoir des valeurs de paramètres identiques, dans le cas où ils présentent des similitudes du point de vue chimique. En fonction du degré de similitude, cela peut aller du seul couple κ et κ' jusqu'à une modélisation multipolaire totalement identique

Pour réaliser un affinement multipolaire de qualité, il s'agit de mettre en place une stratégie adéquate (successions d'étapes conduisant à l'affinement de paramètres différents) permettant de limiter les effets de corrélation entre paramètres. Dans le cas de NaI_3O_8, système assez complexe (dû à l'iode qui est un atome lourd), la stratégie est d'autant plus difficile à mettre en œuvre. L'inspection de l'allure des facteurs de diffusion atomique de cœur et de valence en fonction de la résolution pour les différents atomes constituant le système, est indispensable pour établir une bonne stratégie. L'évolution des facteurs de diffusion des atome d'iode, de sodium et d'oxygène en fonction de la résolution sont présentés sur la figure 13.

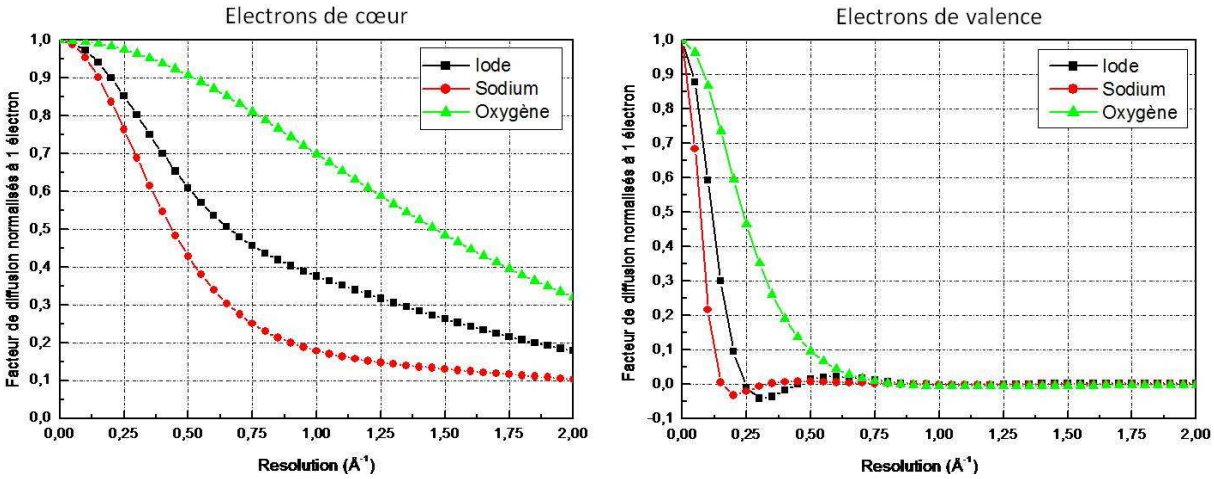


Figure 13 : Evolution des facteurs de diffusion (en électrons) normalisés à un électron pour les différents atomes constituant NaI_3O_8 en fonction de la résolution $\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$.

On constate que la contribution des électrons de cœur reste importante à hauts angles, l'information concernant la valence est surtout situé à basse résolution et devient très rapidement négligeable à haut angle. Ainsi au delà de 0.75 $Å^{-1}$, il n'y a plus de contribution des électrons de valence.

Les mesures par DRX sur monocristal réalisées à SOLEIL ont permis d'obtenir des données de bonnes qualités. Néanmoins, des corrections d'absorption et d'extinction précises sont nécessaires afin de pouvoir réaliser des cartes de densité de charges pour NaI_3O_8. Ces études seront par la suite corrélées aux études ONL entreprises au laboratoire sur ce composé.

III. Génération de Seconde Harmonique sur poudre

Le test GSH permet de vérifier l'absence de centre d'inversion dans les composés synthétisés **[31]**. Pour cela, on utilise un laser infrarouge à une longueur d'onde $\lambda = 1.064$ µm que l'on envoie sur l'échantillon. Dans le cas d'un matériau non centrosymétrique, il y a

conversion de fréquence à la sortie du matériau qui émet un rayonnement vert à la longueur d'onde λ = 0.532 µm. Plus le signal observé est fort, plus l'efficacité de conversion de fréquence est importante. Ainsi il est possible de comparer les échantillons avec une référence (KDP, α-$LiIO_3$). Différents paramètres comme la taille des grains, leur orientation, la morphologie peuvent influencer la réponse du matériau.

Les échantillons ont été préalablement préparés de la même façon : broyés et placés entre deux lames de verre dans une rondelle en nylon afin d'avoir une même épaisseur de composé traversée par le laser (Figure 14). Il s'agit d'une observation qualitative par le biais de comparaisons visuelles. Pour connaître les propriétés ONL avec précision du matériau, il est nécessaire d'avoir des monocristaux millimétriques voire centimétriques.

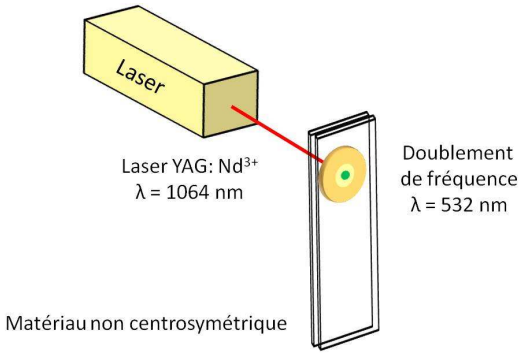


Figure 14 : Test de Génération de second harmonique sur un matériau non centrosymétrique.

IV. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage *JEOL 840* génère un faisceau d'électrons très fin accéléré pour balayer point par point la surface de l'échantillon. Le faisceau incident vient toucher l'échantillon et provoque l'émission d'électrons rétrodiffusés et d'électrons secondaires (Figure 15) qui sont recueillis par des détecteurs spécifiques. Les électrons émis transmettent un signal à l'écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon.

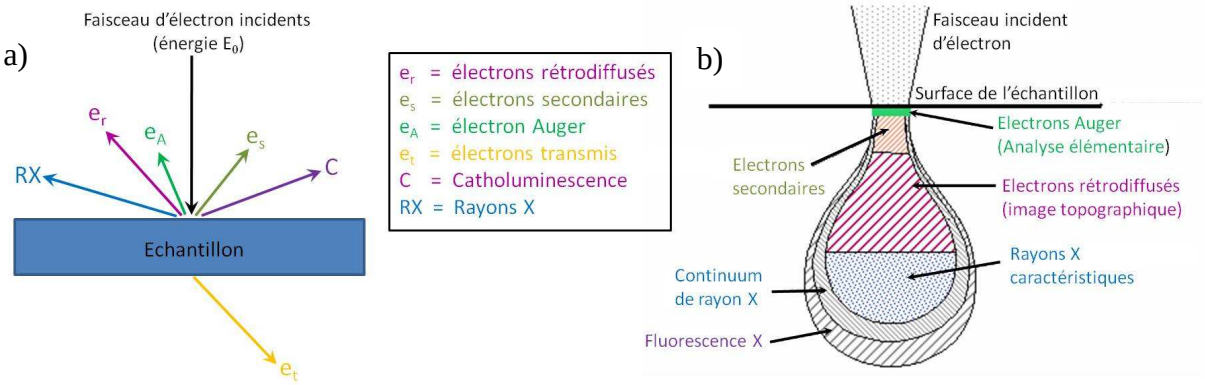


Figure 15 : interaction schématique entre le faisceau d'électrons incident et la surface d'un échantillon (a) et poire de diffusion (b).

En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons forme un volume d'interaction appelé « poire de diffusion ». Sa forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon (Z). Les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits dans la poire de diffusion sont utilisés pour former des images (Electrons secondaires, rétrodiffusés) ou pour effectuer des micro-analyses physico-chimiques (Rayons X). Dans le cas où le flux d'électrons incidents est trop important et où les électrons émis ne sont plus évacués, il se produit un phénomène de charges qui induit des déplacements d'images. La détection se fait uniquement si les électrons incidents peuvent atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection (résolution spatiale) dépend de l'énergie du rayonnement incident (E_0). L'image du microscope est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires à la surface de l'échantillon. L'image résulte de l'accumulation des signaux générés par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique. Le grandissement observé est déterminé par le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon.

Le canon à électron (Figure 16), une triode thermoélectrique permet de produire le faisceau d'électrons primaire. Le filament de la cathode en tungstène formé en V est chauffé à 2700 K et a une durée de vie de 40 à 120 heures. Le filament, connecté à une haute tension (1-30 KV) est placé dans un cylindre (wehnelt) au dessus de l'anode connectée à la masse. Le potentiel du wehnelt diffère légèrement de celui du filament afin de pouvoir régler l'intensité du faisceau et de ramener les électrons émis sur l'axe optique qui forme le « cross-over » jouant le rôle de source virtuelle d'électrons. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode.

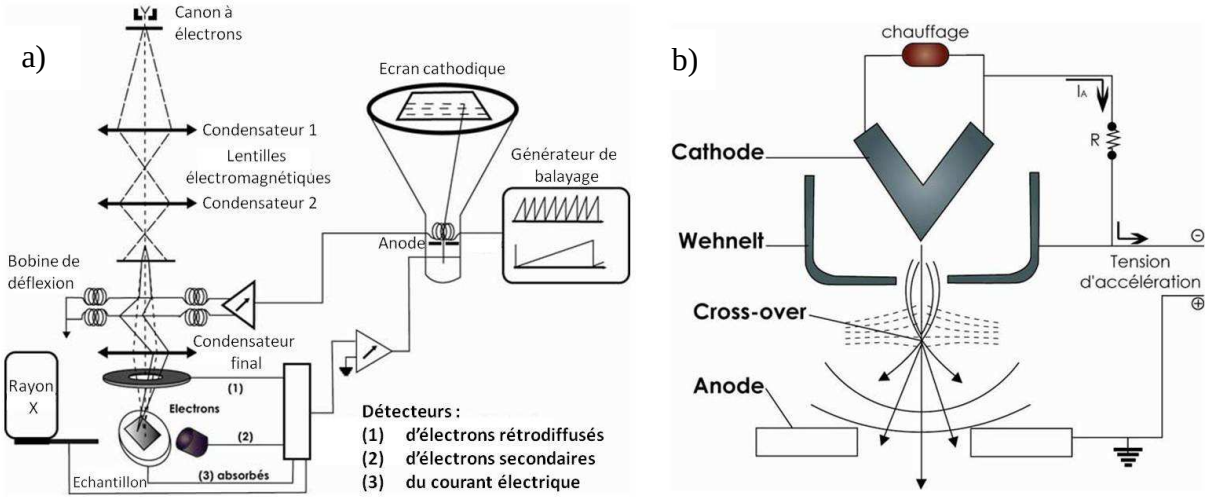


Figure 16 : Schéma de fonctionnement du MEB (a), canon à électron (b).

La colonne électronique est constituée de trois lentilles électromagnétiques, destinées à focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel. Les meilleures performances dépendent essentiellement de la brillance du faisceau (canon) et des propriétés optiques de la dernière lentille, l'objectif. Les bobines de déflexion dans la colonne permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau.

Chaque type d'électrons émis par l'échantillon possède un détecteur propre. Ainsi le détecteur d'électrons secondaires est un système de collection découvert en 1960 par Everhart et Thornley. Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+300V) pour être accélérés vers le scintillateur (10 kV) qui les transforme en photon. Les photons arrivent à un photomultiplicateur via un guide d'onde où ils sont de nouveau convertis en électrons qui se multiplient rapidement grâce à une succession de dynodes. Le gain de ce détecteur est de l'ordre de 10^6. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés, est constitué de diodes en silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface (A=B). En mode composition (A+B), les images obtenues d'un échantillon poli mettent en valeur les phases présentes. En mode topographie (A-B), les signaux du mode composition s'annulent et laissent place à ceux de la topographie qui s'accumulent. La détection de rayons X est réalisée via un détecteur en énergie, une diode silicium dopée au lithium. Chaque photon qui arrive dans la diode crée en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie du photon. Le spectre ainsi obtenu est un histogramme du nombre d'impulsions en fonction de l'énergie des photons X. Les analyses de type EDS (Energie Dispersive Spectroscopy) sont possibles pour des éléments plus lourds que l'atome d'oxygène.

Le MEB a été utilisé pour effectuer des images photographiques afin d'identifier la morphologie des monocristaux et leurs dimensions. Des analyses élémentaires par spectroscopie des Rayons X ont aussi permis de doser approximativement le pourcentage molaire des éléments les plus lourds présents dans certains échantillons.

V. Techniques spectroscopiques

V.1 Spectroscopie infrarouge sur poudre

Les spectres infrarouges ont été effectués sur un spectromètre *Nicolet Magma 550* dans le domaine spectral 4000-650 cm^{-1} (2.5-15.4 μm) au Département de Chimie Moléculaire (DCM). Dans l'infrarouge, les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (infrarouge proche) voire de rotation (infrarouge lointain).

Les bandes d'absorption observées sur les spectres obtenus ne peuvent pas être interprétées après 650 cm^{-1} (14.4 µm) du fait de la technique utilisée (ATR). Les bandes d'absorption présentes autour de 750 cm^{-1} sont dues aux vibrations des liaisons I-O du groupement IO_3^-. Ils existent quatre modes principaux de vibration pour l'anion iodate qui sont actives en infrarouge et en Raman **[32]**:

(1) υ_1 : élongation symétrique O-IO_2 à 630-780 cm^{-1} (12.8-15.9 µm)

(2) υ_2 : déformation symétrique –O· IO_2 à 350-400 cm^{-1} (25-28.6 µm)

(3) υ_3 : élongation antisymétrique à 730-820 cm^{-1} (12.2-13.7 µm)

(4) υ_4 : déformation asymétrique à 330 cm^{-1} (30.3 µm)

Dans les composés iodates, les bandes d'absorption dominantes se trouvent entre 700 cm^{-1} et 800 cm^{-1}, les modes de vibration correspondants sont : υ_1, $2\upsilon_2$, υ_3, $2\upsilon_4$ et $\upsilon_2 + \upsilon_4$. Des travaux ont montré que le mode υ_3 pouvait se fragmenter en deux sous modes υ_{3a} et υ_{3b} **[33]**
Les bandes de vibration de liaison M-O dans les structures d'iodates se situent généralement entre 400 cm^{-1} et 500 cm^{-1}.

Un composé est considéré comme transparent lorsque la transmittance est supérieure à 50%. En spectroscopie infrarouge ou Raman, les bandes d'absorption sont données en nombre d'onde $\bar{\upsilon}$ (cm^{-1}) alors qu'en optique, la transparence est exprimée par la longueur d'onde λ (µm). Pour passer de l'un à l'autre, on utilise la relation : $\bar{\boldsymbol{\upsilon}}\ (\mathbf{cm^{-1}}) = \frac{\mathbf{10000}}{\boldsymbol{\lambda}\ (\boldsymbol{\mu}\mathbf{m})}$.

Une molécule peut être modélisée comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres mécaniquement. L'excitation par une émission infrarouge d'un des oscillateurs se traduit donc à priori par l'excitation simultanée de tous les oscillateurs, aussi bien en élongation qu'en déformation. L'ensemble des atomes de la molécule vibre donc avec une même fréquence υ autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations d'ensemble de la molécule est appelée mode normal de vibration.

Pour exciter l'oscillateur mécanique afin qu'il entre en vibration, il faut une interaction avec l'onde électromagnétique conduisant à un transfert d'énergie. Cela se produit quand la vibration fait varier le moment dipolaire de la molécule. Dans ce cas, il y a interaction entre le dipôle et le champ électrique de l'onde. La transition se produira lorsque l'on aura $\Delta E = h\upsilon$, différence d'énergie entre le niveau fondamental et le premier niveau de vibration excité. Par conséquence, seules les vibrations influençant le moment dipolaire $\vec{p}$, sont actives en IR avec

une énergie absorbée proportionnelle à cette variation. Ainsi, des groupements très polaires tels que C=O, N-O, O-H créent généralement des absorptions IR les plus fortes.

En phase solide, la spectroscopie IR met en évidence des spectres en partie semblable à ceux observés dans l'UV/visible et se présentent sous la forme d'une suite de bandes d'absorption. Ceci est dû aux transitions de rotation qui se superposent aux transitions de vibration. L'énergie mise en jeu dans les rotations est beaucoup plus faible et la durée de vie des états de rotation très brève compte tenu des chocs se produisant dans la phase condensée. Une énergie mal définie d'après le principe d'incertitude d'Heisenberg est associée à une brève durée de vie. L'incertitude sur la valeur de l'énergie devient alors du même ordre de grandeur que l'écart entre niveaux de rotation. Une bande, plus ou moins large, centrée sur la fréquence caractéristique de vibration est alors observable.

La technique de l'A.T.R (*Attenuated Total Reflection*) a été utilisée pour les enregistrements des spectres infrarouges (figure 17). Il s'agit d'une méthode directe, l'échantillon à l'état solide est placé à la surface du cristal de diamant de la cellule sans aucun dispositif supplémentaire. Cette technique permet d'observer uniquement les différentes bandes d'absorption du produit étudié sans ambiguïté. Il n'est pas nécessaire de réaliser des pastilles de KBr contenant le composé à analyser. Ainsi, il est possible de s'affranchir des problèmes liés à l'hygroscopicité.

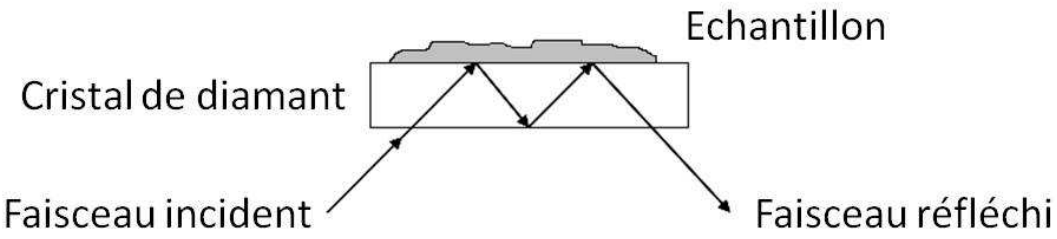


Figure 17 : Schéma de principe de l'ATR (*Attenuated Total Reflection*).

Avant l'enregistrement du spectre infrarouge de l'échantillon, il est nécessaire de purger l'appareil par circulation de dioxyde d'azote afin d'éliminer les gaz atmosphériques. Ensuite, il convient de faire un enregistrement du background (détection d'eau et autres gaz résiduels) qui est soustrait automatiquement au spectre infrarouge de l'échantillon.

Le faisceau IR traverse en réflexion le cristal de diamant. Une onde évanescente, émergeant du cristal de diamant est absorbée par l'échantillon, cette onde est responsable du spectre infrarouge observé. La profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 μm. Cette

technique est donc particulièrement intéressante car il y a peu de risque de saturation des pics. La technique de l'A.T.R. fournit une information de surface. L'interprétation des bandes d'absorption est limitée à 650 cm^{-1} (15.4 μm), valeur à laquelle le diamant absorbe à son tour.

V.2 Spectroscopie infrarouge sur monocristal de NaI_3O_8

L'enregistrement de spectres infrarouge dans le domaine spectral 7500-400 cm^{-1} (1.33-25 □m) sur un monocristal de NaI_3O_8 (3 x 3 x 1.5 mm) a été réalisé sur un spectromètre *Bruker Vertex 70v* à transformée de Fourier (FT-IR) équipé d'une pompe à vide permettant d'obtenir un vide primaire dans la cellule de mesure. Cet appareillage permet de couvrir des domaines spectraux différents, ainsi il est possible de travailler entre 12000 et 250 cm^{-1} (séparatrice *KBr*) ou entre 710-10 cm^{-1} (séparatrice *FIR BMS Si*). Ce spectromètre est muni d'un détecteur *RT-DLaTGS*.

Le faisceau infrarouge est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau est ensuite recueilli sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme correspondant à la signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme qui est la somme de toutes les fréquences du faisceau, est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

V.3 Spectroscopie UV-Visible

La transparence dans le domaine du proche UV et dans le visible d'un monocristal de NaI_3O_8 a été réalisée avec un spectrophotomètre ultraviolet-visible *Perkin Elmer Lambda 900 UV/Vis/NIR*. La source de radiation est assurée par un filament de tungstène (émission 350-1700 nm), et une lampe à arc au deutérium (émission 190-400 nm). Le détecteur est un photomultiplicateur R6872. Ce spectrophotomètre a également été couplé avec un détecteur Peltier PbS pour le proche infrarouge permettant d'élargir la gamme spectrale entre 57000 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} (0.175-3.3 μm).

V.4 Spectroscopie Raman

Des échantillons de $TiO(IO_3)_2$ ont été analysés par spectroscopie Raman. Un faisceau monochromatique généré par un laser continu de fréquence υ_0, est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie est définie par la relation $E_0 = h\upsilon_0 = hc/\lambda_0$. Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés, une toute petite partie est diffusée. Si la diffusion se fait à la même fréquence υ_0 que la radiation incidente, il s'agit de la diffusion Rayleigh (élastique) alors que s'il y a changement de fréquence, il s'agit dans ce cas de la diffusion Raman (inélastique) qui représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents (Figure 18). La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman.

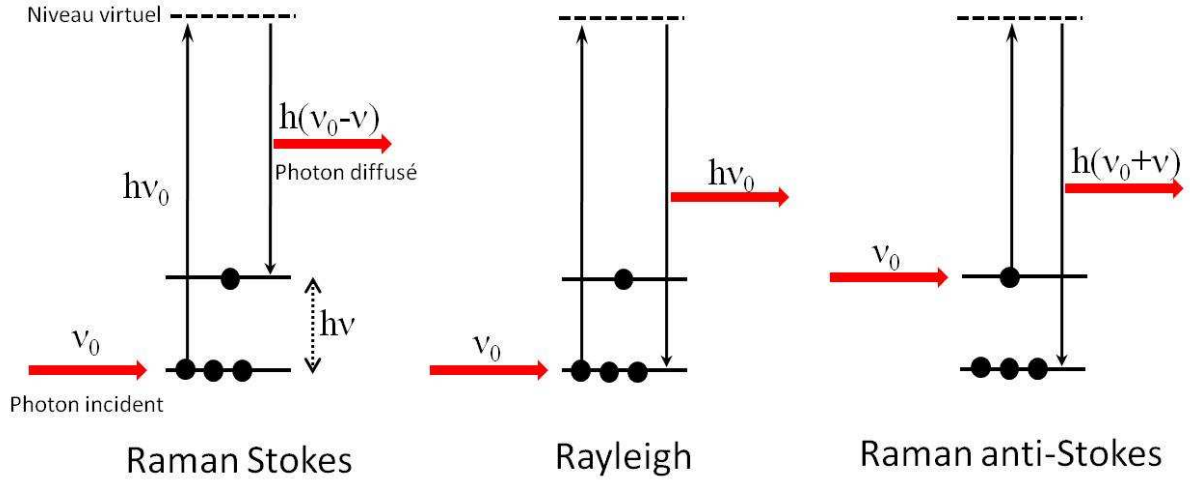


Figure 18 : Mécanisme de diffusion Rayleigh et Raman.

Si la fréquence $\upsilon_0 - \upsilon$ du photon diffusé est inférieure à l'énergie υ_0 du photon incident, il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule et perte d'énergie pour le photon, il s'agit de la raie Stokes. Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence $\upsilon_0 + \upsilon$, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule et gain d'énergie pour le photon, il s'agit de la raie anti-Stokes. En diffusion Raman, on ne considère que la diffusion Stokes plus intense que la diffusion anti-Stokes. De plus l'intensité de cette dernière diminue rapidement lorsque la population du niveau excité diminue avec υ. Un spectre Raman donne l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé qui est positive avec les raies Stokes et nulle avec la diffusion Rayleigh. Cette différence de fréquence est convertie en général en nombre d'onde défini par la relation $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) = $1/\lambda = \nu/c$.

VI. Étude de photoluminescence

Certains iodates dopés par des éléments luminescents permettent d'envisager un effet laser. Une étude de luminescence, a consisté à mesurer des spectres d'émission et de durée de vie sur des composés dopés par le néodyme Nd^{3+} ou l'ytterbium Yb^{3+}. Ces mesures sur poudre ont été réalisées au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescent (LPCML) à Lyon avec A. Brenier.

Les mesures de fluorescence ont été réalisées avec un montage optique comprenant un laser YAG: Nd^{3+} de marque *Coherent* triplé en fréquence (355 nm) qui pompe un OPO de marque *BMIndustries* accordable entre 450 et 2000 nm. La luminescence est détectée à l'aide d'un monochromateur de type *Jobin-Yvon HRS2* équipé d'un réseau blasé à 1 μm. Le signal d'émission est moyenné sur plusieurs pulses excitateurs par un *Boxcar Stanford Research SR250*. La détection se fait par un photomultiplicateur *Hamamatsu R1767*. Les durées de vie sont mesurées à l'aide d'un oscilloscope *Lecroy WaveRunner 204 Xi* 2GHz avec une résistance de charge de 625 Ω pour que le temps de réponse de l'appareillage soit beaucoup plus court que la durée de vie de fluorescence.

Les études sur poudre ne sont qu'une étape préliminaire qui permet de déceler les phénomènes de « Quenching » néfastes pour des matériaux laser. Une étude complète nécessite l'obtention de monocristaux de plus grande dimension. Pour l'ion néodyme, la durée de vie dépend uniquement de la matrice et de la concentration en ions dopants contrairement aux ions ytterbium où la taille des grains est aussi importante à cause du phénomène de piégeage radiatif. Les mesures sur le néodyme donnent de bonnes indications sur l'efficacité du matériau massif, alors qu'avec l'ytterbium, il faut être plus prudent avec les résultats observés sur poudre, ne révélant pas forcement ce qui se passe dans un monocristal.

Ainsi des enregistrements de spectre de luminescence et de durée de vie pour Nd^{3+} et Yb^{3+} ont été réalisés sur plusieurs échantillons iodates dopés. Dans le cas de transitions à deux niveaux E_1 et E_2 respectivement peuplés par N_1 et N_2 électrons, deux processus se produisent, l'absorption (1) et l'émission spontanée (2).

- Absorption : un photon d'énergie $h\upsilon = E_2-E_1$ peut être absorbé par le système et augmenter la population de N_2. La population N_1 décroit selon l'équation :

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}N_1(t)\rho(\upsilon)$$

Où B_{12} est le coefficient d'Einstein pour l'absorption et $\rho(\upsilon)$ la densité des photons incidents de fréquence : $\upsilon = \frac{E_2-E_1}{h}$.

- Emission spontanée : un électron du niveau E_2 peut spontanément revenir dans le niveau fondamental E1 et émet un photon d'énergie hυ = E_2-E_1. La population de N2 décroit selon l'équation :

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2(t)$$

L'intégration de cette équation montre une décroissance exponentielle avec une constante de temps appelé aussi temps de vie τ des atomes dans l'état excité, telle :

$N_2(t) = N_2(t_0)e^{-t/\tau}$ où t_0 est le temps initial et $\tau = \frac{1}{A_{21}}$, le temps de vie (s).

Dans le cas de système où le niveau excité (i) peut se relaxer vers plusieurs niveaux inférieurs (j), le temps de vie est alors défini par : $\tau = \frac{1}{\sum_j A_{ij}}$ où A_{ij} (s^{-1}) est la probabilité d'émission spontanée selon la transition i vers j.

VI.1 Étude de l'ion Nd^{3+} en photoluminescence

L'ion néodyme est très utilisé dans les lasers solides. La multitude de niveaux excités susceptibles d'être pompés avec des diodes laser rend cet ion particulièrement intéressant dans le visible et le proche infrarouge. Cet ion présente trois longueurs d'onde principales d'émission laser, à environ 914 nm (transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$), 1064 nm (transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) et 1342 nm (transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) **[34]**. La longueur d'onde à 1064 nm est bien connue et utilisée dans le laser YAG: Nd^{3+}. Ces trois émissions proviennent d'une excitation commune à λ = 750 nm ou λ = 800 nm, il s'agit à chaque fois du même niveau émetteur $^4F_{3/2}$. Cet ion présente des bandes d'absorption fines et des temps de vie relativement faibles. Le laser à néodyme présenté dans la figure 19 est un laser à quatre niveaux d'énergie.

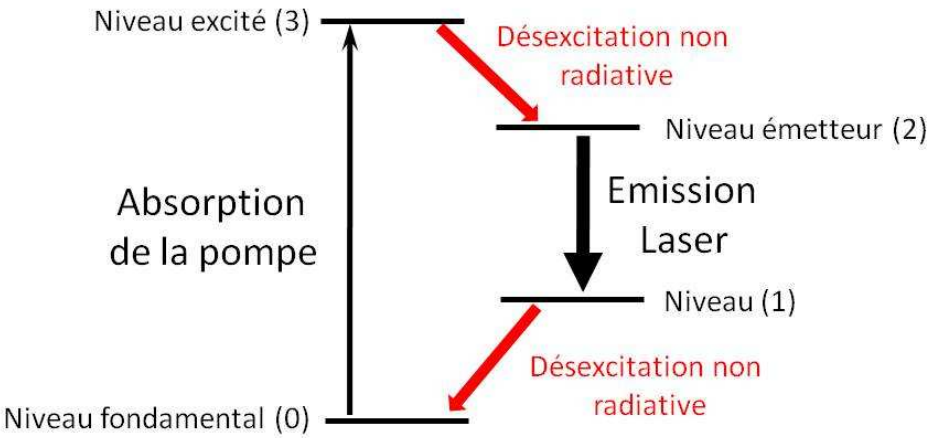


Figure 19 : Principe d'un laser à quatre niveaux d'énergie (Laser à néodyme).

L'excitation du niveau fondamental (0) vers niveau excité (3) est effectuée par pompage optique. Une désexcitation non radiative s'ensuit rapidement vers le niveau émetteur (2). Ce niveau à l'état métastable où des ions excités peuvent coexister par accumulation permet l'émission laser radiative par émission stimulée. L'efficacité de l'émission laser dépend de l'éloignement du niveau fondamental de l'état excité (1). Ainsi plus la population au niveau (1) est faible, plus la différence de population permettant l'émission laser (transition (2) →(1)) augmente et améliore l'efficacité de l'émission laser. Le passage du niveau (1) au niveau fondamental (0) se fait via une désexcitation non radiative.

Les spectres de luminescence non polarisés pour l'ion Nd^{3+} ont été réalisés à température ambiante et parfois à 200°C (plaque de chauffage adéquate), sous une excitation laser pulsée (10 pulse/s de 10 ns) de longueur d'onde 800 ou 805 nm avec une résistance de 100 kΩ.

VI.2 Étude de l'ion Yb^{3+} en photoluminescence

L'ion ytterbium comporte seulement deux niveaux d'énergie, et contrairement au néodyme, il possède une durée de vie de l'état excité supérieure permettant un stockage de l'énergie. L'unique transition électronique ($^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) permet une émission laser stimulée avec une faible section efficace effective, ceci est dû à une absence d'absorption à l'état excité. Ainsi l'énergie thermique déposée est plus faible que pour les autres éléments luminescents. L'ytterbium permet aussi une concentration du dopant souvent plus élevée qu'avec le néodyme. L'ion Yb^{3+} présente trois bandes d'absorption aux environs de 900 nm, 940 nm et 980 nm. L'absorption à 980 nm correspond à une transition qui met en jeu les deux niveaux Stark de plus basse énergie des états fondamental et excités. Le laser à ytterbium est un laser à quasi-trois niveaux, qui par conséquent oblige un éclatement des sous niveaux Stark de l'état fondamental pour avoir un laser efficace (Figure 20). C'est d'ailleurs le cas dans la majeure partie des matériaux dopés ytterbium, où un éclatement de l'ordre de 200-600 cm^{-1} est observé, comparable à l'énergie apportée par l'agitation thermique à température ambiante (210 cm^{-1}) **[35]**. L'ytterbium est à l'origine de spectre d'émission large correspondant à la superposition de plusieurs émissions d'énergie très proche (sous niveaux Stark). Yb^{3+} permet le développement de sources laser accordables ou femtosecondes pompés par diode.

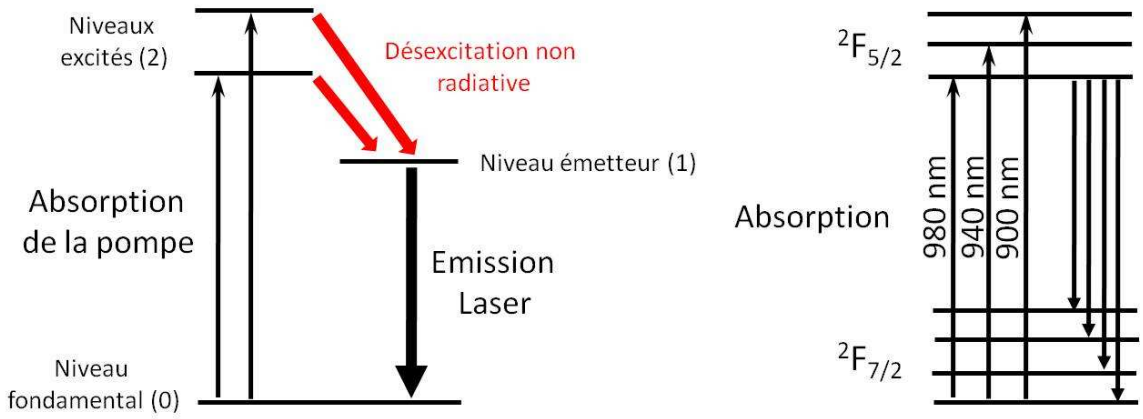


Figure 20 : Principe d'un laser à trois niveaux d'énergie (ytterbium) et sous niveaux Stark.

L'excitation de l'ion se fait par pompage optique (transition niveau fondamental vers niveaux excités). Une désexcitation rapide s'ensuit vers le niveau métastable (1). Ce niveau est à l'origine de l'émission laser qui se produit de façon radiative vers le niveau fondamental (0). Ce laser à trois niveaux rend difficile l'inversion de population. Ainsi, il est nécessaire de peupler le niveau métastable (1) tout en vidant le niveau fondamental (0), mais lorsque le laser fonctionne, le niveau fondamental se repeuple rapidement et l'inversion de population cesse d'augmenter, limitant l'effet laser.

Les spectres de luminescence non polarisés pour l'ion Yb^{3+} ont été réalisés à température ambiante et à 200°C (plaque de chauffage adéquate), sous une excitation laser pulsée (10 pulse/s de 10 ns) de longueur d'onde 953 nm avec une résistance de 10 kΩ. Les enregistrements ont été effectués avec un retard de la porte de 20 µs.

VII. Analyses thermiques

Les analyses thermiques ont été réalisées par DSC (Differential Scanning Calorimetry) sur un appareil *Netzsch ATD-DSC 404S*. Deux nacelles en alumine, l'une contenant l'échantillon à analyser sous forme de poudre et l'autre contenant la référence (l'alumine sous forme de poudre ou de morceaux) sont placées sur la tête DSC (Figure 21). L'ensemble est placé dans un four régulé en température sous atmosphère d'argon. Les deux nacelles subissent le même cycle de température, et l'énergie nécessaire pour maintenir les deux creusets à la même température est mesurée. Elle est proportionnelle à la quantité de chaleur absorbée ou émise par l'échantillon. La vitesse de chauffe ou de refroidissement est de l'ordre de 5°C/min. L'appareil peut être utilisé pour analyser des échantillons jusqu'à 1600°C.

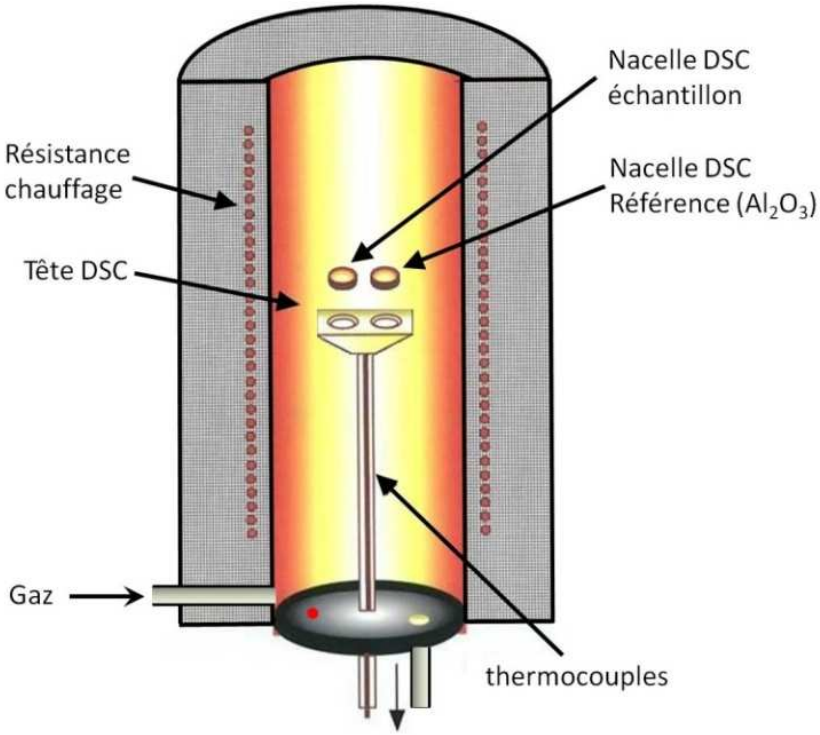


Figure 21 : Schéma du système d'analyse DSC (*Differential Scanning Calorimetry).*

L'analyse DSC est effectuée sous flux gazeux (inerte, oxydant où réducteur). Tout changement d'état physique tel qu'une fusion, une transition de phase, une cristallisation ou des réactions chimiques font apparaître une absorption (endothermique) ou libération (exothermique) de chaleur au sein de l'échantillon. Le calorimètre est conçu pour déterminer les enthalpies de ces processus en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence inerte à la même température **[36, 37]**. Les pics observés sur les courbes DSC sont mesurés en traçant les tangentes des pentes des pics. La température « onset » correspond donc au début du phénomène thermique.

Des analyses thermiques à basse température ont été réalisées sur des composés pouvant présenter des transitions de phases ou tout autre phénomène d'absorption ou de libération de chaleur à basse température. L'appareil de mesure est une *DSC 7 Perkin Elmer* qui permet d'établir la caractérisation de matériaux dans une gamme de température allant de -180°C à 600°C sous atmosphère neutre. Les mesures à basse température sont assurées par un système de cryogénie adapté avec de l'azote liquide N_2 se trouvant en dessous du four contenant les nacelles (Figure 22). Le transfert de chaleur est assuré par un diffuseur en aluminium. Les nacelles utilisées sont spécifiques à ce type d'appareil, il s'agit de capsules serties en aluminium. La référence utilisée est une capsule vide.

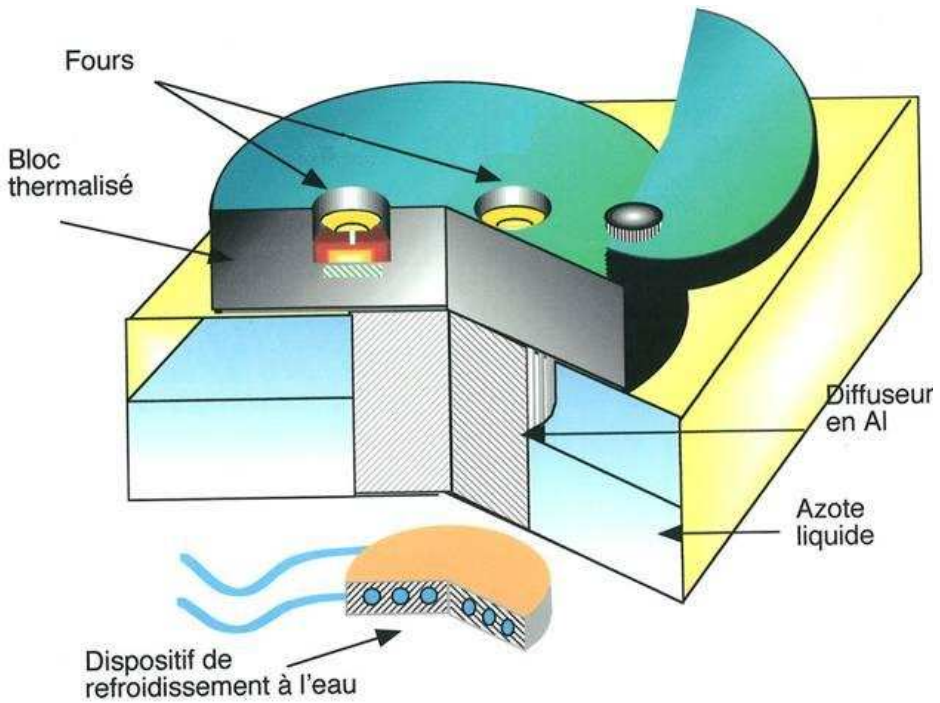


Figure 22 : Schéma du système d'analyse de la *DSC 7 Perkin Elmer* basse Température.

VIII. Calculs DFT et analyse ELF

Ces informations viennent compléter la partie théorie du chapitre III sur les anions $[I_3O_8]^-$ et plus précisément sur le composé $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ qui a soulevé des interrogations quant à la liaison longue I2-O23 = 2.201(4) Å dans l'entité $[I_3O_8]^-$ et à l'interaction courte I5···O43 = 2.316(5) Å dans le complexe $[HIO_3]\cdot[IO_3]^-$. Il s'agit des résultats obtenus en collaboration avec Hélène Jamet du Département de Chimie Moléculaire de Grenoble (DCM) et Julien Pilmé du Laboratoire de Chimie Theorique de Paris (LCT).

Les calculs ont été réalisés avec les bases décrites par Begovic et ses collaborateurs qui ont obtenu de très bons résultats dans leur investigation sur les isomères HIO et HIO_2 **[38]**. Ces bases sont données dans le tableau 4. Il s'agit pour les atomes d'hydrogène de la base ***6-311++G(3df,3pd)***, pour les atomes d'oxygène de la base ***lanl2DZdp*** utilisant une base double-ζ pour la valence complétée par une fonction de polarisation d et une fonction diffuse p. Pour finir la base ***lanl2DZspdf*** contenant les fonctions diffuses s et p ainsi que les fonctions de polarisation p et d, combinée au potentiel de cœur relativiste ECP de Wadt et Hay **[39]**, a été utilisée pour les atomes d'iode. Les calculs ont été réalisés avec la fonctionnelle hybride ***B3LYP*** **[40, 41]**. Pour l'analyse ELF sur le complexe $[HIO_3]\cdot[IO_3]^-$, la fonction d'onde a été calculée directement sur les structures cristallographiques dans le composé $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ sans optimisation de géométrie, de petites variations de structure pouvant induire d'importants changements.

Tableau 4 : Ensemble de bases utilisées dans les calculs DFT.

Pour iode	**ECP pour iode I-ECP 3 46**	**Pour oxygène**	**Pour hydrogène**
s 2 1.00 0.724200000 -2.973104800 0.465300000 3.482764300	**potentiel f** 5 0 1.071570200 -0.074762100 1 44.19360280 -30.08112240 2 12.93676090 -75.37227210 2 3.195641200 -22.05637580 2 0.858980600 -1.697958500	**s 7 1.00** 7817.000000 0.001176000 1176.000000 0.008968000 273.2000000 0.042868000 81.17000000 0.143930000 27.18000000 0.355630000 9.532000000 0.461248000 3.414000000 0.140206000	**s 3 1.00** 33.86500000 0.025493800 5.094790000 0.190373000 1.158790000 0.852161000
s 1 1.00 0.133600000 1.000000000	**potentiel s-f** 5 0 127.9202670 2.938003600 1 78.62114650 41.24712670 2 36.51462370 287.8680095 2 9.906568100 114.3758506 2 1.942008600 37.65477140	**s 2 1.00** 9.532000000 -0.154153000 0.939800000 1.056914000	**s 1 1.00** 0.325840000 1.000000000
s 1 1.00 0.056900000 1.000000000	**potentiel p-f** 5 0 13.00353040 2.222263000 1 76.03314040 39.40908310 2 24.19616840 177.4075002 2 6.405343300 77.98894620 2 1.585178600 25.75476410	**s 1 1.00** 0.284600000 1.000000000	**s 1 1.00** 0.102741000 1.000000000
p 2 1.00 1.290000000 -0.209237700 0.318000000 1.103534700	**potentiel d-f** 5 0 40.42781080 7.052436000 1 28.90843750 33.30416350 2 15.62689360 186.9453875 2 4.144285600 71.96883610 2 0.937723500 9.363065700	**p 4 1.00** 35.18000000 0.019580000 7.904000000 0.124200000 2.305000000 0.394714000 0.717100000 0.627376000	**p 1 1.00** 3.000000000 1.000000000
p 1 1.00 0.105300000 1.000000000		**p 1 1.00** 0.213700000 1.000000000	**p 1 1.00** 0.750000000 1.000000000
p 1 1.00 0.033000000 1.000000000		**p 1 1.00** 0.067300000 1.000000000	**p 1 1.00** 0.187500000 1.000000000
d 1 1.00 0.292000000 1.000000000		**d 1 1.00** 0.961000000 1.000000000	**d 1 1.00** 1.000000000 1.000000000
f 1 1.00 0.441000000 1.000000000			**s 1 1.00** 0.036000000 1.000000000

Pour avoir une référence, des structures en phase gazeuse du complexe $[HIO_3]\cdot[IO_3]^-$ ont été optimisées avec les mêmes bases et la même fonctionnelle pour fixer la distance interatomique I5···O43 à différentes valeurs : 2 Å, 2.1 Å, 2.2 Å, 2.3 Å et 2.4 Å. Les coordonnées cartésiennes des structures optimisées sont présentées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Coordonnées cartésiennes des complexes $[HIO_3]\cdot[IO_3]^-$ optimisées avec différentes distances interatomiques I5-O43.

Atome (Z)	**$d_{I...O}$=2.0Å**	**x**	**y**	**z**
I(53)		-1.756040	-0.057060	0.226490
I(53)		1.597020	0.063930	-0.255220
O(8)		1.884430	1.593370	0.644390
O(8)		-0.253020	0.610100	-0.783480
O(8)		-2.232690	-1.490810	-0.743830
O(8)		3.411420	-0.757200	0.184550
O(8)		0.787670	-1.088190	0.907140
O(8)		-2.963990	1.222350	-0.154990
H(1)		3.357290	-1.081010	1.092470

Atome (Z)	**$d_{I...O}$=2.1Å**	**x**	**y**	**z**
I(53)		-1.800657	-0.055497	0.217740
I(53)		1.639614	0.052528	-0.244386
O(8)		1.909890	1.617467	0.593912
O(8)		-0.315901	0.579924	-0.799195
O(8)		-2.312201	-1.493144	-0.732863
O(8)		3.481284	-0.712307	0.140651
O(8)		0.885970	-1.073340	0.966579
O(8)		-3.013705	1.231292	-0.123583
H(1)		3.452596	-1.041815	1.048211
Atome (Z)	**$d_{I...O}$=2.2Å**	**x**	**y**	**z**
I(53)		-1.845465	-0.053719	0.210637
I(53)		1.683547	0.045582	-0.234220
O(8)		1.939676	1.632526	0.562496
O(8)		-0.376714	0.549633	-0.818390
O(8)		-2.393416	-1.496194	-0.715893
O(8)		3.543875	-0.682012	0.094389
O(8)		0.976348	-1.062836	1.011153
O(8)		-3.059042	1.241219	-0.102146
H(1)		3.535805	-1.027430	0.997030
Atome (Z)	**$d_{I...O}$=2.3Å**	**x**	**y**	**z**
I(53)		-1.923560	-0.029567	0.141217
I(53)		1.705648	-0.002369	-0.161076
O(8)		1.959596	1.576470	0.649041
O(8)		-0.424135	0.540143	-0.839090
O(8)		-2.496596	-1.450866	-0.806218
O(8)		3.555742	-0.747539	0.153639
O(8)		0.972816	-1.109326	1.063678
O(8)		-3.104320	1.297808	-0.168083
H(1)		3.539917	-1.115025	1.047954
Atome (Z)	**$d_{I...O}$=2.4Å**	**x**	**y**	**z**
I(53)		-1.934333	-0.048546	0.198875
I(53)		1.768982	0.037295	-0.213217
O(8)		2.019971	1.646340	0.533150
O(8)		-0.494476	0.511280	-0.855165
O(8)		-2.529538	-1.511899	-0.670947
O(8)		3.654094	-0.647502	-0.017944
O(8)		1.139050	-1.046302	1.082073
O(8)		-3.157732	1.246859	-0.086586
H(1)		3.712671	-0.993945	0.883457

Tous les calculs théoriques ont été effectués avec le programme *Gaussian 03* **[42]**. L'analyse topologique de la fonction de localisation des électrons (ELF) a été réalisées via la chaîne de programme *TopMod* **[43]**.

Références bibliographiques

[1] Phanon, D.; Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.: New iodate materials as potential laser matrices, preparation and characterisation of α-$M(IO_3)_3$ (M = Y, Dy) and β-$M(IO_3)_3$ (M = Y, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er), structural evolution as a function of the Ln^{3+} cationic radius. *Solid State Sci.* **9** (2007) 496-505.

[2] ICSD: Inorganic Crystal Structure Database, version 1.4.2, 2007-2.

[3] Phanon, D.; Gautier-Luneau, I.: Crystal structure of indium triiodate dihydrate, $In[IO_3]_3$•$2H_2O$. *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **221**(3) (2006) 247-248.

[4] Phanon, D.; Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.: New materials for infrared non linear optic, syntheses, structural characterisations, second harmonic generation and optical transparency of $M(IO_3)_3$ metallic iodates. *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 1123-1130.

[5] Bentria, B.; Benbertal, D.; Bagieu-Beucher, M.; Masse, R.; Mosset, A.: Crystal structure of anhydrous bismuth iodate, $Bi(IO_3)_3$. *J. Chem. Crystallogr.* **33** (2003) 867-873.

[6] Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.; Nassau, K.: Transition metal iodates VII, crystallographic and nonlinear optic survey of the 4f-iodates. *J. Solid State Chem.* **16** (1976) 173-184.

[7] Ok, K. M.; Halasyamani, P. S.: New d(0) transition metal iodates - synthesis, structure, and characterization of $BaTi(IO_3)_6$, $LaTiO(IO_3)_5$, $Ba_2VO_2(IO_3)_4$•(IO_3), $K_2MoO_2(IO_3)_4$, and $BaMoO_2(IO_3)_4$•H_2O. *Inorg. Chem.* **44**(7) (2005) 2263-2271.

[8] Phanon, D.; Bentria, B.; Jeanneau, E.; Benbertal, D.; Mosset, A.; Gautier-Luneau, I.: Crystal structure of $M(IO_3)_2$ metal iodates, twinned by pseudo-merohedry, with M^{II}: Mg^{II}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II} and Zn^{II}. *Z. Kristallogr.* **221**(9) (2006) 635-642.

[9] Chang, H. Y.; Kim, S. H.; Halasyamani, P. S.; Ok, K. M.: Alignment of lone pairs in a new polar material, synthesis, characterization, and functional properties of $Li_2Ti(IO_3)_6$. *J. Am. Chem. Soc.* **131**(7) (2009) 2426-2427.

[10] Chang, H. Y.; Kim, S. H.; Ok, K. M.; Halasyamani, P. S.: Polar or nonpolar? A^+ cation polarity control in $A_2Ti(IO_3)_6$ (A = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl). *J. Am. Chem. Soc.* **131**(19) (2009) 6865-6873.

[11] Masse, R.; Guitel, J. C.: Préparation chimique et structure cristalline de l'iodate d'argent $AgIO_3$. *J. Solid State Chem.* **32** (1980) 177-180.

[12] Rodriguez-Carvajal, J.; Roisnel, T. *FullProf program, version march 2009*, 3.5d; 2009.

[13] Hill, R. J.; Fischer, R. X.: Profile agreement indexes in Rietveld and pattern-fitting analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **23**(462-468) (1990).

[14] Young, R. A.; Wiles, D. B.: Profile shape functions in Rietveld refinements. *J. Appl. Crystallogr.* **15** (1982) 430-438.

[15] Platteau, C.: Détermination de la structure cristalline de matériaux d'intérêt pharmaceutique à partir de diagrammes de diffraction X sur poudre. *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Technologies-Lille (2004).

[16] Young, R. A.; Prince, E.; Sparks, R. A.: Suggested guidelines for the publication of Rietveld analyses and pattern decomposition studies. *J. Appl. Crystallogr.* **15** (1982) 357-359.

[17] Rietveld, H. M.: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65-71.

[18] Blessing, R. H.: An empirical correction for absorption anisotropy. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **51** (1995) 33-38.

[19] Sheldrick, G. M.: SADABS v2.10, program for empirical absorption correction of area detector data. *University of Göttingen. germany* **64** (2003) 112-122.

[20] Farrugia, L. J.: WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Crystallogr.* **32** (1999) 837-838.

[21] Altomare, A.; Cascarano, M.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; 343-350.: Completion and refinement of crystal structures with SIR92. *J. Appl. Cryst.* **26** (1993) 343-350.

[22] Sheldrick, G. M.: A short history of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **64** (2008) 112-122.

[23] Laugier, J.; Bochu, B.: Gretep V2, Grenoble thermal ellipsoids plot program (2003).

[24] Brandenburg, K. *Diamond program version 2.1c , crystal and molecular structure visualization, 1999*.

[25] Dawson, B.: Covalent bond in diamond. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **298**(1454) (1967) 264-&.

[26] Demarco, J. J.; Weiss, R. J.: Absolute X-ray scattering factors of silicon and germanium. *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **137** (1965) 1869-&.

[27] Hirshfeld, F. L.: Difference densities by least-squares refinement : fumaramic acid. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **27** (1971) 769-781.

[28] Stewart, R. F.: Electron population analysis with generalized X-ray-scattering factors - higher multipoles. *J. Chem. Phys.* **58**(4) (1973) 1668-1676.

[29] Hansen, N. K.; Coppens, P.: Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **34** (1978) 909-921.

[30] Guillot, B.; Viry, L.; Guillot, R.; Lecomte, C.; Jelsch, C.: Refinement of proteins at subatomic resolution with MOPRO. *J. Appl. Crystallogr.* **34**(214-223) (2001).

[31] Kurtz, S. A.; Perry, T. T.: A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 3798-3813.

[32] Nassau, K.; Shiever, J. W.; Prescott, B. E.: Transition Metal Iodates I. Preparation and Characterization of the 3d Iodates. *J. Solid State Chem.* **7** (1973) 186-204.

[33] Dasent, W. E.; Waddington, T. C.: Iodine-Oxygen Compounds. Part I. Infrared Spectra and Structure of Iodates. *J. Chem. Soc.* (1960) 2429-2432.

[34] Korovin, Y.; Rusakova, N.: Near-infrared luminescence of Yb^{3+}, Nd^{3+} and Er^{3+} in complexes with organic dyes. *J. Alloys Compd.* **374**(1-2) (2004) 311-314.

[35] Mougel, F.: Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR) $Ca_4TRO(BO_3)_3$, une nouvelle famille de materiaux à fonctions multiples pour l'optique, croissance cristalline, propriétés non linéraires et laser. *Thèse de Doctorat*, Université Pierre et Marie Curie-Paris (1999).

[36] Bouaziz, R.; Rollet, A. P.: L'analyse thermique, tome 2. *Ed. Gauthier-Villars* (1972).

[37] Maughton, J. L.; Mortimer, C. T.: Analyse enthalpie différentielle.

[38] Begovic, N.; Markovic, Z.; Anic, S.; Kolar-Anic, L.: Computational investigation of HIO and HIO_2 isomers. *J. Phys. Chem. A.* **108**(4) (2004) 651-657.

[39] Wadt, W. R.; Hay, P. J.: AB-initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for main group elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 284-298.

[40] Becke, A. D.: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **38**(6) (1988) 3098-3100.

[41] Becke, A. D.: Density-functional thermochemistry, 3, the role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**(7) (1993) 5648-5652.

[42] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, J. R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G.; Ayala, A. P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. *Gaussian 03 program revision A1, Gaussian Inc., Pittsburg PA., Edition*, 2003.

[43] Noury, S.; Krokidis, X.; Fuster, F.; Silvi, B.: Computational tools for the electron localization function topological analysis. *Comput. Chem.* **23**(6) (1999) 597-604.

Résumé : Le sujet de thèse a porté sur l'élaboration de iodates métalliques, matériaux pour l'ONL quadratique, qui permettraient de développer des dispositifs optiques à large bande de transparence du visible à l'IR lointain, couvrant les fenêtres de transparence II et III de l'atmosphère. La découverte de NaI_3O_8 présentant les principales caractéristiques des iodates a ouvert la voie à la recherche et caractérisation de nouvelles phases contenant le nouvel oxo-anion $[I_3O_8]^-$ de l'iode (V). Des calculs DFT ont été effectués pour décrire les liaisons I-O dans le composé $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$. En parallèle, la cristallogenèse de cristaux millimétriques de NaI_3O_8 a été réalisée par ALT puis par circulation pour déterminer ses propriétés ONL sur monocristaux. D'autres phases contenant l'anion $[IO_3]^-$ ont été obtenues par synthèse en solution d'acide nitrique concentré, par voie hydrothermale, ou par voie solide sous haute pression. Les premières caractérisations de $TiO(IO_3)_2$ montrent que c'est un matériau potentiellement intéressant pour l'ONL. L'alternance de liaisons courtes et longues, similaire à celles observées dans KTP, laisse présager des transferts de charge importants le long des chaines $\cdots$O-Ti-O$\cdots$. Les solutions solides β-$La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$ présentent une transition structurale displacive réversible en γ-$La_{1-x}Ln_x(IO_3)_3$. La température de transition de la phase non centrosymétrique aux propriétés non linéaires évolue en fonction de la taille et du pourcentage d'ions dopants insérés. Des études de photoluminescence de certaines matrices dopées avec des ions Nd^{3+} et Yb^{3+}ont été réalisées.

Mots clés : Iodates métalliques/ Optique non linéaire quadratique/ DRX sur monocristal et sur poudre/ Structures / Cristallogenèse/ Luminescence

Abstract : The thesis focused on the synthesis of metallic iodates, materials for quadratic NLO, in order to develop optical devices with a broad band of transparency from visible to far infrared, covering the II and III transparency windows of the atmosphere. The discovery of NaI_3O_8, possessing the main feature of iodates, has opened the way for research and characterization of new phases containing the new oxo-anion $[I_3O_8]^-$ of iodine(V). DFT calculations were performed to describe the I-O bonds in the $Rb_2(IO_3)(I_3O_8)(HIO_3)_2(H_2O)$ compound. Furthermore, the crystal growth of millimeter size NaI_3O_8 crystals was performed by slow lowering of temperature and by solution circulation method to determine NLO properties on single crystals. Other phases containing the $[IO_3]^-$ anion were obtained by synthesis in concentrated nitric acid solution, by hydrothermal or by solid state route under high pressure. The first characterizations of $TiO(IO_3)_2$ show a potentially interesting material for the NLO. The alternation of long and short bond lengths, similar to that observed in KTP, suggests significant charge transfer along the chains $\cdots$O-Ti-O$\cdots$. Solid solutionsβ-$La_{1-x}Ln_X(IO_3)_3$ present a reversible structural transition in γ-$La_{1-X}Ln_X(IO_3)_3$. The transition temperature for acentric phase with nonlinear properties varies according to the size and percentage of doping ions. Photoluminescence studies of some matrixes doped with Nd^{3+} and Yb^{3+} were performed.

Keywords : Metallic iodate/ Nonlinear optics/ X-ray crystal and powder diffraction/ Crystal structure/ Crystal growth/ Luminescence