

Synthese, structure cristalline et analyse vibrationnelle de l'hexathiohypodiphosphate de lithium $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$

R. MERCIER, J. P. MALUGANI, B. FAHYS, J. DOUGLADE,* ET G. ROBERT

*Laboratoire d'Electrochimie des Solides, ERA 810, et *Laboratoire de Chimie Physique, Université de Franche-Comté, 25030 Besancon Cedex, France*

Received December 2, 1981; in revised form February 18, 1982

Le composé $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ est obtenu soit par dévitrification du verre $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ à 450°C avec formation de soufre soit par fusion d'un mélange Li_2S , P et S et cristallisation à 450°C. La structure a été déterminée par diffraction X sur monocristal. La maille élémentaire est hexagonale $P6_3/mcm$ avec $a = 6,070(4)$, $c = 6,577(4)$ Å, $V = 209$ Å³, $Z = 1$. La mesure à 293°K des intensités a été réalisée sur un diffractomètre Nonius CAD-4 avec la radiation $K\alpha$ d'un tube à anticathode de molybdène ($\lambda = 0,71069$ Å). La structure a été résolue en admettant un désordre statistique des atomes P sur deux sites (taux d'occupation de ½). L'affinement de neuf paramètres sur 90 réflexions indépendantes conduit à un facteur d'accord R de 0,047. La structure résulte d'un empilement d'atomes de soufre suivant une séquence *ABAB*. Quatre des six sites octaédriques de chaque maille sont occupés par des ions Li^+ ; les deux autres sont remplis statistiquement (0,5) par des paires P-P. L'anion $\text{P}_2\text{S}_4^{2-}$ de symétrie D_{3d} est formé par deux groupes PS_3 (P-S = 2,032(5) Å) en configuration décalée avec une liaison centrale P-P (2,256(13) Å). Les spectres ir et Raman présentent des similitudes avec ceux de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$, $6\text{H}_2\text{O}$ et des composés $M^{\text{II}}\text{PS}_3$. Une nouvelle attribution en terme de types de symétrie est proposée pour les modes internes de P_2S_6 ; un calcul des coordonnées normales utilisant un champ de forces de valence confirme cette attribution; les constantes de force $f_{\text{P-P}}$ et $f_{\text{P-S}}$ sont respectivement égales à 1,6 et 2,7 mdyne Å⁻¹.

The crystalline compound $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ is obtained either by devitrification of $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ glass at 450°C with sulfur formation or by crystallisation at 450°C of a Li_2S , P and S melt. The structure determination has been solved by X-ray diffraction on a monocrystal. The unit cell is hexagonal $P6_3/mcm$ with $a = 6.070(4)$, $c = 6.577(4)$ Å, $V = 209$ Å³, $Z = 1$. Intensities were collected at 293°K with $K\alpha$ ($\lambda = 0.71069$ Å) Mo radiation on an automatic Nonius CAD-4 diffractometer. The structure was solved under the assumption of random disorder of P atoms over two sites (occupancy factor of 0.5). Anisotropic least-squares refinement with $W = 1$ gave $R = 0.047$ for 90 independent reflections and 9 variables. The structure is built according to an *ABAB* sequence sulfur packing. Per unit cell, four out of six octahedral sites are occupied by Li ions, and the other two are statistically filled (0.5) by P-P pairs. The P-P central bond (2.256(13) Å) links two staggered PS_3 groups (P-S = 2.032(5) Å) to form the D_{3d} symmetry $\text{P}_2\text{S}_4^{2-}$ anion. Infrared and Raman spectra show features very similar to those of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$, $6\text{H}_2\text{O}$ and $M^{\text{II}}\text{PS}_3$ compounds. A new assignment in terms of symmetry species is proposed for the P_2S_6 internal modes, which is confirmed by a normal coordinate calculation using a valence force field; the stretching force constants $f_{\text{P-P}}$ and $f_{\text{P-S}}$ are equal to 1.6 and 2.7 mdyne Å⁻¹, respectively.

I. Introduction

Les recherches menées au Laboratoire d'Electrochimie des Solides sur la synthèse

des verres minéraux conducteurs ioniques (1, 2, 3) nous ont amené à étudier le système $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$. Nous avons ainsi obtenu des verres homogènes ayant une bonne

conductivité ionique ($\sigma = 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 25°C) la conduction étant assurée par les ions Li^+ (4, 5). L'addition d'iodure de lithium permet d'améliorer encore la conductivité qui peut atteindre $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à la température ambiante. Il a été possible de réaliser avec ces matériaux des micro-générateurs électrochimiques ayant des performances électriques (tension, courant) intéressantes (6).

Pour mieux comprendre le mécanisme de conduction par les ions Li^+ , nous avons cherché en premier lieu à connaître la structure du verre support par spectrométrie Raman (7): les entités présentes sont vraisemblablement des groupes PS_4 isolés (PS_4^{3-}) ou condensés ($\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$). Une autre manière d'approche pour obtenir des spectres de référence peut consister dans la réalisation de phases cristallisées obtenues par dévitrification du verre et par refroidissement lent du système fondu. En effet, on peut espérer obtenir des composés ayant des structures voisines de celles des verres et extrapoler les caractéristiques structurales locales (coordination des ions Li^+ et des atomes de phosphore) de ces phases aux verres.

Par ailleurs, certains matériaux de cathode tels que les composés $M^{\text{II}}\text{PS}_3$ ($M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn} \dots$) ont une formulation voisine du matériau vitreux que nous utilisons comme électrolyte. Ces composés de structures lamellaires permettent l'insertion de cations alcalins et en particulier des ions Li^+ (8, 9, 10) et même de complexes organo-métalliques (11). C'est ainsi que NiPS_3 et FePS_3 peuvent accepter jusqu'à 1,5 ions Li^+ insérés par unité PS_3 . Nous avons cherché à préparer un matériau appartenant au système Li-P-S de formulation Li_2PS_3 en espérant obtenir à la fois une bonne conductivité ionique et une structure voisine de celle des composés précédents. La continuité de structure permettrait dans une certaine mesure de simplifier la réalisation de microgénérateurs.

Signalons que jusqu'à présent, aucune structure de composés $M^{\text{I}}\text{PS}_3$ n'a été établie; seules les mailles des composés Ag_2PS_3 (12), $\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{PS}_3$ (13) et $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (14) ont été déterminées récemment.

II. Synthèse

Deux types de synthèse conduisant à ce composé ont été mis en oeuvre; le premier consiste en la réaction directe entre les deux sulfures (Li_2S et P_2S_5); le second a été développé pour vérifier les hypothèses faites à la suite de la première méthode et met en oeuvre le mélange ternaire (Li_2S -P-S).

Une attention particulière a été portée à la purification de ces divers composés dont en particulier Li_2S et P_2S_5 . Nous avons en effet une grande expérience en la matière du fait que depuis deux ans, des verres synthétisés à partir de ces sulfures, et hautement conducteurs par les ions Li^+ (4) sont développés au laboratoire.

La reproductibilité des mesures de conductivité électrique nous a amené à définir un protocole opératoire destiné à purifier ces composés par élimination des espèces protonées ($\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$) et du carbone (cas de Li_2S) en particulier. Ce n'est qu'après avoir purifié par des traitements thermiques ces composés qu'ils sont mis en oeuvre dans des synthèses. Toutes ces opérations de traitements préalables aussi bien que le mélange de ces produits pour les synthèses sont réalisés sous boîte à gants à circulation d'argon équipée d'un système d'épuration d'oxygène, de vapeur d'eau et d'azote. Les teneurs résiduelles contrôlées au moyen de sondes sont inférieures à 2 ppm. Les analyses élémentaires des composés de départ et des substrats réactionnels ont été réalisées au Centre de Microanalyse du CNRS de Lyon sur les éléments suivants: Li, P, S, C, H, Si et parfois O. Le sulfure de lithium Li_2S utilisé est le produit Cerac/Pure. Un traitement thermique à 550°C per-

met d'abaisser la teneur en C qui passe de 0,7 à 0,3% (Li% = 29,2 (calc. 30,2); S% = 68,7 (calc. 69,8); C% = 0,3; H% traces; Si% = 0,02). Le pentasulfure de phosphore P_2S_5 Merck (Synthèse) est maintenu à 150°C avant utilisation; les analyses sur le produit purifié sont les suivantes: P% = 27,8 (calc. 27,9); S% = 71,6 (calc. 72,1); C% = 0,02; H% traces; Si% = 0,01; O% = 0,3).

Le phosphore rouge utilisé est le produit commercialisé par Koch-Light (99,999%) et n'a pas subi de traitements particuliers. Enfin, nous avons utilisé également du soufre sublimé Merck.

(a) *Réaction directe entre les sulfures*

Li_2S et P_2S_5

Ces deux composés sont mélangés dans la proportion molaire 2/1 dans un tube de silice avec une masse totale voisine de 3 g; le scellement de l'ampoule est réalisé sous vide primaire avec piège à azote liquide évitant ainsi l'introduction d'air dans l'ampoule. La fusion et l'homogénéisation du liquide est réalisée à 900°C puis le tube est trempé en le maintenant à l'air à 25°C. Le verre obtenu est ainsi transparent et aucune trace d'attaque du tube de silice n'est apparente. En recuisant ce tube à 450°C pendant 24 hr, on obtient une masse pulvérulente jaune ainsi que des globules en surface. Ces globules sont constitués de soufre (trois raies Raman caractéristiques) tandis que le substrat cristallisé présente un spectre Raman distinct de celui du verre avant recuit. Les analyses élémentaires indiquent que la nouvelle phase a une formule proche de Li_2PS_3 . La dévitrification du verre conduit donc à une réduction du phosphore (V → IV) et à l'apparition de soufre suivant le schéma suivant:



Signalons que pour des fractions molaires Li_2S/P_2S_5 inférieures à quatre aucune attaque du tube de silice n'est observable ce qui

a été vérifié par les dosages ultérieurs de Si dans les échantillons.

Du fait de la difficulté d'obtenir ce nouveau corps non souillé de soufre et afin d'être certain de la formulation de celui-ci, nous en avons réalisé la synthèse à partir de phosphore rouge, de soufre et de Li_2S .

(b) *Réaction dans le mélange ternaire*

Li_2S-P-S

Le mélange de ces trois composés dans les proportions correspondant à la formule Li_2PS_3 a été placé dans un tube de silice scellé avec les mêmes conditions opératoires que dans la synthèse précédente. Après fusion à 900°C, l'ensemble est maintenu à 450°C pendant 24 hr. Le substrat réactionnel est jaune.

Aucune trace de soufre n'est décelable. Les résultats analytiques permettant de vérifier la formule de ce composé $Li_4P_2S_6$: Li% = 9,7 (calc. 9,84); P% = 21,5 (calc. 21,96); S% = 68,4 (calc. 68,20); C% = 0,05; H% traces; Si% = 0,02.

La faible teneur en silicium confirme la non réactivité du mélange réactionnel avec le tube de silice.

Le spectre de diffraction X de poudre s'avère identique à celui du composé $Li_8P_2S_9$ décrit dans la littérature (16). La manipulation de ce composé en boîte à gants permet d'observer des plaquettes ce qui nous a permis d'isoler des monocristaux en tube de Lindemann. Signalons que ce produit est stable à l'air atmosphérique ce qui nous a permis de déterminer la densité par pycnométrie dans du *n*-tétradécane: $d_{exp} = 2,20$ (3).

III. Structure Cristalline

(a) *Détermination de la structure*

L'orientation de monocristaux en chambres de Weissenberg et Buerger confirment l'hypothèse faite sur $Li_8P_2S_9$ (16) sur les paramètres de la maille hexagonale. Des cli-

chés de Laue permettent de montrer qu'il existe un axe sénnaire et que la classe est vraisemblablement $6/mmm$.

La structure a été déterminée à partir d'un petit monocristal (dimensions comprises entre 0,1 et 0,15 mm) monté sur le Diffractomètre Automatique CAD-4 Nonius du Centre de Diffractométrie Automatique de Lyon I. Les paramètres de la maille ont été affinés ($a = 6,070(4)$, $c = 6,577(4)$ Å, $V = 209$ Å³) à partir des coordonnées angulaires de 25 réflexions obtenues avec la radiation $K\alpha$ ($\lambda = 0,71069$ Å) d'un tube à anticathode de molybdène avec lame de graphite pour monochromateur. Afin d'être certain de la classe de symétrie, nous avons effectué la mesure de l'intensité des réflexions dans une demi-sphère de l'espace réciproque (h et l positifs et négatifs, $k > 0$) pour des angles Θ inférieurs à 35°. Le contrôle de la stabilité du cristal a été réalisé par la mesure toutes les heures de l'intensité d'une réflexion de référence.

Sur 1600 réflexions recherchées par le diffractomètre, 440 réflexions satisfaisant au test $I > 2,5\sigma(I)$ ont été retenues. L'absorption très faible a été négligée ($\mu = 1,8$ mm⁻¹; $\mu R \approx 0,2$) et seules les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées.

Les mesures de densité ($d_{\text{exp}} = 2,20(3)$) impliquent l'existence d'une seule unité formulaire $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ par maille. Les conditions de réflexion observées sont: $h\bar{h}0l \rightarrow l = 2n$ entraînant en particulier la condition $000l \rightarrow l = 2n$.

Nous avons d'abord réalisé une moyenne des facteurs de structure observés sur les réflexions équivalentes obligatoires (systèmes trigonal et hexagonal: $Fhkl = Fkhl = Fihkl$) qui réduit le fichier à 215 réflexions indépendantes; les écarts par rapport aux facteurs de structure ainsi moyennés sont inférieurs à 2%. La synthèse de Patterson réalisée dans le groupe trigonal $P\bar{3}$ montre clairement une disposition en couches $ABAB$ distantes de $z = \frac{1}{2}$ des atomes lourds.

La recherche de la structure dans le groupe $P\bar{3}$ (ou C_{3i}) en plaçant un atome de soufre en (0,33; 0; 0,25) conduit au facteur d'accord $R = \epsilon|F_0 - |F_c| |/\epsilon F_0$ de 0,22. Les six atomes S de la maille étant ainsi localisés, une synthèse de Fourier indique la présence de deux atomes lourds indépendants dans les sites (0; 0; 0,17) et (0; 0; 0,33) qui ne sont pas équivalents. Avec leurs équivalents, l'occupation complète de ces sites conduit à l'existence de quatre atomes de phosphore par maille au lieu de deux. De plus, l'occupation simultanée de ces deux sites entraîne l'existence de deux atomes P à une distance voisine de 1 Å ce qui n'est absolument pas possible chimiquement. La mise en place sur ces deux sites d'atomes P avec un taux d'occupation de $\frac{1}{2}$ abaisse le facteur R à la valeur très satisfaisante de 0,08 alors que l'occupation complète d'un seul des deux sites laisse un facteur résiduel médiocre de 0,14. Par ailleurs, l'occupation mathématique simultanée permet de vérifier la condition $000l \rightarrow l = 2n$ qui n'est pas valable avec un seul atome P dans un seul site. Une synthèse de Fourier différence permet ensuite de localiser les quatre ions Li^+ . Nous avons ensuite recherché s'il était possible d'avoir cette disposition d'atomes dans le système hexagonal et effectivement celle-ci se retrouve dans le groupe $P6_3/mcm$ en utilisant des sites particuliers. La comparaison des intensités hkl et $h\bar{k}l$ d'une part et hkl et khl d'autre part indique que celles-ci sont équivalentes (écarts sur les facteurs F_0 inférieurs à 2%). Nous avons donc grâce à ces équivalences, réduit le fichier des réflexions indépendantes à 90 et assuré une meilleure fiabilité à ces mesures puisqu'elles résultent d'une moyenne sur de nombreuses réflexions équivalentes (jusqu'à 10). L'introduction de facteurs d'agitation anisotrope pour les atomes S et P permet d'abaisser le facteur résiduel R à la valeur de 0,059; l'introduction des ions Li^+ affectés d'un coefficient thermique isotrope abaisse ce facteur résiduel de façon significative à la valeur de

TABLEAU I

COORDONNÉES ATOMIQUES ($\times 10^4$), COEFFICIENTS ($\times 10^4$) DU TENSEUR D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE $T_j = \exp[-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{23}klb^*c^* + 2u_{13}hla^*c^* + 2u_{12}hka^*b^*)]$ ET COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ÉQUIVALENTS

	x	y	z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{12}	u_{13}	u_{23}	B_{eq} (Å^2)	Site	Taux d'occupation
S	3237(7)	0	$\frac{1}{2}$	220(13)	255(18)	260(10)	$u_{22}/2$	0	0	1,26(12)	6g	1
P	0	0	1715(10)	195(20)	u_{11}	167(24)	$u_{11}/2$	0	0	1,45(16)	4e	$\frac{1}{2}$
Li	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0							3,2(5)	4d	1

Note. Le coefficient B_{eq} de Li est le facteur d'agitation isotrope.

0,047 avec neuf paramètres affinés et 90 réflexions indépendantes, le taux d'occupation du site de P étant fixé à la valeur de $\frac{1}{2}$.

Les coordonnées atomiques ainsi que les coefficients d'agitation figurent dans le Tableau I. Le programme SHELX 78 (17) a été utilisé pour les synthèses de Fourier et l'affinement des paramètres. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux tirés des tables de Cromer et Mann (18) avec les coefficients de diffusion anormale (19) pour les atomes P, S et Li.

(b) Description de la structure

Nous avons représenté sur la Fig. 1 la projection de la structure sur le plan (0001). Des couches d'atome de soufre hexagonales sont disposées selon un empilement compact *ABAB* suivant l'axe *c*, les distances *A-B-A* étant strictement égales à $c/2$ (3,28 Å). A l'intérieur d'une double couche *A-B*, deux sites octaédriques sur trois sont occupés par des ions Li^+ , la troisième lacune contenant une paire d'atomes P-P (2,250 Å) avec une probabilité d'occupation de $\frac{1}{2}$. Cette disposition se retrouve décalée de $c/2$ dans la couche suivante *B-A*. On peut donc considérer que les sites octaédriques situés aux sommets de la maille sont occupés par des paires P-P qui se succèdent suivant la direction [0001]. Il existe donc des "canaux" parallèles à *c* d'ions Li^+ dans des octaèdres LiS_6 successifs avec une distance Li-Li de 3,28 Å; en-

tre deux "canaux" voisins d'ions Li^+ , la distance Li-Li est de 3,50 Å. Chaque ion Li^+ par sa coordination octaédrique LiS_6 ($\text{Li-S} = 2,630(2)$ Å) relie trois groupes P_2S_6 différents. Cette distance peut être comparée à celle de 2,58 Å existant dans LiTiS_2 (20).

Si l'on considère un groupe P_2S_6 , les distances P-P (2,256(13) Å) et P-S (2,032(5) Å) sont tout à fait comparables aux distances existant dans les composés $M^{\text{II}}\text{PS}_3$ (21, 22) $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{S}_6$ (23) qui comprennent des groupes P_2S_6 bien individualisés (Tableau III). Cette liaison P-P est comparable à une simple liaison P-P de la molécule P_4 (2,21 Å) (24). Cet ion $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ a la symétrie D_{3d} parfaite, la

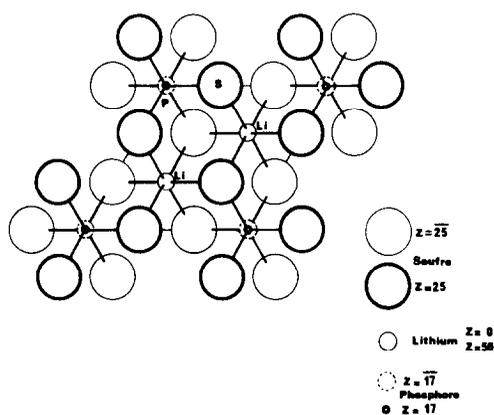


FIG. 1. Projection de la structure sur le plan (0001). Les paires P-P apparaissant aux sommets de la maille sont soit autour des sommets ($z = 0$), soit autour des milieux des arêtes ($z = \frac{1}{2}$).

pyramide PS_3 étant aplatie (distance P—plan $S_3 = 0,516 \text{ \AA}$). Il est clair que si localement un anion $P_2S_8^{4-}$ existe, dans chacune des deux lacunes contiguës, il ne peut y avoir de paires P—P puisqu'alors, on aurait deux atomes P distants de $1,03 \text{ \AA}$ de part et d'autre du groupe S_3 . Ces paires P—P doivent donc se distribuer de façon statistique à l'intérieur d'une couche AB (cote 0) et de la couche contiguë BA (cote $\frac{1}{2}$) de telle sorte que sur les huit sites autour des sommets d'une maille, quatre soient réellement occupés.

(c) Discussion structurale

Il est intéressant d'analyser plus finement l'empilement des atomes de soufre formant l'ossature de la structure, les ions Li^+ et les paires P—P se plaçant dans les sites octaédriques existants. Dans une couche d'atomes de soufre, les distances S—S sont de deux types:

TABLEAU II
DISTANCES INTERATOMIQUES (\AA) ET ANGLES DE LIAISON ($^\circ$) DANS L'ION $P_2S_8^{4-}$ ET DANS L'ENVIRONNEMENT DU LITHIUM LiS_6

P—P	2,256(13)	
(6×) P—S	2,032(5)	Dans chaque groupe PS_3
(6×) S—S	3,404(4)	Dans chaque groupe PS_3
(6×) S—S	3,830(4)	Entre deux groupes PS_3
(6×) S—P—S	113,8(4)	Dans chaque groupe PS_3
(6×) P—P—S	104,7(1)	
(6×) Li—S	2,630(2)	
(6×) S—S ^I	3,556(4)	Dans chaque couche de soufre
(3×) S—S ^{II}	3,830(4)	Entre deux couches de soufre (même ion $P_2S_8^{4-}$)
(3×) S—S ^{III}	3,923(4)	Entre deux couches de soufre (deux ions $P_2S_8^{4-}$)
(6×) S—Li—S ^I	85,1(1)	
(3×) S—Li—S	177,8(2)	Deux atomes de soufre opposés dans l'octaèdre
(3×) S—Li—S ^{III}	96,4(1)	
(3×) S—Li—S ^{II}	93,5(1)	

TABLEAU III
CARACTÉRISTIQUES GÉOMÉTRIQUES DE DIVERS GROUPES P_2S_6

	P—S	P—P	S—P—S
Hg ^{II}	2,032(11)	2,267(11)	112,1(5)
Sn ^{II}	2,023(5)	2,202(5)	114,8(3)
Fe ^{II}	2,03	2,19	114,3
Zn ^{II}	2,026(3)	2,222(4)	114,2
Ti ^{IV}	2,039(6)	2,207(6)	Entre 105,4 et 120,1
Li ^I	2,032(5)	2,256(13)	113,8(1)

—des distances courtes: S—S = $3,404(4) \text{ \AA}$ entre atomes d'un même groupe PS_3

—des distances légèrement plus longues: S—S = $3,556(4) \text{ \AA}$ entre des atomes appartenant à des groupes PS_3 différents.

Entre deux couches de soufre (Tableau II), les distances S—S sont de $3,830(4) \text{ \AA}$ (même octaèdre P_2S_6) et de $3,923(4) \text{ \AA}$ (contact entre deux octaèdres P_2S_6).

Cette disposition est donc très proche de l'empilement compact hexagonal $ABAB$ dans un métal; le volume moyen effectif occupé est de $5,66 R^3$ où R est le rayon de l'atome. Dans ce composé, le volume moyen occupé par atome de soufre est de $34,83 \text{ \AA}^3$ ce qui correspond à un rayon de $1,833 \text{ \AA}$. Cette valeur est exactement celle de l'ion S^{2-} ($1,84 \text{ \AA}$) (25). La dispersion autour de la valeur moyenne de $3,67 \text{ \AA}$ (S—S) traduit bien néanmoins l'individualité des groupes $P_2S_8^{4-}$ et de la covalence partielle des liaisons P—S. Les ions Li^+ en sites octaédriques ne "dilatent" donc pas l'octaèdre puisque les 12 arêtes S—S de cet octaèdre ont des longueurs allant de $3,556(4)$ à $3,923(4) \text{ \AA}$.

Le problème résultant de cette description tient essentiellement à une explication microscopique du taux d'occupation de $\frac{1}{2}$ par les atomes de phosphore.

S'agit-il d'un désordre statique où les sites sont occupés par une paire P—P de manière non corrélée d'un sommet de la maille à un autre, ou existe-t-il un désordre dynamique impliquant le balancement des

atomes P de part et d'autre d'un groupe S_3 comparable au phénomène d'inversion de NH_3 ?

Il paraît difficile d'imaginer l'inversion du phosphore: en effet, la charge de cet élément et la forte barrière de potentiel attendue pour le franchissement du triangle équilatéral S_3 rendent peu probable cette hypothèse, bien que l'atome de P au centre du triangle ne soit pas à une distance très courte ($P-S = 1,93 \text{ \AA}$) ce qui ne conduirait donc qu'à un raccourcissement de $0,1 \text{ \AA}$ des liaisons P-S. Naturellement, cette inversion implique également de briser la liaison P-P et nous verrons plus loin que la constante de force de cette liaison n'est pas négligeable ce qui est un terme rendant peu probable ce phénomène du moins à 300° K . Par ailleurs, deux renseignements cristallographiques sont également en défaveur de ce processus dynamique.

—L'Agitation thermique de P est très peu anisotrope (Tableau I); en particulier, le faible coefficient U_{33} du tenseur ne permet pas de conclure à une forte amplitude d'oscillation le long de l'axe O_z pouvant favoriser le balancement de P.

—La carte de Fourier réalisée le long de l'axe O_z indique deux pics symétriques du groupe S_3 avec une densité électronique nulle au centre du triangle.

Il ressort donc de cette étude cristallographique que l'atome P est stabilisé à $0,51 \text{ \AA}$ du groupe S_3 et que rien ne permet de penser à une inversion du phosphore de part et d'autre des couches de soufre.

IV. Etude par Spectrométrie de Vibration

Nous avons réalisé à 300° K des spectres de diffusion Raman sur des échantillons polycristallins de $Li_4P_2S_6$ avec la raie émise à 5145 \AA par un laser à Ar^+ Spectra Physics avec une puissance efficace au niveau de l'échantillon de 100 mW ; l'analyse du spectre a été réalisée avec un double monochromateur Ramanor HG2S Jobin Yvon dans le

domaine de Stokes compris entre 10 et 1000 cm^{-1} .

Le spectre d'absorption ir a été réalisé à 300° K sur une suspension du produit dispersé dans du nujol placée entre deux lames de CsI; le domaine spectral étudié au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer 580B est compris entre 180 et 1000 cm^{-1} .

(a) Dénombrement des modes de vibration

La difficulté du dénombrement des modes normaux ($k = 0$) dans une maille primitive réside dans l'occupation partielle ($\frac{1}{2}$) des sites occupés par les atomes de phosphore. Nous présentons sur le Tableau IV deux types d'attribution des modes relatifs à une unité $Li_4P_2S_6$ correspondant à deux approximations différentes:

—On peut analyser les modes relatifs à un groupe P_2S_6 occupant un site D_{3d} , les quatre ions Li^+ étant sur des sites D_3 dans le groupe facteur D_{6h} . Dans la partie gauche du Tableau IV, nous ne faisons pas la corrélation entre le site D_{3d} et le groupe facteur D_{6h} car cela revient à tenir compte de deux unités P_2S_6 alors qu'il n'en existe qu'une seule. Nous considérerons principalement dans la discussion cette optique des modes d'un ion $P_2S_6^{4-}$ dans un site D_{3d} avec les activités (ir et Raman) attendues dans ce groupe.

—On peut également simplifier le problème en plaçant l'atome P au centre de chaque groupe S_3 et occupant le site (D_{3h}) à taux plein. Il est ainsi possible d'obtenir la symétrie des modes dans le groupe facteur D_{6h} pour une unité formulaire $Li_4P_2S_6$ (partie droite du Tableau IV).

Cette optique moyenne devrait rendre compte également en première approximation de l'activité des modes attendus. Dans les deux cas, nous avons fait des corrélations entre un groupe PS_3 (C_{3v} ou D_{3h}) et le groupe P_2S_6 (D_{3d} ou D_{6h}) à partir des mouvements d'un groupe PS_3 qui sont "dédoublés" du fait du couplage entre deux

TABLEAU IV
DÉNOMBREMENT DES MODES DE VIBRATION DE $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$

	Ion $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ réel dans un site D_{3d}		Hypothèse où P est situé à taux plein au centre du triangle S_3	
	PS_3^- C_{3v}	$\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ D_{3d}	$\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ D_{3h}	PS_3 idéalisé D_{3h}
$\nu_s\text{PS}_3$	A_1	$A_{1g}(\text{R}) + A_{2u}(\text{ir})$	$A_{1g}(\text{R}) + B_{1u}$	A_1
$\nu_{\text{as}}\text{PS}_3$	E	$E_g(\text{R}) + E_u(\text{ir})$	$E_{2g}(\text{R}) + E_{1u}(\text{ir})$	E'
S_3PS_3	A_1	$A_{1g}(\text{R}) + A_{2u}(\text{ir})$	$B_{2g} + A_{2u}(\text{ir})$	A''_2
$\text{S}_{\text{as}}\text{PS}_3$	E	$E_g(\text{R}) + E_u(\text{ir})$	$E_{1g}(\text{R}) + E_{2u}$	E''
$\rho_z\text{PS}_3$	A_2	$A_{2g}^* + A_{1u}$	$A_{2g}^* + B_{2u}$	A'_2
$\rho_{xy}\text{PS}_3$	E	$E_g^*(\text{R}) + E_u(\text{ir})$	$E_{1g}^*(\text{R}) + E_{2u}$	E''
$T'_z\text{PS}_3$	A_1	$A_{1g}^{***}(\text{R}) + A_{2u}^{**}(\text{ir})$	$B_{2g}^{***} + A_{2u}^{**}(\text{ir})$	A''_2
$T'_{xy}\text{PS}_3$	E	$E_g(\text{R}) + E_u^{**}(\text{ir})$	$E_{2g}(\text{R}) + E_{1u}^{**}(\text{ir})$	E'
		Li^+ site D_3		
			Groupe facteur D_{6h}	
		A_2	$A_{2g} + B_{1g} + B_{1u} + A_{2u}(\text{ir})$	
		E	$E_{1g}(\text{R}) + E_{2g}(\text{R}) + E_{1u}(\text{ir}) + E_{2u}(\text{ir})$	

Note. Les modes * correspondent à des rotations globales de l'ion P_2S_6 , ($\nu = 0$ pour un ion libre) donc à des vibrations dans le cristal à des fréquences non nulles. Les modes ** correspondent à des translations d'ensemble de l'ion $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ ($\nu = 0$ pour un ion libre) et pratiquement aux trois modes acoustiques ($\nu \approx 0$ pour le cristal) en admettant que les modes correspondant relatifs aux ions Li^+ soient tous des modes optiques. $T'_z\text{PS}_3$ est relatif à un déplacement en phase des deux groupes PS_3 ($T'_z\text{P}_2\text{S}_6$) qui n'entraîne donc pas une variation de longueur de la liaison P-P. Le mode *** A_{1g} (D_{3d}) ou B_{2g} (D_{6h}) représente typiquement le mode d'élongation de la liaison P-P qui n'est actif en Raman que dans le cas où les atomes P sont décalés des couches de soufre.

groupes PS_3 d'un groupe P_2S_6 . L'attention doit être attirée en particulier sur le mode $\nu\text{P-P}$ (A_{1g} ou B_{2g}) issu de $T'_z\text{PS}_3$, en insistant sur le fait que la contrepartie A_{2u} active en ir ne correspond pas un mode $\nu\text{P-P}$ mais au déplacement d'ensemble T'_z d'un ion $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ (mode acoustique dans le cristal).

(b) Présentation des spectres et attributions

Les spectres Raman et ir sont représentés sur la Fig. 3, les fréquences des modes correspondants étant reportées dans le Tableau V. On peut constater que les modes de vibration actifs en ir sont différents des modes actifs en Raman, ce qui correspond à la centrosymétrie du cristal et à l'existence d'un centre d'inversion comme élément de symétrie des ions $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$. Il est

en particulier remarquable que la raie Raman forte à 382 cm^{-1} n'apparaisse pas en ir, l'inverse étant vrai pour la bande ir forte à 440 cm^{-1} .

L'attribution des modes de vibrations d'ions $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ réalisée sur les composés MPS_3 ($M = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mn}$) (15) et sur des composés d'insertion par des complexes organométalliques indique que la plupart des bandes se rencontrent dans ce composé avec des déplacements de fréquences faibles; nous avons réalisé le spectre Raman du composé $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fourni par les auteurs précédents (15); celui-ci est très voisin de celui de $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$; en particulier, dans le domaine supérieur à 300 cm^{-1} , il existe trois raies Raman à 374, 554 et 578 cm^{-1} dont les intensités sont comparables aux trois raies observées pour $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$. Les

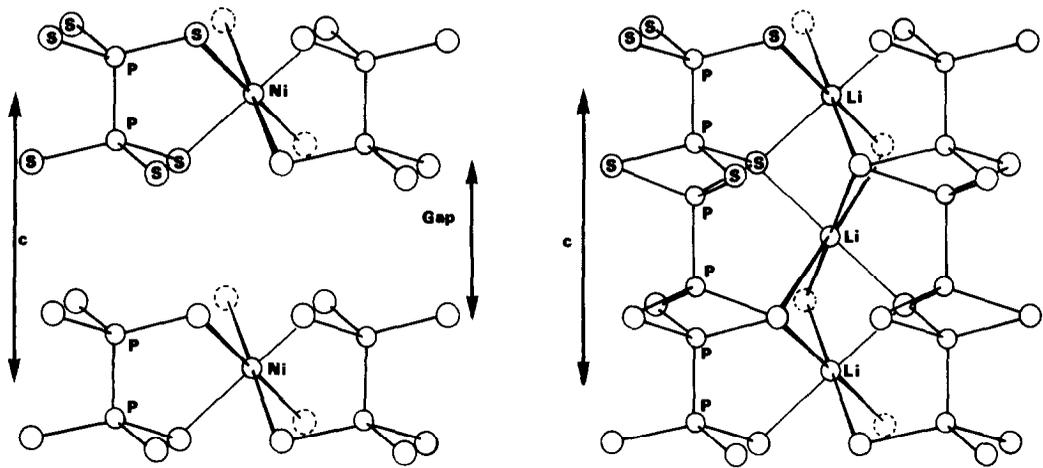


FIG. 2. Descriptions comparées des empilements dans NiPS_3 et Li_2PS_3 . NiPS_3 (ou $M^{\text{II}}\text{PS}_3$) est formé de feuillets avec des contacts S-S de Van der Waals. Le gap de Van der Waals n'existe plus dans Li_2PS_3 . Dans Li_2PS_3 , les paires P-P ont une probabilité d'existence de $\frac{1}{2}$.

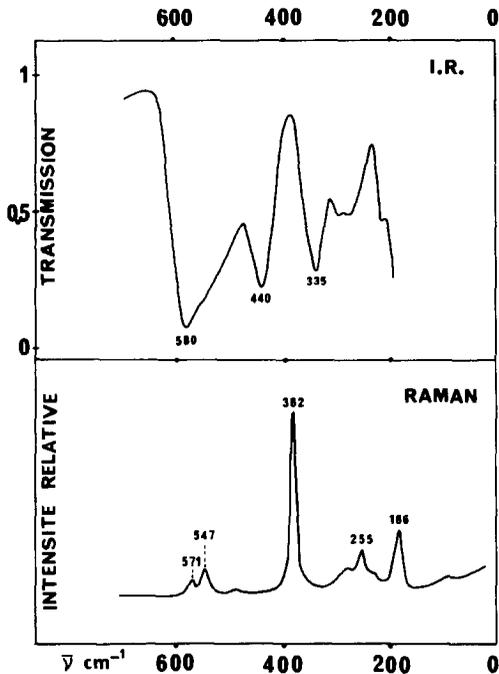


FIG. 3. Spectres ir et Raman de $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ polycristallin à 300° K. Le mode $\nu_{\text{P-P}}$ correspond à la raie Raman à 547 cm^{-1} . Le mode ν_{PS_3} a deux composants: A_{1g} à 382 cm^{-1} et A_{2g} à 440 cm^{-1} .

modes impliquant des oscillations des ions Li^+ (deux modes actifs en Raman E_{1g} et E_{2g} et trois modes actifs en ir) ne devraient pas donner de raies Raman fortes du fait de la faible polarisabilité des ions Li^+ . La plupart des bandes observées ont donc plutôt une origine dans des modes internes au groupe P_2S_6 , tout au moins pour des énergies supérieures à 100 cm^{-1} .

Signalons que dans une étude précédente (26), nous avons montré que dans le composé Li_3PS_4 , le mode $\nu_{\text{S}}\text{PS}_4$ est situé à une fréquence de 418 cm^{-1} et donne lieu à une raie Raman forte qui est donc très distincte de la raie à 382 cm^{-1} dont la fréquence est typique du mode $\nu_{\text{S}}\text{PS}_3$ (entre 378 et 387 cm^{-1} pour les composés $M^{\text{II}}\text{PS}_3$).

Nous avons donc proposé des attributions de ces bandes ir et Raman en fonction de celles des auteurs précédents mais avec deux différences essentielles portant sur le domaine de fréquences le plus simple ($\nu > 350 \text{ cm}^{-1}$) où ne sont attendus que des modes de vibration d'élongation des liaisons P-S et P-P des groupes P_2S_6 .

S'il ne fait aucun doute quant à l'origine de la raie Raman à 382 cm^{-1} ($\nu_{\text{S}}\text{PS}_3: A_{1g}$), il

TABLEAU V
FRÉQUENCES (cm^{-1}) IR ET RAMAN DE $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ POLYCRISTALLIN; FRÉQUENCES CALCULÉES ET
DISTRIBUTION D'ÉNERGIE POTENTIELLE

Raman 300° K	ir 300° K	ν calc.	Symétrie	Attributions et DEP
98 <i>f</i>		106	E_u	99% ρ_{xy}
186 <i>F</i>		140	A_{1g}	56% $\delta_s\text{PS}_3$ + 52% $\nu\text{P-P}$
	215 <i>f</i>			
255 <i>F</i>		184	E_g	83% $T'_{xy}\text{PS}_3$
	275 <i>m</i>	255	E_u	82% $\delta_d\text{PS}_3$
283 <i>m</i> large		335	E_g	99% $\delta_d\text{PS}_3$
	300 <i>m</i>			
	335 <i>F</i>	340	A_{2u}	78% $\delta_s\text{PS}_3$
382 <i>TF</i>		378	A_{1g}	82% $\nu_s\text{PS}_3$
	440 <i>F</i>	447	A_{2u}	90% $\nu_s\text{PS}_3$
495 <i>f</i>				
547 <i>F</i>		547	A_{1g}	54% $\nu\text{P-P}$ + $\delta_s\text{PS}_3$
	555 ép.			
571 <i>m</i>		579	E_g	83% $\nu_d\text{PS}_3$
	580 <i>TF</i>	576	E_u	80% $\nu_d\text{PS}_3$

Note. Les pourcentages des distributions d'énergie potentielle supérieures à 30% sont reportés.

se pose un problème quant à l'origine de la bande d'absorption ir forte à 440 cm^{-1} et de la raie Raman à 547 cm^{-1} . Les auteurs précédents (15) attribuent la bande ir à 440 cm^{-1} au mode $\nu\text{P-P}$ et les deux raies Raman vers 540 et 570 cm^{-1} à des modes $\nu_d\text{PS}_3$ présentant une levée de dégénérescence. Le mode $\nu\text{P-P}$ appartient obligatoirement à la symétrie A_{1g} (D_{3g}) ou B_{2g} (D_{6h}): il ne saurait donc donner lieu à un mode ir le mode A_{2u} originaire de $T'_z\text{PS}_3$ du Tableau IV correspondant à une translation T_z de P_2S_6 . Ce mode est donc actif en Raman (A_{1g}) dans le cas où les atomes P sont décalés du centre du triangle S_3 , et devient inactif dans le cas contraire ($B_{2g}; D_{6h}$). Les données cristallographiques montrant bien que la paire P-P est décalée des couches de soufre comme d'ailleurs dans les composés $M^{\text{II}}\text{PS}_3$, on s'attend plutôt à une activité Raman de ce mode P-P. Par ailleurs, le mode $\nu_d\text{PS}_3$ attendu à une fréquence supérieure ne doit donner lieu qu'à une raie Raman (E_g ou E_{2g})

et une bande ir (E_u ou E_{1u}). Or, en particulier par diffusion Raman, deux raies bien distinctes sont observées. Il est donc logique de penser qu'une raie correspond à P-P et l'autre à $\nu_d\text{PS}_3$.

Par ailleurs, on attend une bande ir correspondant à $\nu_s\text{PS}_3$ (A_{2u} en D_{3d}). Ce mode non attribué par ces auteurs peut très bien correspondre à la bande à 440 cm^{-1} située à une fréquence supérieure d'environ 60 cm^{-1} au mode Raman $\nu_s\text{PS}_3$ (A_{1g}). Le mode ir $\nu_d\text{PS}_3$ (E_u) correspond évidemment à la bande très intense à 580 cm^{-1} . Nos deux divergences portent donc sur la bande ir à 440 cm^{-1} et sur la raie Raman à 547 cm^{-1} que nous attribuons respectivement à $\nu_s\text{PS}_3(A_{2u})$ et $\nu\text{P-P}$ (A_{1g}) au lieu de $\nu\text{P-P}$ et $\nu_d\text{PS}_3$. Aux fréquences inférieures à 350 cm^{-1} , les attributions sont plus délicates car il est difficile de savoir dans quel ordre se situent les autres modes correspondant à des vibrations de déformation angulaire.

Pour confirmer les attributions d'ensem-

ble, nous avons réalisé un calcul de champ de forces de valence dans l'hypothèse de "molécules isolées" P_2S_6 .

(c) *Calcul du champ de force et discussion*

La méthode utilisée est celle de Schachtschneider (27) par mise en place des matrices G , F par blocs de symétrie A_{1g} , E_g , A_{2u} et E_u et cherchant les valeurs propres solutions de l'équation $GF - \lambda E = 0$. Cette méthode permet donc d'accéder pour chaque fréquence calculée, à la symétrie du mode correspondant (A_{1g} , E_g . . .) ce qui est fondamental pour vérifier des attributions. Les 11 fréquences calculées sont reportées dans le Tableau V et ont été obtenues avec 9 constantes de force F différentes. Les principales constantes de force internes obtenues sont: $f_{P-P} = 1,60$; $f_{P-S} = 2,60$; $f_{P-S, P-S'} = 0,23$ mdyne/Å et $f_{S-P-P} = 1,10$; $f_{S-P-S} = 1,75$ mdyne Å/rad.

La constante de force f_{P-P} (1,60) est légèrement supérieure à celle trouvée par les auteurs (15) pour $M_{P_2S_3}^I$ (1,40) ainsi que la constante de force f_{P-S} (2,60 au lieu de 2,30 mdyne Å⁻¹); ces écarts ainsi que ceux observés sur les autres constantes de force sont relativement faibles et peu significatifs. Il est à noter que la valeur de 1,60 mdyne Å⁻¹ pour f_{P-P} se rapproche de la valeur de 2,065 mdyne Å⁻¹ calculée pour la molécule P_4 (28) dans laquelle la longueur des liaisons P-P (2,21 Å) est très peu inférieure à celle de la liaison P-P dans $Li_4P_2S_6$.

La constante f_{P-S} (2,60) est légèrement supérieure à celle que nous avons calculé pour PS_4 dans Li_3PS_4 ($f_{P-S} = 2,5$ mdyne Å⁻¹) ce qui rend compte du raccourcissement des liaisons de 2,05 à 2,03 Å (26).

On peut penser que les deux modes A_{1g} (ν_{P-P} et ν_3PS_3) sont fortement couplés par résonance de Fermi ce qui contribue à un éclatement entre ces deux fréquences qui augmente de ce fait l'écart $A_{1g}-A_{2u}$ sur le mode ν_3PS_3 . La bonne concordance des fréquences tout au moins au-dessus de 300

cm⁻¹ avec celles des bandes expérimentales est une confirmation des attributions que nous proposons.

V. Conclusion

Les données cristallographiques et spectroscopiques permettent de montrer l'individualité d'anions $P_2S_6^{4-}$ bâtis autour d'une liaison centrale P-P assez forte. La finesse des raies Raman et des bandes ir ne traduit pas le désordre statistique ou dynamique de cette structure. Le désordre n'est certainement pas dynamique à 300° K car on observerait un élargissement de raies où les atomes P sont impliqués (ν_{P-P} , ν_{PS_3}). La spectroscopie montre également que l'hypothèse de placer l'atome P au centre du groupe S_3 n'est pas valide car de nombreuses raies seraient inactives. Le désordre est donc statique et aléatoire (aucune relation d'occupation des paires P-P dans des sites octaédriques voisins); rien ne permet même d'indiquer qu'il existe des couplages entre les ions P_2S_6 puisque l'on n'observe ni éclatement et ni dissymétrie des raies. La spectroscopie se comporte ici comme une sonde locale et insensible aux interactions entre groupes $P_2S_6^{4-}$.

Il est intéressant de comparer cette structure à celle des composés $NiPS_3$ ou $FePS_3$. Nous avons représenté sur la Fig. 2 une vue en coupe de l'empilement des couches de soufre dans $NiPS_3$ et Li_2PS_3 . Si l'on considère une double couche AB , la disposition des ions Ni^{++} , P et Li^+ , P est identique. La différence résulte essentiellement dans l'existence d'un gap dans la structure de $NiPS_3$ qui correspond à deux couches de soufre successives en interaction de Van der Waals et ne contenant aucun atome dans les lacunes octaédriques et tétraédriques. Dans le cas de $Li_4P_2S_6$ ce gap n'existe pas puisque les couches AB et BA successives sont exactement équivalentes ($\frac{2}{3}$ des sites octaédriques occupés par Li^+).

Cette coordination des ions Li^+ rend vraisemblable l'hypothèse émise par Rouxel (9) de l'occupation de sites octaédriques dans le gap de NiPS_3 par insertion de Li^+ et impose évidemment une substitution maximale correspondant à la formule $\text{Li}_{1,5}\text{NiPS}_3$.

Ce composé est donc à la fois voisin et éloigné des corps de type NiPS_3 . La structure est bien en couches d'ions sulfures, mais il ne paraît pas possible d'évoquer des feuillettes dans le cas de $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ puisqu'il n'existe pas deux couches de soufre voisines en interactions faibles de Van der Waals. Il est, par ailleurs, difficile d'affirmer que $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ est un conducteur ionique car la seule possibilité de diffusion réside par des sauts parallèles aux couches et faisant passer un ion Li^+ de son site dans un site vide inoccupé statistiquement par une paire P-P. Des recherches sont actuellement menées au laboratoire pour accéder aux valeurs des conductivités ioniques et électroniques de ce composé et de son utilisation éventuelle dans des générateurs électrochimiques.

Références

1. C. BOHNKE, J. P. MALUGANI, A. SAIDA, AND G. ROBERT, *Electr. Acta* **26**(8), 1137 (1981).
2. M. DOREAU, J. P. MALUGANI, AND G. ROBERT, *Electr. Acta* **26**(6), 711 (1981).
3. J. P. MALUGANI, A. WASNIEWSKI, M. DOREAU, G. ROBERT, AND R. MERCIER, *Mater. Res. Bull.* **13**, 1009 (1978).
4. J. P. MALUGANI AND G. ROBERT, *Solid State Ionics* **1**, 519 (1980).
5. G. ROBERT, J. P. MALUGANI, AND A. SAIDA, *Solid State Ionics* **3**(4), 311 (1981).
6. J. P. DUCHANGE, J. P. MALUGANI, AND G. ROBERT, *Microtech. Clin. Lab.* **1981**, 52.
7. R. MERCIER, J. P. MALUGANI, B. FAHYS, AND G. ROBERT, "Proc. Int. Conf. Fast Ionic Transp., Gatlinburg, 1981."
8. R. BREC, D. M. SCHLEICH, G. OUVARD, A. LOUISY, AND J. ROUXEL, *Inorg. Chem.* **18**(7), 1814 (1979).
9. A. LE MEHAUTE, G. OUVARD, R. BREC, AND J. ROUXEL, *Mater. Res. Bull.* **12**, 1191 (1977).
10. N. GHAMGUI, P. CROUGNEAU, C. LAMY, AND A. LE MEHAUTE, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **293**, 19 (1981).
11. R. CLEMENT, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 647.
12. P. TOFFOLI AND P. KHODADAD, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **291**, 275 (1980).
13. A. LEBLANC-SOREAU AND J. ROUXEL, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **291**, 263 (1980).
14. H. FALIUS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **356**, 189 (1968).
15. Y. MATHEY, R. CLEMENT, C. SOURISSEAU, AND G. LUCAZEAU, *Inorg. chem.* **19**, 2773 (1980).
16. J. F. BRICE, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **283**, 581 (1976).
17. G. SHEDRICK, "Program for Crystal Structure Determination," Cambridge (updated 1978).
18. D. T. CROMER AND J. B. MANN, *Acta Crystallogr. Sect. A* **24**, 321 (1968).
19. D. T. CROMER AND D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**(5), 1891 (1970).
20. J. BICHON, M. DANOT, AND J. ROUXEL, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **276**, 1283 (1973).
21. W. KLINGEN, G. EULENBERGER, AND H. HAHN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **401**, 97 (1973).
22. G. DITTMAR AND H. SCHAFER, *Z. Naturforsch. B* **29**, 312 (1974).
23. M. Z. JANDALI, G. EULENBERGER, AND H. HAHN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **470**, 39 (1980).
24. L. R. MAXWELL, S. B. HENDRICKS, AND V. M. MOSLEY, *J. Chem. Phys.* **3**, 699 (1935).
25. R. D. SHANNON AND C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969).
26. R. MERCIER, J. P. MALUGANI, B. FAHYS, G. ROBERT, AND J. DOUGLADE, soumis.
27. J. H. SCHACHTSCHNEIDER, "Vibrational Analysis of Polyatomic Molecules," Parts V et VI, Technical Reports 231-64 et 53-65, Shell Development Co., Emeryville, Calif. (1964 et 1965).
28. C. W. F. T. PISTORIUS, *J. Chem. Phys.* **29**, 1421 (1958).