

## Orientation des Molécules d'Eau dans le Cristal $\text{ClO}_4\text{Li} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

PAR LUCIENNE COUTURE-MATHIEU ET JEAN-PAUL MATHIEU

*Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne, Paris 5, France*

(Reçu le 19 novembre 1951)

Intensity measurements of the Raman lines produced by the vibrations of the water molecules in an oriented single crystal of  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  permit the determination of the orientation of these molecules in the cell and indicate how their polarizability is affected by the surrounding atoms.

L'analyse aux rayons X des cristaux de  $\text{ClO}_4\text{Li} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  montre que leur groupe de symétrie est  $C_{6v}^4-C6mc$ . Chaque atome Li est entouré de six molécules d'eau formant un octaèdre qui ne possède qu'un axe ternaire. Les atomes O de ces molécules sont situés chacun dans un plan de symétrie. La Fig. 1 donne

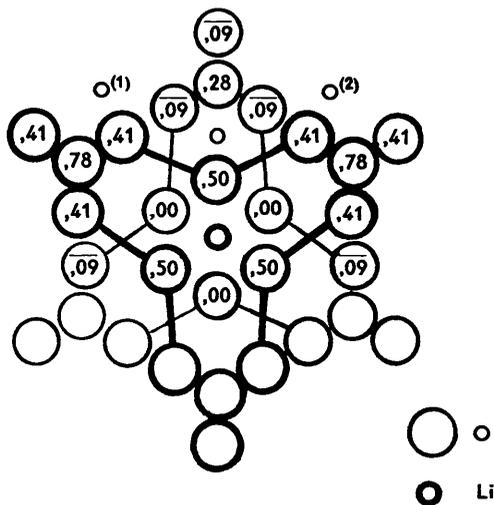


Fig. 1. Entourage du groupe  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O}_6)$  par six ions  $\text{ClO}_4$ .

une projection des atomes sur un plan normal à l'axe sénaire (West, 1934).

La situation des atomes H des molécules d'eau restait indéterminée. Nous nous proposons de montrer dans ce mémoire que l'étude du spectre de Raman d'un monocristal de perchlorate de lithium permet de déterminer l'orientation des molécules d'eau et d'en déduire la position des atomes H.

Nous partirons de l'hypothèse que chaque molécule d'eau est symétrique par rapport au plan de symétrie qui contient l'atome O: l'hypothèse contraire obligerait à considérer une maille cristalline au moins double de celle que l'on admet. Il se peut alors que la molécule soit située dans le plan de symétrie, ou que son plan soit perpendiculaire au plan de symétrie. Dans chacun des deux cas, l'orientation d'une molécule ne dépend que d'un paramètre. Prenons pour axes  $Ox, Oy, Oz$  propres à la molécule ceux qu'indique la Fig. 2, pour

axes du cristal:  $OZ$  suivant l'axe sénaire,  $Ox$  dans le plan de symétrie  $P$  contenant l'atome O considéré,

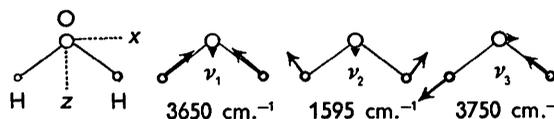


Fig. 2. Axes de référence et vibrations fondamentales de la molécule d'eau.

$Oy$  normal à ce plan. L'orientation de la molécule d'eau est fixée par la valeur de l'angle  $zOz$  que nous désignerons par  $\alpha$  dans la première de nos hypothèses (Fig. 3 (a)), par  $\beta$  dans la seconde (Fig. 3 (b)).

### Comparaison de la théorie à l'expérience

Les trois modes de vibration fondamentaux de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  sont représentés sur la Fig. 2, avec les valeurs des fréquences correspondantes à l'état de vapeur. Dans le cristal, les vibrations des six molécules homologues de la maille ne demeurent pas indépendantes, mais elles sont soumises à des relations de phase et d'amplitude imposées par la symétrie. Chacune des vibrations fondamentales  $\nu_1, \nu_2$  et  $\nu_3$  donne ainsi par couplage un certain nombre de vibrations fondamentales du cristal, appartenant à des types de symétrie déterminés par le groupe du cristal. En outre, seuls certains types de vibrations sont actifs en effet Raman. Le dénombrement (Mathieu, 1945) montre qu'à chacune des vibrations  $\nu_1, \nu_2$  et  $\nu_3$  doivent correspondre trois raies de Raman appartenant respectivement aux trois types  $A_1, E^+, E^-$  (notation de Placzek).

On devrait donc, en principe, trouver dans le spectre Raman des cristaux de  $\text{ClO}_4\text{Li} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , trois raies ( $1A_1, 1E^+, 1E^-$ ) vers  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , six raies ( $2A_1, 2E^+, 2E^-$ ) au-dessus de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . L'expérience donne les raies suivantes:

$\Delta\nu \text{ (cm}^{-1}\text{):}$	1632	3522	3547	3574
Type:	$E^+$	$E^+$	$A_1$	$E^+$

Les différences entre la théorie et l'expérience—absence des trois raies  $E^-$  et de deux raies  $A_1$ —

Tableau 1

Types	Intensités	Vibrations symétriques ( $\nu_1$ et $\nu_2$ )	Vibration antisymétrique ( $\nu_3$ )
Première hypothèse (Fig. 3 (a))			
$A_1$	$\begin{cases} \varepsilon_{XX}^2 = \varepsilon_{YY}^2 \\ \varepsilon_{ZZ}^2 \end{cases}$	$9(\varepsilon_{xx} \cos^2 \alpha + \varepsilon_{zz} \sin^2 \alpha + \varepsilon_{yy})^2$ $36(\varepsilon_{xx} \sin^2 \alpha + \varepsilon_{zz} \cos^2 \alpha)^2$	$9 \varepsilon_{zx}^2 \sin^2 2\alpha$ $36 \varepsilon_{zx}^2 \sin^2 2\alpha$
$E^-$	$\varepsilon_{ZX}^2 = \varepsilon_{YZ}^2$	$\frac{9}{2}(\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx})^2 \sin^2 2\alpha$	$18 \varepsilon_{zx}^2 \cos^2 2\alpha$
$E^+$	$\varepsilon_{XX}^2 = \varepsilon_{YY}^2 = \varepsilon_{ZZ}^2$	$\frac{9}{2}(\varepsilon_{xx} \cos^2 \alpha + \varepsilon_{zz} \sin^2 \alpha - \varepsilon_{yy})^2$	$\frac{9}{2} \varepsilon_{zx}^2 \sin^2 2\alpha$
Deuxième hypothèse (Fig. 3 (b))			
$A_1$	$\begin{cases} \varepsilon_{XX}^2 = \varepsilon_{YY}^2 \\ \varepsilon_{ZZ}^2 \end{cases}$	$9(\varepsilon_{yy} \cos^2 \beta + \varepsilon_{zz} \sin^2 \beta + \varepsilon_{xx})^2$ $36(\varepsilon_{yy} \sin^2 \beta + \varepsilon_{zz} \cos^2 \beta)^2$	0 0
$E^-$	$\varepsilon_{ZX}^2 = \varepsilon_{YZ}^2$	$\frac{9}{2}(\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{zz})^2 \sin^2 2\beta$	$18 \varepsilon_{zx}^2 \cos^2 \beta$
$E^+$	$\varepsilon_{XX}^2 = \varepsilon_{YY}^2 = \varepsilon_{ZZ}^2$	$\frac{9}{2}(\varepsilon_{yy} \cos^2 \beta + \varepsilon_{zz} \sin^2 \beta - \varepsilon_{xx})^2$	$18 \varepsilon_{zx}^2 \sin^2 \beta$

doivent s'interpréter par une valeur particulièrement faible de leurs intensités, qui n'est pas exigée par des règles de symétrie, mais qui est déterminée par la structure.

Pour calculer les intensités théoriques des raies de Raman, nous emploierons la méthode donnée par Cabannes (1942). Aux vibrations symétriques  $\nu_1$  et  $\nu_2$  d'une molécule d'eau correspond un tenseur de polarisabilité dérivé, qui a la forme générale  $T_s$ , donnée ci-dessous; à la vibration antisymétrique  $\nu_3$ , un tenseur  $T_a$ :

$$T_s = \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix} \quad (1)$$

$$T_a = \begin{vmatrix} 0 & 0 & \varepsilon_{zx} \\ 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon_{zx} & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (2)$$

On rapporte chacun de ces tenseurs aux axes  $OXYZ$  de la maille; puis on calcule l'expression de ce tenseur pour les molécules homologues qui se déduisent de la première par cinq rotations successives de  $60^\circ$  autour de  $OZ$ . On obtient ainsi six tenseurs, dont les coefficients dépendent de l'angle  $\alpha$  (ou  $\beta$ ) et ont des expressions différentes, selon que l'orientation des molécules d'eau est celle de la Fig. 3(a) ou de la Fig. 3(b). Reste à coupler entre elles les vibrations des molécules homologues. Dans les vibrations  $A_1$ , les vibrations des six molécules sont en phase et le tenseur de polarisabilité dérivé relatif à la maille s'obtient en

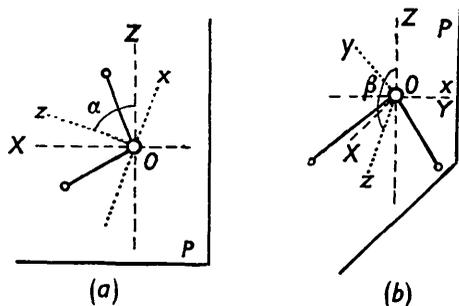


Fig. 3. Orientations possibles d'une molécule d'eau: (a) dans un plan de symétrie; (b) perpendiculairement à ce plan.

ajoutant les coefficients des six tenseurs relatifs aux molécules. Dans les vibrations  $E^+$  et  $E^-$  les phases des vibrations des molécules varient de  $\pm \frac{2\pi}{6}$  ( $E^-$ ),  $\pm \frac{4\pi}{6}$  ( $E^+$ ) lorsqu'on passe d'une molécule à sa voisine.

Si l'on fait l'hypothèse que les vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_3$  ne se combinent pas entre elles, ce qui n'est pas imposé par les conditions de symétrie (Couture & Mathieu, 1949), un seul des tenseurs  $T_s$  ou  $T_a$  entre dans l'expression des tenseurs de la maille. Ceux-ci se calculent par la méthode que nous avons indiquée ailleurs (Couture & Mathieu, 1946). Les carrés des composantes non nulles des tenseurs de la maille, qui interviennent dans l'expression des intensités des raies, sont donnés dans le Tableau 1.

### Discussion des résultats

Envisageons d'abord la première hypothèse: les molécules d'eau sont dans les plans de symétrie (Fig. 3(a)). L'absence des raies  $E^-$  provenant du couplage des vibrations symétriques s'explique si  $\alpha = 0$  ou  $\alpha = \frac{1}{2}\pi$ . Mais alors, l'intensité de la raie  $E^+$  dérivée de la vibration  $\nu_3$  devrait être nulle; or, elle ne l'est certainement pas, puisqu'on trouve entre 3500 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  les deux raies de ce type prévues par les considérations de symétrie. Les valeurs particulières que l'on pourrait donner aux coefficients  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$ ,  $\varepsilon_{zz}$ ,  $\varepsilon_{zx}$  pour rendre compte des intensités observées aboutissent toutes aussi à des contradictions.

Dans la deuxième hypothèse, où le plan des molécules d'eau est perpendiculaire au plan de symétrie contenant l'atome O (Fig. 3(b)), l'absence de toutes les raies correspondant aux vibrations  $E^-$  s'explique si  $\beta = \frac{1}{2}\pi$ . (Il est vrai que la raie  $E^-$  dérivée de la vibration  $\nu_3$  s'annulerait si  $\varepsilon_{zx} = 0$ ; mais la raie  $E^+$  correspondante devrait alors manquer également, ce qui n'est pas le cas.) De plus, dans notre deuxième hypothèse, l'intensité de la raie  $A_1$  dérivée de  $\nu_3$  est nulle aussi: cela rend compte de l'observation dans cette région spectrale d'une seule raie de type  $A_1$ , à 3547  $\text{cm}^{-1}$ , que l'on doit donc regarder comme dérivée de la vibration  $\nu_1$ .

Les molécules d'eau sont donc perpendiculaires à l'axe  $OZ$  du cristal; les atomes H sont symétriques l'un de l'autre par rapport au plan contenant l'atome O. La Fig. 1 montre que chaque atome H a pour plus proche voisin, après l'atome O de la molécule auquel il appartient, un atome O d'un groupe  $\text{ClO}_4$  situé presque dans le plan de la molécule d'eau. Partant des données sur la structure, on calcule que la distance  $\text{O}-\text{O}^{(1)}$  de la Fig. 1 est égale à 2,96 Å et l'angle  $\text{O}^{(1)}-\text{O}-\text{O}^{(2)}$  à  $125^\circ 32'$ . \* Cette dernière valeur est nettement supérieure à celle de  $105^\circ$  que l'on admet pour l'angle  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  de la molécule d'eau libre; sans donc aller jusqu'à penser que les atomes H sont situés sur les directions  $\text{O}-\text{O}^{(1)}$  et  $\text{O}-\text{O}^{(2)}$ , on peut cependant admettre que la position trouvée pour les molécules d'eau est déterminée par le voisinage des atomes  $\text{O}^{(1)}$  et  $\text{O}^{(2)}$ .

L'angle du plan  $\text{O}^{(1)}-\text{O}-\text{O}^{(2)}$  avec l'axe  $OZ$  est égal à  $99^\circ$ . Nous avons estimé d'autre part l'incertitude qui affecte la valeur de l'angle  $\beta$ , en mesurant l'intensité des fluctuations du fond continu des spectres, qui est au moins égale à celle de la raie  $\text{E}^-$  invisible. Les mesures faites sur la raie  $1632 \text{ cm}^{-1}$  ont donné  $\beta = 90^\circ \pm 7^\circ$ .

La position trouvée pour les molécules d'eau explique le signe négatif de la biréfringence des cristaux.

Nous pouvons essayer de calculer les valeurs numériques des coefficients du tenseur  $T_e$  dans les vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_2$  et ceux du tenseur  $T_a$  dans la vibration  $\nu_3$ . Les relations du Tableau 1 se simplifient pour  $\beta = \frac{1}{2}\pi$  et prennent la forme donnée dans le Tableau 2.

Voici d'autre part les intensités relatives expérimentales, provenant des mesures de l'intensité des raies

Tableau 2

	Vibrations symétriques ( $\nu_1$ et $\nu_2$ )	Vibration antisymétrique ( $\nu_3$ )
$A_1 \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{XX}^2 = \varepsilon_{YY}^2 \\ \varepsilon_{ZZ}^2 \end{array} \right.$	$9(\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{xx})^2$	0
$E^- \varepsilon_{ZX}^2 = \varepsilon_{YZ}^2$	$36\varepsilon_{yy}^2$	0
$E^+ \varepsilon_{XX}^2 = \varepsilon_{YY}^2 = \varepsilon_{XY}^2$	0	0
	$\frac{3}{2}(\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx})^2$	$18\varepsilon_{zz}^2$

Tableau 3

$A_1$ 3547	$\varepsilon_{XX}^2 = 10\dagger$ , $\varepsilon_{ZZ}^2 = 1,3$ , $\frac{1}{4}(\varepsilon_{XX} - \varepsilon_{ZZ})^2 = 1,1$ .
$E^+$ 3522	$\varepsilon_{XX}^2 = 1,2$
$E^+$ 3574	$\varepsilon_{XX}^2 = 0,9$
$E^+$ 1632	$\varepsilon_{XX}^2 \neq 0§$

† Valeur de référence.

§ Intensité non comparable à celle des autres raies, car la radiation excitatrice était différente.

\* Pour le gypse, la distance entre l'atome O d'une molécule d'eau et les atomes O les plus voisins appartenant aux groupes  $\text{SO}_4$  est 2,70 Å; l'angle  $\text{O}^{(1)}-\text{O}-\text{O}^{(2)}$  vaut  $108^\circ$ .

par photométrie photographique pour diverses orientations du cristal (Tableau 3).

L'absence de la raie  $A_1$  correspondant à la vibration  $\nu_2$  montre que dans cette vibration, on a, au moins approximativement:

$$\varepsilon_{zz} = -\varepsilon_{xx} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{yy} = 0.$$

La raie 3547 est sûrement, on l'a vu, dérivée de la vibration  $\nu_1$ . Les valeurs du Tableau 3 donnent:

$$\varepsilon_{XX} = \pm 3,16, \quad \varepsilon_{ZZ} = \pm 1,14, \quad |\varepsilon_{XX} - \varepsilon_{ZZ}| = 2,10.$$

Cette dernière valeur n'est possible que si  $\varepsilon_{XX}$  et  $\varepsilon_{ZZ}$  ont des signes contraires. On tire alors du Tableau 2:

$$|\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{xx}| = 1,05 \quad (3)$$

$$|\varepsilon_{yy}| = 0,19 \quad (4)$$

et les deux quantités sont de signes contraires.

Pour aller plus loin, rappelons que dans le calcul des tenseurs, nous avons admis que chacune des raies 3522 et 3574 provenait du couplage des vibrations  $\nu_1$  ou  $\nu_3$  pures, ce que la proximité de leurs fréquences rend incertain. A cette hypothèse, nous en ajouterons une autre: admettons que c'est la raie 3522 qui est dérivée de  $\nu_1$ ; on tire alors des Tableaux 2 et 3:

$$|\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx}| = 0,52,$$

ce qui, combiné avec la relation (3), montre que  $\varepsilon_{zz}$  et  $\varepsilon_{xx}$  ont le même signe et donne:

$$|\varepsilon_{zz}| = 0,78 \quad \text{et} \quad |\varepsilon_{xx}| = 0,26, \quad (5)$$

ou bien

$$|\varepsilon_{zz}| = 0,26 \quad \text{et} \quad |\varepsilon_{xx}| = 0,78. \quad (6)$$

Le fait que  $\varepsilon_{xx}$  et  $\varepsilon_{zz}$  sont de signes contraires à  $\varepsilon_{yy}$  dans la vibration  $\nu_1$  est en accord avec les conclusions qualitatives que l'on tire de la théorie de la polarisabilité de Silberstein: la polarisabilité de la molécule dans son plan augmente lorsque les atomes se rapprochent et diminue en même temps dans une direction normale à son plan.

Enfin, pour la vibration fondamentale  $\nu_3$ , à laquelle serait due la raie 3574  $\text{cm}^{-1}$ , on tire des Tableaux 2 et 3:

$$\varepsilon_{xx}^2 = \frac{0,9}{18} = 0,05, \quad |\varepsilon_{zz}| = 0,22. \quad (7)$$

### Bibliographie

- CABANNES, J. & AYNARD, R. (1942). *J. Phys. Radium* (8), 3, 137.  
 COUTURE, L. & MATHIEU, J.-P. (1946). *J. Phys. Radium* (8), 6, 314.  
 COUTURE, L. & MATHIEU, J.-P. (1949). *J. Phys. Radium* (8), 10, 145.  
 MATHIEU, J.-P. (1945). *Spectres de vibration*. Paris: Hermann.  
 WEST, C. D. (1934). *Z. Krystallogr.* 88, 198.