



**HAL**  
open science

# Architectures à clusters dans les phases intermétalliques du gallium. Élaboration, caractérisation structurale, analyse de la liaison et propriétés.

Monique Tillard

## ► To cite this version:

Monique Tillard. Architectures à clusters dans les phases intermétalliques du gallium. Élaboration, caractérisation structurale, analyse de la liaison et propriétés. . Chimie inorganique. Université de Montpellier 2, 1993. Français. NNT : . tel-01362951

**HAL Id: tel-01362951**

**<https://hal.science/tel-01362951>**

Submitted on 9 Sep 2016

**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.

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE MONTPELLIER II

— SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC —

**T H E S E**

présentée à l'UNIVERSITE MONTPELLIER II - SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

pour obtenir le grade de : DOCTEUR D'ETAT mention Sciences

**ARCHITECTURES A CLUSTERS DANS LES PHASES INTERMETALLIQUES  
DU GALLIUM. ELABORATION, CARACTERISATION STRUCTURALE,  
ANALYSE DE LA LIAISON ET PROPRIETES.**

*par*

**M. Monique TILLARD-CHARBONNEL**

Soutenue le 2 avril 1993 devant le Jury composé de :

MM.	A. POTIER	Professeur à l'Université de Montpellier II	Président
	J. ROZIERE	Professeur à l'Université de Montpellier II	
	M. SERGENT	Directeur de Recherche à l'Université de Rennes I	
	E. CANADELL	Directeur de Recherche à l'Université de Paris Sud	Rapporteur
	O. KAHN	Professeur à l'Université de Paris Sud	
	M. TOURNOUX	Professeur à l'Université de Nantes I	Rapporteur
	C. BELIN	Directeur de Recherche à l'Université de Montpellier II	Rapporteur



ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE MONTPELLIER II

— SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC —

# THESE

présentée à l'UNIVERSITE MONTPELLIER II - SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

pour obtenir le grade de : DOCTEUR D'ETAT mention Sciences

**ARCHITECTURES A CLUSTERS DANS LES PHASES INTERMETALLIQUES  
DU GALLIUM. ELABORATION, CARACTERISATION STRUCTURALE,  
ANALYSE DE LA LIAISON ET PROPRIETES.**

*par*

**M. Monique TILLARD-CHARBONNEL**

Soutenue le 2 avril 1993 devant le Jury composé de :

MM.	A. POTIER	Professeur à l'Université de Montpellier II	Président
	J. ROZIERE	Professeur à l'Université de Montpellier II	
	M. SERGENT	Directeur de Recherche à l'Université de Rennes I	
	E. CANADELL	Directeur de Recherche à l'Université de Paris Sud	Rapporteur
	O. KAHN	Professeur à l'Université de Paris Sud	
	M. TOURNOUX	Professeur à l'Université de Nantes I	Rapporteur
	C. BELIN	Directeur de Recherche à l'Université de Montpellier II	Rapporteur





*A la mémoire de papa*

*à Fabien  
à Pascal  
à ceux que j'aime*





*Ce travail a été réalisé au sein de l'URA CNRS 79 (Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques).*

*Je remercie tout d'abord Monsieur A. Potier, Professeur, qui m'a accueillie dans ce laboratoire dont il était le directeur, une première fois comme étudiante l'année du DEA, et une seconde fois comme chercheur CNRS, après ma thèse de 3ème cycle dans l'URA 233. Il a accepté, non seulement de participer à ce jury, mais également de le présider, je tiens à lui exprimer mon plus profond respect.*

*Madame J. Potier, Directeur de Recherche au CNRS, a toujours fait preuve du plus grand intérêt pour ce travail, elle m'a prodigué conseils et encouragements, je voudrais lui témoigner toute ma reconnaissance.*

*Que Monsieur J. Rozière, Professeur et actuel directeur du laboratoire, soit remercié de la considération qu'il me porte en siégeant à ce jury.*

*Monsieur O. Kahn, Professeur, et Monsieur M. Sergent, Directeur de Recherche au CNRS, me font l'honneur de participer à ce jury, je les en remercie vivement.*

*Monsieur E. Canadell, Directeur de Recherche au CNRS, et Monsieur M. Tournoux, Professeur, ont accepté la charge supplémentaire d'être rapporteurs de ce travail, je leur exprime toute ma gratitude.*

*Je ne saurais oublier C. Belin, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a fait confiance, m'a conseillée et guidée tout au long de ce travail. Il m'a encouragée dans les moments difficiles, il m'a fait bénéficier de toutes ses compétences et, de plus, il a su me faire partager son enthousiasme pour la recherche en général et pour la recherche de cristaux en particulier. Je tiens à lui faire part de tout le plaisir que j'ai eu à travailler avec lui, qu'il trouve ici le témoignage de toute ma reconnaissance.*

*Merci à B. Bonnet pour sa constante bonne humeur ainsi que pour son aide dans la résolution de certains problèmes informatiques.*

*Que N. Chouaibi et A. Chahine, qui ont travaillé avec moi dans le cadre de leur thèse de doctorat, soient remerciés pour leur part d'investissement personnel dans ce travail.*

*Merci à tous les personnels du laboratoire pour leur participation à la réalisation de ce travail, pour leurs conseils amicaux ou tout simplement pour leur sympathie.*

*J'aurais tant voulu remercier Marie Héléne Herzog, qui nous a quittés bien trop tôt, pour son aide et sa gentillesse.*

*Pour terminer, je voudrais remercier Fabien, mon fils, d'avoir compris à quatre ans et demi, que ces derniers mois, sa maman avait beaucoup moins de temps à lui consacrer, et Pascal, mon mari, pour son soutien moral tout au long de ce travail et pour son aide dans les tâches quotidiennes.*





## TABLE DES MATIERES

<i>Introduction</i>	1
 <i>Chapitre I :</i>	
Formation des agrégats moléculaires ou métalliques - Présentation générale.	3
Références bibliographiques	26
 <i>Chapitre II :</i>	
Les systèmes binaires métaux alcalins-gallium. Détermination des diagrammes des équilibres de phase liquide-solide.	33
I - Introduction - rappel bibliographique	34
II - Résultats	38
1 - Généralités - Partie expérimentale	38
2 - Le système lithium-gallium	39
3 - Le système potassium-gallium	44
4 - Le système rubidium-gallium	47
5 - Le système césium-gallium	49
6 - Le système sodium-gallium	51
III - Conclusion	52
Références bibliographiques	53
 <i>Chapitre III :</i>	
Les phases intermétalliques du gallium présentant des architectures à clusters	
Analyse structurale.	56
I - Introduction	57
II - Les phases binaires	57
III - Les phases ternaires	65
1 - Les phases du gallium mettant en jeu deux types de métaux alcalins.	66
$\text{Li}_9\text{K}_3\text{Ga}_{28.83}$	66
$\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19.57}$ et $\text{Na}_{6.25}\text{Rb}_{0.6}\text{Ga}_{20.02}$	67
$\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49.57}$	75
$\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$ ( $3 \geq x \geq 2$ )	78

2 - Les phases du gallium mettant en jeu un autre élément du bloc p	78
$\text{Na}_{10}\text{Ga}_6\text{Sn}_3$	78
$\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$	78
3 - Les phases du gallium mettant en jeu un élément des groupes 11 et 12	80
$\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$	80
$\text{Li}_{38}(\text{Zn}_{0.337}\text{Ga}_{0.663})_{101}$	82
$\text{Na}_{35}\text{Cd}_{24}\text{Ga}_{56}$	86
$\text{Na}_{144}\text{Ag}_{33}\text{Ga}_{287}$	89
$\text{Na}_{128}\text{Au}_{81}\text{Ga}_{275}$	89
$\text{Na}_{17}\text{Cu}_6\text{Ga}_{46.5}$	94
$\text{Na}_{17}\text{Zn}_{12}\text{Ga}_{40.5}$	96
$\text{Li}_{68}\text{Zn}_{16}\text{Ga}_{133}$	99
IV - Conclusion	101
Références bibliographiques	103

#### *Chapitre IV :*

Concepts sur le mode de liaison et la configuration électronique des clusters du gallium dans les phases intermétalliques.	106
I - Introduction	107
II - Les phases intermétalliques binaires du gallium	113
III - Les phases intermétalliques ternaires du gallium	125
1 - Les phases contenant des double-icosaèdres	125
2 - Les phases rhomboédriques contenant des triple-icosaèdres	130
3 - Les phases hexagonales et cubiques	137
IV - Conclusion	147
Références bibliographiques	148

#### *Chapitre V :*

Les phases riches en gallium. Etude de la dynamique du lithium dans $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ .	153
I - Rappel bibliographique	154
II - Optimisation de la synthèse	154
III - Dosage par spectrophotométrie	155
IV - Description de la structure	156
V - Etude par diffraction des neutrons	161



VI - Etude électrochimique de $\text{Li}_2\text{Ga}_7$	165
VII - Etude RMN de $\text{Li}_2\text{Ga}_7$	168
VIII - Spectroscopie EXAFS	175
IX - Conclusion	176
Références bibliographiques	178
<i>Conclusion générale</i>	180
<i>Annexes</i>	184
I - Cristallographie - enregistrement des données	185
II - Boite à gants à atmosphère contrôlée - Préparation des alliages	192
III - Microcalorimétrie	193
IV - Dosage par spectrophotométrie de flamme	194
V - Méthode de Hückel généralisée	195
VI - Règles de comptage électronique	198
<i>Publications</i>	199



*Introduction*





L'objectif de ce travail était de progresser dans la connaissance générale des phases intermétalliques mettant en jeu des éléments alcalins et un élément du groupe 13 tel que le gallium.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique assez générale de l'ensemble des composés contenant des entités qualifiées de clusters (clusters moléculaires, clusters "nus", etc...) et plus particulièrement des composés dans lesquels des clusters déficients en électrons structurent des réseaux anioniques.

Dans le deuxième chapitre, sont présentés les diagrammes de phases récemment redéterminés pour la quasi totalité des systèmes binaires métal alcalin-gallium.

Dans le troisième chapitre, les structures des alliages binaires et ternaires formés entre les métaux alcalins et le gallium sont analysées. L'incorporation d'éléments frontière tels que Cu, Zn, Cd, Ag ou Au a permis de mieux comprendre les relations entre la stoechiométrie, la richesse en électrons et la formation de clusters.

Le quatrième chapitre est consacré à une discussion plus générale des structures et de leur interprétation du point de vue électronique.

Dans le cinquième chapitre, le composé  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ , dont la structure est lacunaire, est l'objet d'une étude plus détaillée visant à mettre en évidence ses propriétés de conducteur ionique.

Tous les détails techniques, les méthodes de calcul et d'analyse sont donnés dans des annexes, ainsi qu'une liste des publications relatives à l'ensemble de ce travail.



## Chapitre I

*Formation des agrégats moléculaires ou  
métalliques - Présentation générale.*

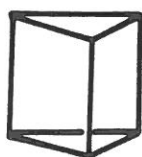
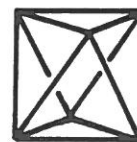


Durant les vingt dernières années on a assisté à une floraison de travaux sur les modes d'association des éléments du bloc *p*, la plus grande avancée dans le domaine concerne probablement la chimie développée autour des boranes, carboranes, ou métalloboranes mettant en jeu des éléments de transition.

Plusieurs auteurs ont tenté de définir le terme *cluster*, la première différence qui existe entre toutes ces définitions est relative à la taille limite inférieure des agrégats à partir de laquelle on peut parler de cluster, il n'est pas rare d'avoir vu désignés par ce terme certains polymères et même des associations à deux atomes. Nous pensons que l'on peut désigner par cluster tout assemblage d'au minimum trois atomes métalliques dans lequel les liaisons métal-métal forment au moins un triangle.

Les composés polymétalliques désignés par le terme "clusters moléculaires" sont, pour la plupart, des édifices comprenant un coeur métallique formé par un ou deux types d'atomes, entouré de ligands plus ou moins complexes (CO, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, phosphines, etc...) qui modifient la configuration du métal et par conséquent influent sur la réactivité.

Les atomes du cluster métallique sont disposés sur les sommets de figures géométriques simples telles que le triangle (Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>) [1-3], le tétraèdre (Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>) [4], la bipyramide triangulaire (Os<sub>5</sub>(CO)<sub>16</sub>) [5], le prisme triangulaire (Rh<sub>6</sub>C(CO)<sub>15</sub><sup>2-</sup>) [6], l'antiprisme triangulaire (Ni<sub>6</sub>(CO)<sub>12</sub><sup>2-</sup>) [7], ou encore l'octaèdre (Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>) [8]. Dans les clusters de plus haute nucléarité, les géométries couramment rencontrées dérivent de la géométrie icosaédrique.

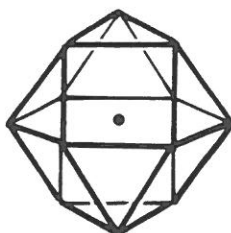
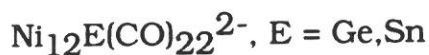
Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>Os<sub>5</sub>(CO)<sub>16</sub>Rh<sub>6</sub>C(CO)<sub>15</sub><sup>2-</sup>octaèdre  
Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>antiprisme triangulaire  
Ni<sub>6</sub>(CO)<sub>12</sub><sup>2-</sup>



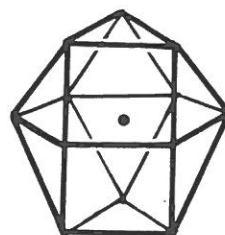
$[\text{Ni}_9(\text{AsPh})_3(\text{CO})_{15}]^{2-}$  [9] contient un icosaèdre central  $\text{Ni}_9\text{As}_3$ ,  $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\Phi)_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$  [10] ou  $[\text{Ni}_{12}\text{E}(\text{CO})_{22}]^{2-}$  (E = Ge, Sn) [11], un icosaèdre centré. L'antiprisme pentagonal de  $[\text{Ni}_{12}\text{Ge}(\text{CO})_{20}]^{2-}$  dérive de l'icosaèdre centré sur lequel deux sommets opposés seraient inoccupés. Le cuboctaèdre centré (résultat d'un réarrangement atomique à partir de l'icosaèdre) est observé dans le composé  $\text{Ag}_{13}\text{Fe}_8(\text{CO})_{32}^{4-}$  [12] et l'anti-cuboctaèdre centré dans  $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_{5-n}]^{n-}$  [13, 14].



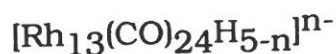
icosaèdre centré



cuboctaèdre

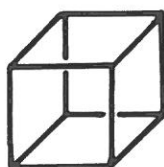


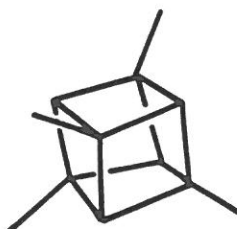
anticuboctaèdre



Pour cette famille de clusters moléculaires avec un coeur métallique entouré de ligands, c'est certainement dans le cas des métaux nobles que l'on rencontre les clusters de plus grande taille, un nombre d'atomes de coeur de 55 a été atteint dans  $\text{Au}_{55}(\text{P}\Phi_3)_{12}\text{Cl}_6$  et ses composés analogues avec Pt, Ru et Rh [15]. De très gros clusters de palladium ont été obtenus avec le composé  $[\text{Pd}_9\text{L}(\text{O})_3(\text{OAc})_3]_m$  où L = 1, 10-phenantroline ou 2, 2'-bipyridine [16], dans lequel le coeur icosaédrique du cluster constitué de 561 atomes de palladium est entouré par soixante molécules L et 180 groupes OAc.

Un exemple particulier est celui des structures analogues du cubane  $\text{C}_8\text{H}_8$  [17] dans lesquelles les atomes métalliques sont disposés sur les sommets d'un cube, comme par exemple  $\text{Ni}_8(\text{P}\Phi_6)(\text{CO})_8$  [18] ou  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{3-}$  [19].



$$\text{Ni}_8(\text{P}\Phi_6)(\text{CO})_8$$


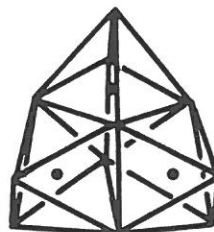
$$[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{3-}$$

D'une façon générale, certaines variétés de clusters moléculaires présentent un grand intérêt pour l'industrie dans le domaine de la catalyse, d'autres ont une importance établie dans les processus biologiques [20]. Par exemple, la nitrogénase (catalyseur biologique ou



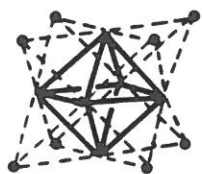
métallo-enzyme), molécule clé dans la fixation biologique de l'azote, est capable de réduire l'azote atmosphérique ( $N_2$ ) en ammoniacque ( $NH_3$ ) le rendant ainsi directement assimilable par le système racinaire de la plante ; c'est une molécule qui possède un coeur métallique extrêmement complexe formé d'atomes de fer, de molybdène et de soufre [21]. Il est maintenant reconnu que c'est au niveau de ce cluster métallique central, où le molybdène joue un rôle essentiel, que s'exerce l'activité enzymatique [19, 22]. Une autre enzyme importante pour les végétaux, la nitrate réductase, transforme les nitrates ( $NO_3^-$ ) en nitrites ( $NO_2^-$ ) (eux mêmes transformés par la nitrite réductase en ammoniacque assimilable), elle possède un cluster central qui contient du molybdène [23]. On pourrait également citer les ferrédoxines, protéines naturelles ayant un coeur  $Fe_4S_4$ , qui jouent un grand rôle dans le transport électronique au cours de la photosynthèse. Dans toutes les molécules ayant une activité biologique ou physiologique, les atomes métalliques habituels sont, en dehors de Na, K, Ca, Mg, des métaux de transition tels que Fe, Mo, Cu, Zn, Mn, V ; la plupart de ces molécules biologiquement actives ne contiennent qu'un seul atome métallique central.

Les métaux alcalins peuvent également former des liaisons métal-métal [24], mais les clusters formés uniquement par des métaux alcalins ont des stabilités relativement limitées, la stabilisation s'obtient par l'insertion d'un autre élément, comme dans les sous-oxydes,  $Rb_9O_2$  et  $Cs_{11}O_3$  par exemple, où l'on observe des associations d'octaèdres en dimères ou trimères par partage de faces [25-27], le centre de chaque octaèdre est occupé par un atome d'oxygène.


 $Rb_9O_2$ 

 $Cs_{11}O_3$ 

Les métaux de transition pauvres en électrons de valence forment également des clusters en s'entourant de ligands [28], généralement riches en électrons pour former des oxydes, halogénures ou chalcogénures. On observe des motifs du type  $M_6X_8$  ou  $M_6X_{12}$  dans lesquels les halogènes sont situés à l'aplomb de faces ou d'arêtes de l'octaèdre  $M_6$ , les halogènes forment aussi des liaisons externes M - X supplémentaires, les motifs deviennent alors  $M_6X_{14}$  ou  $M_6X_{18}$ , ils sont isolés dans  $K_4Nb_6Cl_{18}$  [29] où il n'existe aucune connexion entre clusters à l'inverse de  $Re_6Se_5Cl_8$  [30] dans lequel s'établissent des ponts halogène conduisant à la formation de chaînes de clusters ; dans d'autres cas, il y a formation de couches. Dans la chimie du solide, un autre mode d'association des clusters est basé sur la

mise en commun de sommets, d'arêtes, ou de faces. Dans  $\text{NaMo}_4\text{O}_6$  [31], ce sont des chaînes infinies d'octaèdres qui sont formées par mise en commun de leurs arêtes opposées.


 $\text{M}_6\text{X}_8$ 

 $\text{M}_6\text{X}_{12}$ 

C'est dans cette catégorie de clusters que s'intègrent les clusters des chalcogénures de molybdène découverts par Chevrel *et coll.* [32] dont une variété peut être décrite par la formule générale  $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$  (où  $\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Pb}^{\text{II}}, \text{etc.}$ ). Dans ces phases, on retrouve l'arrangement octaédrique des atomes métalliques, un transfert électronique s'effectuant du métal vers les chalcogènes (S, Se, Te), il en résulte que le coeur de l'agrégat est chargé positivement. La comparaison entre phases  $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_{14}$  ( $\text{X} = \text{halogène}$ ) et phases de Chevrel  $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$  ( $\text{X} = \text{chalcogène}$ ) fait apparaître une différence : si les premières sont des isolants ou des semi-conducteurs [33], les secondes sont des conducteurs. Un certain nombre de phases de Chevrel présentent une transition supraconductrice et un comportement paramagnétique de Pauli (les phases halogénées ne sont pas magnétiques). Lors de leur découverte, les phases de Chevrel sont apparues comme les premiers composés ternaires supraconducteurs, le composé  $\text{PbMo}_6\text{X}_8$  présentait d'ailleurs de meilleures caractéristiques que celles des supraconducteurs connus jusqu'alors (transition supraconductrice à 14K jusqu'à des champs critiques de 60 Tesla), c'est pour cette raison qu'elles ont autant suscité l'intérêt des chercheurs. Une analyse détaillée des propriétés de ces phases est donnée dans quelques articles de revue [34, 35]. Plus récemment, la découverte d'oxydes mixtes conducteurs ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ) avec des structures voisines de celles des perovskites, et aux propriétés supraconductrices nettement améliorées a modifié l'intérêt de cette recherche.

Dans les chalcogénures de molybdène, on rencontre également des condensations d'octaèdres en dimères, trimères ... :  $\text{Mo}_9, \text{Mo}_{12}, \text{Mo}_{15}, \text{etc.}$  [36, 37] par mise en commun de faces opposées.


 $\text{Mo}_6$ 

 $\text{Mo}_9$ 

 $\text{Mo}_{12}$

Au sens où l'entendent les physiciens, on peut parler d'agrégats bien différents de ceux des clusters moléculaires des chimistes, ils ne sont formés que d'atomes métalliques (ils peuvent en contenir plusieurs milliers). Dans de tels agrégats, on remarque qu'il existe des géométries préférentielles que sont le tétraèdre, le décaèdre (bipyramide pentagonale), le polyèdre de Wulff (octaèdre tronqué) et l'icosaèdre [37, 38].

Citons par exemple  $\text{Si}_{39}^+$  [39, 40] et  $\text{C}_{60}^+$  [41] ; dans ce dernier, pour lequel nombre de chercheurs s'enthousiasment à l'heure actuelle, l'empilement atomique est tel que le cluster a la forme d'un icosaèdre tronqué, polyèdre d'Archimède à 60 sommets [42, 43]. Si l'on convient qu'il existe des analogies entre clusters et surfaces, on comprendra l'intérêt scientifique et technologique qui relie l'étude de la structure et de la réactivité des surfaces à celle des clusters. Le comportement, chimique par exemple, des clusters peut constituer un modèle simple pour la compréhension du comportement de la surface d'un matériau (chimisorption, catalyse, corrosion).

L'intérêt fondamental des agrégats est lié au fait qu'ils constituent des entités intermédiaires entre l'atome (phases gazeuses) et les phases condensées, ils établissent une passerelle entre la chimie moléculaire et la chimie du solide.

A côté de tous les composés déjà décrits, il existe une catégorie de clusters qui sont remarquables par l'absence de ligands autour du coeur métallique, ce sont les "clusters nus", essentiellement clusters anioniques ou cationiques des éléments post-transitionnels, dont quelques exemples seront présentés plus loin.

Il est intéressant de rappeler qu'un grand nombre d'éléments post-transitionnels sont susceptibles de donner des agrégats, cycles, cages ou même clusters. Certains éléments possèdent la propriété de s'associer naturellement, c'est le cas du phosphore ( $\text{P}_4$ ), du soufre ( $\text{S}_8$ ), mais également du bore qui dans ses diverses variétés allotropiques forme des icosaèdres dont l'empilement est compact. Dans d'autres cas, les clusters ne se forment que dans les combinaisons de cet élément avec d'autres éléments.

Les alliages intermétalliques, intermédiaires entre deux constituants purs, se forment généralement à partir d'éléments dont les caractéristiques (taille, structure cristalline, électronégativité) sont éloignées.

Laves, grâce à une étude statistique des composés connus, avait établi [44] que trois principes : entassement maximum, symétrie maximale et connexion maximale devaient s'imposer à l'édifice cristallin. Hume-Rothery [45] a réalisé un classement de nombreuses phases intermétalliques (entre métaux univalents -Cu, Ag, Au- et éléments des groupes 13 à 15) sur la base de considérations électroniques. La structure du cristal est conditionnée par le nombre moyen d'électrons de valence par atome,  $Z$ . La phase  $\alpha$  désordonnée (cubique face centrée) est observée jusqu'à  $Z = 1,38$ , la phase  $\beta$  (cubique centrée I), comme par exemple  $\text{CuZn}$  ou  $\text{Cu}_3\text{Al}$ , est stable jusqu'à  $Z = 1,48$  (3:2), la phase cubique  $\gamma$  ( $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ) jusqu'à  $Z = 1,62$  (21:13) et la phase hexagonale  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_3$ ,  $\text{Au}_5\text{Al}_3$ ) existe autour de 1,75 (7:4).

Parallèlement à la corrélation que Pauling avait établi entre la polarité de la liaison covalente et la différence d'électronégativité des atomes participants [46], on doit observer un passage progressif de la liaison pseudo-métallique à la liaison ionique, particulièrement dans le cas des composés contenant un atome très électropositif des groupes 1 et 2 et des atomes électronégatifs des groupes 13 à 15.

Cette transition entre liaison métallique et ionique a été particulièrement soulignée par Zintl dans de nombreux composés intermétalliques dont il a décrit les structures [47-51]. Selon Zintl, le composé NaTl est formé d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Tl}^-$ ,  $\text{Tl}^-$  avec quatre électrons sur sa couche de valence est alors capable, tout comme le carbone ou le silicium, de former un réseau tridimensionnel de type diamant. C'est Laves qui, en hommage à Zintl pour son importante contribution à ce domaine de la chimie, a donné à cette famille de composés le nom générique de "*phases de Zintl*". Cette définition initiale était la suivante : les "*phases de Zintl*" cristallisent dans des structures de type ionique (antifluorine...) et sont celles qui contiennent la plus grande quantité de métal "non noble", ce dernier terme s'appliquant au métal alcalin dont la quantité est limitée par la plus grande valence de l'élément électronégatif (élément noble).

Les chimistes ne se sont tout d'abord intéressés qu'aux alliages des éléments alcalins avec des éléments très électronégatifs situés à droite de la limite de Zintl (ligne qui passe entre les colonnes 13 et 14 de la classification périodique).

La polarité des phases intermétalliques formées entre les métaux alcalins et les éléments du bloc *p* augmente avec l'électronégativité de l'élément post-transitionnel qui forme alors des agrégats de plus en plus individualisés. Il existe en effet une progression nette entre NaTl, NaIn ou LiGa (réseau tridimensionnel), LiGe (réseau anionique tridimensionnel) [52] ou NaGe (clusters tétraédriques) [53] et  $\text{Rb}_4\text{As}_6$  ou  $\text{Ba}_3\text{As}_{14}$  (clusters anioniques individualisés) [54, 55],  $\text{BaSe}_3$  (anions individualisés) [56] et NaCl (anions simples isolés).

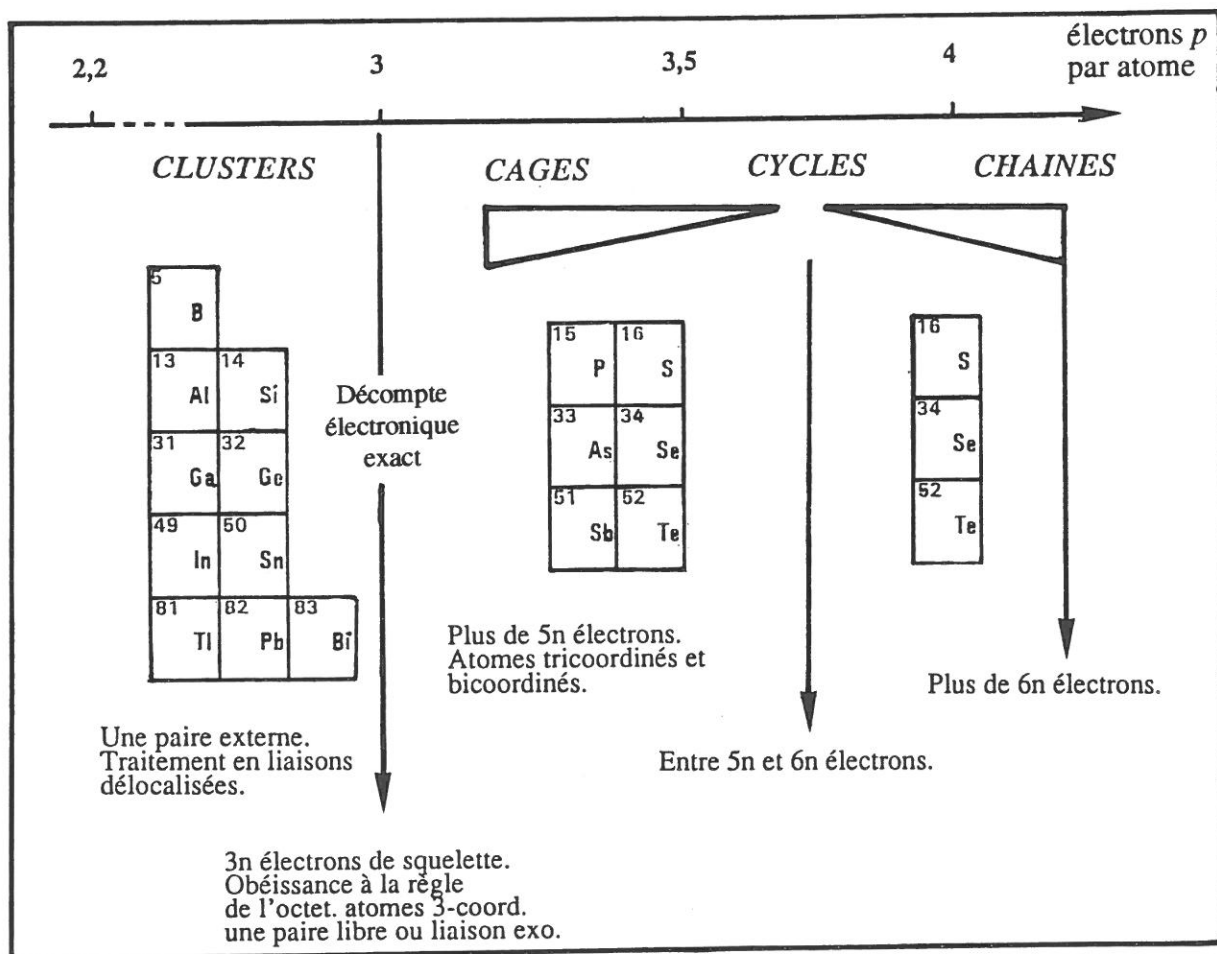
Si les métallurgistes restreignent cette appellation "*phase de Zintl*" aux seules phases cubiques cristallisant dans le réseau NaTl, pour les chimistes, elle recouvre un large domaine de composés intermédiaires entre les phases ioniques et les phases métalliques.

En raison de la difficulté à classer certaines phases selon la définition de Laves, Klemm et Busmann [57] ont généralisé le concept de "*phase de Zintl*" à toutes les phases qui mettent en jeu un élément électropositif (élément alcalin) et un élément plus ou moins électronégatif (élément du bloc *p*). Dans ces phases, il se produit un transfert de charge vers l'élément le plus électronégatif qui atteint ainsi la coordination de l'élément qui possède le même nombre d'électrons de valence. Plus récemment, Schäfer *et coll.* [58] ont proposé une nouvelle définition qui consiste à désigner par "*phase de Zintl*" les composés intermétalliques qui présentent un fort caractère de liaison hétéropolaire, ceci en accord avec la règle des 8-N.

Le mode d'association des éléments du bloc *p* dépend de leur électronégativité donc de leur richesse en électrons ; les plus riches auront plutôt tendance à former des structures

ouvertes (chaînes, cycles), au contraire les éléments plus pauvres en électrons devront obligatoirement compenser leur déficit électronique en s'associant davantage, c'est ce que l'on observe dans les phases du bore et les phases intermétalliques du gallium qui sont remarquables par la présence de clusters métalliques organisés sur un réseau anionique tridimensionnel.

Certains auteurs [59, 60] se sont attachés à décrire ces associations en termes de systèmes déficients en électrons, systèmes à décompte électronique exact (electron precise), et systèmes riches en électrons. Lorsque le système possède moins de  $3n$  électrons de squelette ( $n$  = nombre d'atomes sur l'agrégat), il est considéré comme déficient en électrons. Une paire électronique est réservée à chaque liaison externe (exo) ou constitue une paire libre. L'agrégat déficient en électrons maximise le nombre de contacts entre atomes et le polyèdre de coordination comporte un grand nombre de faces triangulaires, les agrégats ainsi formés, dans lesquels le concept de liaison classique doit être remplacé par la notion de liaison délocalisée, sont des clusters dans le vrai sens du terme.



Avec  $3n$  électrons de squelette, le système obéit à la règle de l'octet et, s'il n'est constitué que d'atomes tricoordinés possédant une seule paire libre ou une liaison exocyclique, on le décrit comme un agrégat à décompte électronique exact (electron precise), ce type d'agrégat correspond à un domaine limité essentiellement aux éléments des groupes 14 et 15, on y retrouve quelques clusters, mais surtout des édifices cages.

Lorsque le nombre total d'électrons du système (incluant les électrons de squelette et les électrons engagés dans les liaisons exocycliques) excède  $5n$ , les systèmes sont dits riches en électrons, ils obéissent aux règles de l'octet et des  $(8-N)$ , certains atomes sont tricoordinés, d'autres bicoordinés. En fonction de la richesse en électrons, on peut définir trois variétés que sont les *cages*, les *cycles* et les *chaînes*. La liaison dans ces espèces est décrite à l'aide du concept de valence classique et de la liaison localisée à deux centres et deux électrons ( $2c-2e$ ).

Cette classification en trois systèmes : déficients en électrons, à décompte électronique exact et riches en électrons, est certainement trop simplifiée. D'une façon plus générale, on peut classer les agrégats en fonction de leur nombre d'électrons  $p$  de valence par atome associé [61] ; il y a agrégation à partir d'un seuil critique d'électrons. Le tableau I-1 reporte ce nombre d'électrons pour différentes associations dont les structures sont bien connues.

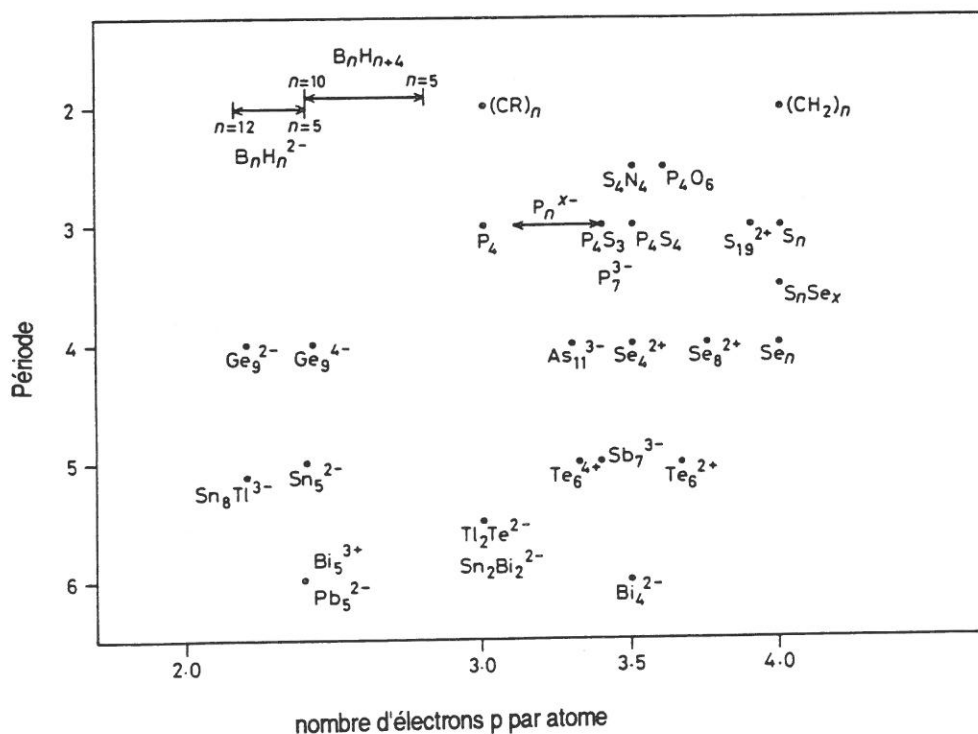


Tableau I-1 : Quelques exemples d'agrégats des éléments du bloc  $p$  avec leur nombre d'électrons  $p$  par atome (d'après Woolins référence [60]).



Il apparaît qu'en dessous de 3 électrons  $p$  par atome, on ne peut obtenir que des espèces déficientes en électrons, entre 3 et 3,5 électrons  $p$  par atome, des espèces à décompte électronique exact et au delà, des espèces riches en électrons. Dans le premier cas, on observe des clusters, dans les autres cas, le plus généralement des cages et, pour les systèmes les plus riches, des cycles et des chaînes.

L'étude de ces associations d'un point de vue électronique (nombre d'électrons, type de liaison...) a donné lieu à de nombreuses publications, quelques références sont données ici [62-72], preuve de l'intérêt qu'ont porté les scientifiques à ces espèces chimiques. Cependant, la liaison a été traitée de différentes manières, et si chaque théorie s'applique avec succès à un type particulier de composés elle s'applique parfois mal à d'autres, mais il faut reconnaître qu'un concept universel n'est pas facile à établir ! Si le concept de la liaison de valence classique (liaison  $2c-2e$ ) reste applicable dans le cas de systèmes suffisamment riches en électrons (groupes 15 et 16), il faut faire appel à des concepts plus élaborés pour les clusters des groupes 13 et 14.

La frontière nette entre les systèmes relevant de la théorie de la liaison classique ( $2c-2e$ ) et ceux décrits dans une approche multicentrique s'établit pour un nombre d'électrons  $p$  par atome compris entre 2,8 et 3.

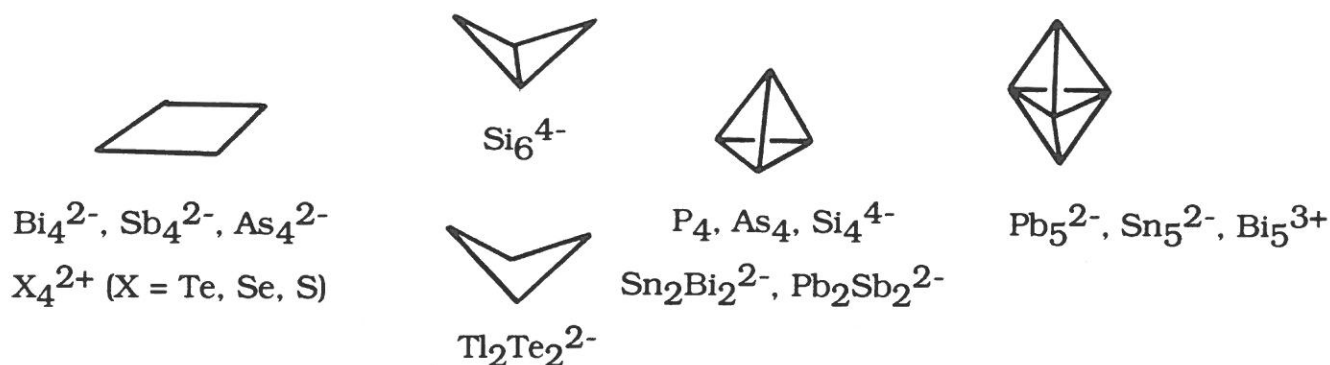
Le concept d'isolobalité [73] et "d'isoélectronicité" demeure cependant un lien entre tous les systèmes. Qu'elles soient homo ou hétéropolyatomiques, neutres, cationiques ou anioniques, ces associations présentent des analogies structurales en fonction du nombre d'atomes associés et du nombre total d'électrons de squelette.

La frontière entre cluster nu anionique et cationique se situe entre les groupes 15 et 16. A droite de cette frontière, les éléments sont trop riches en électrons, mais il est toutefois possible de provoquer leur agrégation en les oxydant en milieu acide ou superacide pour former des macrocations. A gauche de cette frontière, jusqu'au groupe 13, la réduction (en milieu basique ou hyperbasique) permet la formation d'anions. Des anions peuvent aussi être obtenus avec les éléments du groupe 16, mais très riches en électrons, ils présentent généralement des structures très ouvertes (chaînes...).

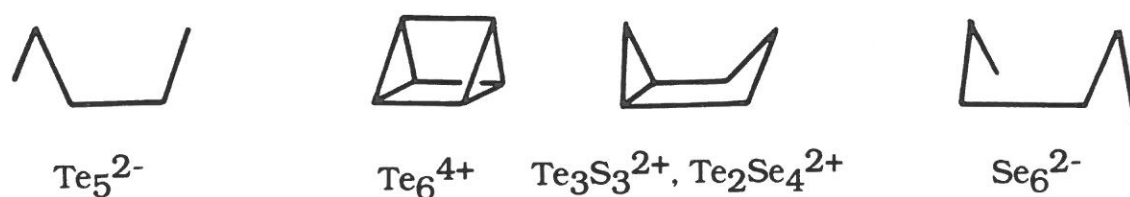
C'est dans la catégorie des "clusters nus" des éléments post-transitionnels qui constituent un des sujets de recherche développé au laboratoire [74], qu'ont été choisis quelques exemples afin d'illustrer les relations qui existent entre géométrie et nombre d'électrons  $p$  de squelette. Les cations ou anions des éléments des groupes 14 à 16, à quelques rares exceptions près, sont obtenus dans des milieux extrêmes, superacide, ou hyperbasique en présence de cryptand (macrocycle qui piège le cation et empêche le retour vers ce cation des électrons transférés).

Dans le cas particulier des édifices à quatre atomes, on rencontre deux types de géométries, plan carré ( $\text{Te}_4^{2+}$ ,  $\text{Se}_4^{2+}$ ,  $\text{S}_4^{2+}$  [75],  $\text{Bi}_4^{2-}$  [76],  $\text{Sb}_4^{2-}$  [77],  $\text{As}_4^{2-}$  [78]) ou géométrie papillon ( $\text{Si}_4^{6-}$  [79]), qui correspondent toutes deux à des systèmes à 14 électrons.

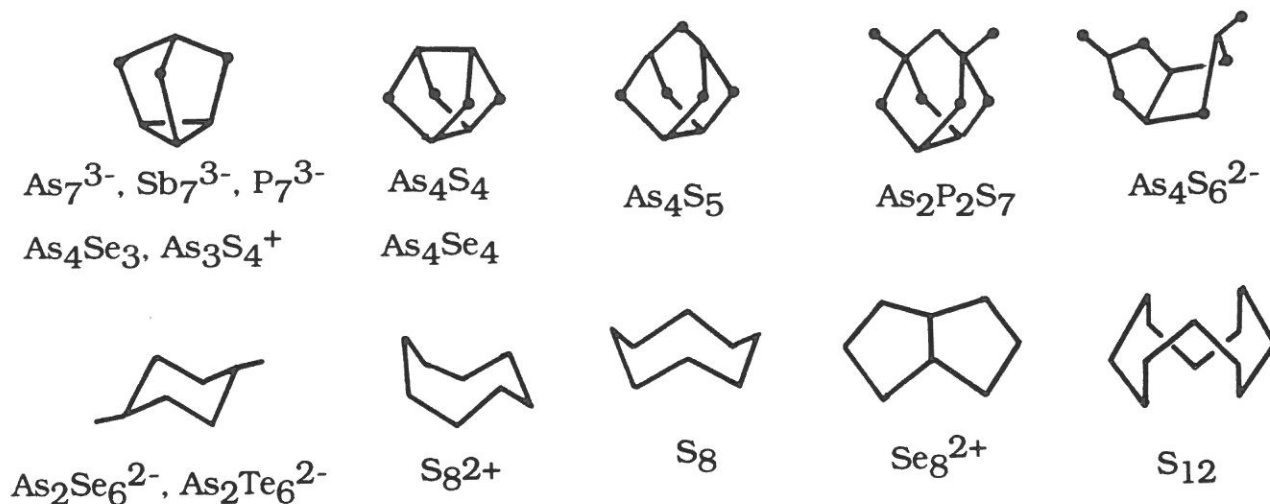
Pour seulement 12 électrons  $p$  de squelette, on observe alors des géométries tétraédriques ( $P_4$ ,  $As_4$ ,  $Si_4^{4-}$  [80],  $Sn_2Bi_2^{2-}$  [81],  $Pb_2Sb_2^{2-}$  [82]). L'anion  $Tl_2Te_2^{2-}$  [83] constitue une exception, malgré ses 12 électrons  $p$  de squelette, il a une géométrie papillon ; les relations entre liaison et structure ont été étudiées dans ces systèmes tétranucléaires possédant un total de 20 électrons dont 12 électrons  $p$  de squelette [84].



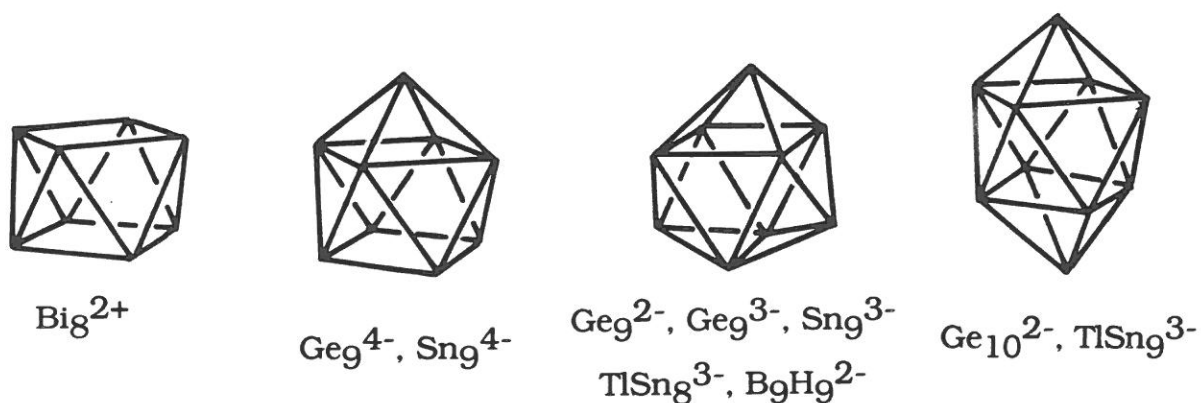
$Pb_5^{2-}$ ,  $Sn_5^{2-}$ ,  $Bi_5^{3+}$ , systèmes pentanucléaires à 12 électrons  $p$  de squelette et 22 électrons au total, adoptent la forme d'une bipyramide triangulaire [85], alors que  $Te_5^{2-}$ , système beaucoup plus riche à 22 électrons  $p$  de squelette, présente une structure en chaîne. Dans  $Te_6^{4+}$ , système à 20 électrons  $p$  de squelette, les atomes occupent les sommets d'un prisme triangulaire [86] ;  $Te_3S_3^{2+}$  et  $Te_2Se_4^{2+}$  [87], espèces plus réduites à 22 électrons  $p$  de squelette ont une structure plus ouverte dérivée du prisme triangulaire, enfin  $Se_6^{2-}$  et  $S_6^{2-}$  (26 électrons  $p$  de squelette) ont des structures en chaîne [88].



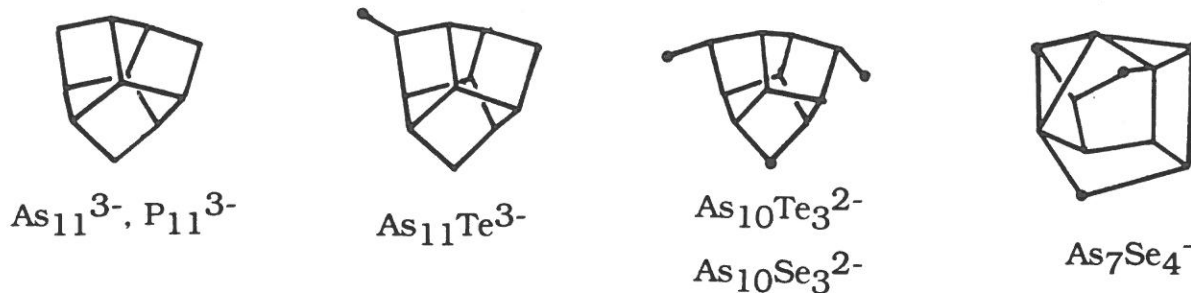
$As_7^{3-}$ ,  $Sb_7^{3-}$ ,  $As_4Se_3$  (24  $e$ ) [77, 55, 89-91],  $As_4S_4$ ,  $As_4Se_4$  (28  $e$ ),  $As_4S_5$  (32  $e$ ) et  $As_2P_2S_7$  (40  $e$ ) [92] forment des cages ; la réduction de ces espèces conduit à l'ouverture de liaisons et à la formation de cycles dans  $As_2Se_6^{2-}$ ,  $As_2Te_6^{2-}$  (32  $e$ ) [93] ou dans  $Se_8^{2+}$  et  $Te_2Se_6^{2+}$  (30  $e$ ) [94].



Lorsque la nucléarité des clusters augmente, ceux-ci, plus complexes, adoptent des géométries dérivées de l'hexadécàdre (antiprisme à base carrée capé sur les deux faces carrées) : Bi<sub>8</sub><sup>2+</sup> (22 *e*) [95], Sn<sub>9</sub><sup>4+</sup>, Ge<sub>9</sub><sup>4+</sup> (22 *e*, C<sub>4v</sub>) [96], TlSn<sub>9</sub><sup>3-</sup> [97], Ge<sub>10</sub><sup>2-</sup> (22 *e*, D<sub>4d</sub>) [98], ou la géométrie du prisme triangulaire tricapé : Ge<sub>9</sub><sup>2-</sup>, TlSn<sub>8</sub><sup>3-</sup> [96, 97], B<sub>9</sub>H<sub>9</sub><sup>2-</sup> [99] (20 *e*, D<sub>3h</sub>), Sn<sub>9</sub><sup>3-</sup>, Ge<sub>9</sub><sup>3-</sup> (21 *e*, D<sub>3h</sub>) [100]. Parmi les systèmes à neuf atomes, Bi<sub>9</sub><sup>5+</sup> [101] constitue une exception, avec 22 électrons (2n + 4) il adopte la géométrie du prisme triangulaire tricapé. Ces entités (polyèdres fermés à faces triangulaires ou leurs dérivés) peuvent être décrites en termes de clusters à liaisons délocalisées.



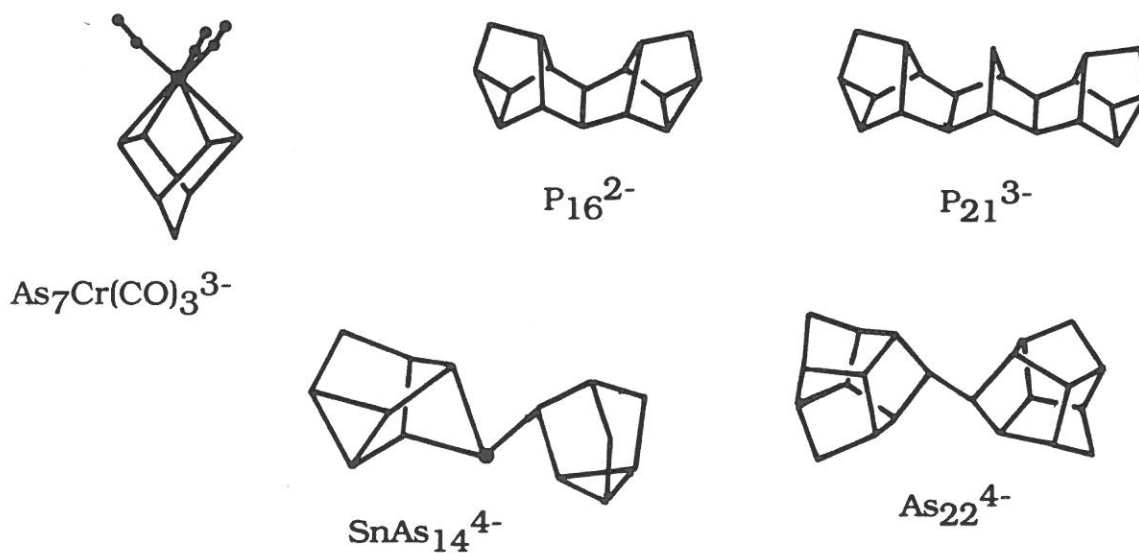
Les anions de haute nucléarité contenant de l'arsenic sont également nombreux : As<sub>4</sub>Te<sub>6</sub><sup>4-</sup> [102], As<sub>4</sub>S<sub>6</sub><sup>2-</sup> [103], As<sub>11</sub><sup>3-</sup> [104], As<sub>7</sub>Se<sub>4</sub><sup>-</sup> [105], As<sub>10</sub>Te<sub>3</sub><sup>2-</sup> [106], As<sub>10</sub>Se<sub>3</sub><sup>2-</sup> [107], As<sub>11</sub>Te<sub>3</sub><sup>-</sup> [108] ; ils forment des cages plus ou moins fermées où la plupart des liaisons sont décrites comme des liaisons 2 *c*-2 *e*.

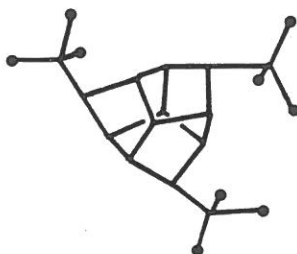
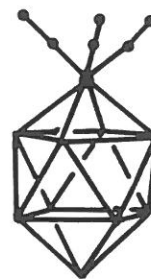


Le mercure donne lieu également à des condensations : cationiques en chaînes dans les agrégats de mercure, et anioniques dans ses alliages avec d'autres éléments, seul l'exemple de  $\text{Hg}_4\text{Te}_{12}^{4-}$  qui est un anion cage [109] sera cité ici.

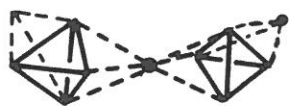
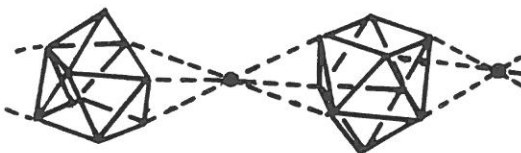


Les motifs anioniques peuvent s'entourer de ligands comme c'est le cas dans les composés  $\text{As}_7\text{R}_3, \text{P}_{11}\text{R}_3$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) [110] ou dans les anions du type  $\text{As}_7\text{Cr}(\text{CO})_3^{3-}$  [111] et  $\text{Sn}_9\text{Cr}(\text{CO})_3^{4-}$  [112]. Il existe également des associations de motifs en dimères, comme par exemple  $\text{As}_{22}^{4-}$  [113] qui est formé par la juxtaposition de deux motifs  $\text{As}_{11}$ , ou en polymères plus complexes comme dans  $[\text{Hg}_7\text{Se}_9]_n^{4n-}$  [114]. Dans les composés du phosphore, plusieurs types d'enchaînements de motifs  $\text{P}_7^{3-}$  ont été observés [54, 115].



 $\text{As}_7\text{R}_3$  $\text{P}_{11}\text{R}_3$  $\text{Sn}_9\text{Cr}(\text{CO})_3^{4-}$ 

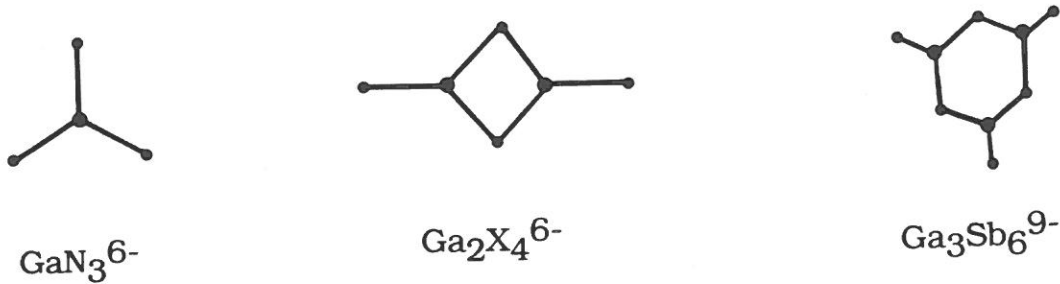
La connexion entre les motifs peut être assurée par l'intermédiaire d'un élément supplémentaire formant ainsi une nouvelle espèce ionique comme dans  $\text{KSn}_9^{3-}$ , anion infini formé de motifs  $\text{Sn}_9$  qui prennent en "sandwich" un atome de potassium [116]. De la même façon, dans la phase  $\text{K}_7\text{LiSi}_8$ , un atome de lithium est intercalé entre deux motifs tétraédriques de silicium pour former des chaînes anioniques infinies  $\text{LiSi}_4^{3-}$  [117].

 $\text{LiSi}_4^{3-}$  $\text{KSn}_9^{3-}$ 

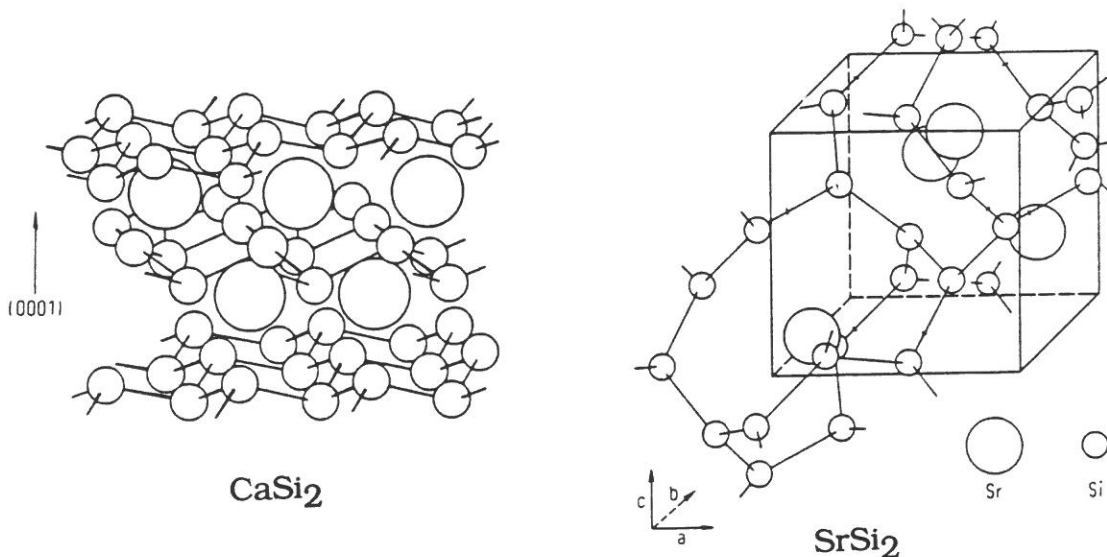
Des anions stables d'éléments du bloc  $p$  ont aussi été isolés dans des phases intermétalliques polaires solides ; dans la plupart des cas, il s'agit d'anions constitués par un élément central avec un environnement tétraédrique comme, par exemple,  $\text{GaS}_4^{5-}$  dans  $\text{Ba}_5(\text{GaS}_4)_2$  [118],  $\text{Sn}_3\text{Se}_8^{4-}$  dans  $\text{K}_4\text{Sn}_3\text{Se}_8$  [119],  $\text{SnSb}_4^{8-}$  dans  $\text{Na}_8\text{SnSb}_4$  ou  $\text{GeAs}_4^{8-}$  dans  $\text{Ba}_4\text{GeAs}_4$  [120],  $\text{Sn}_2\text{Te}_7^{4-}$  dans  $\text{Cs}_4\text{Sn}_2\text{Te}_7$  [121],  $\text{Sn}_2\text{Te}_6^{6-}$  et  $\text{Ge}_2\text{Te}_6^{6-}$  dans  $\text{K}_6\text{M}_2\text{Te}_6$  [122],  $\text{Ga}_4\text{S}_{10}^{8-}$  dans  $\text{Ba}_4\text{Ga}_4\text{S}_{10}$  [123] ; ce dernier possède la géométrie "adamantane".

 $\text{GaS}_4^{5-}, \text{SnSb}_4^{8-}$  $\text{Sn}_2\text{Te}_6^{6-}$  $\text{Sn}_3\text{Se}_8^{4-}$  $\text{Ga}_4\text{S}_{10}^{8-}$  $\text{Sn}_2\text{Te}_7^{4-}$

Les anions  $\text{InAs}_3^{6-}$  et  $\text{AlSb}_3^{6-}$  présentent une géométrie plane  $\text{AX}_3$  dans les phases  $\text{CsMX}_3$  [124], cette disposition est également observée autour du gallium dans l'anion  $\text{GaN}_3^{6-}$  ( $\text{Ca}_6\text{GaN}_5$ ) [125] ainsi que dans les anions  $\text{Ga}_2\text{X}_4^{6-}$  ( $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{X}_4$ ,  $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) [126] et  $\text{Ga}_3\text{Sb}_6^{9-}$  dans  $\text{K}_{20}\text{Ga}_6\text{Sb}_{12,66}$  [127].

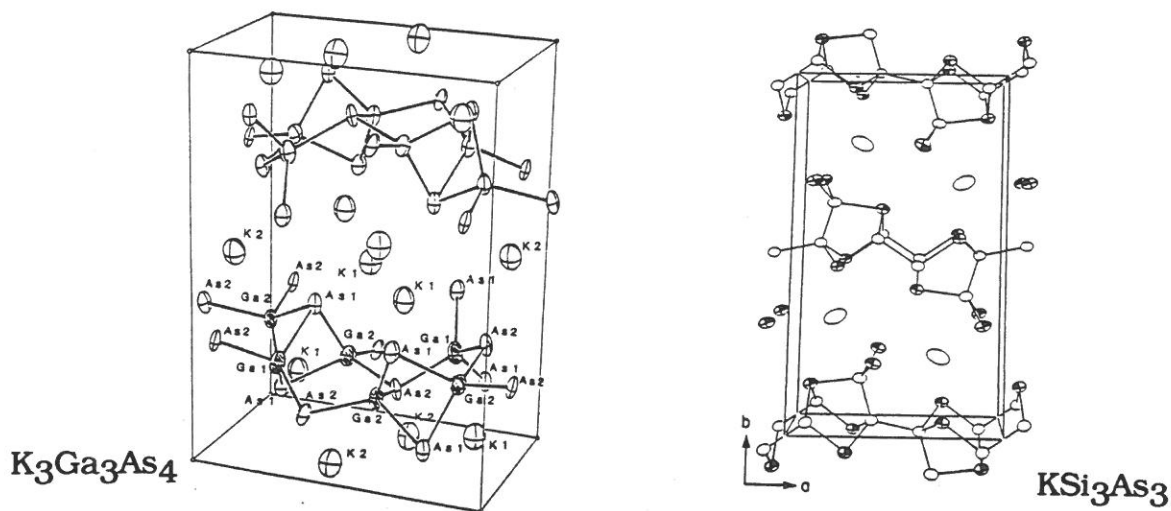


Dans de nombreuses phases intermétalliques, on observe la présence, non plus d'anions isolés, mais d'associations anioniques constituant des réseaux mono, bi ou tridimensionnels. On en trouve une illustration dans des phases très simples :  $\text{CaSi}$  [128] est formé de chaînes infinies en zigzag plan d'atomes de silicium,  $\text{LiAs}$  [129], de spirales infinies d'arsenic ; dans  $\text{CaSi}_2$  [130] ou  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Si}_2$ , on note l'apparition d'une structure en couches alors que dans  $\text{SrSi}_2$  [131], ainsi que dans  $\text{LiGe}$  [52], on observe un réseau tridimensionnel anionique d'atomes de silicium ou de germanium.



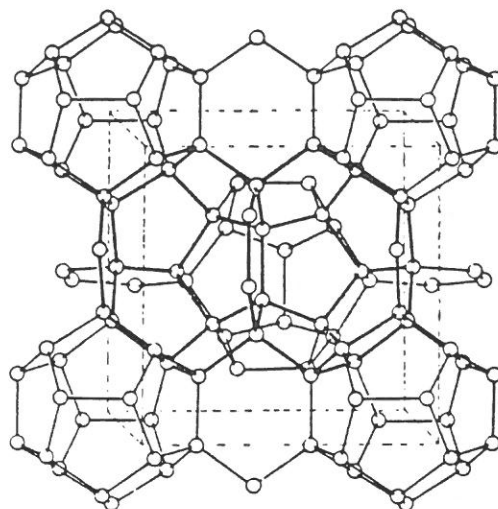
En ce qui concerne les anions infinis monodimensionnels observés dans les phases intermétalliques, on peut citer quelques exemples :  $\text{SiAs}_2^{2-}$  ( $\text{K}_2\text{SiAs}_2$ ),  $\text{Si}_2\text{As}_4^{6-}$  ( $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{As}_4$ ),  $\text{Ge}_2\text{As}_4^{6-}$  ( $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{As}_4$ ) [132], ces anions sont constitués par des enchaînements de tétraèdres,

comme c'est également le cas dans les phases  $\text{Sr}_3\text{GaSb}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$  ou  $\text{LiGaS}_2$  [133]. Des structures bidimensionnelles en couches sont observées pour les anions  $\text{Si}_3\text{As}_3^-$  ( $\text{KSi}_3\text{As}_3$ ),  $\text{Ga}_3\text{As}_4^{3-}$  ( $\text{K}_3\text{Ga}_3\text{As}_4$ ) ou  $\text{Sn}_3\text{Se}_7^{2-}$  ( $\text{Cs}_2\text{Sn}_2\text{Se}_7$ ) [134, 135], alors que les anions  $\text{GaSe}_2^-$  ( $\text{CaGa}_2\text{Se}_4$ ),  $\text{Al}_2\text{Ge}_3^{6-}$  ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3$ ) et  $\text{Ga}_3\text{Sb}_3^{2-}$  ( $\text{Na}_2\text{Ga}_3\text{Sb}_3$ ) [136] forment des réseaux tridimensionnels.



Dans cette énumération de familles de clusters on ne saurait oublier l'exemple particulier des structures de type "clathrates" des siliciures (ou germaniures) de formule  $\text{A}^{\text{I}}_x\text{Si}_{46}$  ou  $\text{A}^{\text{I}}_x\text{Si}_{136}$  [137]. Ces composés sont isotypes des hydrates de gaz et de liquides  $\text{M}_x(\text{H}_2\text{O})_{46}$  et  $\text{M}_x(\text{H}_2\text{O})_{136}$ , formules dans lesquelles  $x$  prend le plus souvent la valeur 8. Dans ces siliciures (ou germaniures) les atomes de silicium (ou de germanium) constituent des réseaux analogues à ceux de la glace dans les hydrates. Le motif de base dans ces structures, identique à la molécule  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$  [138], est le dodécaèdre pentagonal (12 faces pentagonales) dont les sommets sont occupés par les atomes électronégatifs et le centre par les atomes alcalins. La constitution d'un réseau cristallin à partir de tels dodécaèdres, de par l'existence de la symétrie d'ordre 5, exige leur combinaison avec d'autres polyèdres. Selon le cas, ce sont des polyèdres à 14 faces (dont 2 hexagonales) ou à 16 faces (dont 4 hexagonales). Dans les phases  $\text{A}^{\text{I}}_x\text{B}^{\text{IV}}_{46}$  et dans les phases ternaires  $\text{A}^{\text{I}}_8(\text{B}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}})_{46}$  et  $\text{A}^{\text{II}}_8\text{B}^{\text{III}}_{16}\text{B}^{\text{IV}}_{30}$  ( $\text{B}^{\text{III}}$ ,  $\text{B}^{\text{IV}}$  = Ga, Al et Ge, Si), la structure résulte d'un empilement de dodécaèdres et de polyèdres à 14 faces, alors que dans les phases binaires  $\text{A}^{\text{I}}_x\text{B}^{\text{IV}}_{136}$ , il s'agit d'un empilement de dodécaèdres avec des polyèdres à 16 faces. Le composé  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  constitue un cas particulier dans cette famille [139], la disposition des atomes de gallium et d'étain y est identique à celle observée pour les atomes d'arsenic et de soufre dans la molécule de  $\text{As}_4\text{S}_4$ . Dans le cas présent, les motifs  $(\text{Ga},\text{Sn})_8$  ne sont pas isolés, mais reliés entre eux ainsi qu'à des unités tétraédriques  $\text{Sn}(\text{Ga},\text{Sn})_4$ . Cros et coll. [137] ont montré que la famille des clathrates s'intègre de manière logique à celle des composés à motifs tétraédriques.



K<sub>8</sub>Ge<sub>46</sub>

Dans les exemples qui ont été cités précédemment, il apparaît que les phases du gallium sont susceptibles de donner des anions bidimensionnels, c'est souvent le cas pour les phases ternaires contenant un chalcogène et un métal électropositif dans lesquelles le gallium possède un environnement tétraédrique. Par exemple, dans Ba<sub>7</sub>Ga<sub>4</sub>Sb<sub>9</sub> [140], des couches bidimensionnelles [Ga<sub>4</sub>Sb<sub>9</sub><sup>14-</sup>] sont formées à partir de motifs tétraédriques GaSb<sub>4</sub> qui partagent leurs sommets pour constituer des chaînes reliées par des liaisons Sb-Sb.

En ce qui concerne les composés entre éléments électropositifs (alcalins, alcalino-terreux) et les éléments du bloc *p*, lorsque l'on se déplace de droite à gauche jusqu'à la colonne 13, on passe progressivement des composés ioniques aux composés covalents, ou encore d'anions monoatomiques (composés salins) à des polyanions (phases de Zintl). Dans ce dernier cas, il peut s'agir d'entités individualisées, de chaînes, de couches ou encore de réseaux tridimensionnels anioniques. Les phases condensées du bore, ses alliages et les phases intermétalliques du gallium sont formées de clusters organisés en réseau tridimensionnel, où chaque cluster joue le rôle de ligand pour un ou plusieurs de ses homologues mettant ainsi en commun ses électrons de valence pour compenser le déficit électronique.

Si l'on s'intéresse plus particulièrement aux phases intermétalliques contenant du gallium, on remarquera qu'il existe de nombreuses structures dans lesquelles les atomes de gallium sont trop éloignés les uns des autres pour former des liaisons directes. Dans ce cas, ils sont souvent situés au centre de polyèdres plus ou moins complexes : cycle pentagonal de vanadium dans V<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Ga [141], icosaèdre de baryum dans Ba<sub>10</sub>Ga [142], antiprisme à base carrée de cérium, tantale et strontium dans Ce<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>, Ta<sub>5</sub>SnGa<sub>2</sub> et SrCu<sub>2</sub>Ga [143]. Dans la phase Nb<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>Ga, les atomes de gallium sont au centre de chacun des éléments d'une chaîne d'antiprismes à base carrée de niobium [144]. Dans Ca<sub>28</sub>Ga<sub>11</sub>, trois types de géométries coexistent pour les clusters de calcium entourant le gallium [145], le prisme triangulaire tricapé, le cube distordu et le cubicoosaèdre (polyèdre à 10 sommets résultant de la fusion

d'une moitié de cube avec une moitié d'icosaèdre) ; cette dernière figure existe également dans la phase  $Mg_5Ga_2$  [146].

Dans certains cas, les atomes de gallium se regroupent par paires, par exemple dans  $Eu_3Ga_2$  [147], chacun des atomes de la paire est situé au centre d'un antiprisme à base carrée d'euporium, la disposition est identique dans  $Th_3Ga_2$  et  $Ca_5Ga_3$  [148], alors que dans  $Ce_3Ga_2$  la paire d'atomes de gallium est centrée à l'intérieur d'un prisme triangulaire.

C'est sous la forme d'un plan carré que sont assemblés les atomes de gallium dans la phase  $EuGa$  [147] ; dans le composé  $Ba_8Ga_7$  [149], on trouve simultanément des triangles et des tétraèdres de gallium respectivement centrés dans des clusters de baryum à 13 et 16 sommets. En extrapolant, on peut envisager la formation d'agrégats de plus en plus gros, c'est ce que l'on observe dans les phases entre le gallium et les métaux alcalins dans lesquelles les agrégats dodécaédriques, icosaédriques... ne constituent plus des entités isolées, mais sont reliés les uns aux autres. Bien que cette description soit assez inhabituelle, on peut regarder ces phases comme constituées de clusters de gallium occupant les cavités du réseau de l'alcalin : dans  $Li_2Ga_7$ , par exemple, chaque icosaèdre est situé à l'intérieur d'un cuboctaèdre de lithium.

Avant de décrire les réseaux de clusters dans les phases du gallium et du bore, nous allons nous intéresser aux associations d'atomes telles qu'elles existent dans les boranes [150]. C'est grâce à l'apport électronique des ligands que la formation de molécules ou d'anions isolés stables est possible ; si l'on fait exception des premiers membres de la série, les géométries de base vont de la bipyramide triangulaire à l'icosaèdre, en passant par l'hexadécaèdre.

Ces systèmes sont considérés comme déficients en électrons car le nombre de liaisons, ou plus exactement le nombre de contacts, entre les atomes de bore est supérieur au nombre de paires électroniques disponibles. Leur comportement inattendu par rapport aux règles de valence a été à l'origine d'une révision des théories classiques, en 1976, le prix Nobel a été attribué à Lipscomb pour ses études sur la liaison chimique dans les boranes. Chacun des atomes de bore peut être impliqué dans quatre types de liaisons : liaisons classiques B-H et B-B à deux centres deux électrons, et liaisons à trois centres deux électrons B-H-B et B-B-B [151]. De la liaison non classique multicentrique localisée décrite dans les boranes tels que  $B_2H_6$ , on en est arrivé pour les problèmes plus ardues au concept de la liaison délocalisée initié par Longuet-Higgins [68], repris entre autres par Wade [63] et généralisé plus tard par Mingos, Lauer, Teo, King...

Le tableau I-2 présente quelques exemples de boranes et carboranes, de plus il permet d'illustrer la notion de polyèdre *closo*, *nido*, *arachno* et *hypho*... établie par Wade.

Chaque atome de bore participant à un agrégat formé de  $n$  atomes met en jeu quatre orbitales atomiques. Une de ces orbitales pointe vers l'extérieur du polyèdre et participe soit à la liaison avec un ligand (hydrogène du borane), soit décrit une paire électronique non liante.

NOMBRE DE PAIRES DE SQUELETTE	NOMBRE DE SOMMETS	SYMETRIE DU POLYEDRE	ESPECES <i>CLOSO</i> $B_nH_n^{2-}$	ESPECES <i>NIDO</i> $B_nH_n^{4-}$	ESPECES <i>ARACHNO</i> $B_nH_n^{6-}$
6	5	bipyramide trigonale	$C_2B_3H_5$		$B_3H_8^-$
7	6	octaèdre	$B_6H_6^{2-}$ $CB_5H_7$ $C_2B_4H_6$	$B_5H_9$ $C_2B_3H_7$	$B_4H_{10}$
8	7	bipyramide pentagonale	$B_7H_7^{2-}$ $C_2B_5H_7$	$B_6H_{10}, B_6H_{11}^+$ $C_xB_{6-x}H_{10-x}$ $x = 1 \text{ à } 4$	$B_5H_{11}$
9	8	dodécaèdre	$B_8H_8^{2-}$ $C_2B_6H_8$ $C_3B_5H_7$		$B_6H_{12}$
10	9	prisme trigonal tricapé	$B_9H_9^{2-}$ $C_2B_7H_9$	$B_8H_{12}$ $C_2B_6H_{10}$	
11	10	hexadécaèdre	$B_{10}H_{10}^{2-}$ $CB_9H_{10}^-$ $C_2B_8H_{10}$	$B_9H_{12}^{2-}$ $C_2B_7H_{11}$	$B_8H_{14}$
12	11	octadécaèdre	$B_{11}H_{11}^{2-}$ $CB_{10}H_{11}^-$ $C_2B_9H_{11}$	$B_{10}H_{14}$ $CB_9H_{13}$ $C_2B_8H_{12}$	$B_9H_{15}$ $C_2B_7H_{13}$
13	12	icosaèdre	$B_{12}H_{12}^{2-}$ $CB_{11}H_{12}^-$ $C_2B_{10}H_{12}$	$CB_{10}H_{13}^-$ $C_2B_9H_{11}^{2-}$ $C_4B_7H_{11}$	$B_{10}H_{15}^-$ $B_{10}H_{14}^{2-}$

Tableau I-2 : Exemples typiques de boranes et carboranes (D'après Wade réf [63])

Les trois autres orbitales, l'une radiale pointant vers le centre du polyèdre et les deux autres tangentielles, mettent essentiellement en jeu des électrons  $p$  pour former  $n+x$  orbitales moléculaires. Lorsque  $x$  varie de 1 à 4, les polyèdres sont respectivement dits *closo*, *nido*, *arachno* et *hypho*.

Un polyèdre *closo* à  $n$  sommets ( $B_nH_n^{2-}$ ) dispose de  $4n+2$  électrons ( $2n+1$  orbitales moléculaires) dont  $2n$  sont engagés dans les liaisons externes avec l'hydrogène ; il reste donc  $2n+2$  électrons ( $n+1$  orbitales) pour la stabilisation du squelette polyédrique.

En d'autres termes, un polyèdre à  $n$  sommets disposant de  $p$  paires électroniques adoptera la géométrie *closo* si  $p = n+1$ , *nido* si  $p = n+2$ , etc..., il en découle que le fait d'enlever un atome sur un polyèdre ne modifie pas son contenu en électrons (si un icosaèdre *closo* à 12 sommets, nécessite 26  $e$  de squelette pour être stable, l'icosaèdre *nido* à 11 sommets sera lui aussi stabilisé par 26  $e$ ). Des calculs d'orbitales moléculaires effectués, par exemple selon la méthode de Hückel généralisée (EHMO), montrent que l'ouverture progressive des polyèdres (de moins en moins déficients puisque le nombre d'électrons par contact augmente) est corrélée à une relocalisation des électrons. Les boranes, carboranes et métalloboranes constituent une source quasi inépuisable d'exemples auxquels les règles de Wade peuvent s'appliquer.

La géométrie icosaédrique occupe une place très importante dans les boranes, ceci est également vérifié dans les différentes formes du bore ainsi que dans les phases condensées riches en bore, nous allons citer quelques exemples pour lesquels cette géométrie n'est pas observée. Dans la phase  $Li_3B_{14}$  [152] les unités de base sont des dodécaèdres  $B_8$  et des undécaèdres  $B_{10}$ , dans les phases  $MB_6$  [68, 153] l'unité de base est l'octaèdre  $B_6$ . Dans le cas de  $MgB_4$  [154], on note la présence de motifs pyramidaux à base pentagonale, qui sont en fait des moitiés d'icosaèdre, ces motifs s'enchaînent par mise en commun d'une arête du pentagone.

Des unités icosaédriques  $B_{12}$  sont contenues dans les structures du bore ainsi que dans toutes les autres phases condensées qui vont être énumérées. Tout d'abord, on peut considérer le cas des phases  $NaB_{15}$ ,  $Mg_2B_{14}$ ,  $MgAlB_{14}$  et  $LiAlB_{14}$  dont les structures sont constituées d'icosaèdres reliés entre eux par des liaisons directes ainsi que par des ponts mettant en jeu des atomes de bore tétracoordinés [155]. La phase rhomboédrique  $\alpha$  du bore [156] est constituée d'unités  $B_{12}$  reliées entre elles directement et par des liaisons tricentriques B-B-B. Le bore quadratique [157] et le composé  $\alpha-AlB_{12}$  [158] sont constitués d'unités icosaédriques  $B_{12}$ , mais aussi de motifs plus complexes  $B_{21}$  (résultant de la condensation de deux icosaèdres par partage d'une face) ; ces différentes unités complètent leurs connexions par l'intermédiaire d'atomes isolés. Dans la forme rhomboédrique  $\beta$  du bore [159], on observe des unités icosaédriques ainsi que des condensations de trois icosaèdres partageant des faces (polyèdres  $B_{28}$ ), cette structure peut être décrite à partir d'un icosaèdre central entouré de 12 moitiés d'icosaèdres ( $B_{12}(B_{12/2})_{12}$ ) qui constituent des unités  $B_{84}$ , les liaisons entre ces unités se font par juxtaposition de motifs (six des icosaèdres externes sont ainsi complétés) et par l'intermédiaire de polyèdres de jonction  $B_{10}$ , ces derniers constituent la partie centrale des motifs  $B_{28}$  ( $B_{84}[(B_{12/2})_6(B_{10})_6]$ ). Dans le cas des structures de type  $YB_{66}$  [160],

la symétrie d'ordre 5 de l'icosaèdre est étendue à une couche complète de 12 icosaèdres autour de l'icosaèdre central ( $B_{12}(B_{12})_{12}$ ) formant un motif  $B_{156}$ , la connexion de ces motifs est assurée par des liaisons directes mais aussi par l'intermédiaire d'atomes isolés, qui dans ce cas sont assez affectés par le désordre.

La formation d'un réseau périodique tridimensionnel ne comportant que des icosaèdres est théoriquement impossible : chaque icosaèdre y serait directement relié à 12 homologues et ainsi de suite, ce qui imposerait une symétrie d'ordre 5 reproduite à l'infini (l'extension de cette symétrie est en partie obtenue dans les composés appelés quasicristaux). Les atomes des polyèdres doivent donc trouver des compromis dans leur mode de liaison, ils assurent le complément de coordination en se liant à des atomes isolés (ne faisant partie d'aucun polyèdre) ou encore, dans le cas du gallium, à des polyèdres plus ou moins ouverts qui seront désignés par le terme "polyèdre de jonction".

Certaines phases du bore mettent en jeu des éléments plus riches en électrons tels que le carbone ou l'azote (par exemple  $B_{50}C_2$ ,  $B_{50}N_2$ ,  $B_{13}C_2$  [161]), ces derniers interviennent en tant qu'atomes isolés dans la structure, ils assurent les liaisons entre les icosaèdres, et par leur apport électronique compensent le déficit électronique sur l'icosaèdre. Citons également le cas un peu particulier de  $SiB_6$ , exemple d'une phase dans laquelle la substitution d'atomes de bore par des atomes de silicium a été en partie réalisée sur les clusters ; en effet les motifs icosaédriques ont pour formule  $B_{10}(Si,B)_2$  et les motifs icosihexaédriques,  $B_6Si_5(Si,B)_4$ , les liaisons entre les motifs mettent en jeu des atomes isolés de bore et de silicium [162].

Examinons maintenant les associations originales que donne le gallium : cet élément, tout comme le bore, ne dispose que d'un seul électron  $p$ , il est donc nécessaire de le réduire fortement pour provoquer son agrégation. La formation d'un cluster anionique nu par réduction chimique ou électrochimique supposerait l'existence d'une charge très importante ( $Ga_{12}^{14-}$  pour un cluster icosaédrique à 26 électrons de squelette) qui est inconcevable du point de vue de la compatibilité électrostatique avec les cations environnants. D'autre part la chimie des gallanes n'ayant pas connu le même développement que celle des boranes, des espèces telles que  $Ga_{12}H_{12}^{2-}$  n'ont pas encore été isolées, l'instabilité relative des premiers membres de la série, tels que  $Ga_2H_6$ , donne une idée des difficultés d'obtention de ces composés.

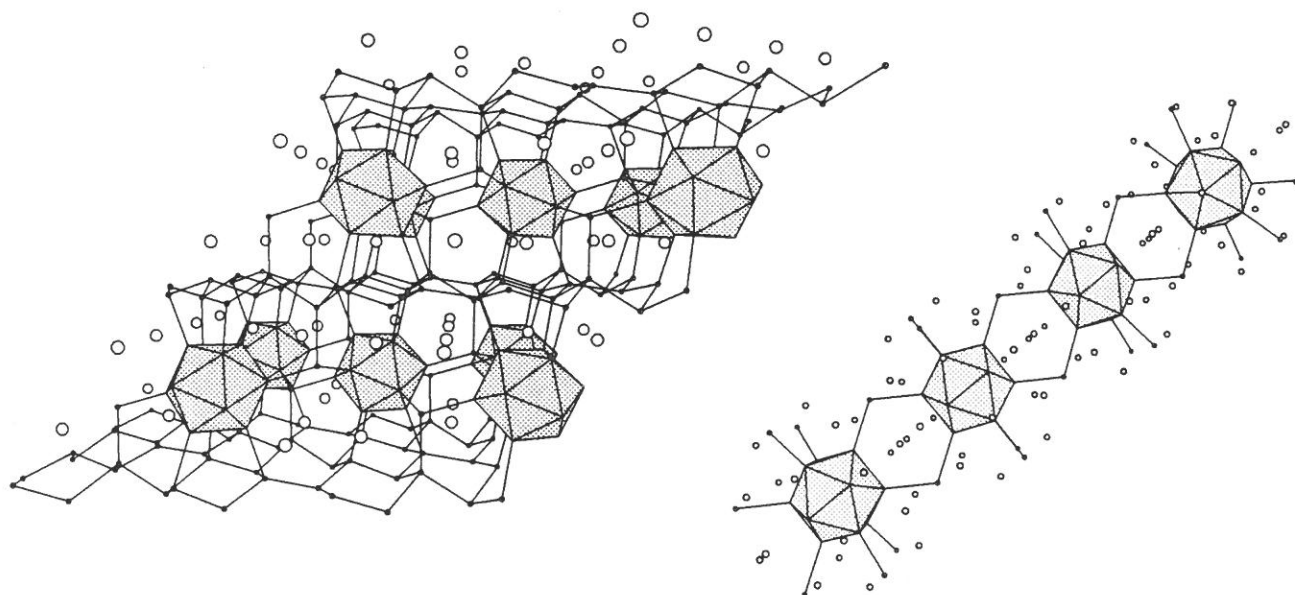
Dans les phases intermétalliques du gallium avec les métaux alcalins le problème de la stabilisation est en partie résolu par l'apport électronique des éléments alcalins qui, comme on l'a démontré, en particulier par RMN, sont dans ces composés généralement entièrement ionisés au profit du gallium. Comme le bore dans ses phases, le gallium compense ce déficit électronique d'une façon astucieuse, en reliant les clusters entre eux par des liaisons directes, par l'intermédiaire d'atomes de gallium isolés ou par l'intermédiaire de polyèdres de jonction. Sur un icosaèdre  $M_{12}$ , chacun des atomes est lié à cinq atomes de l'icosaèdre et, par une liaison  $2c-2e$  externe (suivant l'axe d'ordre 5), à un autre icosaèdre ou à un atome isolé ; c'est ainsi qu'est assurée la formation du réseau tridimensionnel. Le déficit électronique sur les polyèdres se traduit par une diminution des



forces de liaison donc par un allongement des longueurs de liaisons sur le polyèdre par rapport aux longueurs des liaisons externes.

Dans les phases riches en gallium que cet élément forme avec les métaux alcalins, l'unité de base la plus couramment rencontrée dans les réseaux anioniques est l'icosaèdre, cependant la présence de motifs  $Ga_8$ ,  $Ga_{11}$ ,  $Ga_{15}$ ... n'est pas rare. Selon l'empilement dans le réseau anionique, les liaisons entre les différents motifs de gallium sont assurées soit complètement par des liaisons directes entre polyèdres, soit par l'intermédiaire d'atomes isolés tri ou tétracoordinés, ou de polyèdres de jonction, ou encore, dans le cas particulier des phases  $MGa_7$ , par des liaisons tricentriques.

De l'application des règles de Wade aux polyèdres simples découle que, par exemple, 18 et 26  $e$  de squelette sont nécessaires à la stabilisation d'un dodécaèdre et d'un icosaèdre. Un décompte des liaisons entre les polyèdres (directes ou par l'intermédiaire de ponts) permet d'atteindre le nombre d'électrons nécessaires à la constitution du réseau anionique. Dans l'hypothèse d'un transfert électronique total des alcalins vers le réseau anionique, la stabilité de ces phases est parfaitement assurée. Il existe cependant des polyèdres qui ne vérifient pas les règles de Wade et d'autres, trop complexes, pour lesquels elles deviennent particulièrement difficiles à appliquer. Dans ces cas, le nombre d'électrons nécessaires à la stabilisation des squelettes polyédriques est obtenu par un calcul d'orbitales moléculaires (méthode de Hückel généralisée [163]).



$Na_3Ga_8Sn_3$

$Na_{10}Ga_6Sn_3$

Dans certaines phases intermétalliques ternaires contenant des clusters de gallium, les atomes isolés assurant la liaison entre les différents clusters ont été partiellement ou totalement remplacés par des atomes plus riches en électrons. Dans  $Na_{10}Ga_6Sn_3$  [164], chaque icosaèdre  $Ga_{12}$

possède quatre sommets non liés, quatre sommets liés par une liaison exo à un atome d'étain terminal et enfin quatre sommets reliés à un autre icosaèdre par l'intermédiaire d'atomes d'étain bicoordinés pontants. Ce mode de liaison conduit à des chaînes infinies d'icosaèdres. Dans la phase  $\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$  [165], les icosaèdres  $\text{Ga}_{12}$  sont reliés par chacun de leurs sommets à des atomes tétracoordinés (Ga et Sn en occupation statistique des sites). Ces atomes isolés assurent le lien entre les icosaèdres et forment des feuilletts gauches du type de ceux de l'arsenic métallique.

En conclusion de cette revue générale sur les clusters, un fait très important doit être retenu : la géométrie adoptée par les clusters est conditionnée par l'adéquation du nombre d'atomes et du nombre d'électrons de valence disponibles pour stabiliser leur squelette.

Les règles de Wade établies pour les boranes s'appliquent généralement aux clusters du gallium déficients en électrons (moins de paires électroniques de squelette que de liaisons) ; au delà d'une certaine limite, ces règles ne sont plus valables.

Dans les phases intermétalliques du gallium contenant des métaux alcalins de différentes périodes, des condensations de polyèdres ainsi que des problèmes de non-stoechiométrie rendent plus difficile les comptages électroniques classiques. L'introduction, dans les phases du gallium, d'éléments frontière des groupes 11 et 12 moins riches en électrons (Cu, Zn, Au, Cd, Ag) permet le modelage de nouvelles structures stoechiométriques.



*Références bibliographiques*



- 1- E.R. Corey et L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **1**, 521, (1962).
- 2- R. Mason et A.J.M. Rae, *J. Chem. Soc (A)*, 778, (1968).
- 3- M.R. Churchill et B.G. DeBoer, *Inorg. Chem.*, **16**, 878, (1977).
- 4- M.R. Churchill et J.P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, **17**, 3528, (1978).
- 5- C.R. Eady, B.F.G. Johnson, J. Lewis, B.E. Reichert et G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 271, (1976).
- 6- V.G. Albano, D. Braga et S. Martinengo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 717, (1981).
- 7- J.C. Calabrese, L.F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni et S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2616, (1974).
- 8- E.R. Corey, L.F. Dahl et N. Beck, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1202, (1963).
- 9- D.F. Rieck, R.A. Montag, T.S. McKechnie et L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1330, (1986).
- 10- C.E. Briant, B.R.C. Theobald, J.W. White, L.K. Bell, D.M.P. Mingos et A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 201, (1981).
- 11- A. Ceriotti, F. Demartin, B.T. Heaton, P. Ingallina, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna et N. Masciocchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 786, (1989).
- 12- V. G. Albano, L.G. Rossi, G. Longoni, M. Monari, S. Mulley et A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.*, **114(14)**, 5708, (1992).
- 13- V.G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini, G. Ciani, S. Martinengo et W.M. Anker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 859, (1975).
- 14- G. Ciani, A. Sironi et S. Martinengo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 519, (1981).
- 15- G. Schmid, *Structure and Bonding*, **62**, 51, (1985).
- 16- M.N. Vargaftik, V.P. Zagorodnikov, I.P. Stolyarov, I.I. Moiseev, V.A. Likhobolov, D.I. Kochubey, A.L. Chuvilin, V.I. Zaikovskiy, K.I. Zamaraev et C.I. Timofeeva, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 937, (1985).
- 17- T. Clark, M.A. Mc Hervey, *Compr. Org. Chem.*, **1**, 35, (1979).
- 18- L.D. Lower et L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5046, (1976).
- 19- B.A. Averill, *Structure and Bonding*, **53**, 60, (1983).
- 20- E.L. Muetterties, *La Recherche*, **117**, 1364, (1980).
- 21- W.H. Orme-Johnson, *Science*, **257**, 1639, (1992).
- 22- R.L. Richards, *Chemistry in Britain*, 133, (1988).
- 23- R.C. Bray et J.C. Swann, *Structure and Bonding*, **11**, 107, (1972).
- 24- E.U. Wurthwein, P. Von R. Schleyer et J.A.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6973, (1984).
- 25- A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **395**, 301, (1973).
- 26- A. Simon et E. Westerbeck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **428**, 187, (1977).
- 27- A. Simon, *Structure and Bonding*, **36**, 81, (1977).
- 28- A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **27**, 159, (1988).
- 29- A. Simon, H.G. Von Schnering et H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **367**, 1, (1969).
- 30- L. Leduc, A. Perrin et M. Sergent, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II*, **296**, 961, (1983).

- 31- C.C. Torardi et R.E. Mc Carley, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3963, (1979).
- 32- R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent, *J. Solid State Chem.*, **3**, 515, (1971).
- 33- C. Perrin, S. Ihmaine et M. Sergent, *Nouv. J. Chim.*, **12**, 321, (1988).
- 34- O. Fischer et M.B. Maple, *Superconductivity in ternary compounds ; Vol 1,2 (Top. Curr. Phys. 32)*, Springer, Berlin, (1982).
- 35- P. Braunstein, *Nouv. J. Chim.*, **10**, 365, (1986) et références citées.
- 36- R. Chevrel, P. Gougeon, M. Potel et M. Sergent, *J. Solid State Chem.*, **57**, 25, (1985) ; P. Gougeon, M. Potel et M. Sergent, *Acta Cryst.*, **C45(2)**, 182, (1989).
- 37- S. Ino, *J. Phys. Soc. Jap.*, **27**, 941 (1969).
- 38- P. Joyes, *Les Agrégats inorganiques élémentaires*, Editions de Physique, 216, (1990).
- 39- L.A. Bloomfield, R. Freeman et W.L. Brown, *Phys. Rev. Lett.*, **54(20)**, 2246, (1985).
- 40- J.L. Elkind, J.M. Alford, F.D. Weiss, R.T. Laaksonen et R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **87(4)**, 2397, (1987).
- 41- E.A. Rohlfing, D.M. Cox et A. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, **81(7)**, 3332, (1984).
- 42- H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl et R.E. Smalley, *Nature*, **318**, 162, (1985).
- 43- L'icosaèdre tronqué est le second membre de la série des polyèdres de Goldberg, qui sont constitués d'un nombre fixe de faces pentagonales (10) et d'un nombre variable de faces hexagonales (N) ; N = 0 dodécaèdre pentagonal, N = 20 icosaèdre tronqué ..., Cf. référence [38].
- 44- F. Laves, *Theory of alloy phases*, *Am. Soc. of metals*, Ed. Cleveland E.U., 124, (1956).
- 45- W. Hume Rothery, *J. Inst. Metals*, **35**, 309, (1926).
- 46- L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, 3rd Ed. Cornell Univ. Press., Ithaca NY, (1960).
- 47- E. Zintl, J. Goubeau et W. Dullenkopf, *J. Phys. Chem.*, **A154**, 1, (1931).
- 48- E. Zintl et A. Harder, *J. Phys. Chem.*, **A154**, 47, (1931).
- 49- E. Zintl et W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem.*, **B16**, 195, (1932).
- 50- E. Zintl et H. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **211**, 113, (1933).
- 51- E. Zintl et G. Brauer, *Z. Phys. Chem.*, **B20(3/4)**, 245, (1933).
- 52- G.I. Oleksiv, *Probl. Rozvitkn. Prirodn. Techn. Nauk. Sb. Lwow*, **76**, (1964). E. Menges, V. Hopf, H. Schäfer et A. Weiss, *Z. Naturforsch.*, **24b**, 1351, (1969).
- 53- J. Witte et H.G. Von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **327**, 260, (1964).
- 54- H.G. Von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **20**, 33, (1981).
- 55- W. Schmettow, H.G. Von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **16**, 857, (1977).
- 56- H.G. Von Schnering, *Naturwissenschaften*, **61**, 272, (1974).
- 57- W. Klemm et E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **319**, 297, (1963).
- 58- H. Schäfer, B. Eisenmann et W. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **12(9)**, 694, (1973).
- 59- R. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.*, **8**, 315, (1979).
- 60- J.D. Woollins, *Non-metal rings, cages and clusters.*, Ed. J. Wiley and sons, (1988).
- 61- J.D. Corbett, *Chem. Rev.*, **85**, 383, (1985).
- 62- F.A. Cotton et T.E. Haas, *Inorg. Chem.*, **3**, 10, (1964) ; F.A. Cotton et M.H. Chisholm, *Special Report C&En*, **40**, (1982).



- 63- K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 1, (1976).
- 64- B.K. Teo, *Inorg. Chem.*, **23**, 1251, (1983); *Inorg. Chem.*, **24**, 1627, (1985); *Inorg. Chem.*, **24**, 4209, (1985); *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **22**, 1362, (1983); B.K. Teo, G. Longoni et F.R.K. Chung, *Inorg. Chem.*, **23**, 1257, (1984).
- 65- S.M. Owen, *Polyhedron*, **7/4**, 253, (1988).
- 66- D.M.P. Mingos, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 311, (1984); *Inorg. Chem.*, **24**, 114, (1985).
- 67- J.W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, **100(17)**, 5305, (1978).
- 68- H.C. Longuet-Higgins et M de V. Roberts, *Proc. Roy. Soc.*, **A224**, 336, (1954); *Proc. Roy. Soc.*, **A230**, 110, (1955).
- 69- J.F. Halet, R. Hoffmann et J.Y. Saillard, *Inorg. Chem.*, **24**, 1695, (1985).
- 70- R.B. King, *Inorg. Chem.*, **29**, 2164, (1990).
- 71- J.K. Burdett et E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.*, **112(20)**, 7207, (1990); *Inorg. Chem.*, **30**, 1991, (1991).
- 72- J.K. Burdett et E. Canadell, *Inorg. Chem.*, **30**, 1991, (1991).
- 73- R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **21**, 711, (1982).
- 74- V. Angillela, *Thèse Montpellier*, (1992).
- 75- P. Boldrini, I.D. Brown, M.J. Collins, R.J. Gillespie, E. Maharajh, D.R. Slim et J.F. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **24**, 4302, (1985); R.C. Burns et R.J. Gillespie, *Inorg. Chem.*, **21**, 3877, (1982); J. Beck, *Z. Naturforsch.*, **45b(4)**, 413, (1990).
- 76- A. Cisar et J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **16**, 2482, (1977).
- 77- S.C. Critchlow et J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **23**, 770, (1984).
- 78- J. Rozière, A. Seigneurin, C. Belin et A. Michalowicz, *Inorg. Chem.*, **24**, 3710, (1985).
- 79- B. Eisenmann, K.H. Janzon, H. Schäfer et A. Weiss, *Z. Naturforsch.*, **24b**, 457, (1969).
- 80- J. Witte et H.G. Von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **327**, 260, (1964).
- 81- S.C. Critchlow et J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **21**, 3286, (1982).
- 82- S.C. Critchlow et J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **24**, 979, (1985).
- 83- R.C. Burns et J.D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2627, (1981).
- 84- F.U. Axe et D.S. Marynick, *Inorg. Chem.*, **27**, 1426, (1988).
- 85- P.A. Edwards et J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **16**, 903, (1977); J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **7**, 198, (1968).
- 86- R.C. Burns, R.J. Gillespie, W.C. Luk et D.R. Slim, *Inorg. Chem.*, **18**, 3086, (1979); R.J. Gillespie, W.C. Luk et D.R. Slim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **844**, 791, (1976).
- 87- R.J. Gillespie, W.C. Luk, E. Maharajh et D.R. Slim, *Inorg. Chem.*, **16**, 892, (1977).
- 88- R.G. Teller, L.J. Krause et R.C. Haushalter, *Inorg. Chem.*, **22**, 1809, (1983).
- 89- D.G. Adolphson, J.D. Corbett et D.J. Merryman, *J. Am. Chem. Soc.*, **98(23)**, 7234, (1976).
- 90- C. Belin, H. Mercier, B. Bonnet et B. Mula, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **307**, 549, (1988).
- 91- T.J. Bastow et H.J. Whitfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **6(1910)**, 959, (1977).

- 92- T.J. Bastow et H.J. Whitfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **2(2850)**, 1737, (1973) ; E.J. Smail et G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **B29**, 2014, (1973) ; A.L. Renninger et B.L. Averbach, *Acta Cryst.*, **B29**, 1583, (1973) ; W. Honle, C. Wibbelmann et W. Brockner, *Z. Naturforsch.*, **39b**, 1088, (1984).
- 93- C.H.E. Belin et M.M. Charbonnel, *Inorg. Chem.*, **21**, 2504, (1982) ; C. Belin, *C.R. Acad. Sci. Paris, Série II*, **16(298)**, 691, (1984).
- 94- M.J. Collins, R.J. Gillespie et J.F. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **26**, 1476, (1987).
- 95- N.J. Bjerrum et G.P. Smith, *Inorg. Chem.*, **6**, 1968, (1967).
- 96- J.D. Corbett et P.A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3313, (1977) ; C.H.E. Belin, J.D. Corbett et A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7163, (1977).
- 97- R.C. Burns et J.D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2804, (1982).
- 98- C. Belin, H. Mercier et V. Angillela, *Nouv. J. Chim.*, **15**, 931, (1991).
- 99- L.J. Guggenberger, *Inorg. Chem.*, **7**, 2260, (1968).
- 100- S.C. Critchlow, J.D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5715, (1983) ; V. Angillela et C. Belin, *Faraday Trans.*, **87(1)**, 203, (1991).
- 101- R.M. Friedman et J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **12(5)**, 1134, (1973).
- 102- B. Eisenmann et R. Zagler, *Z. Naturforsch.*, **42b**, 1079, (1987).
- 103- E. Porter et G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc.*, **A 1/752**, 3130, (1971).
- 104- C. Belin, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6036, (1980).
- 105- V. Angillela, H. Mercier et C. Belin, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 1654, (1989).
- 106- R.C. Haushalter, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, **1176**, 196, (1987).
- 107- C. Belin, V. Angillela et H. Mercier, *Acta Cryst.*, **C47**, 61, (1991).
- 108- C. Belin et H. Mercier, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 190, (1987).
- 109- R.C. Haushalter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **24(5)**, 433, (1985).
- 110- H.G. Von Schnering, D. Fenske, W. Honle, M. Binnewies et K. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **18**, 679, (1979).
- 111- B.W. Eichhorn, R.C. Haushalter et J.C. Huffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **28**, 1032, (1989).
- 112- B.W. Eichhorn et R.C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8704, (1988).
- 113- R.C. Haushalter, B.W. Eichhorn, A.L. Reingold et S.J.J. Geib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1027, (1988).
- 114- K.W. Kim et M.G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.*, **30**, 1967, (1991).
- 115- T. Meyer, W. Honle et H.G. Von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **552**, 69, (1987).
- 116- R.C. Burns et J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **24**, 1489, (1985).
- 117- M. Charbonnel et C. Belin, *Acta Cryst.*, **C41**, 1398, (1985).
- 118- B. Eisenmann, M. Jakowski et H. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **39b**, 27, (1984).
- 119- W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **43b**, 249, (1988).
- 120- B. Eisenmann et J. Klein, *Z. Naturforsch.*, **43b**, 69, (1988) ; **43b**, 1156, (1988) ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **20(2)**, 197, (1981) ; B. Eisenmann, H. Jordan et H. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **20(2)**, 197, (1981).

- 121- C. Brinkmann, B. Eisenmann et H. Schäfer, *Matter. Res. Bull.*, **20**, 299, (1985).
- 122- Von G. Dittmar, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **453**, 68, (1978).
- 123- B. Eisenmann, M. Jakowski et H. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **38b**, 1581, (1983) ; B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **22**, 113, (1983).
- 124- W. Blase, G. Cordier, K. Peters, M. Somer et H.G. Von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **30(3)**, 326, (1991).
- 125- G. Cordier, P. Hohn, R. Kniep et A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **591**, 58, (1990).
- 126- M. Somer, D. Thiery, K. Peters, L. Walz, M. Hartweg, T. Popp et H.G. Von Schnering, *Z. Naturforsch.*, **46b**, 789, (1991).
- 127- G. Cordier et H. Ochmann, *Z. Naturforsch.*, **45**, 277, (1990).
- 128- E. Hellner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **216**, 226, (1950).
- 129- D.T. Cromer, *Acta Cryst.*, **12**, 36, (1959).
- 130- K.H. Janzon, H. Schäfer et A. Weiss, *Z. Naturforsch.*, **23b**, 1544, (1968).
- 131- K.H. Janzon, H. Schäfer et A. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **4**, 245, (1965).
- 132- W.M. Hurng, E.S. Peterson et J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **28**, 4177, (1989) ; B. Eisenmann et H. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **19(6)**, 490, (1980).
- 133- G. Cordier, H. Schäfer et M. Stelter, *Z. Naturforsch.*, **42b**, 1268, (1987) ; B. Eisenmann et A. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **580**, 151, (1990) ; J. Leal-Gonzalez, S.S. Melibary et A.J. Smith, *Acta Cryst.*, **C46**, 2017, (1990).
- 134- W.M. Hurng, J.D. Corbett, S.L. Wang et R.A. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **26**, 1489, (1987) ; T.L.T. Birdwhistell, E.D. Stevens et C. O'Connor, *Inorg. Chem.*, **29**, 3892, (1990).
- 135- W.S. Scheldrick et H.G. Braunbeck, *Z. Naturforsch.*, **45b**, 1643, (1990).
- 136- W. Klee et H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **479**, 125, (1981) ; G. Cordier et H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **490**, 136, (1982) ; G. Cordier, H. Ochmann et H. Schäfer, *Matter. Res. Bull.*, **21**, 331, (1986).
- 137- J. Gallmeier, H. Schäfer et A. Weiss, *Z. Naturforsch.*, **24b**, 665, (1969) ; C. Cros, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. Chim. Fran.*, **2**, 379, (1971) ; W. Westerhauss et H.U. Schuster, *Z. Naturforsch.*, **32b**, 1365, (1977).
- 138- L.A. Paquette, R.J. Ternansky, D.W. Balogh et G. Kentgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5446, (1983).
- 139- B. Eisenmann, H. Schäfer et R. Zagler, *J. Less Common Metals*, **118**, 43, (1986).
- 140- G. Cordier, H. Schäfer et M. Stetler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **534**, 137, (1986).
- 141- J. Ye, H. Horiuchi, T. Shishido et T. Fukuda, *Acta Cryst.*, **C46**, 1195, (1990).
- 142- M.L. Fornasini et F. Merlo, *Rev. Chim. Min.*, **16/5**, 458, (1979).
- 143- S.P. Yatsenko, Ju. N. Grin, O.M. Sistschewitsch, N.A. Sabirsianow et A.A. Fedortschuk, *J. Less Common Metals*, **160**, 229, (1990) ; J. Ye, H. Horiuchi, T. Shishido, K. Ukei et T. Fukuda, *Acta Cryst.*, **C46**, 1193, (1990) ; M.L. Fornasini et F. Merlo, *J. Less Common Metals*, **142**, 289, (1988).



- 144- K. Ukei, T. Shishido et T. Fukuda, *Acta Cryst.*, **C45**, 349, (1989).
- 145- M.L. Fornasini et M. Pani, *Acta Cryst.*, **C42**, 394, (1986).
- 146- K. Schubert, F. Gauzy et K. Frank, *Z. Metallk.*, **54**, 422, (1963).
- 147- M.L. Fornasini et S. Cirafici, *Z. Krist.*, **190**, 295, (1990).
- 148- A. Palenzona, M.L. Fornasini et P. Manfrinetti, *J. Less Common Metals*, **104**, L15, (1984).
- 149- M.L. Fornasini, *Acta Cryst.*, **C39**, 943, (1983).
- 150- K.P. Callahan et M.F. Hawthorne, *La Recherche*, **76**, 225, (1977).
- 151- W.N. Lipscomb, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem*, **1**, 117, (1959) ; W.N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, Benjamin, New York, (1963) ; W.N. Lipscomb, *Boron Hydride Chemistry*, E.L. Muetterties, ed, Academic Press, New York, 39, (1975).
- 152- G. Mair, R. Nesper et H.G. Von Schnering, *J. Less Common Metals*, **75**, 30, (1988).
- 153- T. Bréant, D. Pensec, J. Bauer et J. Debuigne, *C.R. Acad. Sci. Paris*, série II, **287**, 261, (1978) ; R. Naslain, J. Etourneau, *C.R. Acad. Sci. Paris*, série C, **263**, 484, (1966).
- 154- R. Naslain, A. Guette et M. Barret, *J. Solid State Chem.*, **8**, 68, (1973).
- 155- R. Naslain, A. Guette et P. Hagenmuller, *J. Less Common Metals*, **47**, 1, (1976) ; A. Guette, M. Barret, R. Naslain, P. Hagenmuller, L.E. Tergenius et T. Lundström, *J. Less Common Metals*, **82**, 325, (1976) ; V.I. Matkovich et J. Economy, *Acta Cryst.*, **B26**, 616, (1970) ; I. Higashi, *J. Less Common Metals*, **82**, 317, (1981) ; T. Ito et I. Higashi, *Acta Cryst.*, **B39**, 239 (1983).
- 156- B.F. Decker et J.S. Kasper, *Acta Cryst.*, **12**, 503, (1959).
- 157- M. Vlasse, M. Boiret, R. Naslain, J.S. Kasper et K. Ploog, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **287**, 27, (1978) ; M. Vlasse, R. Naslain, J.S. Kasper et K. Ploog, *J. Solid State Chem.*, **28**, 289, (1979).
- 158- I. Higashi, T. Sakurai et T. Atoda, *J. Solid State Chem.*, **20**, 67, (1977) ; J.S. Kasper, M. Vlasse et R. Naslain, *J. Solid State Chem.*, **20**, 281, (1977).
- 159- Von D. Geist, R. Kloss et H. Follner, *Acta Cryst.*, **B26**, 1800, (1970) ; J.L. Hoard, D.B. Sullenger, C.H.L. Kennard et R.E. Hughes, *J. Solid State Chem.*, **1**, 281, (1977) ; B. Callmer, *Acta Cryst.*, **B33**, 1951, (1977).
- 160- S.M. Richards et J.S. Kasper, *Acta Cryst.*, **B25**, 237, (1969) ; J.S. Kasper, *J. Less Common Metals*, **47**, 17, (1976).
- 161- G. Will et H. Kossobutzki, *J. Less Common Metals*, **47**, 33, (1976) ; G. Will et H. Kossobutzki, *J. Less Common Metals*, **47**, 43, (1976) ; A. Kirfel, A. Gupta et G. Will, *Acta Cryst.*, **B35**, 1052, (1979).
- 162- M. Vlasse, G.A. Slack, M. Garbauskas, J.S. Kasper et J.C. Viala, *J. Solid State Chem.*, **63**, 31, (1986).
- 163- R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397, (1963).
- 164- W. Blase et G. Cordier, *Z. Naturforsch.*, **44b**, 1479, (1989).
- 165- W. Blase et G. Cordier, *Z. Naturforsch.*, **44b**, 1011, (1989).

## Chapitre II

*Les systèmes binaires métaux alcalins-gallium. Détermination des diagrammes des équilibres de phase liquide-solide.*



## I - INTRODUCTION - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

En 1875, Lecoq de Boisbaudran isole un nouvel élément, le gallium, à partir d'un minerai de zinc, la sphalérite [1, 2] ; au cours de cette même année Mendeleïev établit que cet élément, d'aspect métallique, n'est autre que celui qu'il avait précédemment appelé "eka-aluminium". Comme dans d'autres cas, les études ultérieures révéleront une remarquable correspondance entre les propriétés prédites par Mendeleïev pour cet élément et la réalité (tableau II-1). Le gallium liquide à partir de 29,8°C est susceptible dans certaines conditions de température et de pression de cristalliser sous de nombreuses formes.

La quantité de travaux publiés [3-14] traduit l'intérêt qu'ont porté les chercheurs à l'étude du polymorphisme du gallium. Une seule forme cependant est stable à la pression atmosphérique, c'est le gallium  $\alpha$  dont les cristaux présentent la symétrie orthorhombique. Cette structure cristalline est plus complexe que celles de la plupart des métaux, on y rencontre des atomes de gallium associés par paires à 2,44 Å, cet arrangement a été interprété grâce à la notion de covalence [15]. La phase  $\alpha$  conduit bien la chaleur et l'électricité, elle est formée de cristaux à caractère métallique malgré l'existence de liaisons covalentes dans le réseau cristallin, la comparaison des conductivités thermiques ou électriques du solide et du liquide permet de classer sans équivoque le gallium parmi les métaux.

Ga $\alpha$	a = 4,5186Å b = 7,6570Å c = 4,5258Å	Orthorhombique Cmca	1 x 2,442Å 2 x 2,711Å 2 x 2,742Å 2 x 2,801Å	paires d'atomes de gallium
Ga $\beta$	a = 2,7713Å b = 8,0606Å c = 3,3314Å $\beta = 91,574^\circ$	Monoclinique C2/c	2 x 2,68Å 2 x 2,77Å 2 x 2,87Å 2 x 2,92Å	coordination 8
Ga $\gamma$	a = 7,729Å $\alpha = 72,02^\circ$  a = 9,09Å c = 17,02Å	Rhomboédrique R $\bar{3}$ m		coordination différente selon les atomes
Ga $\delta$	a = 10,593Å b = 13,523Å c = 5,203Å	Orthorhombique Cmcm		coordination différente selon les atomes

Tableau II-1 : Comparaison de quelques propriétés des éléments 31 et 32 avec les prévisions de Mendeleïev.

**Elément 31, "eka-aluminium"**

Prédit par Mendeleïev en 1871

Masse molaire atomique d'environ 68 g/mol

Masse volumique du métal 5900 Kg/m<sup>3</sup>

Température de fusion faible

Devrait se dissoudre lentement dans les acides et les bases

Devrait former un oxyde de formule M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d'une masse volumique de 5900 Kg/m<sup>3</sup>

L'oxyde devrait se dissoudre dans les acides pour former des sels du genre MX<sub>3</sub> ; M(OH)<sub>3</sub> devrait se dissoudre dans les acides et les bases

**Elément 31, Gallium**

Découvert par Boisbaudran en 1875

Masse molaire atomique de 69,7 g/mol

Masse volumique du métal 5940 Kg/m<sup>3</sup>

Température de fusion 29,8°C

Se dissout lentement dans les acides et les bases

La formule de l'oxyde est Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sa masse volumique égale à 6500 Kg/m<sup>3</sup>

L'oxyde se dissout dans les acides pour former des sels de formule GaX<sub>3</sub> ; Ga(OH)<sub>3</sub> se dissout dans les acides et les bases

**Elément 32, "eka-silicium"**

Prédit par Mendeleïev en 1871

Masse molaire atomique d'environ 72 g/mol

Masse volumique du métal 5500 Kg/m<sup>3</sup>

Devrait former un dioxyde (MO<sub>2</sub>) de masse volumique égale à 4700 Kg/m<sup>3</sup>

Devrait former un tétrachlorure (MCl<sub>4</sub>) de masse volumique égale à 1900 Kg/m<sup>3</sup> et une température d'ébullition de moins de 100°C

**Elément 32, Germanium**

Découvert par Winkler en 1886

Masse molaire atomique de 72,6 g/mol

Masse volumique du métal 5470 Kg/m<sup>3</sup>

Forme un dioxyde (GeO<sub>2</sub>) de masse volumique égale à 4703 Kg/m<sup>3</sup>

Forme un tétrachlorure (GeCl<sub>4</sub>) de masse volumique égale à 1887 Kg/m<sup>3</sup> et une température d'ébullition de 86°C



C'est grâce à un procédé électrolytique, mis au point par P. de la Bretèque [16], d'extraction du gallium, résidu de la chimie de l'alumine, que sa production s'est accrue. Actuellement, le gallium est utilisé en grande majorité pour la production de composés semi-conducteurs du type GaAs.

Dès 1932, des auteurs signalent l'existence d'alliages entre le sodium et le gallium [17], mais ceci ne représente qu'un résultat très fragmentaire qui apparaît dans le cadre général d'une étude des alliages du gallium avec les métaux lourds tels le zinc, l'étain et le bismuth. Un peu plus tard, Zintl et Kaiser [18], guidés par une étude des éléments capables de donner des ions négatifs, signalent que des alliages de gallium contenant 50 à 70 % de sodium se décomposent lentement dans l'ammoniac liquide pour donner l'amidure alcalin ainsi qu'une poudre noire susceptible d'être du gallium métallique. Les auteurs concluent que le gallium et ses homologues ne peuvent exister sous forme d'ions négatifs, propriété réservée aux seuls éléments du tableau périodique situés dans les quatre dernières colonnes précédant un gaz rare ; donc, si le gallium s'unit au sodium, la combinaison ne pourra pas avoir la structure d'un sel (structure ionique).

Dans les années 30, plusieurs auteurs vont s'intéresser à ces combinaisons : Gilfillan et Bent [19] remarquent qu'un mélange de gallium à 33 % de sodium réagit vers 100°C avec un fort dégagement de chaleur en formant un alliage, infusible à la température d'un brûleur bunsen, qui est lentement attaqué par l'acide sulfurique 6N. Le potassium dissous dans l'ammoniac liquide réagit lentement sur le gallium pour donner un alliage gris noir riche en gallium [20]. Les valeurs des solubilités du sodium et du potassium ont été déterminées ( $3 \cdot 10^{-3}$  et  $7 \cdot 10^{-6}$  at % respectivement [19]). Parallèlement, une étude thermochimique du système Li-Ga a abouti à la détermination structurale du composé intermétallique LiGa [21].

Plus tard, une série de travaux concernant l'étude des diagrammes binaires K-Ga et Na-Ga [22-26] a été publiée par Feschotte et ses collaborateurs qui annoncent l'existence des composés intermétalliques  $\text{Na}_5\text{Ga}_8$ ,  $\text{NaGa}_4$  ainsi que  $\text{K}_5\text{Ga}_8$  et  $\text{KGa}_4$ .

Quelques années après, à la suite d'une première étude des alliages du gallium avec les alcalino-terreux [27], Bruzzone réalise une étude cristallographique [28] dans laquelle il montre que les composés  $\text{NaGa}_4$  et  $\text{KGa}_4$  possèdent respectivement la symétrie quadratique et orthorhombique, mais seule la structure du premier composé est établie.

C'est en 1970 que Thümmel et Klemm [29] entreprennent une étude plus systématique des diagrammes binaires entre les métaux du groupe 13 (IIIB) et les métaux alcalins ; ils mettent en évidence l'existence de nouveaux composés intermétalliques. Les différentes combinaisons possibles du gallium avec les métaux alcalins sont LiGa,  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$ ,  $\text{Li}_9\text{Ga}_4$ ,  $\text{NaGa}_4$ ,  $\text{Na}_5\text{Ga}_8$ ,  $\text{KGa}_4$ ,  $\text{K}_5\text{Ga}_8$ ,  $\text{RbGa}_4$ ,  $\text{Rb}_5\text{Ga}_8$ ,  $\text{CsGa}_4$  et  $\text{Cs}_5\text{Ga}_8$ .

Revenant sur le précédent travail, Yatsenko [30] signale l'existence, dans le système Li-Ga, de deux composés intermétalliques supplémentaires  $\text{LiGa}_3$  et  $\text{LiGa}_2$ . Dans le système binaire K-Ga, il cite un composé  $\text{KGa}_2$  qui correspond probablement à  $\text{K}_5\text{Ga}_8$  proposé par



Feschotte. Il faut noter que les stoechiométries proposées par Yatsenko pour les composés contenant du rubidium et du césium ( $\text{RbGa}_5$ ,  $\text{RbGa}_2$ ,  $\text{CsGa}_6$  et  $\text{CsGa}_2$ ) sont quelque peu différentes de celles établies par Feschotte ( $\text{M}_5\text{Ga}_8$  et  $\text{M}_5\text{Ga}_8$ ).

Ce n'est qu'à partir de 1977 que de nombreuses études cristallographiques, dont un bon nombre ont été menées au laboratoire, ont permis l'identification structurale d'une série de composés intermétalliques binaires avec les éléments alcalins :  $\text{Li}_2\text{Ga}$  [31],  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$  [31],  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$  [32],  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$  [33, 34],  $\text{LiGa}_{3,42}$  [35],  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$  [36] ou  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$  [37, 38],  $\text{KGa}_3$  [39, 40],  $\text{K}_3\text{Ga}_{13}$  [41],  $\text{RbGa}_3$  [42],  $\text{RbGa}_7$  [43, 44],  $\text{CsGa}_3$  et  $\text{CsGa}_7$  [45].

On voit apparaître pour la plupart de ces phases binaires un net désaccord entre les stoechiométries établies à partir des données cristallographiques et celles résultant des études par analyse thermique.

Zabdyr a réalisé une étude des alliages liquides sodium-gallium [46, 47] à travers leurs propriétés thermodynamiques (énergie de Gibbs de formation des composés solides), ses résultats sont en accord avec le travail antérieur de Feschotte. Par contre, Itami et ses collaborateurs [48, 49] proposent, à partir de données calorimétriques et de mesures de résistivité électrique, un diagramme de phases pour le système Na-Ga en meilleur accord avec les données structurales.

Si de nombreux diagrammes de phases entre les éléments alcalins et le gallium, reproduits dans les ouvrages récapitulatifs, mêmes récents [50], restent sans conteste erronés, il en existe une explication assez simple. En effet, pour la plupart, ces systèmes ont été étudiés par analyse thermique différentielle dans des tubes ou creusets en verre ou en silice ; ces matériaux présentent l'inconvénient majeur, lors de l'élévation de température, de ne pas résister à l'attaque chimique des métaux alcalins fondus et même du gallium liquide. Il en résulte que les mélanges étudiés sont plus ou moins détitrés en élément alcalin, et donc que les stoechiométries des composés définis ainsi déterminées sont entachées d'erreur.

En outre, certaines stoechiométries proposées par différents auteurs peuvent avoir été déduites par analogie (sur la base de considérations électroniques relevant des règles de Hume-Rothery) avec des composés de structure bien connue, par exemple  $\text{Li}_9\text{Ga}_4$  proposée à la place de  $\text{Li}_2\text{Ga}$ , en référence à la phase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , ou encore les phases riches en Na, K, Rb formulées  $\text{M}_5\text{Ga}_8$  en référence à la phase  $\text{Cu}_5\text{Al}_8$ .

C'est pourquoi, il nous a paru essentiel de reprendre l'étude de ces diagrammes binaires pour rétablir la vérité et régler définitivement le problème des stoechiométries.

## **II - RESULTATS**

### *1 - Généralités - Partie expérimentale*

C'est en raison de la réactivité évoquée avec le verre et la plupart des métaux usuels que nous avons été amenés à mettre au point, au laboratoire, des creusets spéciaux en molybdène qu'il est possible de sceller sous atmosphère d'argon. Les creusets sont fabriqués à partir d'une tige de molybdène de diamètre 6mm, ils sont constitués de deux parties : un corps usiné et un couvercle découpé à l'emporte-pièce dans une tôle de molybdène de 1mm d'épaisseur.

Après remplissage, le creuset est scellé avec une électrode de tungstène, par microsoudure à l'arc sous microscope. Il est important de signaler que si l'on n'ajustait pas aux trois quarts de sa hauteur le creuset dans un gros bloc de cuivre dissipateur de chaleur, le soudage à l'arc élèverait sa température bien au delà du point d'ébullition du métal alcalin. Afin d'homogénéiser les échantillons à haute température, et étant donné que le molybdène s'oxyde très rapidement, les creusets sont chauffés et agités dans un tube protecteur en acier inoxydable réfractaire. Il est bien évident que toutes les manipulations des échantillons ont été réalisées sous atmosphère d'argon épuré, les pesées ont été faites sur une balance de précision (Mettler 10<sup>-6</sup>g), les éléments alcalins étant protégés dans un récipient hermétique en duralumin contenant de l'argon.

Les mesures sont effectuées à l'échauffement (6°/mn) sous balayage d'argon afin d'éviter la détérioration des creusets, dans un microcalorimètre SETARAM DSC 111 préalablement calibré en température par l'enregistrement des points de fusion des éléments étalons : Ga, In, Li, Sn, Pb, Te, Al. Le capteur du calorimètre a été initialement calibré en sensibilité dans tout le domaine de température à l'aide d'une cellule d'étalonnage par effet joule, la chaleur de fusion de l'indium a été prise comme référence enthalpique absolue. Les enthalpies de réactions ont pu être calculées à partir des enregistrements correspondant au maximum des diagrammes de Tammann.

Les dosages ont été réalisés par spectroscopie d'absorption (ou d'émission) atomique sur un spectromètre SP9 PHILIPS.

Le gallium utilisé est un produit "Alusuisse" 4N ou Rhône-Poulenc 6N.

Le lithium provient de la COGEMA, sa pureté est de 99,94%.

Le potassium (Merck pour synthèse) a été purifié par filtration et centrifugation sous vide, puis par fusion de zone, sa pureté a été contrôlée par la mesure du point de fusion.

Le rubidium a été préparé par réduction du chlorure de rubidium (Merck suprapur) par le calcium (Merck LAB) selon la méthode de Hackspill décrite par Braüer [51], la réaction a été effectuée sous un vide dynamique de 10<sup>-5</sup> mbar à 400°C. Le degré de pureté du produit

ainsi obtenu n'étant pas optimal, le rubidium a été ensuite redistillé. L'analyse thermique du produit final a montré un profil caractéristique de la fusion d'un corps pur.

## 2 - Le système lithium-gallium

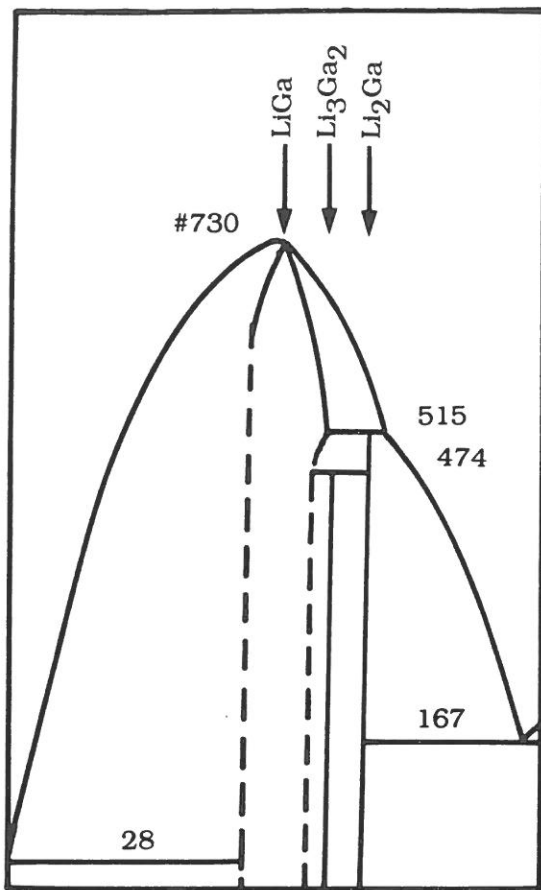
Phases identifiées par cristallographie	Symétrie	Phases identifiées par analyse thermique
$\text{Li}_3\text{Ga}_{14}^a$ [33, 34]	Rhomb.	$\text{LiGa}_3$ [30]
$\text{LiGa}_{3,42}^b$ [35]	Orth.	$\text{LiGa}_2$ [30]
$\text{LiGa}$ [21]	Cub.	$\text{LiGa}$ [29]
$\text{Li}_5\text{Ga}_4$ [32]	Rhomb.	$\text{Li}_3\text{Ga}_2$ [29]
$\text{Li}_3\text{Ga}_2$ [31]	Rhomb.	$\text{Li}_9\text{Ga}_4$ [29]
$\text{Li}_2\text{Ga}$ [31]	Orth.	$\text{Li}_2\text{Ga}$ [29]

*a, b* : ces phases doivent être reformulées respectivement  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  et  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$

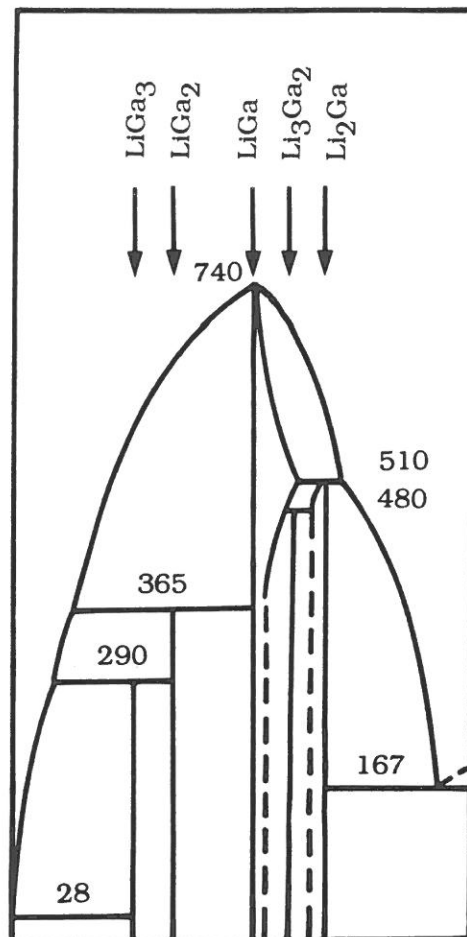
Il existe des différences importantes entre ces deux listes de composés surtout dans le domaine riche en gallium, c'est pourquoi nous avons repris l'étude de cette partie du diagramme.

Le diagramme de phase a été reconstitué par l'analyse de 35 échantillons contenant entre 50 et 100% d'atomes de gallium, il apparaît alors nettement plus compliqué que celui donné par Yatsenko [30] où l'on observe, dans la région considérée, seulement les deux composés  $\text{LiGa}_3$  et  $\text{LiGa}_2$  se décomposant péritectiquement à 290 et 365°C (Figure II-1). Le nouveau diagramme issu du présent travail est représenté sur la figure II-2 ; il présente, outre l'invariant eutectique à 29°C dans le domaine riche en gallium, quatre invariants péritectiques à 74, 302, 341, et 381°C [52].

Les échantillons contenant 77,7 à 100% de gallium, préalablement homogénéisés par chauffage à haute température, puis trempés à la température ambiante, évoluent progressivement au cours du temps. L'analyse montre l'apparition d'un nouvel invariant à 74°C, dont l'importance est liée à la diminution ou à la disparition (selon le domaine de concentration) de l'invariant eutectique à 29°C ; si les échantillons sont recuits à 60°C, la transformation est achevée au bout de 2 jours. Les diagrammes d'effets thermiques de Tammann (invariants eutectique et péritectique) pour l'ensemble des échantillons traités semblent alors converger vers un composé de stoechiométrie voisine de  $\text{LiGa}_6$ . N'ayant pu isoler ce composé sous forme de monocristaux, il n'a pas été possible d'en effectuer un dosage correct ; cependant les clichés de diffraction X sur poudre indiquent qu'il s'agit d'une nouvelle phase dont la structure semble toutefois différente de celle des phases de stoechiométrie voisine connues dans d'autres systèmes, telles que  $\text{RbGa}_7$  ou  $\text{CsGa}_7$  [43-45].



THUMMEL et KLEMM 1970



YATSENKO 1977

Figure II-1 : Le système Li-Ga. Diagrammes des équilibres liquide-solide selon Thümmel et Klemm, référence [29] et Yatsenko, référence [30].

Les diagrammes de Tammann des deux invariants péritectiques à 302 et 381°C convergent respectivement pour les stoechiométries  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  et  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$ . Il n'a pas été possible de déterminer avec une grande précision la stoechiométrie du quatrième composé à fusion non congruente à 341°C (approximativement  $\text{Li}_3\text{Ga}_8$ ), car nous n'avons pas pu l'isoler sous forme de monocristaux.

On remarque que les stoechiométries  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  et  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$  ne correspondent pas à celles des deux composés connus cristallographiquement (respectivement  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$  et  $\text{LiGa}_{3,42}$ ), ceci n'est pas surprenant car la diffraction X ne permet pas, dans une structure contenant une très grande proportion d'atomes lourds, de localiser avec une grande précision des atomes aussi légers que le lithium ( $\text{Li}^+$ ).

Sur la figure II-2, on observe la présence de certains invariants au-delà de leur domaine normal d'existence (tracé en pointillé), ceci est lié, bien entendu, à des problèmes de métastabilité qui ont pu être circonscrits par des traitements thermiques appropriés.

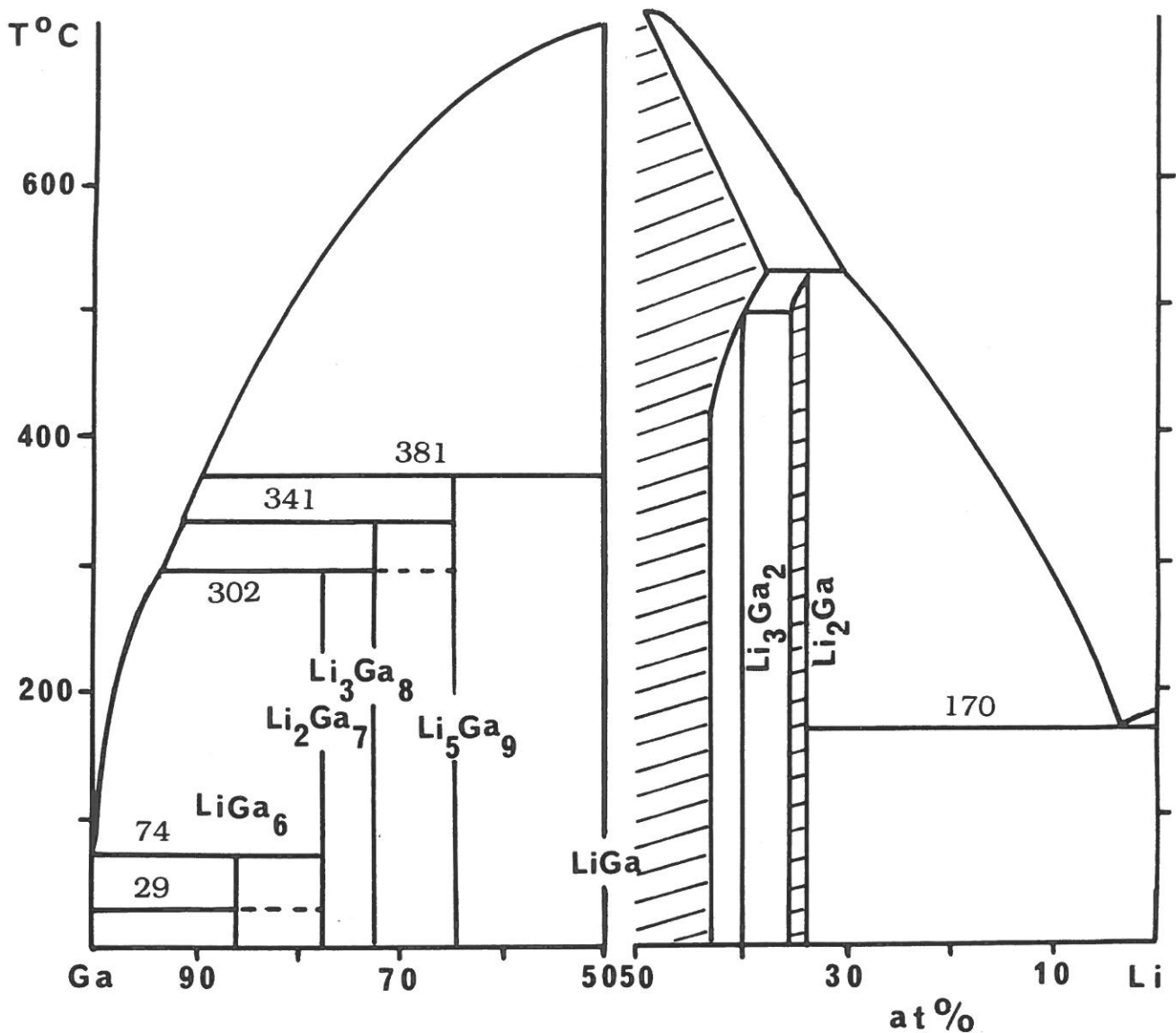


Figure II-2 : Diagramme de phases du système Li-Ga. La partie riche en gallium a été tracée à partir des résultats expérimentaux de ce travail, le domaine riche en lithium est reproduit d'après la référence [53].

L'obtention de gros monocristaux de  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  (cf. optimisation de la synthèse de  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ ) nous a permis de réaliser une étude par microcalorimétrie et un dosage précis par absorption atomique.

Le profil de l'analyse thermique des monocristaux correspond bien à celui de la concentration  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  sur le diagramme de phase et le dosage (lithium et gallium) de plusieurs gros monocristaux a invariablement conduit à un rapport atomique Ga/Li de  $3,5 \pm 0,1$ . La

nouvelle formulation de ce composé riche en gallium ( $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  au lieu de  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ ) permet une interprétation plus rigoureuse de la stabilité de cette phase cristalline.

La méthode d'interprétation théorique sera décrite en détail ultérieurement, elle repose sur les règles de comptage électronique, dans le cas d'un réseau anionique tridimensionnel contenant des icosaèdres de gallium, et sur la base d'une ionisation totale des atomes de lithium. Le réseau anionique du gallium, parfaitement équilibré d'un point de vue électronique dans  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  est identique à celui qui avait été décrit pour  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ , 12 sites cristallographiques sur les 18 sites équivalents sont occupés par les cations  $\text{Li}^+$  (contre 9 dans le cas de l'ancienne formule).

La deuxième phase a été formulée  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$  en accord avec la convergence des diagrammes d'effets thermiques, avec les résultats de diffraction X sur monocristaux, ainsi qu'avec le dosage par absorption atomique qui a conduit à un rapport Ga/Li de  $1,8 \pm 0,1$ . Pour ces cristaux, on a retrouvé la même structure cristalline que celle décrite pour la phase  $\text{LiGa}_{3,42}$  [35] obtenue par réduction de  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  par le cérium. En reprenant cette méthode de préparation, nous avons pu isoler des monocristaux et inversement, vérifier qu'ils présentaient la même structure. Le résultat de leur dosage par absorption atomique est également en accord avec la formulation  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$ .

Le comptage électronique, effectué dans les mêmes conditions que pour  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ , montre que cette phase est quasiment stabilisée électroniquement dans l'hypothèse d'une ionisation totale des atomes de lithium.

Il ressort de cette étude qu'une analyse structurale, par diffraction des rayons X, de phases aussi complexes contenant une grande proportion d'atomes lourds ne permet pas une détermination précise du taux de lithium et peut conduire à des stoechiométries erronées. L'analyse par diffraction X doit être impérativement, dans ce cas, couplée à d'autres méthodes telles que l'ATD, techniques analytiques (dosage par absorption atomique, par exemple).

En conclusion, on peut considérer qu'il existe dans cette partie du binaire Li-Ga quatre composés stables  $\text{LiGa}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ ,  $\text{Li}_3\text{Ga}_8$ ,  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$ .

Ce n'est que peu de temps après la publication de ces résultats que nous avons appris l'existence d'une étude calorimétrique menée par l'équipe de Van der Lugt [53] sur les alliages liquides lithium-gallium. Dans ce travail, le diagramme Li-Ga a été redéterminé en totalité (figure II-3). En ce qui concerne la partie riche en lithium, ce diagramme est semblable à ceux qui ont été publiés précédemment par Thümmel et Klemm [29] ou Yatsenko [30].

L'existence des composés  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$  et  $\text{Li}_2\text{Ga}$  est confirmée, avec cependant une zone de non-stoechiométrie autour de ce dernier. Le composé  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$  (55,5% at Li), dont la structure est donnée par Stöhr et Schäfer [32], se situerait dans le domaine d'existence de la phase LiGa qui s'étend de 45 à 57% en atomes de lithium. Ceci apparaît assez improbable car LiGa possède une structure cubique, système  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , alors que  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$  cristallise dans le système rhomboédrique  $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ . Il faut toutefois remarquer que la résolution structurale de  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$  est



donnée avec un facteur de température nul (peut être même négatif,  $U_{eq} = 0,0001(42)$ ) pour l'un des atomes de lithium, ce qui pourrait conduire à mettre en doute la "validité" de cette structure. Le remplacement de l'atome de lithium par un atome de gallium en occupation partielle augmenterait la densité électronique sur le site considéré, il en serait de même si ce site était occupé par un autre élément tel que le magnésium par exemple [54].

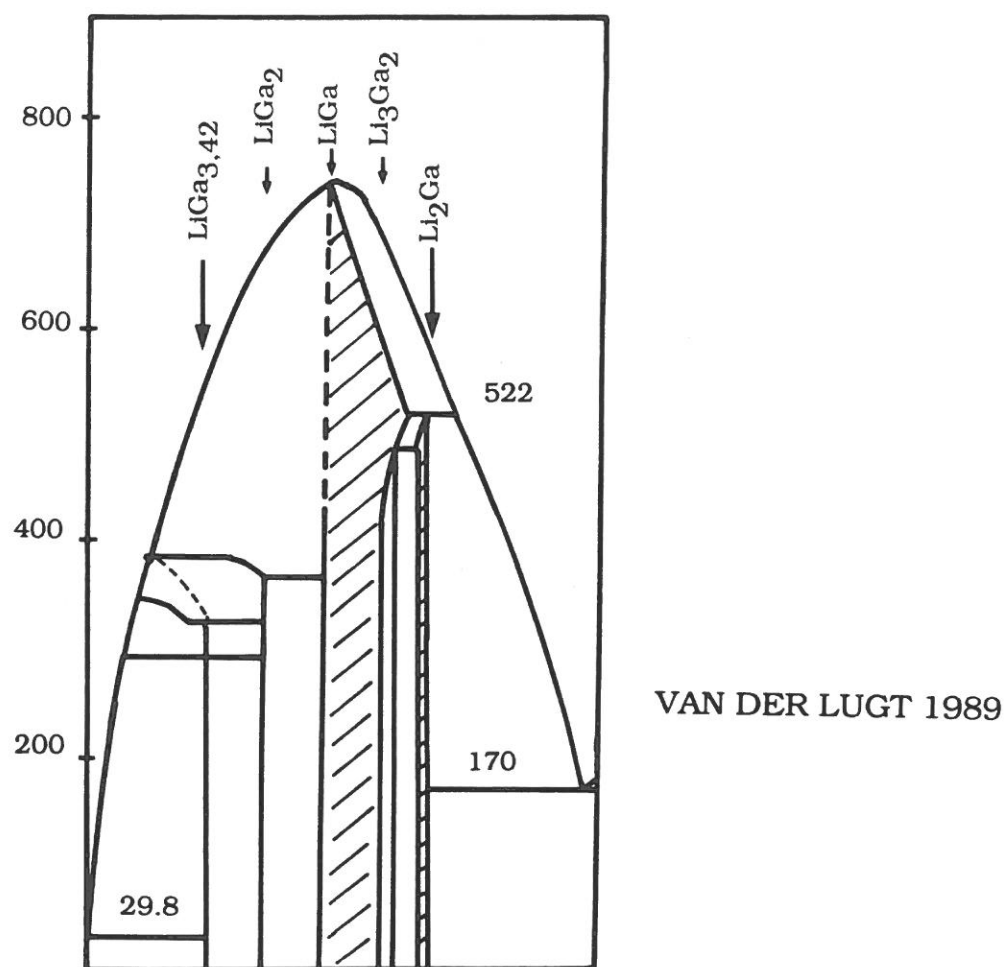


Figure II-3 : Le système Li-Ga. Diagramme des équilibres liquide-solide établi par Van der Lugt et *coll.* référence [53].

Dans le domaine de composition riche en gallium, Van der Lugt et *coll.* signalent seulement l'existence de deux composés, pour des concentrations de 22,1 et 33,3 % en atomes de lithium, qui correspondent aux stoechiométries  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  et  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$  que nous avons déterminées. Les paliers péritectiques des composés riches en gallium ne sont pas caractérisés avec une bonne reproductibilité : le palier le plus bas est observé depuis 283 jusqu'à 307°C, le plus haut de 367 à 404°C, et enfin le palier intermédiaire entre 326 et 351°C selon les échantillons considérés ; de plus, aucune indication ne laisse présager de l'existence d'autres composés dans ce domaine. Ces auteurs sont toutefois assez réservés, ils considèrent ce

travail comme la représentation de leurs résultats expérimentaux et non comme une nouvelle proposition de diagramme pour le système Li-Ga, ils signalent en outre, que dans la représentation qu'ils donnent pour ce diagramme des équilibres solide-liquide, la règle des phases n'est pas toujours respectée!

On peut citer ici un travail ultérieur de cette même équipe [55] qui prouve par une étude aux neutrons qu'un ordre à courte distance, proche de celui qui existe dans le solide, est conservé au delà de la température de fusion pour des alliages de composition  $\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$  et  $\text{Li}_{0,77}\text{Ga}_{0,23}$ .

### 3 - Le système potassium-gallium

Phases identifiées par cristallographie	Symétrie	Phases identifiées par analyse thermique
$\text{K}_3\text{Ga}_{13}$ [41]	Orth.	$\text{KGa}_4$ [22, 26]
$\text{KGa}_3$ [39, 40]	Quad.	$\text{K}_5\text{Ga}_8$ [22, 26]
$\text{KGa}_4^a$ [28]	Orth.	$\text{KGa}_2$ [30]
		$\text{K}_2\text{Ga}_3$ [ce travail]

<sup>a</sup> cette phase doit être reformulée  $\text{K}_3\text{Ga}_{13}$

Le diagramme de phases a été reconstitué à partir de l'analyse des enregistrements de 30 échantillons. Les résultats montrent que le diagramme antérieur (figure II-4) est inexact en ce qui concerne le nombre et les stoechiométries des composés définis. Le nouveau diagramme présente trois invariants péritectiques à 509, 593 et 601°C (figure II-5). Outre l'existence des deux composés connus cristallographiquement,  $\text{K}_3\text{Ga}_{13}$  et  $\text{KGa}_3$ , on note, sur le diagramme, l'existence d'une nouvelle phase de stoechiométrie  $\text{K}_2\text{Ga}_3$  [56].

L'analyse des diagrammes de Tammann correspondant aux invariants péritectiques à 509 et 593°C confirme les stoechiométries des composés  $\text{K}_3\text{Ga}_{13}$  et  $\text{KGa}_3$ . L'étude de la convergence du diagramme de Tammann associé au palier à 601°C nous a permis d'établir la formule du troisième composé :  $\text{K}_2\text{Ga}_3$ .

On observe entre 40 et 94 % en atome de potassium, un sixième palier invariant à 621°C. L'expérience montre que ce palier correspond à la vaporisation partielle du potassium à l'intérieur du creuset ; l'effet thermique correspondant est maximum dans le domaine riche en potassium et l'augmentation de la pression à l'intérieur des creusets provoque la fissuration des soudures. La courbe hypothétique (d) en pointillés (figure II-5) doit être associée au palier à 601°C avec lequel elle délimiterait une zone de démixtion, comme cela a été observé dans le précédent diagramme [26]. A cause de la vaporisation partielle du potassium, ce phénomène

est occulté par les équilibres liquide-vapeur que nous avons fait figurer hypothétiquement, dans le domaine des hautes températures, en tracé discontinu. Les courbes relatives à ces équilibres liquide-vapeur doivent être associées au palier de vaporisation à 621°C (tracé discontinu).

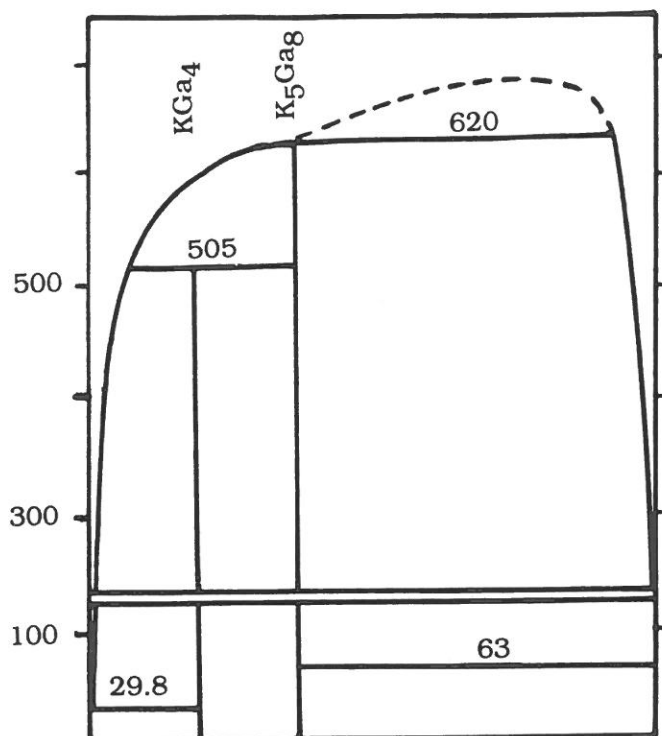
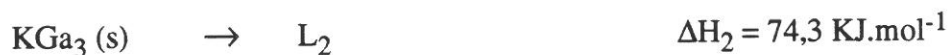
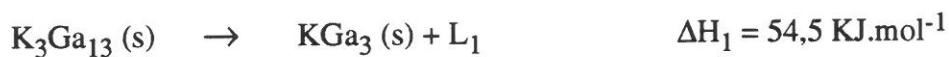


Figure II-4 : Le système K-Ga. Diagramme de phases selon Feschotte, référence [26].

Nous donnons ci-dessous les valeurs des enthalpies de réaction, correspondant à la décomposition des trois composés définis, qui ont pu être calculées à partir des données expérimentales.



En conclusion, ce diagramme apparait très différent de celui donné par Feschotte, les deux composés  $\text{KGa}_4$  et  $\text{K}_5\text{Ga}_8$  doivent être reformulés  $\text{K}_3\text{Ga}_{13}$  et  $\text{K}_2\text{Ga}_3$  ; le composé  $\text{KGa}_3$ , initialement caractérisé cristallographiquement au laboratoire [39], n'était pas représenté dans l'ancien diagramme de phases.

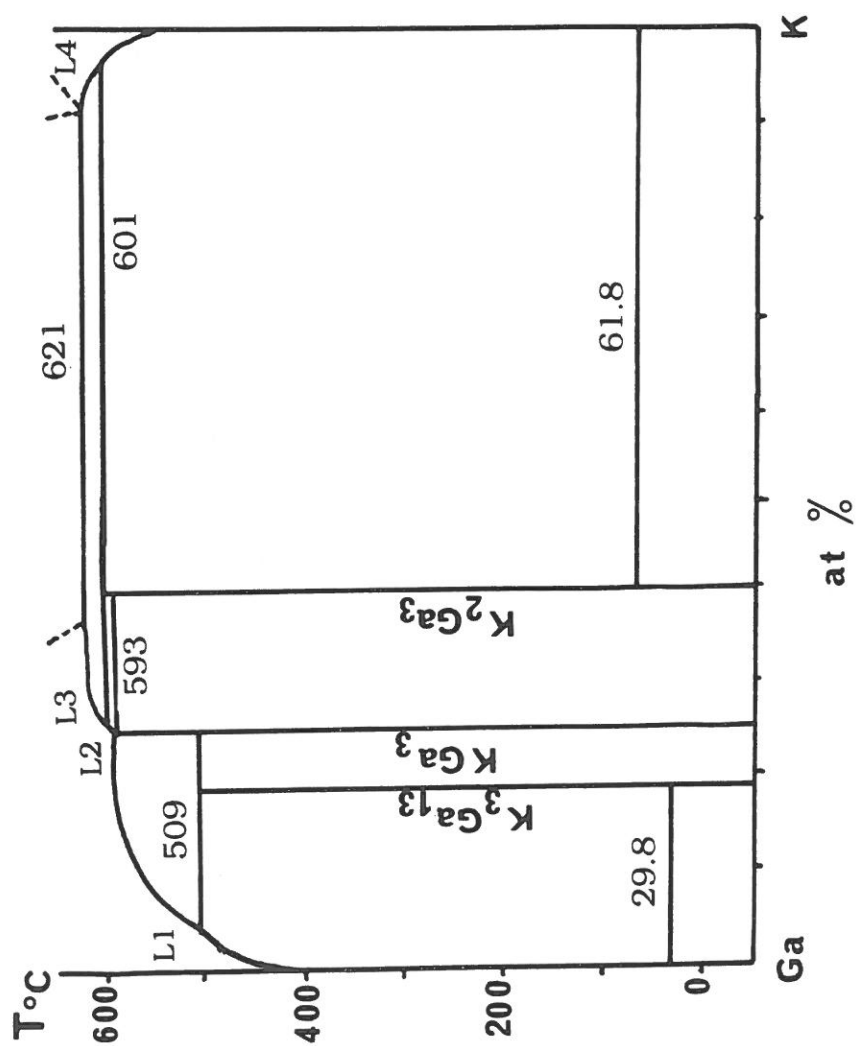
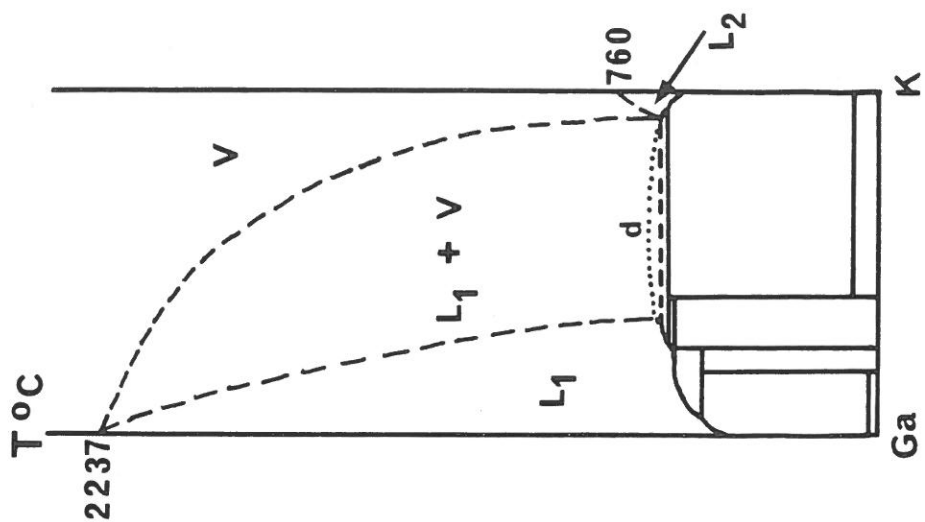
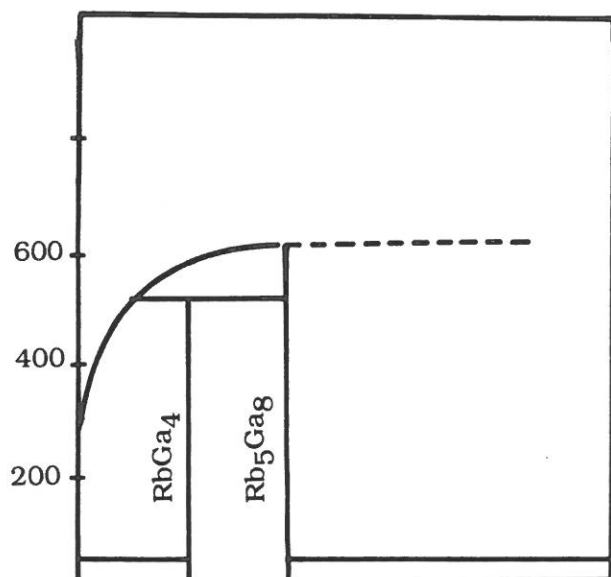


Figure II-5 : Le système K-Ga. Diagramme des équilibres de phases d'après ce travail.

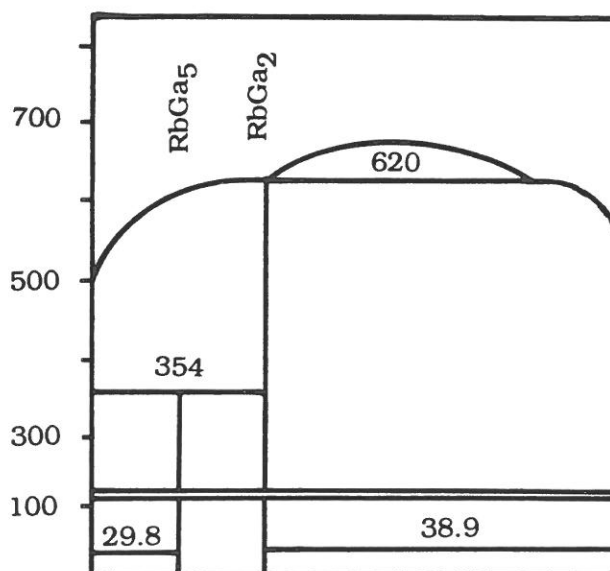
## 4 - Le système rubidium-gallium

Phases identifiées par cristallographie	Symétrie	Phases identifiées par analyse thermique
RbGa <sub>7</sub> [43, 44] RbGa <sub>3</sub> [42]	Rhomb. Quad.	RbGa <sub>5</sub> [30] RbGa <sub>4</sub> [29] RbGa <sub>2</sub> [30] Rb <sub>5</sub> Ga <sub>8</sub> [29]

Le diagramme de phases a été reconstitué à partir de l'analyse des enregistrements de 25 échantillons. Les résultats confirment l'inexactitude des précédents diagrammes (figure II-6) en ce qui concerne les stoechiométries des composés définis. Le nouveau diagramme présente, en plus des deux paliers à basse température correspondant aux invariants eutectiques relatifs au rubidium et au gallium, deux invariants péritectiques à 350 et 621°C (figure II-7). L'analyse des diagrammes de Tammann correspondant aux deux invariants péritectiques confirme les stoechiométries RbGa<sub>7</sub> et RbGa<sub>3</sub>, en accord avec les résultats cristallographiques.



THUMMEL et KLEMM 1970



YATSENKO 1977

Figure II-6 : Le système Rb-Ga. Diagrammes de phases établis par Thümmel et Klemm, référence [29] et par Yatsenko, référence [30].

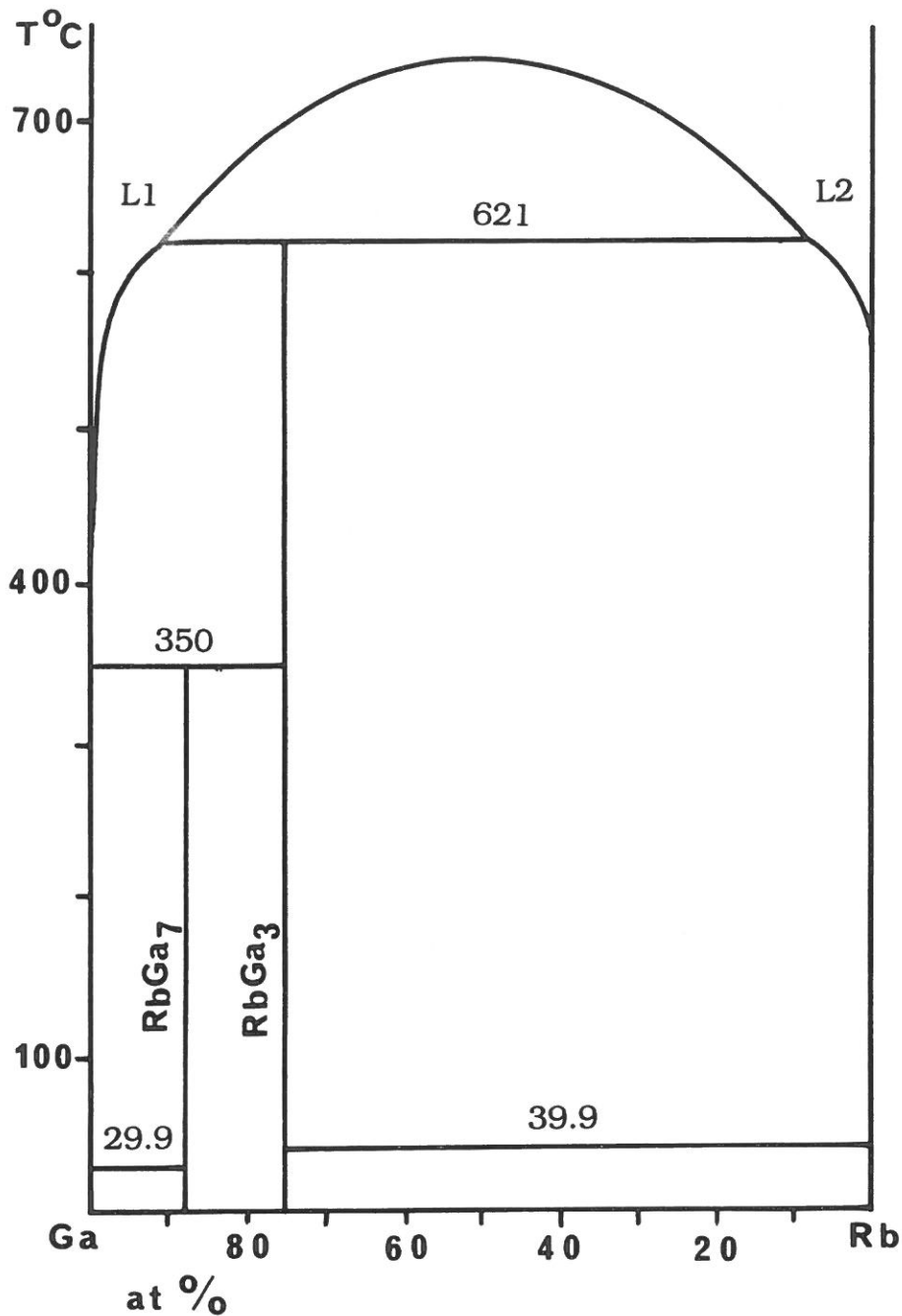


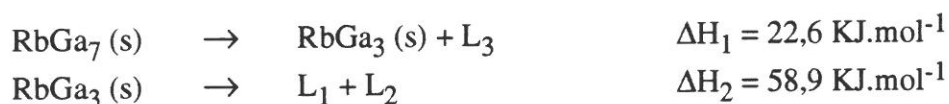
Figure II-7 : Le système Rb-Ga. Diagramme de phases établi à partir de ce travail (référence [57]).

Au dessus de 621°C, on observe une lacune de miscibilité liquide dans le domaine de composition allant de 10 à 92% en atome de rubidium. La température limite de cette démixtion (apparition d'une seule phase liquide) est observée à 740°C pour une composition de 50% (en atome) de rubidium.

La limite de la démixtion a été déterminée, avec une relative précision, à partir des variations de pente du thermogramme dues aux variations de chaleur spécifique liées au passage d'un liquide à un autre. Ces variations étant en général très faibles, nous avons travaillé dans des creusets de volume supérieur de manière à utiliser de plus grandes quantités



de produit (~ 200mg). Après homogénéisation et vérification de la composition, les enregistrements ont été effectués à des vitesses plus élevées (comprises entre 7 et 11°/mn) et à plus grande sensibilité.



En conclusion, le nouveau diagramme diffère de celui de Yatsenko, non seulement par les stoechiométries des composés :  $\text{RbGa}_2$  et  $\text{RbGa}_5$  doivent être reformulés  $\text{RbGa}_3$  et  $\text{RbGa}_7$ , mais également dans la position des courbes de liquidus et de démixtion. Pour une composition de 6% par exemple en atome de rubidium, la courbe de liquidus présentée par Yatsenko apparaît 65° au dessous de celle qui a été déterminée dans ce travail.

### 5 - Le système césium-gallium

Phases identifiées par cristallographie	Symétrie	Phases identifiées par analyse thermique
$\text{CsGa}_7$ [45] $\text{CsGa}_3$ [45]	Rhomb. Quad.	$\text{CsGa}_6$ [30] $\text{CsGa}_4$ [29] $\text{CsGa}_2$ [30] $\text{Cs}_5\text{Ga}_8$ [29]

Les composés isolés cristallographiquement dans ce système sont isotypes et isostructuraux de ceux qui sont connus avec le rubidium. Le diagramme Cs-Ga (figure II-8) déterminé dans les mêmes conditions que celui du système Rb-Ga, par les mêmes auteurs, n'en diffère que par la stoechiométrie d'un composé :  $\text{MGa}_6$  (pour Cs-Ga) au lieu de  $\text{MGa}_5$  (pour Rb-Ga).

Compte tenu de la proximité des éléments césium et rubidium du point de vue de leurs propriétés, il ne semble pas déraisonnable de penser que les diagrammes binaires de ces éléments avec le gallium doivent présenter peu de différences. Effectivement le diagramme qui a été reconstitué à partir de l'analyse des enregistrements de 26 échantillons confirme les stoechiométries  $\text{CsGa}_3$  et  $\text{CsGa}_7$  établies à partir de données cristallographiques (figure II-9).

Outre les deux invariants eutectiques correspondant aux éléments, le diagramme présente deux invariants péritectiques à 426 et 600°C dont l'analyse des diagrammes de Tammann est en accord avec les stoechiométries citées ci-dessus.

Une zone d'immiscibilité en phase liquide a été observée dans un domaine de composition allant de 11 à 90% en atomes de césium.

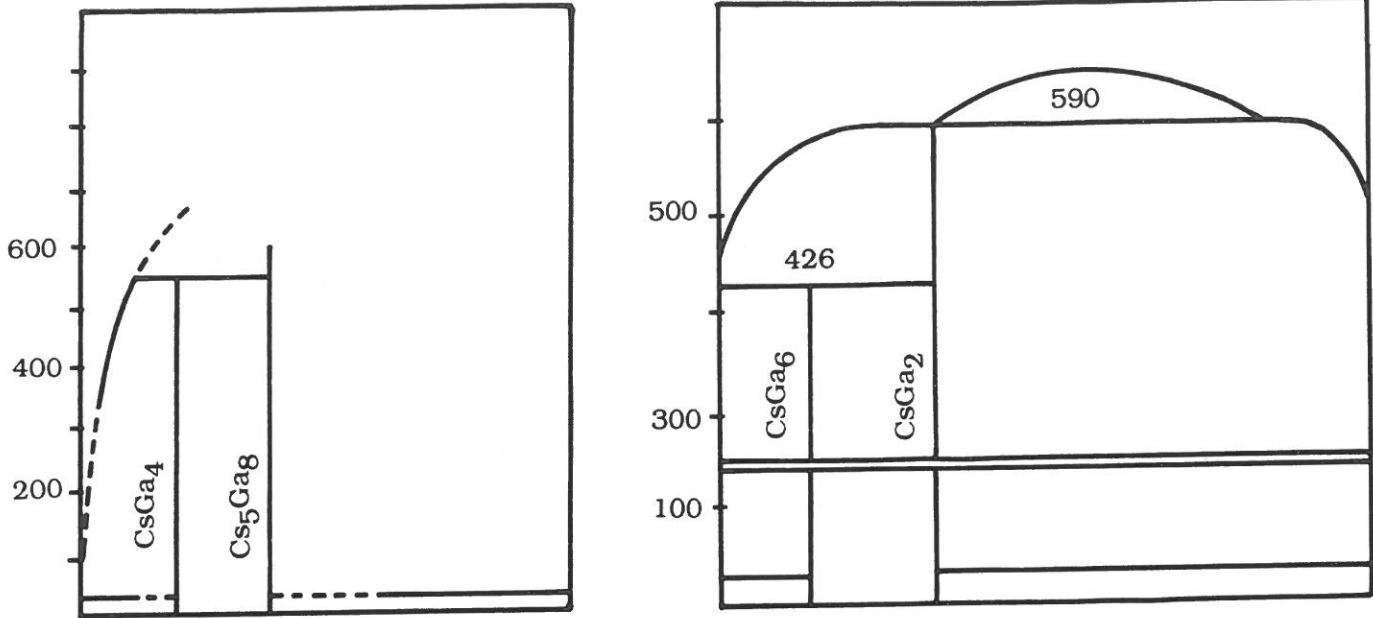


Figure II-8 : Le système Cs-Ga. Diagrammes de phases établis par Thümmel et Klemm, référence [29] et par Yatsenko, référence [30].

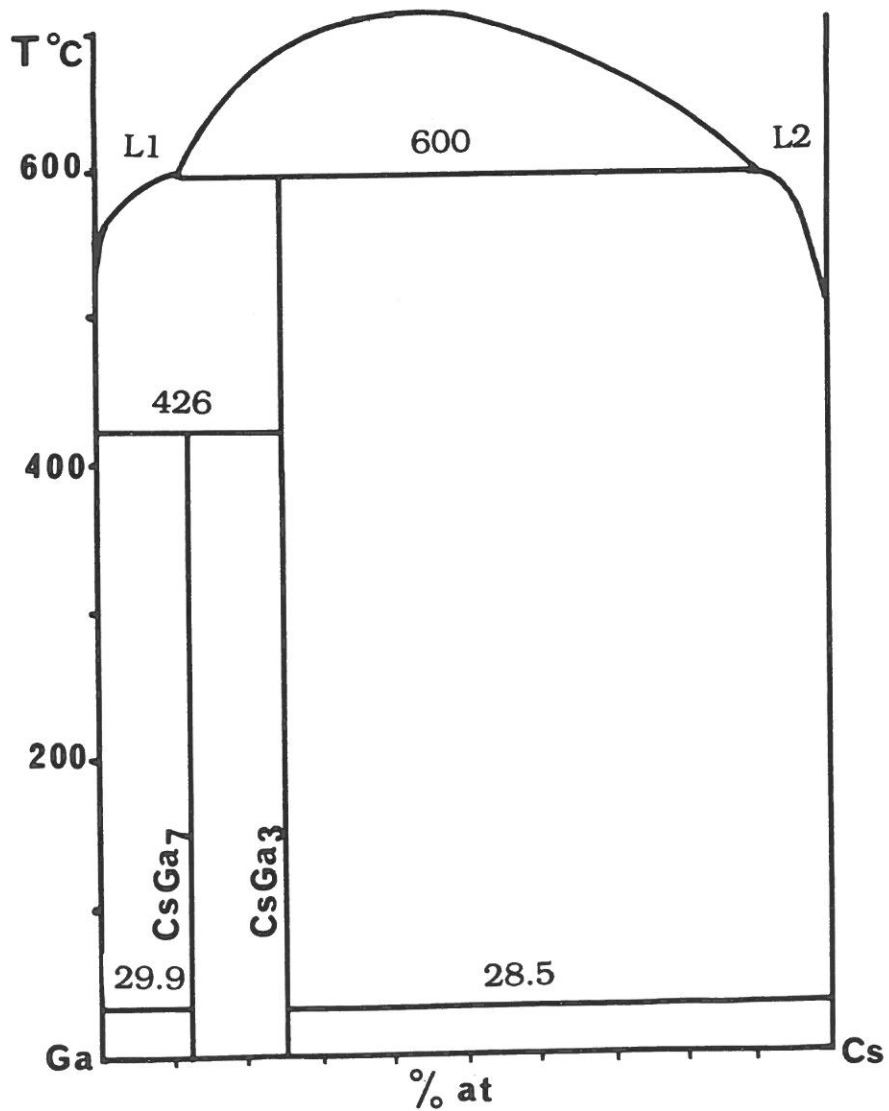
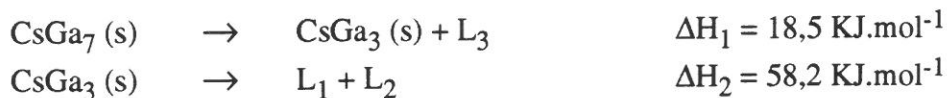


Figure II-9 : Le système Cs-Ga. Diagramme de phases établi d'après ce travail.

Les enthalpies de décomposition de  $\text{CsGa}_7$  et  $\text{CsGa}_3$  données ci-dessous ont été déduites des résultats expérimentaux.



### 6 - Le système sodium-gallium

Phases identifiées par cristallographie	Symétrie	Phases identifiées par analyse thermique
$\text{NaGa}_4$ [28]	Quad.	$\text{NaGa}_4$ [22-26]
$\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$ [36]	Orth.	
$\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ [38]	Orth.	$\text{Na}_5\text{Ga}_8$ [22-26]
$\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ [37]	Rhomb.	

Pour terminer cet inventaire des diagrammes binaires entre les métaux alcalins et le gallium, il faut rappeler que la dernière étude du système Na-Ga par Van der Lugt et son équipe [49] a fait apparaître une bonne concordance entre les connaissances structurales et les données thermodynamiques en remettant à jour le tableau donné ci-dessus (caractérisation de deux phases contenant 36,3 et 37% d'atomes de sodium, correspondant respectivement à  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$  et  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ ). La représentation de ce diagramme est donnée sur la figure II-10 en parallèle avec le précédent diagramme établi par Feschotte en 1961 [22-26].

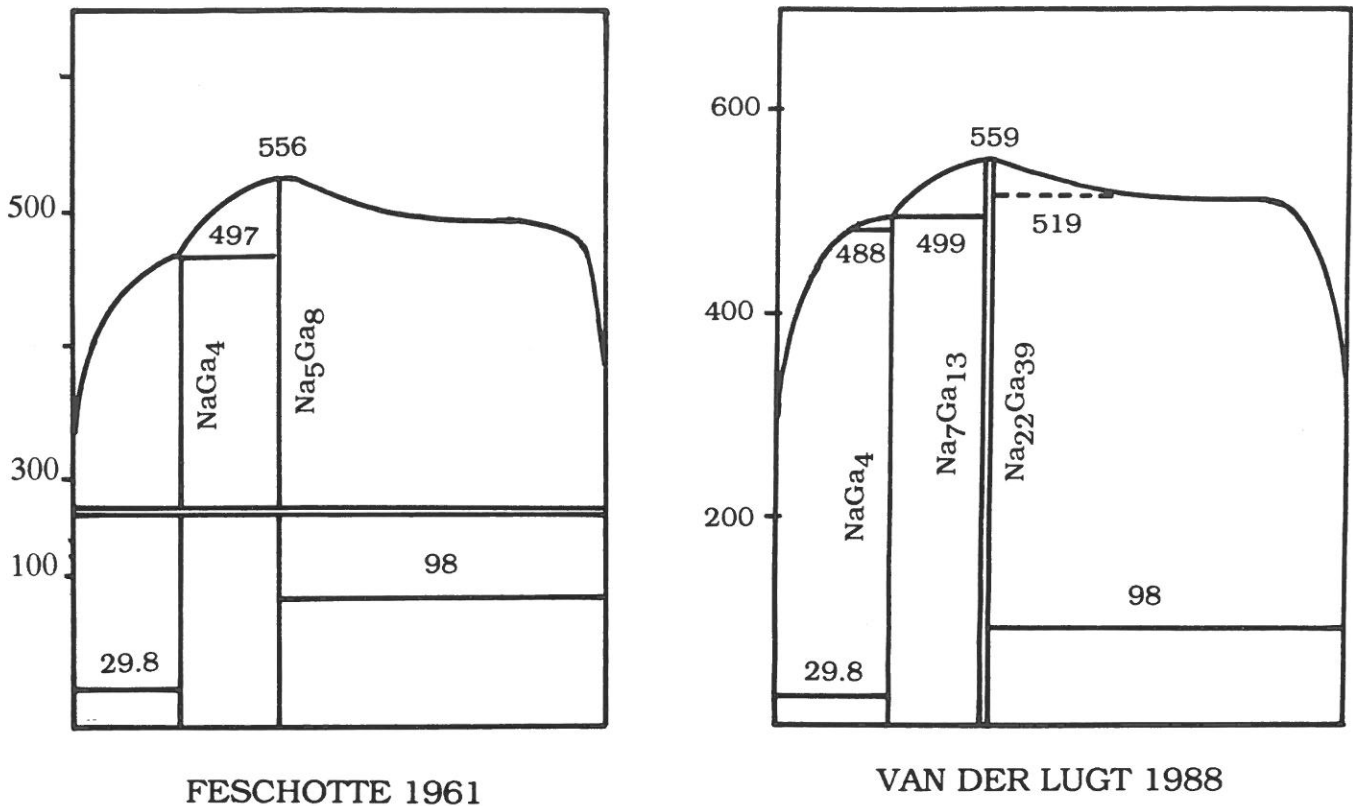


Figure II-10 : Le système Na-Ga. Diagrammes des équilibres de phases selon Feschotte, référence [26] et Van der Lugt, référence [49].

### III - CONCLUSION

Pour les systèmes binaires entre les métaux alcalins et le gallium, les diagrammes de phases antérieurs présentaient des désaccords avec les résultats de cristallographie. Les problèmes liés à l'attaque des creusets en verre ou en silice par les alliages fondus conduisant au détitrage des mélanges ont été résolus par l'utilisation des creusets en molybdène. Les stoechiométries des composés définis qui existent dans ces différents systèmes ont donc pu être établies. Les résultats obtenus par les études thermochimiques sont maintenant en accord avec les données structurales connues pour les composés dans ces systèmes.



*Références bibliographiques*





- 1- M.E. Weeks et H.M. Leicester, *Discovery of the elements, 7<sup>th</sup> Ed. published by Journal Of Chemical Education.*, Easton, Pa. (1963).
- 2- G.H. Wagner et W.H. Gitzen, *J. Chem. Educ.*, **29**, 162, (1952).
- 3- P.W. Bridgmann, *Phys. Rev.*, **48**, 893, (1935).
- 4- A. Jayaraman, W.J. Klement, R.C. Newton et G.C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 7, (1963).
- 5- A.J. Bradley, *Z. Krist.*, **91A**, 302, (1935).
- 6- H. Curien, A. Rimsky et A. Defrain, *Bull. Soc. Franc. Minér. Crist.*, **84**, 260, (1961).
- 7- W.A. Reed et J.A. Marcus, *Phys. Rev.*, **A135**, 1363, (1964).
- 8- B.D. Sharma et J. Donohue, *Z. Krist.*, **B117**, 293, (1962).
- 9- G.S. Barret et F.J. Spooner, *Nature*, **207**, 1382, (1965).
- 10- L. Bosio, A. Defrain, H. Curien et A. Rimsky, *Acta Cryst.*, **B25**, 995, (1969).
- 11- L. Bosio, H. Curien, M. Dupont et A. Rimsky, *Acta Cryst.*, **B28**, 1974, (1972).
- 12- L. Bosio, H. Curien, M. Dupont et A. Rimsky, *Acta Cryst.*, **B29**, 367, (1973).
- 13- A. Defrain, *J. Chim. Phys.*, **74(7-8)**, 851, (1977).
- 14- L. Bosio, *J. Chim. Phys.*, **68(3)**, 1221, (1978).
- 15- F. Laves, *Z. Krist.*, **84**, 256, (1933).
- 16- P. de la Bretèque, "*Etudes sur le gallium en vue de son extraction au cours de la fabrication de l'alumine*", *Bull. Soc. Chim.*, **48**, (1961).
- 17- N.A. Puschin, S. Stepanovic et V. Stajic, *Z. Anorg. Chem.*, **209**, 333, (1932).
- 18- E. Zintl et H. Kaiser, *Z. Anorg. Chem.*, **211**, 121, (1933).
- 19- E.S. Gilfillan et H.G. Bent, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1661, (1934).
- 20- F.W. Bergstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1839, (1925).
- 21- E. Zintl et G. Braüer, *Z. Phys. Chem.*, **B20(3/4)**, 245, (1933).
- 22- P. Feschotte et E. Rinck, *C.R. Acad. Sci.*, **243**, 1525, (1956).
- 23- E. Rinck et P. Feschotte, *C.R. Acad. Sci.*, **250**, 1489, (1960).
- 24- E. Rinck et P. Feschotte, *C.R. Acad. Sci.*, **251**, 869, (1960).
- 25- P. Feschotte, *Annales de Chimie*, **6**, 1029, (1961).
- 26- E. Rinck et P. Feschotte, *C.R. Acad. Sci.*, **252**, 3592, (1961).
- 27- G. Bruzzone, *Acta Cryst.*, **18**, 1081, (1965).
- 28- G. Bruzzone, *Acta Cryst.*, **B25**, 1206, (1969).
- 29- R. Thümmel et W. Klemm, *Z. Anorg. Chem.*, **376**, 44, (1970).
- 30- S.P. Yatsenko, *J. Chim. Phys.*, **74(7-8)**, 836, (1977).
- 31- W. Müller et J. Stöhr, *Z. Naturforsch.*, **32B**, 631, (1977).
- 32- J. Stöhr et H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **474**, 221, (1981).
- 33- C. Belin et R.G. Ling, *J. Solid State Chem.*, **45**, 290, (1982).
- 34- J. Stöhr et H. Schäfer, *Rev. Chim. Min.*, **19**, 122, (1982).
- 35- C. Belin, *Rev. Chim. Min.*, **21**, 263, (1984).

- 36- R.G. Ling et C. Belin, *Acta Cryst.*, **B38**, 1101, (1982).
- 37- U. Franck-Cordier, G. Franck-Cordier et H. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **37b**, 119, (1982).
- 38- U. Franck-Cordier, G. Franck-Cordier et H. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **37b**, 127, (1982).
- 39- R.G. Ling et C. Belin, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **294**, 1083, (1982).
- 41- C. Belin, *Acta Cryst.*, **B36**, 1339, (1980).
- 42- R.G. Ling et C. Belin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **480**, 181, (1981).
- 43- C. Belin, *Acta Cryst.*, **B37**, 2060, (1981).
- 44- R.E. Marsh et F. H. Herbstein, *Acta Cryst.*, **B39**, 280, (1983).
- 45- J.H.N. Van Vucht, *J. Less Common Metals*, **108**, 163, (1985).
- 46- L.A. Zabdyr et K. Fitzner, *Archiw. Hunt.*, **28**, 221, (1983).
- 47- L.A. Zabdyr, *Monatshefte für Chemie*, **119**, 31, (1988).
- 48- T. Itami, M. Shimoji, J. Meijer, G.J.B. Vinke, C. Van der Marel et W. Van der Lugt, *Physica B*, **142(2)**, 145, (1986).
- 49- W. Van der Lugt, T. Itami, M. Shimoji et J. Meijer, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **156**, 617, (1988).
- 50- T.B. Massalski, *Binary alloys phase diagrams*, Ed. J.L. Murray, L.H. Bennet, H. Baker, *American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073*, (1986).
- 51- G. Braüer, *Handbook of preparative inorganic chemistry*, Academic press, New York-London, 1963.
- 52- M. Tillard-Charbonnel et C. Belin, *C.R. Acad. Sci., Série II*, **306**, 1161, (1988).
- 53- T. Itami, M. Shimoji et W. Van der Lugt, *J. Less Common Metals*, **152**, 75, (1989).
- 54- R. Nesper, *Prog. Solid St. Chem.*, **20**, 1, (1990).
- 55- H.T.J. Reijers, W. Van der Lugt, J.B. Van Tricht, W.A.H.M. Vlack et W.S. Howells, *J. Phys. Condensed Matter*, **1**, 8609, (1989).
- 56- M. Tillard-Charbonnel, N. Chouaibi et C. Belin, *C.R. Acad. Sci., Série II*, **311**, 69, (1990).
- 57- M. Tillard-Charbonnel, N. Chouaibi et C. Belin, *C.R. Acad. Sci., Série II*, **312**, 1113, (1991).

### Chapitre III

*Les phases intermétalliques du gallium  
présentant des architectures à  
clusters - Analyse structurale.*





## ***I - INTRODUCTION***

Ce chapitre sera consacré à la description structurale des phases intermétalliques du gallium avec les métaux alcalins. Dans un premier temps, nous présenterons rapidement les caractéristiques structurales des phases binaires du gallium avec les métaux alcalins, nous décrirons ensuite les phases ternaires qui ont été synthétisées et identifiées structurellement au cours de ce travail. Toutes ces phases, comme nous allons le voir, sont constituées par un réseau anionique (chaînes, couches d'atomes ou réseau tridimensionnel de clusters) laissant des espaces libres pour les ions ou métaux alcalins.

## ***II - LES PHASES BINAIRES***

La première détermination structurale d'un composé intermétallique entre le gallium et un métal alcalin date de 1933 [1], Zintl et Braüer ont proposé pour LiGa une structure cubique isotype de celle de NaTl (figure III-1). Dans cette phase chaque atome de gallium est entouré tétraédriquement par quatre atomes équivalents, il en est de même pour le lithium, les deux réseaux de gallium et de lithium ainsi constitués sont identiques et interpénétrés.

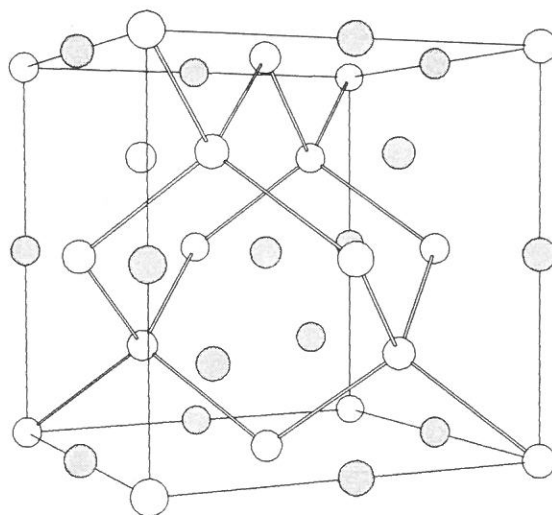


Figure III-1 : Représentation de la maille cubique de LiGa

Quelques années plus tard, Bruzzone réalise une étude cristallographique [2] dans laquelle il montre que les composés  $\text{NaGa}_4$  et  $\text{KGa}_4$  présentent respectivement la symétrie quadratique et orthorhombique, et il donne la structure de  $\text{NaGa}_4$ . Cette structure de type  $\text{BaAl}_4$  appartient au groupe quadratique dont une littérature récente a montré qu'il regroupait plus de 400 phases [3]. Sa structure est composée de feuilletés constitués par des pyramides à base carrée partageant leurs arêtes (figure III-2), les sommets apicaux sont utilisés pour les



liaisons Ga-Ga interfeuillet. Dans cette phase la coordination du gallium est de 4 (environnement tétraédrique) à l'intérieur du feuillet, ou de 5 pour les atomes apicaux mis en jeu dans les liaisons interfeuillet.

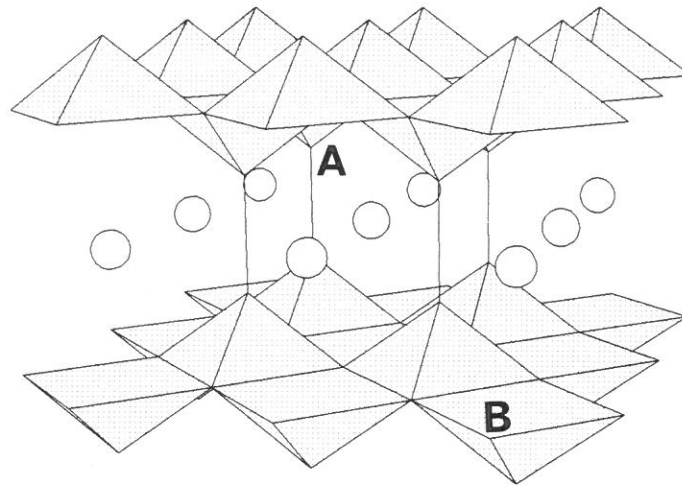


Figure III-2 : Représentation de l'arrangement atomique dans NaGa<sub>4</sub>

C'est à partir de 1977 que paraissent d'autres travaux qui rendent compte des structures de nombreuses phases binaires entre métaux alcalins et gallium. Dans Li<sub>2</sub>Ga [4], les atomes de gallium forment des chaînes en zigzag dans lesquelles chacun des atomes est bicoordonné (figure III-3).

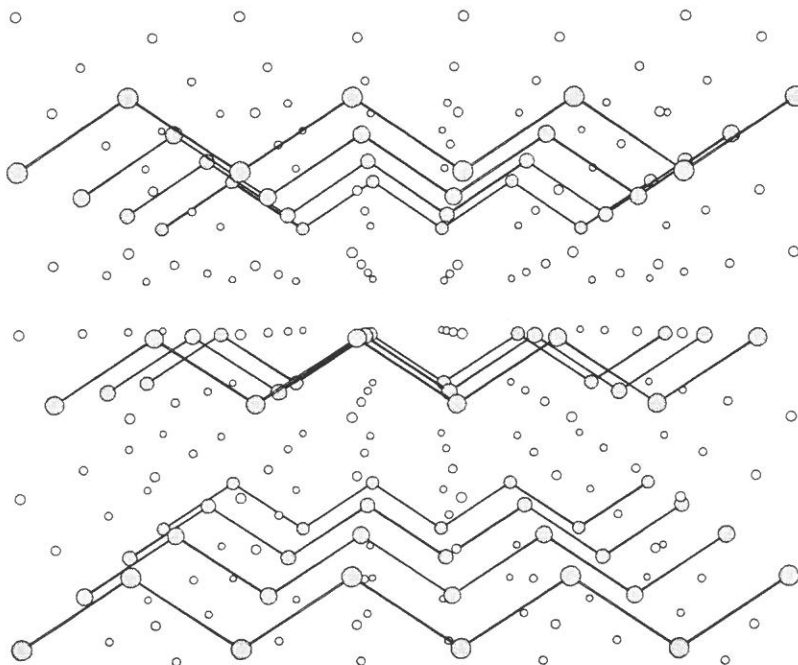


Figure III-3 : Représentation des chaînes de gallium dans la structure de Li<sub>2</sub>Ga

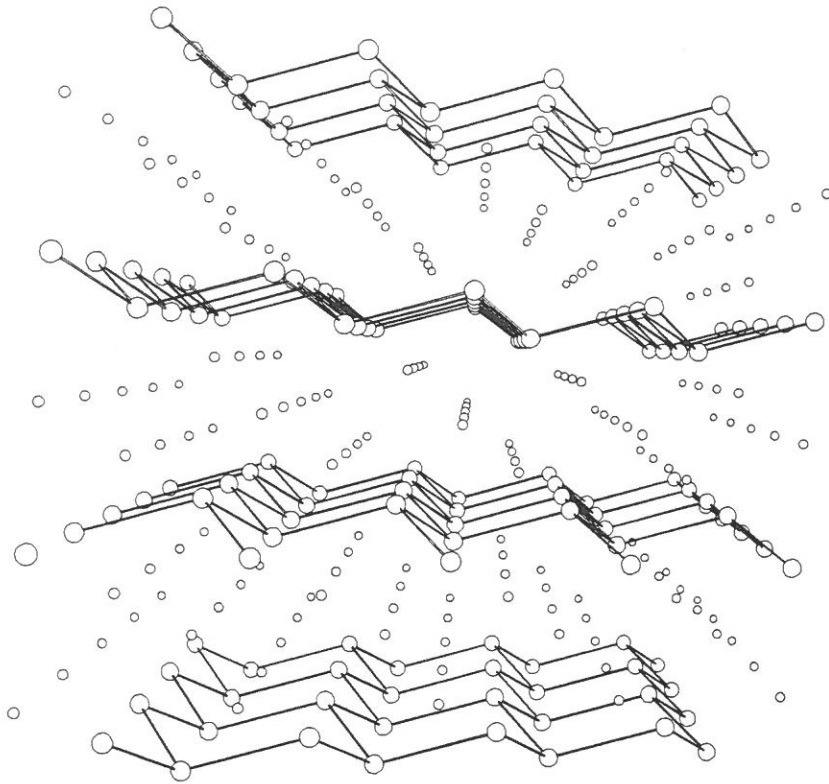


Figure III-4 : Représentation de la structure en couches de  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$

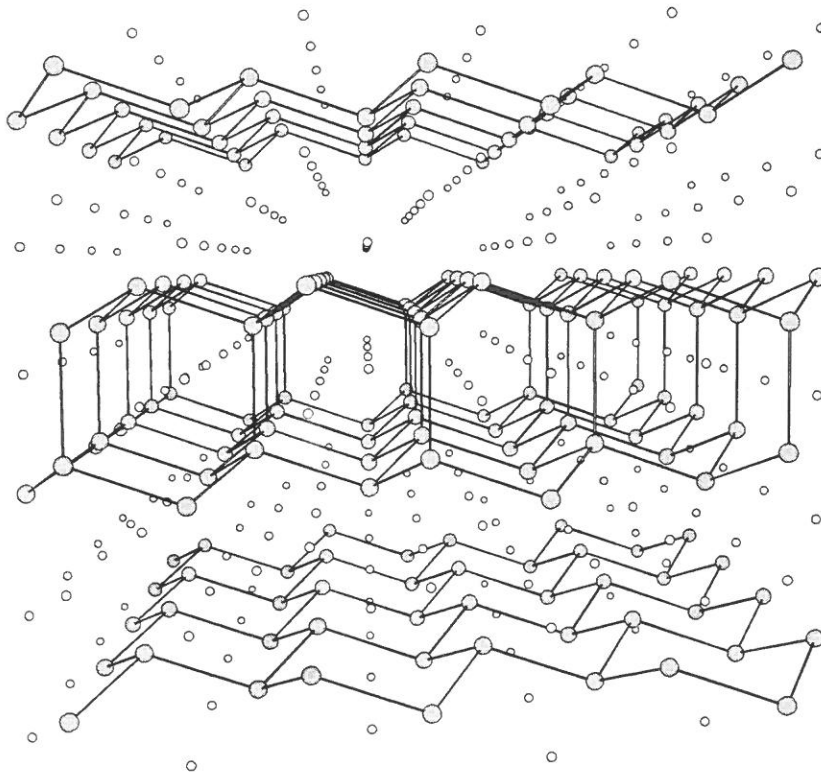


Figure III-5 : Représentation de la structure en couches de  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$

$\text{Li}_3\text{Ga}_2$  [4] est une phase dont la structure est constituée par des feuillets gauches (du type de ceux de l'arsenic métallique) dans lesquels chaque atome de gallium a un nombre de coordination de 3 (figure III-4). Dans  $\text{Li}_5\text{Ga}_4$  [5], la structure est constituée de feuillets identiques à ceux de  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$ , reliés deux à deux par des liaisons Ga-Ga interfeuillets faisant apparaître une coordination 4 pour certains atomes. Dans ce cas, on peut décrire la structure en terme de couches de doubles feuillets (figure III-5). Dans ces trois phases, les atomes de lithium occupent les espaces interchaînes ou interfeuillets.

Les phases plus riches en gallium  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$  [6, 7] et  $\text{LiGa}_{3,42}$  [8], ultérieurement reformulées  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  et  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$  [9, 10], contiennent des clusters, et la coordination 6 y est la plus courante pour le gallium, seuls les atomes dits isolés qui complètent la coordination entre les clusters possèdent des coordinations inférieures (le plus souvent ils sont tétracoordinés).

Comme cela est décrit dans un chapitre suivant, la phase  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  contient des icosaèdres reliés par des liaisons directes entre clusters et par l'intermédiaire d'atomes isolés tétracoordinés (figure III-6). Le réseau anionique ainsi formé laisse des cavités qui sont occupées par les atomes de lithium (occupation des 2/3 du site).

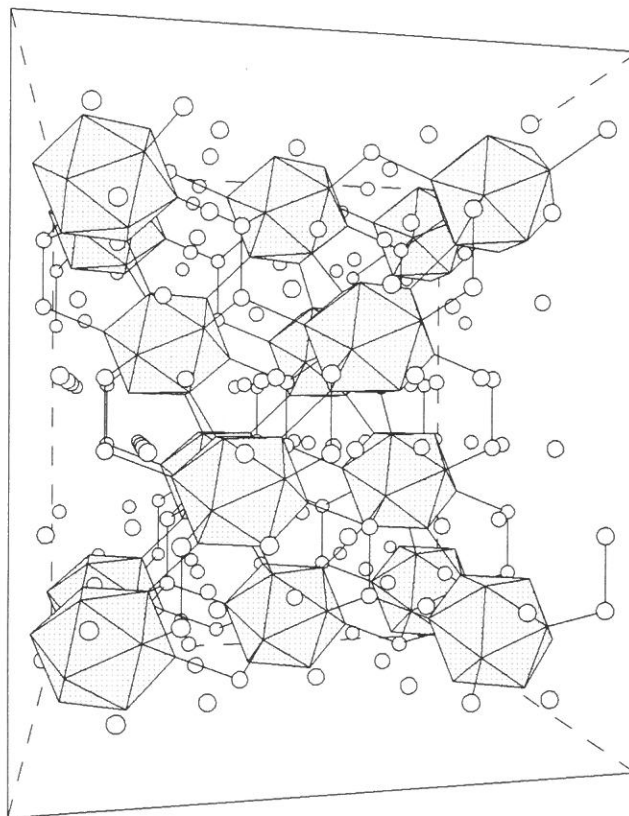


Figure III-6 : Représentation de la structure de  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  (vue parallèlement au plan [110]).

La phase  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$  dont la stoechiométrie a été redéterminée lors de l'étude du diagramme de phases Li-Ga [10] a été décrite structuralement par C. Belin en 1984 [8]. La structure de cette phase est très complexe : en plus de l'occupation partielle de certains sites de gallium, cette structure est affectée par des problèmes de désordre. Le réseau de gallium est composé de trois types de polyèdres : des icosaèdres (12 sommets), des icosaèdres *nido* (11 sommets) et des polyèdres de jonction à 17 sommets, les liaisons entre polyèdres se font aussi par l'intermédiaire d'atomes de gallium tétracoordinés (figure III-7). Les atomes de lithium occupent les cavités du réseau, l'un d'eux est situé à l'intérieur du polyèdre à 17 sommets, on observe également une figure complexe  $\text{Ga}_{11}\text{LiGa}_{11}$  dans laquelle un atome de lithium est pris en sandwich entre deux polyèdres *nido* à 11 sommets.

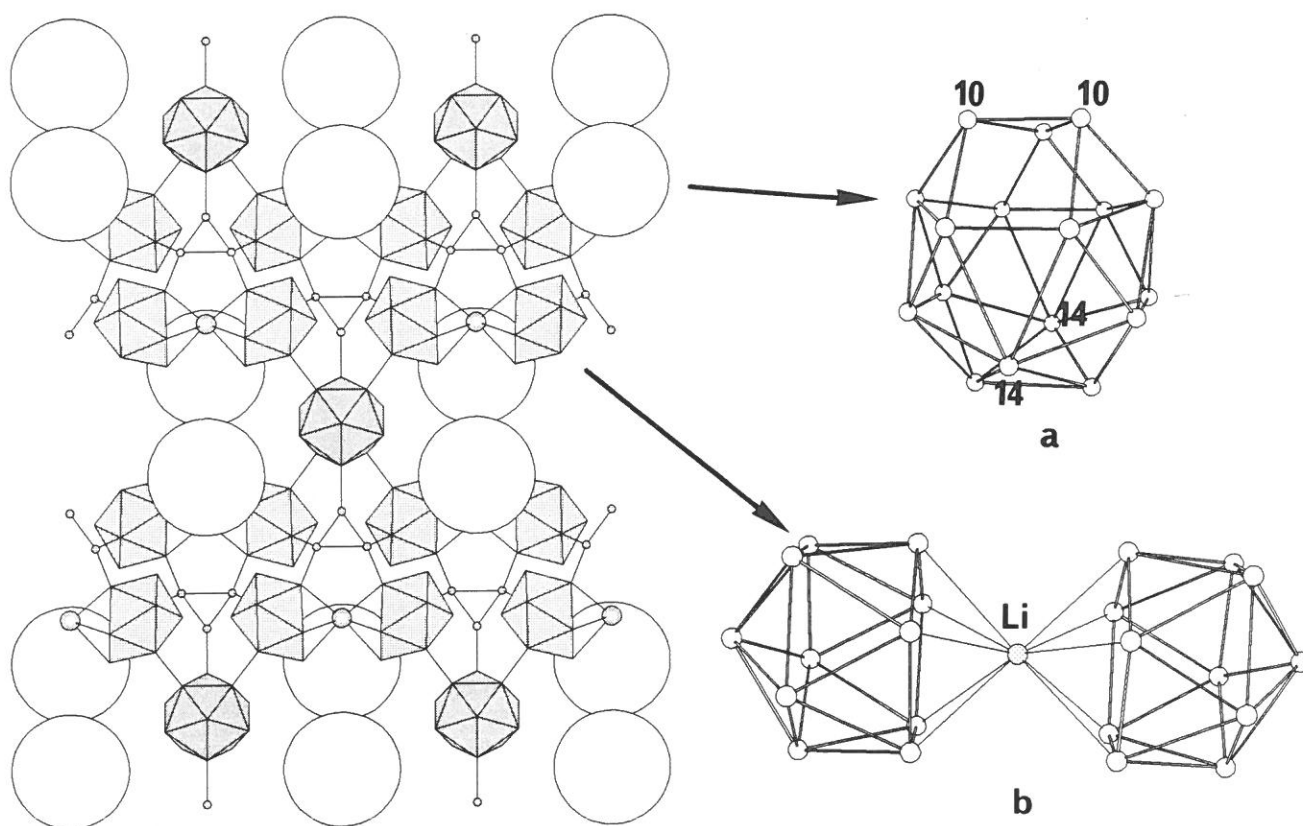


Figure III-7 : Représentation schématique de la maille  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$  (projection sur le plan  $xy$ ) et des polyèdres  $\text{Ga}_{17}$  (a) et  $\text{Ga}_{11}\text{LiGa}_{11}$  (b). Les cations alcalins ne sont pas représentés.

Dans le système binaire sodium-gallium, les phases riches en gallium  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$  [11] et  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$  [12, 13] (dont deux formes allotropiques ont été identifiées) possèdent des structures basées sur l'empilement d'icosaèdres reliés entre eux directement mais aussi par des polyèdres de jonction, entités plus ouvertes, à 15 sommets (figures III-8 et III-9).

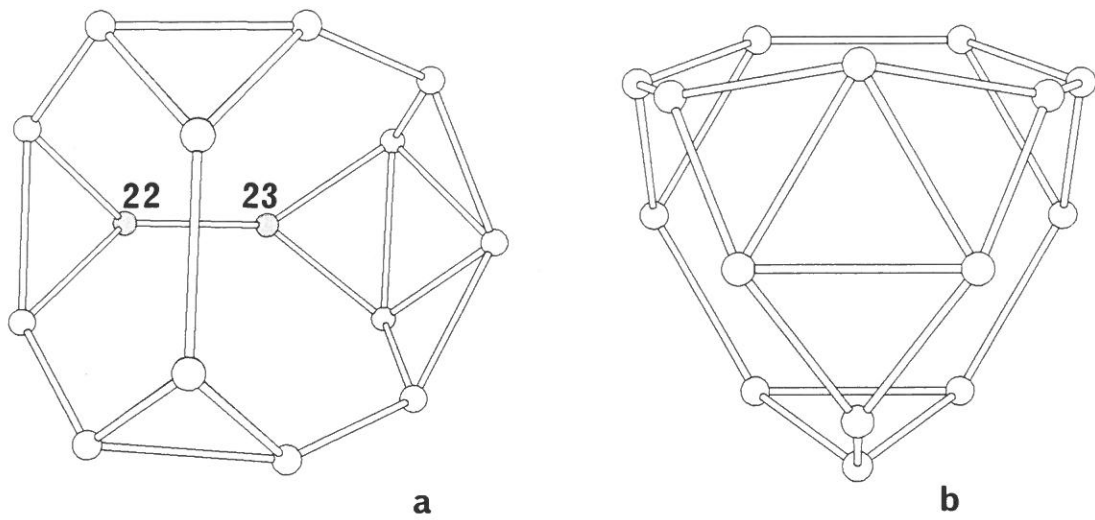


Figure III-8 : Représentation des polyèdres de jonction à 15 sommets : (a) dans  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{II})$  ou  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$ , et (b) dans  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{I})$ .

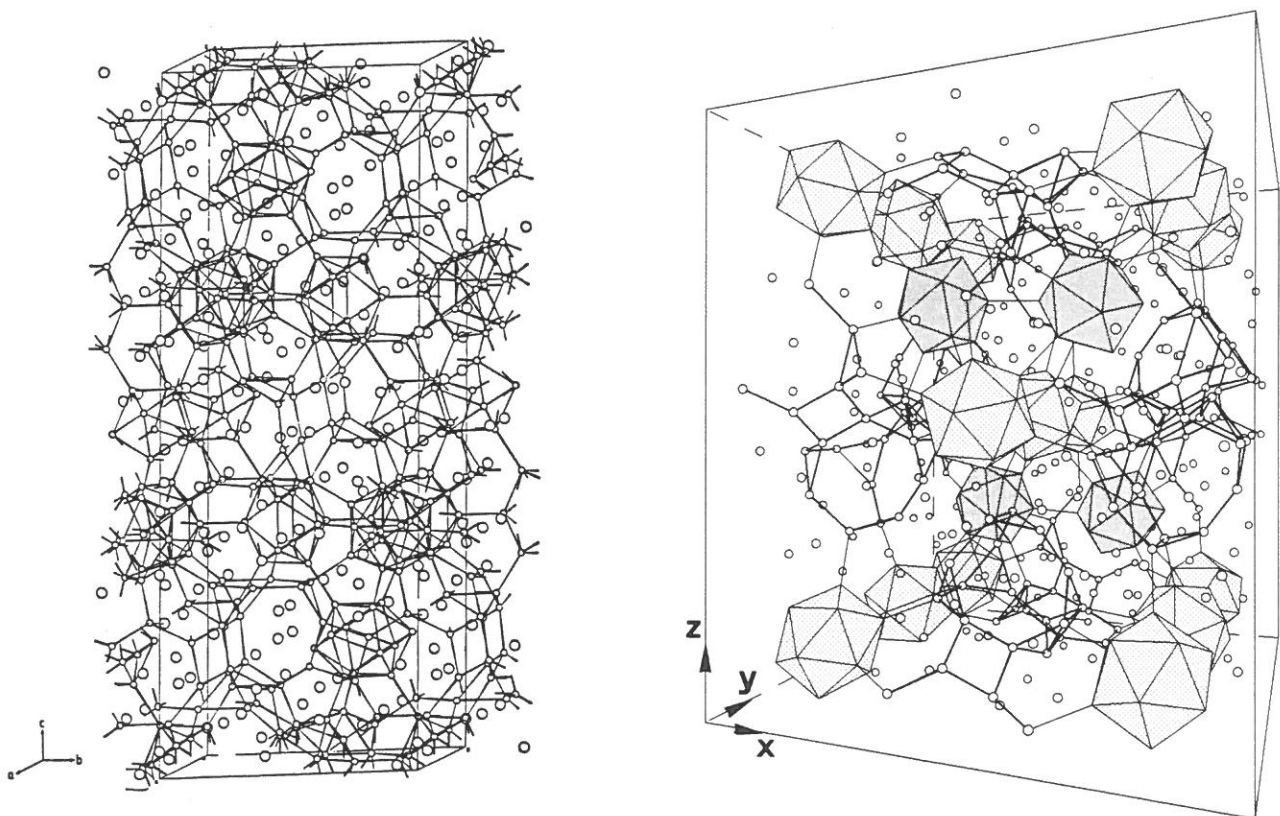


Figure III-9 : Représentation de la maille unitaire de  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{I})$  rhomboédrique (a) et de celle de  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$  ou  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{II})$  orthorhombiques (b).

La structure de la phase  $K_3Ga_{13}$  (figure III-10) est constituée d'icosaèdres et d'octaédres (11 sommets) reliés soit directement, soit par l'intermédiaire d'atomes isolés tétracoordinés ou tricoordinés "plan" (les trois liaisons sont situées dans un même plan) [14].

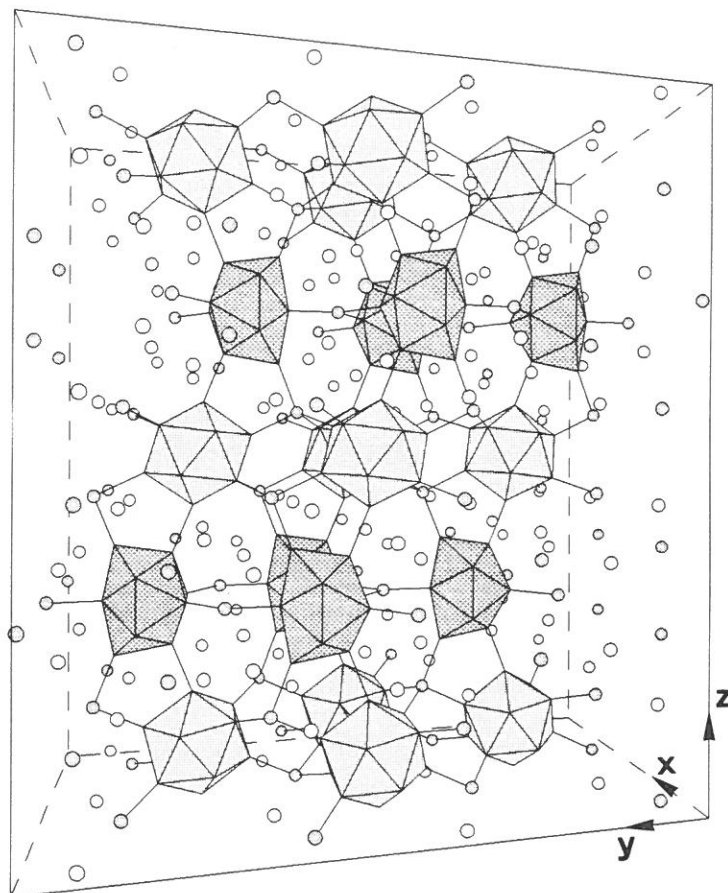


Figure III-10 : Représentation de la structure de  $K_3Ga_{13}$

Les phases  $MGa_3$  rencontrées avec le potassium [15], le rubidium [16] et le césium [17] ne contiennent pas d'icosaèdres mais des clusters à huit sommets (dodécaèdres), reliés par des liaisons directes et par l'intermédiaire d'atomes tétracoordinés (figure III-11).

Les phases  $MGa_7$  avec  $M = Rb$  et  $Cs$  [18, 19] sont constituées d'icosaèdres, elles présentent cependant une particularité : chacun d'eux y est relié dans un même plan, par six de ses sommets, à six icosaèdres voisins par des liaisons tricentriques (figure III-12). On forme ainsi des couches d'icosaèdres comme dans la structure du bore rhomboédrique  $\alpha$  [20], où ce mode de liaison est également observé. Dans les phases  $MGa_7$ , ces couches sont reliées entre elles par des liaisons mettant en jeu un atome de gallium isolé tétracoordiné.



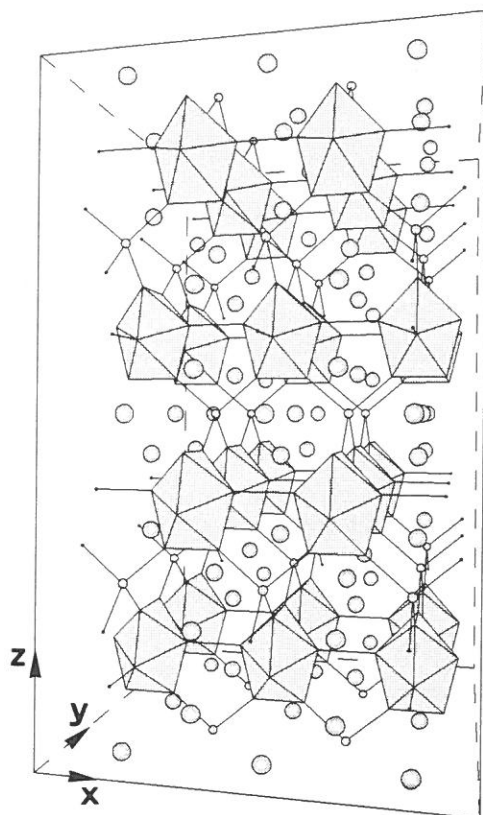


Figure III-11 : Représentation de l'empilement polyédrique dans  $MgGa_3$

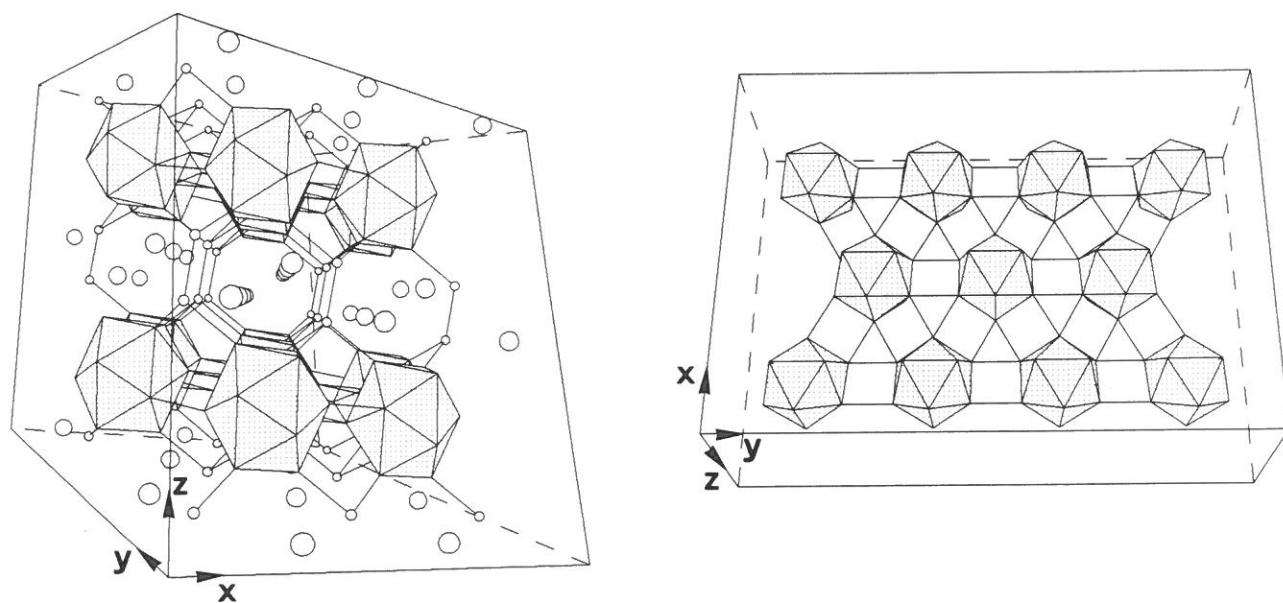


Figure III-12 : Représentation de l'empilement polyédrique dans  $MgGa_7$  et d'une couche d'icosaèdres dans le bore rhomboédrique  $\alpha$

Dans toutes ces phases binaires, les éléments alcalins sont situés dans les cavités vacantes à l'intérieur du réseau anionique de gallium. Nous pouvons remarquer également que ce sont les phases les plus riches en gallium qui sont constituées de réseaux tridimensionnels de gallium formés par l'empilement de clusters.

Tableau III-1 : Principales caractéristiques structurales des phases binaires métal alcalin-gallium.			
Phase	groupe d'espace	paramètres (Å)	caractéristiques structurales
Li <sub>2</sub> Ga	CmCm	a = 4,562, b = 9,542, c = 4,364	chaînes en zigzag
Li <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub>	R $\bar{3}$ m	a = 4,367, c = 13,896	feuillettes gauches de cycles hexagonaux
Li <sub>5</sub> Ga <sub>4</sub>	P $\bar{3}$ m1	a = 4,375, c = 8,257	couches de doubles feuillettes
LiGa	Fd3m	a = 6,207	réseau diamant
Li <sub>5</sub> Ga <sub>9</sub>	CmCm	a = 13,860, b = 30,519, c = 13,729	polyèdres à 12 et 17 sommets
Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub>	R $\bar{3}$ m	a = 8,4626, c = 16,8470	icosaèdres
Na <sub>22</sub> Ga <sub>39</sub>	Pnma	a = 15,585, b = 14,948, c = 21,632	polyèdres à 12 et 15 sommets
Na <sub>7</sub> Ga <sub>13</sub> (I)	R $\bar{3}$ m	a = 14,965, c = 38,930	polyèdres à 12 et 15 sommets
Na <sub>7</sub> Ga <sub>13</sub> (II)	Pnma	a = 15,625, b = 14,979, c = 21,678	polyèdres à 12 et 15 sommets
NaGa <sub>4</sub>	I4/mmm	a = 4,230, c = 11,272	couches de pyramides
KGa <sub>3</sub>	I $\bar{4}$ m2	a = 6,278, c = 14,799	dodécaèdres
K <sub>3</sub> Ga <sub>13</sub>	Cmcm	a = 6,441, b = 16,143, c = 28,404	polyèdres à 11 et 12 sommets
RbGa <sub>3</sub>	I $\bar{4}$ m2	a = 6,315, c = 15,000	dodécaèdres
RbGa <sub>7</sub>	R $\bar{3}$ m	a = 6,600, c = 28,575	icosaèdres
CsGa <sub>3</sub>	I $\bar{4}$ m2	a = 6,400, c = 15,314	dodécaèdres
CsGa <sub>7</sub>	R $\bar{3}$ m	a = 6,620, c = 29,045	icosaèdres

### III - LES PHASES TERNAIRES

Nous décrivons l'ensemble des phases ternaires du gallium qui présentent des structures à clusters architecturaux, cette présentation sera divisée en trois parties :

- Les phases du gallium mettant en jeu deux types de métaux alcalins
- Les phases du gallium mettant en jeu un autre élément du bloc *p*
- Les phases du gallium mettant en jeu un élément du bloc *d*

La première catégorie concerne des phases qui ont été préparées et caractérisées structurellement au laboratoire dans le cadre de ce travail à l'exception de la phase contenant

les éléments Li, K et Ga précédemment identifiée par C. Belin. Nous inclurons dans ce groupe une phase contenant du magnésium à la place d'un second type d'élément alcalin.

La seconde catégorie concerne deux phases à clusters qui ont été préparées et caractérisées par une équipe allemande.

La troisième catégorie concerne des phases qui ont été synthétisées et caractérisées structurellement au cours de ce travail.

### *1 - Les phases du gallium mettant en jeu deux types de métaux alcalins.*

#### ***Li<sub>9</sub>K<sub>3</sub>Ga<sub>28.83</sub>***

Nous commencerons par la description de la phase Li<sub>9</sub>K<sub>3</sub>Ga<sub>28.83</sub>, identifiée par C. Belin [21]. Sa structure (orthorhombique Cmc<sub>2</sub>m, a = 25,794, b = 18,911, c = 13,497 Å, Z = 8) est composée de polyèdres à 12 sommets (icosaèdres) reliés à 12 autres polyèdres, et de polyèdres condensés que nous appellerons double-icosaèdres qui résultent de la fusion de deux icosaèdres par partage d'une face triangulaire. Dans cette structure les polyèdres sont plus ou moins affectés par la non-stoechiométrie ; si l'on définit un taux global de déficience par le nombre de positions réellement occupées sur le nombre total de sommets du polyèdre, on trouve les valeurs de 12,8, 4,1 et 15,0% respectivement pour les deux types d'icosaèdre et pour le double-icosaèdre. On peut dire que le démantèlement des polyèdres est assez important dans cette phase.

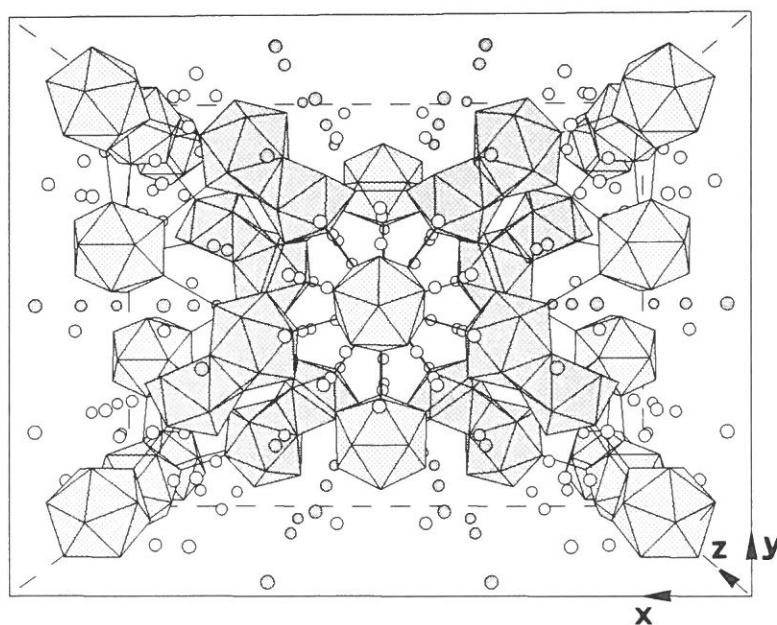


Figure III-13 : Représentation de la maille de Li<sub>9</sub>K<sub>3</sub>Ga<sub>28.83</sub>.

Dans cette structure, tous les atomes de lithium, sauf un, possèdent un environnement d'atomes de gallium disposés sur un polyèdre de Friauf à 12 sommets (tétraèdre tronqué), les atomes de potassium sont logés dans des cavités plus grandes et plus complexes.

### *Li<sub>3</sub>Na<sub>5</sub>Ga<sub>19.57</sub> et Na<sub>6.25</sub>Rb<sub>0.6</sub>Ga<sub>20.02</sub>*

La phase Li<sub>3</sub>Na<sub>5</sub>Ga<sub>19.57</sub> [22] est obtenue par la réduction de Li<sub>2</sub>Ga<sub>7</sub> par le sodium, Na<sub>6.25</sub>Rb<sub>0.6</sub>Ga<sub>20.02</sub> [23] est directement préparée à partir d'un mélange des trois éléments.

Ces deux phases sont regroupées ici car elles présentent, avec la même symétrie orthorhombique Fmmm, des structures très voisines. Comme la précédente, ces deux structures sont basées sur un empilement d'icosaèdres et de double-icosaèdres de gallium. Dans les deux cas, deux types d'icosaèdre (icosaèdres (A) et (B)) ne sont jamais affectés par la non-stoechiométrie, pour les autres, icosaèdres (B), (C) et double-icosaèdre (E), les valeurs du taux de déficience calculées sont respectivement de 9,3 (5,5), 4,4 (0,0) et 12,7 (28,6) pour Li<sub>3</sub>Na<sub>5</sub>Ga<sub>19.57</sub> (et Na<sub>6.25</sub>Rb<sub>0.6</sub>Ga<sub>20.02</sub>). Bien qu'aucun atome ne soit totalement absent sur le double icosaèdre, cette valeur du taux de déficience s'approche, voire même dépasse celle calculée pour Li<sub>9</sub>K<sub>3</sub>Ga<sub>28.83</sub>.

La structure de Li<sub>3</sub>Na<sub>5</sub>Ga<sub>19.57</sub> n'a pas pu être résolue par les méthodes classiques, synthèse de Patterson ou méthodes directes de Multan, cependant les tests de Wilson traduisaient un caractère centrosymétrique marqué. Grâce à la comparaison avec les phases binaires centrosymétriques qui possèdent toutes un icosaèdre au centre de leur maille, nous avons placé un icosaèdre en position centrale (symétrie mmm), différents arrangements d'autres icosaèdres autour de ce polyèdre central, en accord avec la symétrie de la maille, ont été envisagés. La seule orientation possible nous a permis de localiser la moitié des atomes de gallium, l'autre moitié a été déduite à partir d'une synthèse de Fourier après affinement des quinze premières positions. Les affinements (programme ORFLS [24]) des positions de tous les atomes et des paramètres thermiques anisotropes pour les atomes de gallium ont été conduits jusqu'à des facteurs d'agrément finaux R(F) de 7,2 % et Rw(F) de 9,8 %. Les positions atomiques, facteurs de température et les principales distances sont reportées dans les tableaux ci-dessous.

La stoechiométrie établie d'après les résultats de cristallographie (Li/Na/Ga : 0,153/0,256/1) est en bon accord avec celle qui a été calculée à partir du dosage spectrophotométrique des monocristaux (0,160(4)/0,242(6)/1).

Les atomes de lithium sont tous situés à l'intérieur de polyèdres de Friauf à 12 sommets (tétraèdres tronqués), seuls deux atomes de sodium présentent un environnement du même type, les autres sont situés dans des cavités plus complexes.

La structure de  $\text{Na}_{6.25}\text{Rb}_{0.6}\text{Ga}_{20.02}$  a été résolue par analogie avec celle de  $\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19.57}$  et affinée par le programme ORFLS jusqu'à des facteurs d'agréments finaux  $R(F) = 0,080$  et  $R_w(F) = 0,112$  avec des paramètres thermiques anisotropes pour tous les atomes.

Positions atomiques et facteurs de température dans $\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19.57}$						
atome	position	occupation	x	y	z	Beq ( $\text{Å}^2$ )
Ga(1)	32(p)	1,0	0,6716(2)	0,8124(4)	0,5296(2)	0,61(1)
Ga(2)	32(p)	1,0	0,7285(3)	0,6709(4)	0,5485(2)	0,60(1)
Ga(3)	32(p)	1,0	0,6978(4)	0,5836(4)	0,5935(2)	1,62(2)
Ga(4)	32(p)	1,0	0,6056(3)	0,5847(4)	0,6757(2)	0,49(1)
Ga(5)	32(p)	1,0	0,6989(3)	0,6342(4)	0,6490(2)	1,00(1)
Ga(6)	32(p)	1,0	0,6054(3)	0,6346(4)	0,6194(2)	0,99(1)
Ga(7)	32(p)	1,0	0,9105(3)	0,6450(3)	0,5599(2)	0,49(1)
Ga(8)	32(p)	1,0	0,5560(3)	0,7673(4)	0,6057(1)	0,70(1)
Ga(9)	32(p)	1,0	0,5929(3)	0,8197(4)	0,7302(2)	0,81(1)
Ga(10)	32(p)	1,0	0,5547(3)	0,8318(4)	0,7844(2)	0,66(1)
Ga(11)	32(p)	1,0	0,6860(4)	0,8689(6)	0,7027(3)	3,51(4)
Ga(12)	32(p)	0,5338(3)	0,5943(6)	0,9182(7)	0,6182(3)	1,18(1)
Ga(13)	16(o)	1,0	0,6717(3)	0,6665(5)	0,5	0,67(1)
Ga(14)	16(o)	1,0	0,4137(4)	0,5804(5)	0,5	1,18(1)
Ga(15)	16(n)	0,4416(2)	0,7338(8)	0,9165(11)	0,5	0,83(1)
Ga(16)	16(n)	1,0	0,7655(5)	0,5	0,7231(3)	2,57(3)
Ga(17)	16(n)	1,0	0,9462(4)	0,5	0,5715(3)	0,52(1)
Ga(18)	16(n)	1,0	0,5505(3)	0,5	0,6347(2)	0,56(1)
Ga(19)	16(n)	1,0	0,6969(4)	0,5	0,6823(2)	0,86(1)
Ga(20)	16(n)	1,0	0,4504(6)	0,5	0,5448(4)	3,03(4)
Ga(21)	16(n)	1,0	0,6099(5)	0,5	0,5885(3)	2,57(3)
Ga(22)	16(n)	0,4684(2)	0,7498(7)	0,5	0,6310(5)	0,85(2)
Ga(23)	16(m)	1,0	0,5	0,6286(5)	0,5294(3)	0,86(1)
Ga(24)	16(m)	1,0	0,5	0,0855(7)	0,7423(3)	2,68(3)
Ga(25)	16(m)	1,0	0,5	0,8082(5)	0,6981(2)	0,59(2)
Ga(26)	16(m)	1,0	0,5	0,8534(5)	0,6442(2)	0,69(1)
Ga(27)	16(m)	1,0	0,5	0,7664(5)	0,5555(2)	0,54(2)
Ga(28)	16(m)	0,6014(2)	0,5	0,9115(10)	0,5302(4)	2,29(3)
Ga(29)	16(j)	1,0	0,75	0,75	0,6738(3)	3,04(4)
Ga(30)	8(i)	1,0	0,5	0,0	0,6219(3)	1,19(1)
Na(1)	32(p)	1,0	0,6939(13)	0,6715(18)	0,7240(7)	3,4(6)
Na(2)	32(p)	1,0	0,6135(13)	0,7807(18)	0,6676(8)	3,8(7)
Na(3)	32(p)	1,0	0,6928(11)	0,7987(15)	0,6062(7)	2,9(5)
Na(4)	16(n)	1,0	0,5671(20)	0,0	0,6874(12)	4,3(10)
Na(5)	16(n)	1,0	0,6858(14)	0,0	0,5657(8)	1,5(6)
Na(6)	16(n)	1,0	0,6233(12)	0,5	0,7433(7)	0,5(5)
Na(7)	8(i)	1,0	0,5	0,5	0,6985(13)	2,5(10)
Na(8)	8(g)	1,0	0,6084(24)	0,0	0,5	3,0(10)
Li(1)	32(p)	1,0	0,608(3)	0,673(5)	0,5580(2)	1(2)
Li(2)	16(o)	1,0	0,578(7)	0,777(9)	0,5	3(3)
Li(3)	16(n)	1,0	0,678(4)	0,5	0,538(3)	1(2)
Li(4)	16(m)	1,0	0,5	0,668(5)	0,655(2)	1(2)
Li(5)	16(m)	1,0	0,5	0,598(7)	0,585(3)	2(3)

Distances interatomiques dans  $\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19.57}$ 

Ga(1)	Ga(7)	2,54(1)	Ga(9)	Ga(10)	2,63(1)	Ga(19)	Ga(16)	2,50(2)	
	Ga(2)	2,62(1)		Ga(10)	2,68(1)	2	Ga(5)	2,62(1)	
	Ga(15)	2,63(2)		Ga(25)	2,72(0)	2	Ga(4)	2,64(1)	
	Ga(1)	2,68(2)		Ga(11)	2,73(1)		Ga(22)	2,66(2)	
	Ga(13)	2,69(1)		Ga(24)	2,80(1)				
	Ga(2)	2,79(1)		Ga(9)	2,86(1)	Ga(20)	Ga(20)	2,45(3)	
							Ga(21)	2,47(2)	
Ga(2)	Ga(3)	2,58(1)	Ga(10)	Ga(4)	2,57(1)	2	Ga(23)	2,49(1)	
	Ga(13)	2,61(1)		Ga(9)	2,63(1)	2	Ga(14)	2,57(2)	
	Ga(1)	2,62(1)		Ga(9)	2,68(1)				
	Ga(2)	2,74(1)		Ga(24)	2,68(1)	Ga(21)	Ga(20)	2,47(2)	
	Ga(15)	2,76(1)		Ga(10)	2,70(1)		Ga(18)	2,55(2)	
	Ga(1)	2,79(1)		Ga(25)	2,73(1)	2	Ga(3)	2,56(1)	
						2	Ga(6)	2,57(1)	
Ga(3)	Ga(22)	2,51(2)	Ga(11)	Ga(16)	2,58(1)				
	Ga(21)	2,56(1)		Ga(9)	2,73(1)	Ga(22)	2	Ga(3)	2,51(2)
	Ga(2)	2,58(1)		Ga(29)	2,79(1)	2	Ga(5)	2,61(1)	
	Ga(5)	2,64(1)					Ga(19)	2,66(2)	
	Ga(3)	2,67(1)	Ga(12)	Ga(12)	2,61(2)				
	Ga(6)	2,69(1)		Ga(8)	2,65(1)	Ga(23)	2	Ga(20)	2,49(1)
				Ga(30)	2,67(1)			Ga(27)	2,50(1)
Ga(4)	Ga(10)	2,57(1)		Ga(17)	2,68(2)	2	Ga(14)	2,63(1)	
	Ga(19)	2,64(1)		Ga(26)	2,80(1)		Ga(23)	2,66(3)	
	Ga(18)	2,67(1)		Ga(7)	2,83(2)				
	Ga(6)	2,67(1)				Ga(24)	Ga(25)	2,62(1)	
	Ga(4)	2,71(1)	Ga(13)	Ga(14)	2,52(1)	2	Ga(10)	2,68(1)	
	Ga(5)	2,72(1)	2	Ga(2)	2,61(0)		Ga(24)	2,73(2)	
				Ga(15)	2,68(2)	2	Ga(9)	2,80(1)	
Ga(5)	Ga(29)	2,50(1)	2	Ga(1)	2,69(1)				
	Ga(22)	2,61(1)				Ga(25)	Ga(26)	2,54(1)	
	Ga(19)	2,62(1)	Ga(14)	Ga(13)	2,52(1)		Ga(24)	2,62(1)	
	Ga(3)	2,64(1)	2	Ga(20)	2,57(2)	2	Ga(9)	2,72(1)	
	Ga(6)	2,67(1)		Ga(14)	2,57(2)	2	Ga(10)	2,73(1)	
	Ga(4)	2,72(1)	2	Ga(23)	2,63(1)				
	Ga(15)	2,68(2)				Ga(26)	Ga(25)	2,54(1)	
2	Ga(1)	2,69(1)	Ga(15)	2	Ga(1)	2,63(2)	Ga(30)	2,55(1)	
					Ga(15)	2,67(3)	2	Ga(8)	2,61(1)
Ga(6)	Ga(8)	2,52(1)		Ga(13)	2,68(2)	2	Ga(12)	2,80(1)	
	Ga(21)	2,57(1)	2	Ga(2)	2,76(1)				
	Ga(18)	2,63(1)				Ga(27)	Ga(23)	2,50(1)	
	Ga(5)	2,67(1)	Ga(16)	Ga(19)	2,50(2)		Ga(28)	2,58(2)	
	Ga(4)	2,67(1)		Ga(16)	2,55(3)	2	Ga(7)	2,63(1)	
	Ga(3)	2,69(1)	2	Ga(11)	2,58(1)	2	Ga(8)	2,66(1)	
Ga(7)	Ga(17)	2,53(1)	Ga(17)	2	Ga(7)	2,53(1)	Ga(28)	Ga(27)	2,58(2)
	Ga(1)	2,54(1)			Ga(30)	2,64(2)	2	Ga(17)	2,69(2)
	Ga(27)	2,63(1)			Ga(17)	2,65(2)		Ga(28)	2,73(4)
	Ga(8)	2,63(1)	2	Ga(12)	2,68(2)	2	Ga(7)	2,74(1)	
	Ga(28)	2,74(1)	2	Ga(28)	2,69(2)		Ga(28)	2,83(3)	
	Ga(12)	2,83(2)							
			Ga(18)	Ga(18)	2,49(1)	Ga(29)	2	Ga(5)	2,50(1)
Ga(8)	Ga(6)	2,52(1)		Ga(21)	2,55(2)	2	Ga(11)	2,79(1)	
	Ga(26)	2,61(1)	2	Ga(6)	2,63(1)				
	Ga(7)	2,63(1)	2	Ga(4)	2,67(1)	Ga(30)	2	Ga(26)	2,55(1)
	Ga(12)	2,65(1)				2	Ga(17)	2,64(2)	
	Ga(27)	2,66(1)				4	Ga(12)	2,67(1)	
	Ga(8)	2,76(1)							



Distances interatomiques dans $\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19.57}$										
Na(1)	Ga(29)	2,94(3)	Na(4)	2	Ga(24)	3,28(5)	Li(1)	Ga(6)	2,85(9)	
	Ga(11)	3,18(3)			Na(4)	3,31(10)		Ga(8)	2,93(8)	
	Ga(9)	3,24(3)			Ga(30)	3,39(5)		Ga(7)	2,94(8)	
	Ga(11)	3,30(3)			Na(6)	3,43(6)		Ga(2)	3,00(7)	
	Ga(19)	3,33(3)		2	Ga(12)	3,46(5)		Ga(1)	3,01(8)	
	Na(6)	3,36(3)		2	Ga(26)	3,47(4)		Ga(23)	3,05(8)	
	Ga(4)	3,38(3)		2	Ga(25)	3,51(2)		Ga(27)	3,05(8)	
	Ga(11)	3,39(3)		2	Ga(9)	3,53(3)		Ga(14)	3,06(9)	
	Na(1)	3,44(6)		2	Ga(11)	3,67(4)		Ga(13)	3,06(9)	
	Ga(9)	3,45(3)		2	Na(2)	3,79(3)		Ga(3)	3,09(8)	
	Ga(5)	3,45(3)						Ga(21)	3,09(8)	
	Ga(10)	3,45(3)	Na(5)		Ga(17)	3,27(4)		Li(5)	3,17(10)	
	Na(1)	3,63(6)		2	Ga(7)	3,33(3)		Ga(20)	3,17(8)	
	Na(2)	3,67(5)			Ga(22)	3,36(4)		Li(2)	3,19(12)	
	Na(1)	3,73(6)		2	Ga(3)	3,41(3)		Li(3)	3,38(10)	
	Ga(16)	3,77(3)		2	Ga(1)	3,43(2)		Na(3)	3,63(9)	
				2	Ga(15)	3,47(3)				
Na(2)	Ga(11)	2,78(3)		2	Ga(12)	3,53(4)	Li(2)	2	Ga(1)	2,73(15)
	Ga(9)	2,95(4)			Na(8)	3,53(5)		Ga(13)	2,91(16)	
	Ga(8)	3,15(4)		2	Ga(2)	3,54(2)		2	Ga(7)	3,00(6)
	Ga(25)	3,15(3)			Li(3)	3,59(11)			Ga(14)	3,15(14)
	Ga(4)	3,16(3)		2	Na(3)	3,71(3)		2	Ga(27)	3,17(10)
	Ga(12)	3,17(3)						2	Ga(28)	3,19(14)
	Ga(10)	3,17(3)	Na(6)		Ga(16)	3,14(3)		2	Li(1)	3,19(12)
	Ga(6)	3,20(3)		2	Ga(9)	3,21(1)		2	Ga(23)	3,33(14)
	Ga(26)	3,21(3)			Ga(19)	3,30(3)			Na(8)	3,64(15)
	Ga(5)	3,26(3)		2	Na(1)	3,36(3)			Li(2)	3,85(34)
	Li(4)	3,38(5)		2	Ga(4)	3,37(3)				
	Na(3)	3,41(5)		2	Ga(24)	3,40(3)	Li(3)		Ga(21)	2,84(12)
	Ga(29)	3,41(3)		2	Ga(10)	3,41(2)		2	Ga(3)	2,89(12)
	Na(1)	3,67(5)			Na(4)	3,43(6)		2	Ga(2)	3,04(5)
	Na(4)	3,79(3)		2	Ga(11)	3,57(3)		2	Ga(15)	3,08(10)
					Ga(16)	3,62(3)		2	Ga(14)	3,12(10)
Na(3)	Ga(12)	3,14(3)			Na(7)	3,66(4)		2	Ga(13)	3,17(7)
	Na(3)	3,22(5)							Ga(20)	3,18(10)
	Ga(5)	3,27(3)	Na(7)	2	Ga(24)	3,01(5)		2	Li(1)	3,38(10)
	Ga(2)	3,29(3)		4	Ga(10)	3,10(2)			Li(3)	3,44(27)
	Ga(3)	3,34(3)		4	Ga(4)	3,11(2)			Na(5)	3,59(11)
	Na(2)	3,41(5)		2	Ga(18)	3,14(5)				
	Ga(8)	3,41(3)		2	Li(4)	3,33(9)	Li(4)		Ga(25)	2,97(8)
	Ga(7)	3,42(3)		2	Na(6)	3,66(4)			Ga(26)	3,00(8)
	Ga(2)	3,43(3)						2	Ga(10)	3,06(8)
	Ga(6)	3,45(3)	Na(8)	4	Ga(28)	3,32(5)		2	Ga(8)	3,07(8)
	Ga(29)	3,46(3)		2	Ga(15)	3,37(6)		2	Ga(4)	3,07(4)
	Ga(5)	3,47(3)		2	Ga(17)	3,51(3)		2	Ga(18)	3,10(7)
	Ga(3)	3,49(2)		2	Na(5)	3,53(5)		2	Ga(6)	3,10(5)
	Ga(1)	3,51(3)		4	Ga(7)	3,60(1)			Na(7)	3,33(9)
	Li(1)	3,63(9)		4	Ga(1)	3,63(3)			Li(5)	3,36(16)
	Ga(22)	3,69(3)		2	Li(2)	3,64(14)		2	Na(2)	3,38(5)
	Na(5)	3,71(3)								
			Li(5)	2	Ga(6)	3,09(7)				
Li(5)	Ga(23)	2,564(14)			Li(5)	3,13(22)				
	2	Ga(20)	2,694(11)		2	Ga(21)	3,13(6)			
		Ga(27)	3,003(12)		2	Li(1)	3,17(10)			
	2	Ga(18)	3,011(12)		2	Ga(8)	3,18(10)			
						Li(4)	3,36(16)			

Les rapports Rb/Na/Ga obtenus par cristallographie (0,030/0,312/1) et par dosage spectrophotométrique de cristaux (0,029(2)/0,318(7)/1) sont en bon accord.

Dans cette structure, mis à part la non-stoechiométrie, les atomes de gallium des clusters sont disposés de façon identique à ceux de  $\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19,57}$ . La principale différence entre les deux structures est due aux atomes isolés : un atome tricoordiné et deux atomes tétracoordinés dans  $\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19,57}$ , alors que quatre atomes isolés sont observés dans  $\text{Na}_{6,25}\text{Rb}_{0,6}\text{Ga}_{20,02}$ , ils sont "formellement" tétracoordinés si l'on tient compte du fait qu'ils sont affectés par la non-stoechiométrie.

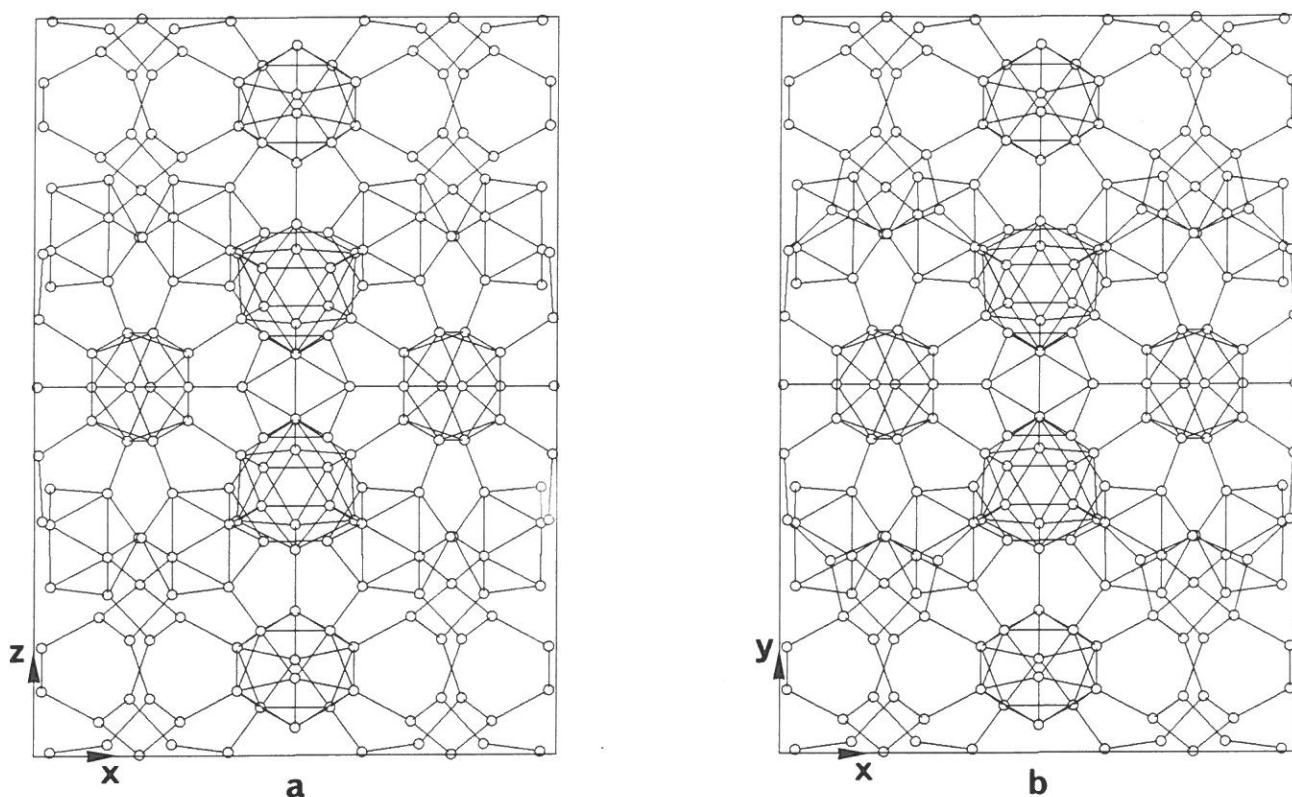


Figure III-14 : Projection partielle de la maille ( $0,91 \geq x \geq 0,08$ ,  $0,83 \geq z \geq 0,17$ ). Les cations alcalins ne sont pas représentés. (a)  $\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19,57}$ , (b)  $\text{Na}_{6,25}\text{Rb}_{0,6}\text{Ga}_{20,02}$

Le point intéressant de la structure de  $\text{Na}_{6,25}\text{Rb}_{0,6}\text{Ga}_{20,02}$  est lié à un problème de désordre et concerne l'environnement des atomes Ga(23) de l'icosaèdre (B) et Rb(3) situé sur un miroir. Ce problème de désordre a été résolu en contraignant les occupations respectives de ces atomes à varier de façon à ce que leur somme reste égale à l'occupation complète du site. Il en résulte que dans ce domaine, deux figures géométriques coexistent : deux icosaèdres liés par une liaison Ga(23)-Ga(23), et deux icosaèdres *nido* à 11 sommets (desquels Ga(23) est absent) prenant en sandwich un atome de rubidium Rb(3). Cette dernière figure n'est pas sans rappeler le complexe  $\text{Ga}_{11}\text{LiGa}_{11}$  qui a été trouvé dans la phase binaire

$\text{Li}_5\text{Ga}_9$ . Les deux autres atomes de rubidium sont situés dans des cavités complexes et excepté Na(3) et Na(5), les atomes de sodium sont placés à l'intérieur de cavités de Friauf.

Positions atomiques et facteurs de température dans $\text{Na}_{6,25}\text{Rb}_{0,6}\text{Ga}_{20,02}$						
atome	position	occupation	x	y	z	Beq ( $\text{Å}^2$ )
Ga(1)	32(p)	1,0	0,6727(2)	0,5301(1)	0,8163(5)	0,9(1)
Ga(2)	32(p)	1,0	0,7295(2)	0,5481(1)	0,6719(4)	0,8(1)
Ga(3)	32(p)	1,0	0,6978(2)	0,5943(1)	0,5855(5)	1,4(1)
Ga(4)	32(p)	1,0	0,6072(2)	0,6771(1)	0,5842(4)	0,6(1)
Ga(5)	32(p)	1,0	0,6062(3)	0,6216(1)	0,6330(4)	0,8(1)
Ga(6)	32(p)	1,0	0,6981(2)	0,6506(2)	0,6352(4)	1,0(1)
Ga(7)	32(p)	1,0	0,5937(3)	0,7308(1)	0,8177(5)	1,6(1)
Ga(8)	32(p)	1,0	0,5557(2)	0,7837(1)	0,8311(5)	0,8(1)
Ga(9)	32(p)	1,0	0,9118(3)	0,5607(1)	0,6431(4)	0,7(1)
Ga(10)	32(p)	1,0	0,5548(2)	0,6058(2)	0,7654(5)	0,9(1)
Ga(11)	32(p)	0,81(3)	0,5942(4)	0,6189(2)	0,9136(7)	2,9(4)
Ga(12)	32(p)	0,92(3)	0,6848(4)	0,7039(2)	0,8728(8)	4,8(4)
Ga(13)	32(p)	0,31(3)	0,1635(14)	0,1547(8)	0,0479(23)	4,2(12)
Ga(14)	16(o)	1,0	0,4482(4)	0,5453(2)	0,5	1,6(2)
Ga(15)	16(o)	1,0	0,5511(3)	0,6370(2)	0,5	0,7(2)
Ga(16)	16(o)	1,0	0,6982(4)	0,6839(2)	0,5	1,2(2)
Ga(17)	16(o)	1,0	0,6065(4)	0,5898(2)	0,5	1,4(2)
Ga(18)	16(o)	1,0	0,7476(5)	0,6334(2)	0,5	3,1(2)
Ga(19)	16(o)	1,0	0,9482(4)	0,5719(2)	0,5	1,1(2)
Ga(20)	16(o)	1,0	0,7662(4)	0,7242(2)	0,5	2,0(2)
Ga(21)	16(n)	1,0	0,4137(3)	0,5	0,5822(6)	0,9(2)
Ga(22)	16(n)	1,0	0,6726(3)	0,5	0,6688(6)	0,4(2)
Ga(23)	16(n)	0,67(2)	0,7337(6)	0,5	0,9157(12)	1,5(5)
Ga(24)	16(m)	1,0	0,5	0,5287(2)	0,6329(7)	0,7(2)
Ga(25)	16(m)	1,0	0,5	0,7419(2)	0,0866(6)	1,0(2)
Ga(26)	16(m)	1,0	0,5	0,6987(2)	0,8095(6)	0,9(2)
Ga(27)	16(m)	1,0	0,5	0,6444(2)	0,8533(7)	1,1(2)
Ga(28)	16(m)	1,0	0,5	0,5563(2)	0,7678(6)	0,9(2)
Ga(29)	16(m)	0,51(2)	0,5	0,5293(4)	0,9090(15)	3,5(9)
Ga(30)	16(k)	0,89(2)	0,75	0,6749(3)	0,75	4,7(7)
Ga(31)	8(h)	1,0	0,5	0,6224(3)	0,0	1,2(3)
Rb(1)	16(o)	0,54(2)	0,313(1)	0,431(1)	0,0	5,0(9)
Rb(2)	8(g)	1,0	0,396(1)	0,5	0,0	6,7(6)
Rb(3)	8(g)	0,33(2)	0,261(2)	0,0	0,0	4,5(13)
Na(1)	32(p)	1,0	0,193(1)	0,276(1)	0,167(1)	3,1(6)
Na(2)	32(p)	1,0	0,108(1)	0,441(1)	0,167(1)	3,7(7)
Na(3)	32(p)	1,0	0,189(1)	0,107(1)	0,194(2)	2,3(6)
Na(4)	32(p)	1,0	0,111(1)	0,166(1)	0,221(2)	3,6(7)
Na(5)	16(o)	1,0	0,069(2)	0,185(1)	0,0	3,4(10)
Na(6)	16(o)	1,0	0,119(1)	0,257(1)	0,0	2,7(9)
Na(7)	16(n)	1,0	0,067(1)	0,0	0,218(2)	4,4(11)
Na(8)	16(m)	1,0	0,5	0,155(1)	0,164(3)	4,9(12)
Na(9)	8(h)	1,0	0,0	0,302(1)	0,0	0,1(8)

Distances interatomiques dans $\text{Na}_{6.25}\text{Rb}_{0.6}\text{Ga}_{20.02}$											
Ga(1)	Ga(2)	2,60(1)	Ga(9)	Ga(19)	2,52(1)	Ga(18)	2	Ga(13)	2,55(4)		
	Ga(23)	2,61(2)		Ga(1)	2,63(1)		2	Ga(3)	2,58(1)		
	Ga(9)	2,63(1)		Ga(28)	2,64(1)		2	Ga(6)	2,62(1)		
	Ga(22)	2,74(1)		Ga(10)	2,68(1)			Ga(16)	2,63(1)		
	Ga(1)	2,77(1)		Ga(29)	2,77(1)		Ga(19)	2	Ga(9)	2,52(1)	
	Ga(2)	2,84(1)		Ga(11)	2,83(1)				Ga(19)	2,60(2)	
Ga(2)	Ga(1)	2,60(1)	Ga(10)	Ga(5)	2,55(1)			Ga(31)	2,66(1)		
	Ga(22)	2,63(1)		Ga(11)	2,64(1)	2	Ga(29)	2,77(2)			
	Ga(3)	2,66(1)		Ga(27)	2,65(1)	2	Ga(11)	2,78(1)			
	Ga(2)	2,71(1)		Ga(28)	2,66(1)	Ga(20)		Ga(20)	2,51(2)		
	Ga(23)	2,78(1)		Ga(9)	2,68(1)			Ga(16)	2,52(1)		
	Ga(1)	2,84(1)		Ga(10)	2,75(1)		2	Ga(12)	2,56(1)		
Ga(3)	Ga(18)	2,58(1)	Ga(11)	Ga(13)	2,47(4)	Ga(21)		Ga(22)	2,57(1)		
	Ga(2)	2,66(1)		Ga(10)	2,64(1)		2	Ga(14)	2,61(1)		
	Ga(17)	2,68(1)		Ga(31)	2,74(1)			Ga(21)	2,64(2)		
	Ga(6)	2,71(1)		Ga(11)	2,77(2)		2	Ga(24)	2,66(1)		
	Ga(5)	2,74(1)		Ga(19)	2,78(1)		Ga(22)		Ga(21)	2,57(1)	
	Ga(3)	2,74(2)		Ga(27)	2,81(1)			2	Ga(2)	2,63(1)	
Ga(4)	Ga(8)	2,60(1)	Ga(12)	Ga(9)	2,83(1)		Ga(23)	2,71(2)			
	Ga(16)	2,67(1)		Ga(13)	3,22(4)	2	Ga(1)	2,74(1)			
	Ga(5)	2,69(1)		Ga(20)	2,56(1)	Ga(23)	2	Ga(1)	2,61(2)		
	Ga(15)	2,69(1)		Ga(13)	2,65(4)			Ga(23)	2,70(4)		
	Ga(4)	2,70(1)		Ga(7)	2,74(1)		Ga(22)	2,71(2)			
	Ga(6)	2,71(1)		Ga(30)	2,89(1)	2	Ga(2)	2,78(1)			
Ga(5)	Ga(10)	2,55(1)	Ga(13)	Ga(13)	1,54(7)	Ga(24)		Ga(28)	2,51(1)		
	Ga(17)	2,63(1)		Ga(11)	2,47(4)		2	Ga(14)	2,61(1)		
	Ga(6)	2,66(1)		Ga(18)	2,55(4)			Ga(24)	2,64(2)		
	Ga(15)	2,68(1)		Ga(12)	2,65(4)		2	Ga(21)	2,66(1)		
	Ga(4)	2,69(1)		Ga(11)	3,22(4)		Ga(25)		Ga(26)	2,59(1)	
	Ga(3)	2,74(1)		Ga(14)	Ga(17)			2,47(1)	2	Ga(8)	2,72(1)
Ga(6)	Ga(30)	2,52(1)	Ga(14)	Ga(14)	2,60(2)		Ga(25)	2,78(2)			
	Ga(18)	2,62(1)		2	Ga(24)	2,61(1)	2	Ga(7)	2,85(1)		
	Ga(16)	2,66(1)		2	Ga(21)	2,61(1)	Ga(26)		Ga(25)	2,59(1)	
	Ga(5)	2,66(1)		Ga(15)	Ga(15)	2,56(1)			Ga(27)	2,60(1)	
	Ga(3)	2,71(1)			Ga(17)	2,58(1)	2	Ga(8)	2,77(1)		
	Ga(4)	2,71(1)		2	Ga(5)	2,68(1)	2	Ga(7)	2,78(1)		
Ga(7)	Ga(8)	2,62(1)	Ga(16)	Ga(4)	2,69(1)	Ga(27)		Ga(31)	2,56(1)		
	Ga(8)	2,66(1)		Ga(20)	2,52(1)			Ga(26)	2,60(1)		
	Ga(12)	2,74(1)			Ga(18)		2,63(1)	2	Ga(10)	2,65(1)	
	Ga(26)	2,78(1)		2	Ga(6)		2,66(1)	2	Ga(11)	2,81(1)	
	Ga(7)	2,80(1)		2	Ga(4)		2,67(1)	Ga(29)		Ga(28)	2,58(2)
	Ga(25)	2,85(1)		2						Ga(29)	2,70(4)
Ga(8)	Ga(4)	2,60(1)	Ga(17)	Ga(14)	2,47(1)	Ga(29)		Ga(19)	2,77(2)		
	Ga(7)	2,62(1)		Ga(15)	2,58(1)		2	Ga(9)	2,77(1)		
	Ga(7)	2,66(1)		2	Ga(5)		2,63(1)		Ga(29)	2,92(5)	
	Ga(25)	2,72(1)		2	Ga(3)		2,68(1)	Ga(28)		Ga(24)	2,51(1)
	Ga(26)	2,77(1)		Ga(31)	2		Ga(27)		2,56(1)	2	Ga(29)
	Ga(8)	2,79(1)			2		Ga(19)	2,66(1)	2	Ga(9)	2,64(1)
Ga(30)	2	Ga(6)	2,52(1)	4	Ga(11)	2,74(1)		Ga(10)	2,66(1)		
	2	Ga(12)	2,89(1)				2				

Distances interatomiques dans  $\text{Na}_{6.25}\text{Rb}_{0.6}\text{Ga}_{20.02}$ 

Rb(1)	Ga(18)	3,39(4)	Na(2)	Ga(5)	2,92(5)	Na(5)	2	Ga(13)	2,86(6)	
	Ga(19)	3,39(3)		Ga(10)	2,99(4)			Ga(31)	3,36(5)	
2	Ga(9)	3,40(2)		Ga(17)	3,03(4)	2		Ga(11)	3,40(4)	
2	Ga(3)	3,40(3)		Ga(3)	3,07(3)	2		Ga(25)	3,43(4)	
2	Ga(1)	3,47(2)		Ga(21)	3,09(4)			Na(5)	3,46(9)	
2	Ga(11)	3,55(3)		Ga(9)	3,09(3)	2		Ga(27)	3,47(4)	
2	Na(11)	3,55(3)		Ga(2)	3,09(3)			Na(6)	3,54(6)	
2	Ga(2)	3,59(2)		Ga(14)	3,09(3)	2		Ga(26)	3,57(3)	
2	Ga(23)	3,65(4)		Ga(24)	3,10(3)	2		Ga(12)	3,65(4)	
	Rb(3)	3,68(4)		Ga(28)	3,16(3)	2		Ga(7)	3,66(3)	
	Rb(2)	3,80(4)		Ga(22)	3,16(4)	2		Na(4)	3,80(4)	
				Ga(1)	3,18(3)					
Rb(2)	4	Ga(29)	3,28(2)	Na(7)	3,44(4)	Na(6)	2	Ga(7)	3,23(2)	
	2	Ga(23)	3,52(3)	Na(3)	3,74(5)			Ga(20)	3,25(3)	
	2	Ga(19)	3,56(1)			2		Ga(4)	3,33(4)	
	2	Na(7)	3,62(3)	Na(3)	Ga(11)	2,99(3)	2	Ga(25)	3,36(2)	
	4	Ga(9)	3,64(1)		Ga(13)	3,27(5)	2	Ga(16)	3,37(4)	
	4	Ga(1)	3,68(1)		Na(4)	3,37(6)	2	Ga(8)	3,37(2)	
	2	Rb(1)	3,80(4)		Ga(3)	3,38(3)	2	Na(1)	3,37(3)	
		Rb(3)	3,94(6)		Ga(6)	3,40(4)		Na(5)	3,54(6)	
					Ga(9)	3,41(4)	2	Ga(12)	3,59(3)	
Rb(3)	2	Ga(23)	1,52(3)		Ga(2)	3,41(4)		Na(9)	3,63(4)	
	2	Ga(22)	3,18(3)		Ga(10)	3,43(3)		Ga(20)	3,79(3)	
	4	Ga(2)	3,54(1)		Ga(5)	3,49(3)				
	2	Rb(1)	3,68(5)		Na(3)	3,55(5)	Na(7)	2	Ga(29)	2,97(3)
		Rb(2)	3,94(6)		Ga(1)	3,57(5)	2	Ga(1)	3,04(2)	
	4	Ga(1)	3,94(3)		Rb(1)	3,57(4)	2	Ga(9)	3,09(1)	
					Ga(3)	3,59(3)	2	Ga(28)	3,10(2)	
Na(1)	Ga(30)	2,99(4)		Ga(30)	3,59(4)		2	Ga(24)	3,21(3)	
	Ga(20)	3,25(2)		Ga(6)	3,60(3)			Ga(22)	3,21(3)	
	Ga(7)	3,25(4)		Ga(2)	3,61(4)			Ga(21)	3,24(3)	
	Ga(16)	3,26(3)		Ga(18)	3,70(3)			Na(7)	3,36(5)	
	Ga(12)	3,26(3)		Na(2)	3,74(5)	2		Na(2)	3,44(4)	
	Ga(4)	3,32(3)						Rb(2)	3,62(3)	
	Na(6)	3,37(3)	Na(4)	Ga(12)	2,96(4)					
	Ga(12)	3,39(5)		Ga(5)	3,07(4)	Na(8)	2	Ga(15)	3,04(4)	
	Ga(6)	3,42(5)		Ga(7)	3,08(4)			Ga(27)	3,08(5)	
	Ga(12)	3,43(2)		Ga(11)	3,09(4)			Ga(26)	3,08(5)	
	Ga(8)	3,46(3)		Ga(10)	3,12(4)	2		Ga(5)	3,11(2)	
	Ga(7)	3,48(2)		Ga(13)	3,12(5)	2		Ga(10)	3,11(4)	
	Na(1)	3,58(7)		Ga(4)	3,17(3)	2		Ga(4)	3,15(2)	
	Na(1)	3,73(7)		Ga(27)	3,19(3)	2		Ga(8)	3,15(4)	
	Ga(20)	3,73(3)		Ga(26)	3,20(3)			Na(9)	3,29(5)	
	Na(4)	3,82(5)		Ga(8)	3,23(4)	2		Na(4)	3,38(4)	
	Na(1)	3,91(4)		Ga(6)	3,26(3)					
				Na(3)	3,37(6)	Na(9)	2	Ga(15)	3,09(4)	
				Na(8)	3,38(4)			Ga(25)	3,10(4)	
				Ga(30)	3,54(3)	4		Ga(4)	3,16(1)	
				Na(5)	3,80(4)	4		Ga(8)	3,16(1)	
				Na(1)	3,82(5)	2		Na(8)	3,29(5)	
						2		Na(6)	3,63(4)	



$$Na_{13}K_4Ga_{49.57}$$

Cette phase a été préparée par mélange des trois éléments. Le lingot métallique obtenu est fractionné en cristaux utilisables pour une étude cristallographique. Les cristaux présentent la symétrie rhomboédrique ( $R\bar{3}m$ ,  $a = 16,399(4)$ ,  $c = 35,479\text{Å}$ , axes hexagonaux). La structure cristalline [25] de cette phase n'a pu être résolue que par des méthodes d'essais, par comparaison à des structures connues et particulièrement à celle de  $Na_7Ga_{13}(I)$  établie par Schäfer [12]. Nous avons positionné un icosaèdre de gallium sur une position  $3(b)$  de symétrie  $\bar{3}m$  et un autre sur une position  $9(e)$  de symétrie  $2/m$ , l'affinement de ces positions, suivi d'une synthèse de Fourier, nous a permis de localiser les autres atomes. L'affinement complet de toutes les positions atomiques avec des facteurs de température anisotropes pour tous les atomes a été conduit jusqu'à des facteurs d'agrément finaux  $R(F)$  et  $R_w(F)$  de 0,079 et 0,124 respectivement. Les atomes de gallium qui n'appartiennent pas aux icosaèdres sont répartis sur une figure complexe à 28 atomes, ce polyèdre résulte de la condensation de trois icosaèdres, chacun partageant deux faces triangulaires avec ses deux voisins, c'est pourquoi nous l'appellerons triple-icosaèdre. Ce polyèdre complexe est affecté par la non-stoechiométrie au niveau de l'atome Ga(13), ce qui le rend déficient à 9,2%. Les atomes alcalins sont situés dans les cavités du réseau, polyèdres de Friauf dans le cas des atomes de sodium, cavités plus grandes pour les atomes de potassium.

Positions atomiques et facteurs de température dans $Na_{13}K_4Ga_{49.57}$						
atome	position	occupation	x	y	z	Beq ( $\text{Å}^2$ )
Ga(1)	36(i)	1,0	0,8406(3)	0,3348(3)	0,0102(1)	2,34(6)
Ga(2)	36(i)	1,0	0,3095(2)	0,3449(2)	0,2968(1)	1,02(5)
Ga(3)	36(i)	1,0	0,4580(2)	0,3755(2)	0,2553(1)	1,03(5)
Ga(4)	36(i)	1,0	0,4504(3)	0,0875(3)	0,4856(1)	3,58(8)
Ga(5)	18(h)	1,0	0,2786(3)	-0,2786(3)	0,2244(1)	0,79(7)
Ga(6)	18(h)	1,0	0,5547(3)	-0,5547(3)	0,9497(1)	2,61(7)
Ga(7)	18(h)	1,0	0,8737(3)	-0,8737(3)	0,7317(1)	1,01(6)
Ga(8)	18(h)	1,0	0,5787(3)	-0,5787(3)	0,8200(1)	0,69(6)
Ga(9)	18(h)	1,0	0,2355(3)	-0,2355(3)	0,4690(1)	0,88(7)
Ga(10)	18(h)	1,0	0,1765(3)	-0,1765(3)	0,5276(1)	1,31(7)
Ga(11)	18(h)	1,0	0,2479(3)	-0,2479(3)	0,7632(1)	1,34(7)
Ga(12)	18(h)	1,0	0,0553(4)	-0,0553(4)	0,8297(2)	2,90(9)
Ga(13)	18(h)	0,1908(1)	0,0531(16)	-0,0531(16)	0,0507(7)	1,26(14)
Ga(14)	6(c)	1,0	0,0	0,0	0,1113(2)	1,49(12)
K(1)	18(h)	1,0	0,1299(7)	-0,1299(7)	0,7574(3)	1,9(1)
K(2)	6(c)	1,0	0,0	0,0	0,2612(5)	1,5(2)
Na(1)	36(i)	1,0	0,2903(8)	0,3705(9)	0,2113(3)	2,0(2)
Na(2)	18(h)	1,0	0,2004(11)	-0,2004(11)	0,6758(4)	0,8(2)
Na(3)	18(h)	1,0	0,1112(12)	-0,1112(12)	0,6029(5)	1,5(2)
Na(4)	6(c)	1,0	0,0	0,0	0,3598(8)	2,0(5)



Principales distances interatomiques Ga-Ga inférieures à 3.1Å et M-Ga inférieures à 4Å  
dans Na<sub>13</sub>K<sub>4</sub>Ga<sub>49.57</sub>.

Ga(1)	Ga(7)	2,646(6)	Ga(8)	Ga(10)	2,565(6)	K(2)	Na(4)	3,50(3)
	Ga(6)	2,660(5)		2 Ga(8)	2,672(5)		3 Ga(9)	3,58(1)
	Ga(2)	2,736(5)		Ga(5)	2,692(5)		3 Ga(12)	3,59(2)
	Ga(1)	2,804(9)		2 Ga(5)	2,694(6)		6 Ga(1)	3,59(1)
	Ga(2)	2,806(5)					3 Ga(7)	3,60(1)
	Ga(1)	2,876(9)	Ga(9)	2 Ga(12)	2,601(7)		3 K(1)	3,75(1)
				Ga(7)	2,633(5)			
				Ga(10)	2,670(5)	Na(1)	Ga(4)	3,05(1)
Ga(2)	Ga(2)	2,613(7)		2 Ga(4)	2,789(6)		Ga(9)	3,06(1)
	Ga(3)	2,670(4)					Ga(4)	3,08(1)
	Ga(6)	2,687(5)					Ga(2)	3,10(1)
	Ga(1)	2,736(5)	Ga(10)	Ga(8)	2,565(6)		Ga(3)	3,13(1)
	Ga(7)	2,791(5)		Ga(9)	2,670(5)		Ga(7)	3,14(1)
	Ga(1)	2,806(5)		2 Ga(4)	2,689(6)		Ga(10)	3,18(1)
				2 Ga(3)	2,711(5)		Ga(8)	3,18(1)
							Ga(8)	3,19(1)
Ga(3)	Ga(11)	2,548(5)	Ga(11)	Ga(14)	2,483(4)		Ga(10)	3,19(1)
	Ga(13)	2,650(23)		2 Ga(3)	2,548(5)		Ga(5)	3,20(1)
	Ga(2)	2,670(4)		2 Ga(13)	2,674(24)		Ga(6)	3,24(1)
	Ga(10)	2,711(5)		2 Ga(4)	2,718(6)		Na(1)	3,39(2)
	Ga(3)	2,730(6)		Ga(12)	2,754(8)		Na(1)	3,45(2)
	Ga(4)	2,824(5)					Na(3)	3,49(2)
							K(1)	3,88(2)
Ga(4)	Ga(12)	2,538(7)	Ga(12)	2 Ga(4)	2,538(7)			
	Ga(4)	2,687(8)		2 Ga(9)	2,601(7)			
	Ga(10)	2,689(6)		Ga(14)	2,617(9)			
	Ga(11)	2,718(6)		2 Ga(12)	2,721(10)	Na(2)	Ga(13)	3,11(3)
	Ga(9)	2,789(6)		Ga(11)	2,754(8)		Ga(11)	3,38(1)
	Ga(3)	2,824(5)					2 Ga(3)	3,39(1)
	Ga(4)	3,062(9)	Ga(13)	2 Ga(13)	2,612(39)		2 Ga(2)	3,51(2)
				Ga(14)	2,626(25)		K(1)	3,52(2)
							2 Ga(3)	3,52(1)
Ga(5)	Ga(6)	2,640(5)		2 Ga(3)	2,650(23)		2 Ga(1)	3,55(2)
	Ga(8)	2,692(5)		2 Ga(11)	2,674(24)		2 Ga(2)	3,58(2)
	2 Ga(5)	2,693(7)		2 Ga(13)	3,901(47)		2 Ga(13)	3,61(3)
	2 Ga(8)	2,694(6)					Na(3)	3,62(2)
			Ga(14)	3 Ga(11)	2,483(4)		2 Na(2)	3,83(2)
				3 Ga(12)	2,617(9)			
Ga(6)	Ga(5)	2,640(5)		3 Ga(13)	2,626(25)			
	2 Ga(1)	2,660(5)						
	2 Ga(2)	2,687(5)						
	Ga(7)	2,750(6)	K(1)	Ga(12)	3,33(1)	Na(3)	2 Ga(1)	3,07(2)
				Ga(11)	3,36(1)		2 Ga(3)	3,11(2)
				2 Ga(1)	3,43(1)		2 Ga(5)	3,17(2)
Ga(7)	Ga(9)	2,633(5)		2 Ga(4)	3,51(1)		2 Ga(2)	3,18(2)
	2 Ga(1)	2,646(6)		Na(2)	3,52(2)		2 Ga(6)	3,20(2)
	Ga(6)	2,750(6)		2 Ga(4)	3,56(1)		Ga(8)	3,25(2)
	2 Ga(2)	2,791(5)		2 Ga(9)	3,69(1)		Ga(10)	3,25(2)
				2 Ga(3)	3,73(1)		Na(4)	3,42(2)
				2 Ga(2)	3,73(1)		2 Na(1)	3,49(2)
				K(2)	3,75(1)		Na(2)	3,62(2)
				2 Ga(7)	3,75(1)			
Na(4)	6 Ga(1)	3,12(1)		2 Na(1)	3,88(2)			
	3 Ga(6)	3,29(1)						
	3 Ga(5)	3,31(2)						
	3 Na(3)	3,42(2)						
	K(2)	3,50(3)						

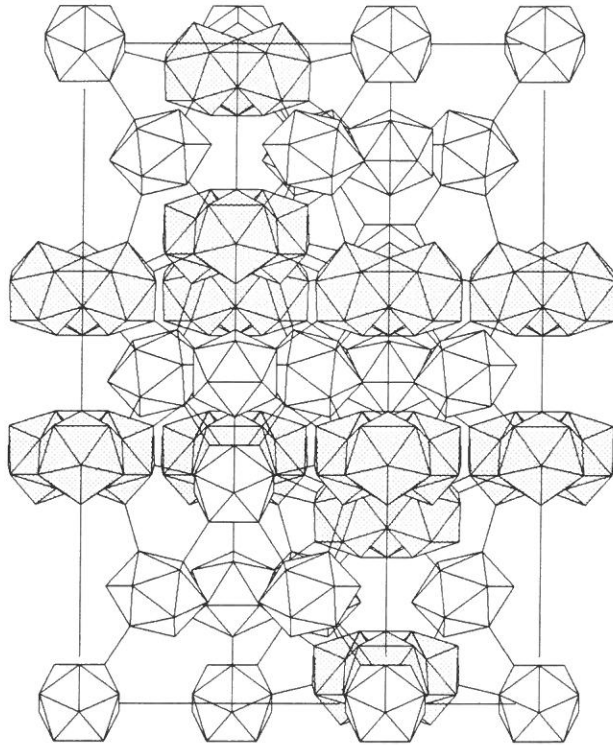


Figure III-15 : Représentation de la maille de  $\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49.57}$  en projection sur le plan [010].

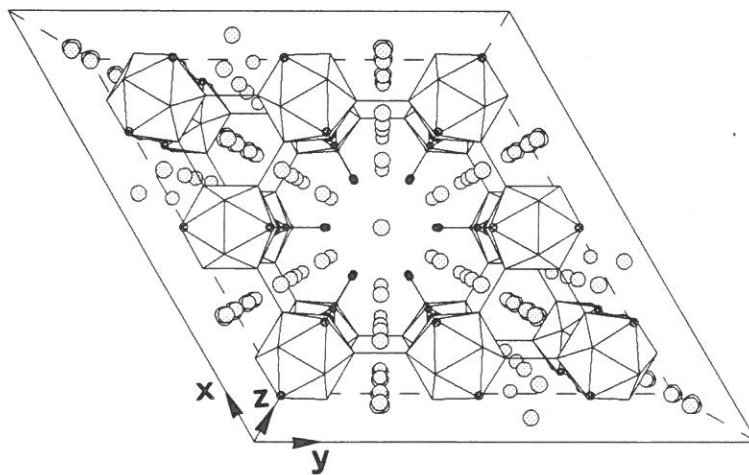


Figure III-16 : Représentation de la maille de  $\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$



Bien que cette phase ne soit pas constituée par deux éléments alcalins, nous reportons ici sa structure qui a été établie par Nesper [26]. Son existence est une preuve de la possibilité d'inclusion d'éléments électropositifs divalents dans les phases du gallium tout en conservant une architecture à clusters. Les cristaux présentent la symétrie hexagonale (P6/mmm,  $a = 15,43$  et  $c = 8,998 \text{ \AA}$ ,  $Z = 6$ ). Les atomes de gallium forment un réseau tridimensionnel d'icosaèdres et de polyèdres de Friauf (tétraèdres tronqués). Le désordre autour de l'axe d'ordre 6 n'a pas été résolu, deux atomes de gallium ainsi qu'un atome électropositif sont désordonnés dans cette structure. Les atomes de sodium et de magnésium, localisés dans les cavités entre les polyèdres, n'ont pas pu être différenciés.

## 2 - Les phases du gallium mettant en jeu un autre élément du bloc p

De nombreuses phases entrant dans cette catégorie sont formées de réseaux tridimensionnels dans lesquels le gallium possède une coordination tétraédrique (cf. exemples donnés dans le premier chapitre) mais nous nous limiterons, dans ce chapitre, aux seules phases constituées de réseaux de clusters architecturaux de gallium. Nous décrirons donc ici les deux phases identifiées dans le système ternaire Na-Ga-Sn.



Cette phase a été isolée par une équipe allemande (Blase et Cordier [27]), sa structure a été résolue dans le groupe d'espace quadratique P42/mnm ( $a = 14,576$ ,  $c = 8,976 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ). Elle est constituée d'icosaèdres  $Ga_{12}$  reliés à des atomes d'étain par huit de leurs sommets, ces atomes d'étain constituent des ponts Ga-Sn-Ga entre deux icosaèdres pour former des chaînes infinies d'icosaèdres  $[Ga_{12}Sn_4Sn_{4/2}]^{20-}$ . Les quatre autres sommets de l'icosaèdre ne sont pas liés vers l'extérieur. Les atomes de sodium sont situés entre les chaînes d'icosaèdres.



La structure de cette phase a été résolue par Blase et Cordier [28] dans le groupe d'espace monoclinique C2/m avec  $a = 15,327$ ,  $b = 8,907$ ,  $c = 12,249 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 129,6^\circ$ ,  $Z = 4$ .

Les atomes de gallium sont arrangés sur des icosaèdres  $Ga_{12}$ , chacun d'eux est relié à six autres icosaèdres par l'intermédiaire de ponts Ga-(Sn/Ga)-Ga mettant en jeu des atomes isolés, les couches d'icosaèdres qui en résultent sont liées à des couches d'atomes (gallium ou étain) occupant les mêmes sites sur des cycles hexagonaux en forme chaise qui forment des

feuilletés gauches (ondulés). Dans cette phase le rapport Sn/Ga pour chacun des sites concernés a été déterminé. Les atomes alcalins sont localisés dans les espaces entre les couches.

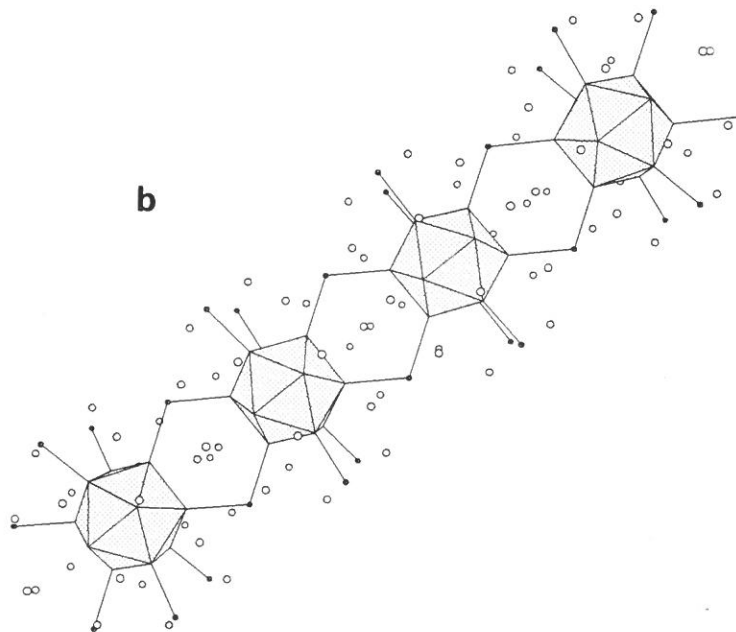
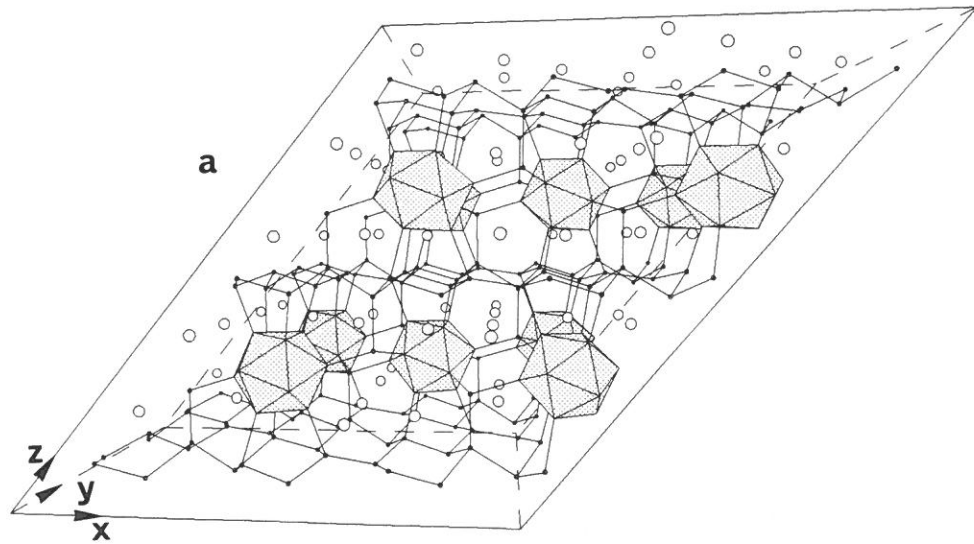


Figure III-17 : Représentation des structures de  $\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$  (a) et  $\text{Na}_{10}\text{Ga}_6\text{Sn}_3$  (b)

### 3 - Les phases du gallium mettant en jeu un élément des groupes 11 et 12

Toutes les phases ternaires de cette catégorie ont été synthétisées au laboratoire par mélange des éléments en tube de tantale ou de niobium. Leurs structures ont été résolues et affinées par les programmes SHELXS et SHELX76 [29, 30].

#### *Li<sub>13</sub>Cu<sub>6</sub>Ga<sub>21</sub>*

Cette phase a été obtenue à partir d'un alliage LiCuGa<sub>2</sub>. Les clichés de rayons X (oscillation, Weissenberg) montraient que les cristaux présentaient une symétrie rhomboédrique [31]. Les intensités diffractées ont été enregistrées dans les quatre octants de la maille unitaire dont les paramètres hexagonaux  $a = 19,185(3)$ ,  $c = 11,753(1)\text{Å}$ , ( $a = 11,747(3)\text{Å}$  et  $\alpha = 109,47(2)^\circ$ ) ont été déterminés avec précision à l'aide du diffractomètre.

Lors du traitement des données, nous nous sommes rendus compte que la maille avait une symétrie plus grande et qu'elle pouvait être transformée en une maille cubique centrée de paramètre  $a = 13,568(2)\text{Å}$ . Les intensités des réflexions équivalentes ont été moyennées, et c'est dans le groupe Im3 qu'ont été obtenues les meilleures moyennes ( $R_{int} = [\Sigma(F^2 - \bar{F}^2)/\Sigma F^4]^{1/2} = 3,6\%$ ). Les positions atomiques ont été obtenues par les méthodes directes (SHELXS) en ce qui concerne les atomes lourds et par une synthèse de Fourier pour les atomes de lithium. La structure a été affinée avec des facteurs de température isotropes pour tous les atomes jusqu'à des facteurs d'agrément  $R(F)$  et  $R_w(F)$  de 0,033 et 0,035. L'un des atomes lourds, pour lequel le paramètre thermique était supérieur d'un facteur 1,5 à celui des autres, a été considéré comme un atome de cuivre, en accord avec les distances autour de cet atome qui sont plus courtes. Une étude EXAFS du produit a montré qu'au seuil du cuivre, le spectre est parfaitement interprété en prenant en compte une contribution Cu-Ga à  $2,52\text{Å}$  pour six atomes voisins gallium autour du cuivre (en accord avec la moyenne des distances de  $2,55\text{Å}$  calculée d'après les données cristallographiques). L'analyse des monocristaux (rapport Li/Cu/Ga de  $1/0,47(1)/1,54(3)$ ) est également en bon accord avec la détermination structurale ( $1/0,46/1,61$ ).

Dans cette structure, l'icosaèdre central n'est constitué que par du gallium, vingt atomes de lithium sont situés en avant de chacune de ses faces, les sommets de l'icosaèdre sont reliés à des atomes de cuivre formant un plus grand icosaèdre, chaque atome de cuivre est relié vers l'extérieur à un pentagone de gallium qui correspond, en fait, à la troncature d'un icosaèdre plus grand. Cet icosaèdre tronqué ou polyèdre de Samson est constitué de vingt faces hexagonales et de douze faces pentagonales. La symétrie d'ordre 5 de l'icosaèdre est étendue jusqu'au polyèdre de Samson, mais elle ne peut être conservée au delà, en effet l'empilement de tels polyèdres ne peut permettre la formation d'un réseau cristallin

tridimensionnel que par adjonction de polyèdres supplémentaires dits polyèdres de jonction, ici ce sont des polyèdres à 13 sommets dont le centre est occupé par un atome de lithium. Les autres atomes de lithium autour de l'icosaèdre central sont logés dans des cavités de type polyèdre de Friauf.

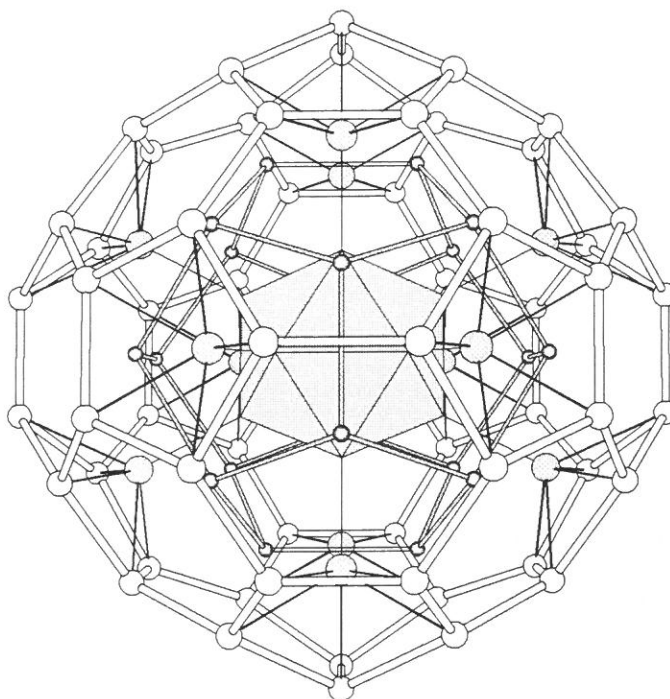


Figure III-18 : Représentation du polyèdre de Samson à 104 atomes (icosaèdre central de gallium, dodécaèdre de lithium, icosaèdre de cuivre et atomes de gallium de surface).

Un pic résiduel de  $1,9e^{-7}\text{Å}^3$  localisé au centre de l'icosaèdre pourrait être attribué à un atome de lithium, ce qui améliorerait le rapport Li/Ga par rapport au dosage mais pas le rapport Li/Cu. Les distances de ce pic aux atomes de gallium de l'icosaèdre seraient trop courtes ( $2,488\text{Å}$ ) en comparaison des distances Li-Ga habituelles. Cette densité électronique est très probablement due à l'occupation de l'orbitale  $A_g$ , combinaison totalement en phase des orbitales radiales, pointant vers l'intérieur du cluster, des atomes de gallium de l'icosaèdre.

Positions atomiques et facteurs de température dans $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$					
Atome	position	X	Y	Z	$U_{\text{eq,iso}}$
Ga(1)	48(h)	0,1903(1)	0,4055(1)	0,1581(1)	0,013(1)
Ga(2)	24(g)	0,0956(1)	0,1565(1)	0,0	0,011(1)
Ga(3)	12(e)	0,0932(1)	0,5	0,0	0,012(1)
Cu	24(g)	0,1779(1)	0,3144(1)	0,0	0,010(1)
Li(1)	24(g)	0,884(2)	0,0	0,303(2)	0,030(6)
Li(2)	16(f)	0,314(1)	0,314(1)	0,314(1)	0,031(7)
Li(3)	12(e)	0,5	0,0	0,706(3)	0,034(9)



Distances interatomiques dans $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$					
Ga(1)	Cu	2,481(2)	Li(1)	2 Ga(2)	2,86(2)
	Ga(1)	2,565(3)		Ga(2)	2,87(2)
	Cu	2,570(2)		2 Cu	2,89(1)
	2 Ga(1)	2,582(1)		Li(3)	2,93(3)
	Ga(3)	2,825(2)		2 Ga(1)	2,96(2)
	Li(3)	2,87(2)		2 Ga(1)	2,98(1)
	Li(3)	2,95(1)		2 Li(2)	3,13(2)
	Li(1)	2,96(2)		Li(1)	3,16(5)
	Li(2)	2,98(2)		Cu	3,18(2)
	Li(1)	2,98(1)		2 Ga(3)	3,35(2)
Ga(2)	Cu	2,416(2)	Li(2)	3 Ga(2)	2,83(3)
	Ga(2)	2,596(3)		3 Ga(1)	2,98(1)
	4 Ga(2)	2,622(2)		3 Ga(1)	3,01(2)
	2 Li(2)	2,83(3)		Li(2)	3,03(5)
	2 Li(1)	2,86(2)		3 Cu	3,07(1)
	Li(1)	2,87(2)		3 Li(1)	3,13(2)
Ga(3)	Ga(3)	2,529(3)	Li(3)	Ga(3)	2,72(4)
	Li(3)	2,72(4)		4 Ga(1)	2,87(2)
	2 Cu	2,767(2)		2 Li(1)	2,93(3)
	4 Ga(1)	2,825(2)		4 Ga(1)	2,95(1)
	2 Li(3)	3,07(3)		2 Cu	2,97(2)
	4 Li(1)	3,35(2)		2 Ga(3)	3,07(3)
Cu	Ga(2)	2,416(2)	Cu	2 Li(1)	2,89(1)
	2 Ga(1)	2,481(2)		Li(3)	2,97(2)
	2 Ga(1)	2,570(2)		2 Li(2)	3,07(1)
	Ga(3)	2,767(2)		Li(1)	3,18(2)

### $\text{Li}_{38}(\text{Zn}_{0.337}\text{Ga}_{0.663})_{101}$

Cette phase obtenue à partir d'un mélange  $\text{LiZnGa}_2$  cristallise dans le système hexagonal [32]. La maille orthorhombique centrée C déduite des clichés de rayons X peut, en effet, être transformée en une maille hexagonale primitive ( $a = 14,09$ ,  $c = 13,65\text{Å}$ ). Le dosage spectrophotométrique de monocristaux conduit à un rapport Li/Zn/Ga de 1/0,88(2)/1,73(5).

Les données ont été enregistrées dans la maille hexagonale, mais confrontés à des problèmes de désordre au cours de la résolution de la structure, nous avons repris des clichés d'oscillation et de Weissenberg du cristal avec des temps d'exposition beaucoup plus longs. Il apparaît alors des taches de faible intensité intercalées entre les strates, qui montrent que la maille doit, en fait, être triplée suivant le paramètre  $a$  et doublée suivant le paramètre  $c$ . La maille élémentaire à considérer est donc 18 fois plus grande que celle qui a été prise en compte jusque là.

Les mesures, effectuées à la longueur d'onde  $K_{\alpha}$  du cuivre, des taches de faible intensité ont montré que le cristal n'était pas incommensurable et que la symétrie hexagonale

de Laüie 6/mmm pouvait être retenue. Le nombre de taches supplémentaires de faible intensité obtenues lors d'exposition prolongées étant faible, le gain d'information apporté par l'enregistrement de ces données supplémentaires (13700 réflexions indépendantes pour la plus haute symétrie de Laüie) nous a paru faible comparé au coût de l'enregistrement. La structure a donc été résolue dans la maille hexagonale de paramètres  $a = 17,174(3)$ ,  $c = 13,535(2)\text{Å}$ . Les réflexions équivalentes ont été moyennées, le facteur de qualité de la moyenne étant équivalent (respectivement 4,4, 4,3, 4,3, et 3,7%) pour toutes les symétries de Laüie possibles (6/mmm, 6/m,  $\bar{3}m$  et  $\bar{3}$ ). Les trois groupes d'espace P6222,  $P\bar{6}m2$  et P6/mmm étant envisageables, notre choix s'est porté sur le groupe d'espace centrosymétrique dans lequel nous avons fait intervenir du désordre. Dans ces conditions, les affinements ont conduit à des facteurs d'agrément R(F) de 0,054 et  $R_w(F)$  de 0,052. Des affinements effectués dans les autres groupes d'espace n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

Coordonnées atomiques et facteurs de température dans $\text{Li}_{38}(\text{Ga}_{0,663}\text{Zn}_{0,337})_{101}$ ( $B = 8\pi^2 U$ ; Nombre d'atomes dans la maille unitaire $N = 24 \times M$ )							
Atome	site	M	x	y	z	$U_{\text{iso}}$	$B_{\text{iso}}$
M(1)	24(r)	0,5	0,1984(2)	0,4364(2)	0,0961(2)	0,0115(8)	0,91(6)
M(2)	12(q)	0,5	0,4898(2)	0,1602(2)	0,5	0,0076(5)	0,60(3)
M(3)	12(p)	0,165(7)	0,358(1)	0,461(1)	0,0	0,013(3)	1,0(2)
M(4)	12(o)	0,5	0,6020(1)	1,2040(1)	0,1760(2)	0,0150(6)	1,18(4)
M(5)	12(o)	0,5	0,5522(1)	1,1044(1)	0,3359(2)	0,0094(6)	0,74(4)
M(6)	12(o)	0,5	0,2374(1)	0,1187(1)	0,1521(2)	0,0173(6)	1,37(4)
M(7)	12(n)	0,5	0,3440(1)	0,0	0,3988(2)	0,0090(5)	0,71(3)
M(8)	12(n)	0,5	0,1843(1)	0,0	0,3176(2)	0,0101(6)	0,80(4)
M(9)	6(l)	0,08(1)	0,4486(5)	0,8971(5)	0,0	0,010(6)	0,8(5)
M(10)	6(j)	0,094(4)	0,2351(8)	0,2351(8)	0,0	0,027(4)	2,2(3)
M(11)	6(j)	0,072(4)	0,3071(9)	0,3071(9)	0,0	0,025(5)	2,0(4)
M(12)	6(j)	0,125	0,0	0,8908(5)	0,0	0,018(2)	1,5(1)
M(13)	2(e)	0,083	0,0	0,0	0,4091(5)	0,020(1)	1,5(1)
M(14)	12(p)	0,09(1)	0,413(3)	0,515(4)	0,0	0,011(7)	0,9(5)
Li(1)	12(o)	0,5	0,209(2)	0,418(2)	0,300(3)	0,027(5)	2,1(4)
Li(2)	12(n)	0,5	0,367(3)	0,0	0,175(3)	0,027(5)	2,1(4)
Li(3)	6(m)	0,25	0,256(2)	0,128(2)	0,5	0,027(5)	2,1(4)
Li(4)	4(h)	0,166	0,6667	0,3333	0,383(5)	0,027(5)	2,1(4)
Li(5)	2(e)	0,083	0,0	0,0	0,185(8)	0,027(5)	2,1(4)
Li(6)	2(c)	0,083	0,6667	0,3333	0,0	0,027(5)	2,1(4)

Dans le groupe P6/mmm, on observe en réalité une moyenne centrosymétrique résultant de la superposition de 18 mailles non centrosymétriques arrangées suivant différentes orientations. La structure contient des icosaèdres (A), des polyèdres à 16 atomes (B) et des polyèdres (C) à 29 atomes résultant de la fusion de deux motifs à 16 atomes par une face triangulaire. Ces derniers sont reliés entre eux par des liaisons directes pour former des chaînes le long de l'axe  $c$ .

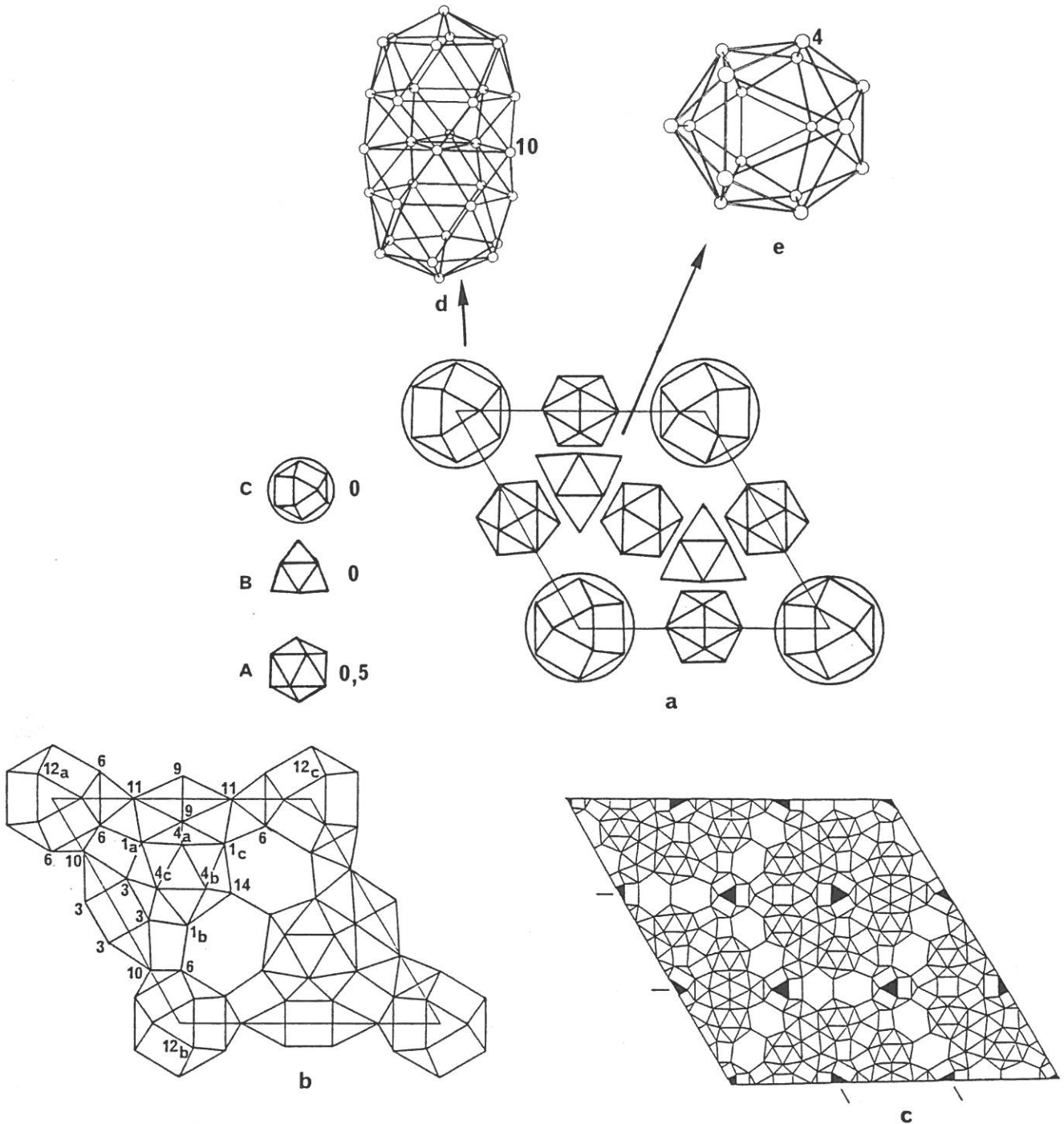


Figure III-19 : La structure hexagonale de la phase  $\text{Li}_{38}(\text{Zn}_{0.337}\text{Ga}_{0.663})_{101}$ .

Représentation schématique

- (a)- de l'empilement des polyèdres dans la maille unitaire de base non-centrosymétrique,
- (b)- d'une couche autour de  $z = 0$ ,
- (c)- de la surstructure autour de  $z = 0$ . La maille complète résulte de la superposition de ce motif et d'un motif, à  $z = 1/2$ , déduit de celui-ci par une rotation de  $60^\circ$  autour de l'axe  $z$ ,
- (d)- du polyèdre (C) à 29 atomes. Les atomes représentés en noir ( $z = 0$ ) capent ce polyèdre,
- (e)- de l'icosioctaèdre déformé.

Principales distances interatomiques dans  $\text{Li}_{38}(\text{Ga}_{0,663}\text{Zn}_{0,337})_{101}$ 

M(1) <sub>a</sub>	M(3) 2,48(1) M(4) 2,549(3) M(6) 2,573(4) M(1) 2,601(5) M(11) 2,794(3) M(4) 2,836(3) M(9) 2,897(6)	M(1) <sub>c</sub>	M(4) 2,549(3) M(6) 2,573(4) M(1) 2,601(5) M(11) 2,794(3) M(4) 2,836(3) M(9) 2,897(6) M(14) 2,96(3)	M(1) <sub>b</sub>	M(3) 2,48(1) M(4) 2,549(3) M(6) 2,573(4) M(1) 2,601(5) M(4) 2,836(3) M(14) 3,32(4)
M(2)	M(2) 2,401(5) M(2) 2,560(5) 2 M(7) 2,571(3) 2 M(5) 2,653(3)	M(3)	2 M(1) 2,48(1) M(3) 2,52(2) M(3) 2,56(2) M(10) 2,78(1) 2 M(4) 2,978(8)	M(4) <sub>a</sub>	M(5) 2,486(3) 2 M(1) 2,549(3) M(9) 2,687(6) 2 M(4) 2,750(1)
M(4) <sub>b</sub>	M(5) 2,486(3) M(1) 2,549(3) M(14) 2,74(2) 2 M(4) 2,750(1) M(1) 2,836(3)	M(4) <sub>c</sub>	M(5) 2,486(3) 2 M(3) 2,978(8) 2 M(4) 2,750(1) 2 M(1) 2,836(3)	M(5)	M(4) 2,486(3) M(5) 2,563(1) 2 M(2) 2,653(3) 2 M(7) 2,694(2)
M(6)	M(1) 2,573(4) M(10) 2,649(4) 2 M(8) 2,674(3) M(12) 2,704(4) 2 M(6) 2,914(4)	M(7)	M(8) 2,516(2) 2 M(2) 2,571(3) 2 M(5) 2,694(2) M(7) 2,739(5)	M(8)	M(7) 2,516(2) 2 M(8) 2,612(2) 2 M(6) 2,674(3) M(13) 2,891(3)
M(11)	4 M(1) 2,794(3) M(12) 2,81(1) 2 M(9) 3,01(1) 4 M(6) 3,116(8)	M(10)	4 M(6) 2,649(4) 2 M(3) 2,78(1) 2 M(12) 2,89(1)	M(9)	M(9) 2,52(2) 2 M(4) 2,687(6) 4 M(1) 2,897(6) 2 M(11) 3,01(1)
M(12) <sub>c</sub>	2 M(12) 2,68(1) 4 M(6) 2,704(4) M(11) 2,81(1)	M(12) <sub>b</sub>	2 M(12) 2,68(1) 4 M(6) 2,704(4) 2 M(10) 2,89(1)	M(12) <sub>a</sub>	2 M(12) 2,68(1) 4 M(6) 2,704(4) M(11) 2,81(1) 2 M(10) 2,89(1)
Li(1)	M(1) 2,79(4) 2 M(7) 2,93(2) 2 M(5) 2,98(2) M(6) 2,99(4) 2 M(2) 3,09(4) 2 M(4) 3,13(4) 2 M(8) 3,17(3)	M(13)	M(13) 2,46(1) 6 M(8) 2,891(3)	M(14)	M(14) 2,52(8) 2 M(4) 2,74(2) 2 M(1) 2,96(3) 2 M(1) 3,32(4)
Li(2) <sub>b</sub>	2 M(14) 3,02(5) M(7) 3,05(4) 2 M(6) 3,06(3) 2 M(4) 3,14(2) 2 M(5) 3,16(4) 2 M(1) 3,19(2) M(8) 3,23(4)	Li(2) <sub>a</sub>	2 M(3) 2,75(4) M(10) 3,01(4) M(7) 3,05(4) 2 M(6) 3,06(3) 2 M(4) 3,14(2) 2 M(5) 3,16(4) 2 M(1) 3,19(2) M(8) 3,23(4)	Li(2) <sub>c</sub>	2 M(1) 2,69(2) M(7) 3,05(4) 2 M(6) 3,06(3) 2 M(4) 3,14(2) 2 M(5) 3,16(4) M(8) 3,23(4) 2 M(14) 3,59(5)
Li(6)	M(9) 2,83(1) 6 M(4) 2,863(2) M(14) 2,88(4) 2 M(3) 3,11(1) 6 M(1) 3,124(3)	Li(2) <sub>d</sub>	M(11) 2,51(4) 2 M(1) 2,69(2) M(7) 3,05(4) 2 M(6) 3,06(3) 2 M(4) 3,14(2) 2 M(5) 3,16(4) M(8) 3,23(4) 2 M(9) 3,28(4)	Li(3)	4 M(8) 2,93(2) 4 M(7) 3,00(2) 2 M(2) 3,11(5) 2 M(13) 3,38(5)
		Li(4)	3 M(5) 2,88(2) 6 M(2) 2,95(4) 3 M(4) 3,22(6)	Li(5)	3 M(12) 2,95(9) 6 M(6) 2,95(2) M(13) 3,03(11) 6 M(8) 3,17(6)

Les atomes M(1,3,14) responsables du désordre de la structure sont tous situés autour du plan  $z = 0$ , et appartiennent au polyèdre (B). Une analyse de la coordination et des distances dans cette zone nous a permis d'établir que ce désordre résulte de la superposition des polyèdres stoechiométriques de chacune des mailles non centrosymétriques. L'arrangement des mailles non centrosymétriques dans la maille de la surstructure est représenté sur la figure III-19.

Pour obtenir une périodicité, le paramètre  $c$  doit être doublé et la maille de la surstructure est établie par superposition du domaine autour de  $z = 0$  tel qu'il est représenté sur la figure III-19-c, et du domaine autour de  $z = 1/2$  déduit du précédent par une rotation de  $60^\circ$  autour de l'axe  $z$  des triangles (12,12,12) représentés en noir. La maille de la surstructure ainsi obtenue présente les symétries caractéristiques du groupe non centrosymétrique  $P\bar{6}m2$ .

Dans cette structure, à l'exception de deux atomes de lithium qui se trouvent enfermés à l'intérieur des polyèdres (B) et (C), tous les atomes de lithium sont situés au centre de polyèdres de Friauf. Compte tenu du désordre du polyèdre (B) dans la maille, l'atome de lithium Li(2) qui est placé à l'intérieur, peut avoir quatre types d'environnement sensiblement différents.

### *Na<sub>35</sub>Cd<sub>24</sub>Ga<sub>56</sub>*

Cette phase a été obtenue à partir du mélange NaCdGa<sub>3</sub>. Sa structure a tout d'abord été résolue dans le groupe d'espace quadratique  $I4_1/amd$  [33]. Des problèmes de désordre qui apparaissent lors des derniers cycles d'affinement de la structure n'ont pas pu être résolus, même dans des groupes d'espace de moindre symétrie. Les données ont été transformées dans la maille cubique à faces centrées correspondante :  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 21,286(4)\text{\AA}$ , avec un facteur d'accord sur les moyennes de 4,5%.

La structure a été affinée dans ce groupe avec des facteurs de température anisotropes pour tous les atomes. Les taux d'occupation des atomes de gallium et de cadmium sur un même site ont été contraints de manière à ce que leur somme corresponde à l'occupation complète du site. Le dernier affinement a été conduit jusqu'à des facteurs d'agrément  $R(F)$  de 2,58 % et  $R_w(F)$  de 2,37 %. Les positions atomiques et les principales distances sont données ci-dessous.

La structure de la maille cubique consiste en un empilement d'icosaèdres et d'icosioctaèdres. L'icosioctaèdre est un polyèdre *closo* ne comportant que des faces triangulaires, remarquons que sur les 16 atomes qui le composent, quatre ont une coordination 7 (six liaisons sur le polyèdre et une liaison vers l'extérieur). Les icosaèdres ne sont constitués que par des atomes de gallium alors que les sommets des icosioctaèdres sont occupés statistiquement, soit par des atomes de gallium, soit par des atomes de cadmium. La liaison

liaison entre deux icosioctaèdres est de 2,814Å, elle met en jeu deux sites désordonnés (Cd/Ga dans le rapport 85/15), la liaison entre l'icosaèdre et l'icosioctaèdre met en jeu le second atome désordonné (Cd/Ga dans le rapport 71/29) elle mesure 2,797Å, et enfin la liaison entre deux icosaèdres, donc entre deux atomes de gallium est de 2,563Å.

Positions atomiques et facteurs de température dans Na <sub>35</sub> Cd <sub>24</sub> Ga <sub>56</sub> .							
atome	position	occupation	x	y	z	U <sub>eq</sub>	
Cd(1)	32(e)	0,85(1)	0,96183(5)	0,96183(5)	0,96183(5)	0,023(1)	
Ga(1)	32(e)	0,15(1)	0,96183(5)	0,96183(5)	0,96183(5)	0,023(1)	
Cd(2)	96(g)	0,707(7)	0,92145(3)	0,92145(3)	0,73264(4)	0,019(1)	
Ga(2)	96(g)	0,293(7)	0,92145(3)	0,92145(3)	0,73264(4)	0,019(1)	
Ga(3)	96(g)	1,0	0,96169(4)	0,96169(4)	0,61410(6)	0,012(1)	
Ga(4)	96(g)	1,0	0,91758(4)	0,91758(4)	0,50665(5)	0,013(1)	
Na(1)	8(a)	1,0	0,1250	0,1250	0,1250	0,028(4)	
Na(2)	8(b)	0,49(5)	0,375	0,375	0,375	0,011(9)	
Na(3)	32(e)	1,0	0,7202(2)	0,7202(2)	0,7202(2)	0,018(2)	
Na(4)	96(g)	1,0	0,5628(2)	0,5628(2)	0,8767(2)	0,024(2)	
		U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cd(1)		0,0233(6)	0,0233(6)	0,0233(6)	-0,0033(4)	-0,0033(4)	-0,0033(4)
Ga(1)		0,0233(6)	0,0233(6)	0,0233(6)	-0,0033(4)	-0,0033(4)	-0,0033(4)
Cd(2)		0,0207(4)	0,0207(4)	0,0160(5)	-0,0012(3)	-0,0012(3)	-0,0035(4)
Ga(2)		0,0207(4)	0,0207(4)	0,0160(5)	-0,0012(3)	-0,0012(3)	-0,0035(4)
Ga(3)		0,0127(5)	0,0127(5)	0,0120(7)	-0,0007(3)	-0,0007(3)	-0,0015(5)
Ga(4)		0,0122(5)	0,0122(5)	0,0135(7)	-0,0005(4)	-0,0005(4)	-0,0009(5)
Na(1)		0,028(4)	0,028(4)	0,028(4)	0,0	0,0	0,0
Na(2)		0,011(9)	0,011(9)	0,011(9)	0,0	0,0	0,0
Na(3)		0,018(2)	0,018(2)	0,018(2)	-0,001(2)	-0,001(2)	-0,001(2)
Na(4)		0,023(2)	0,023(2)	0,027(3)	-0,009(1)	-0,009(1)	0,006(2)

L'icosaèdre, avec les six icosaèdres et les six icosioctaèdres qui l'entourent, forme un polyèdre de Samson. Celui-ci peut également être décrit comme la juxtaposition de 20 polyèdres de Friauf, c'est au centre de ces derniers que sont situés les atomes de sodium. Au centre de l'icosioctaèdre on trouve également un atome de sodium. L'arrangement des polyèdres de Samson est tel que les polyèdres de jonction qui sont indispensables pour un empilement tridimensionnel cristallin sont des icosaèdres et des icosioctaèdres, en fait chaque icosaèdre constitue le centre d'un polyèdre de Samson.



Principales distances interatomiques inférieures à 4Å dans Na <sub>35</sub> Cd <sub>19</sub> Ga <sub>61</sub>							
Cd/Ga(1)	6	Cd/Ga(1)	2,814(3)	Ga(3)	2	Ga(4)	2,645(2)
		Cd/Ga(2)	3,191(1)			Ga(4)	2,741(1)
		Na(1)	3,201(2)			Cd/Ga(2)	2,799(2)
	3	Na(4)	3,516(4)		2	Ga(3)	2,804(2)
	3	Na(4)	3,538(6)			Na(3)	3,050(2)
					2	Na(4)	3,223(4)
					2	Na(4)	3,255(3)
Cd/Ga(2)	2	Cd/Ga(2)	2,796(1)				
		Ga(3)	2,799(2)				
	2	Cd/Ga(2)	2,887(2)	Ga(4)		Ga(4)	2,563(2)
	2	Cd/Ga(1)	3,191(1)			Ga(3)	2,645(2)
	2	Na(4)	3,247(5)		2	Ga(4)	2,681(2)
		Na(3)	3,272(6)		2	Ga(3)	2,741(1)
	2	Na(4)	3,322(5)			Na(2)	3,081(1)
		Na(1)	3,337(1)		2	Na(3)	3,234(4)
					2	Na(4)	3,417(5)
Na(1)	4	Cd/Ga(1)	3,201(2)				
	12	Cd/Ga(2)	3,337(1)	Na(4)	2	Ga(3)	3,223(4)
					2	Na(4)	3,235(5)
Na(2)	12	Ga(4)	3,081(2)		2	Cd/Ga(2)	3,247(5)
	4	Na(3)	3,510(7)		2	Ga(3)	3,255(3)
					2	Cd/Ga(2)	3,322(5)
					2	Ga(4)	3,417(5)
Na(3)	3	Ga(3)	3,050(2)			Na(3)	3,476(5)
	6	Ga(4)	3,234(4)			Cd/Ga(1)	3,516(4)
	3	Cd/Ga(2)	3,272(6)			Cd/Ga(1)	3,538(6)
	3	Na(4)	3,476(5)			Na(4)	3,745(10)
		Na(2)	3,510(7)				

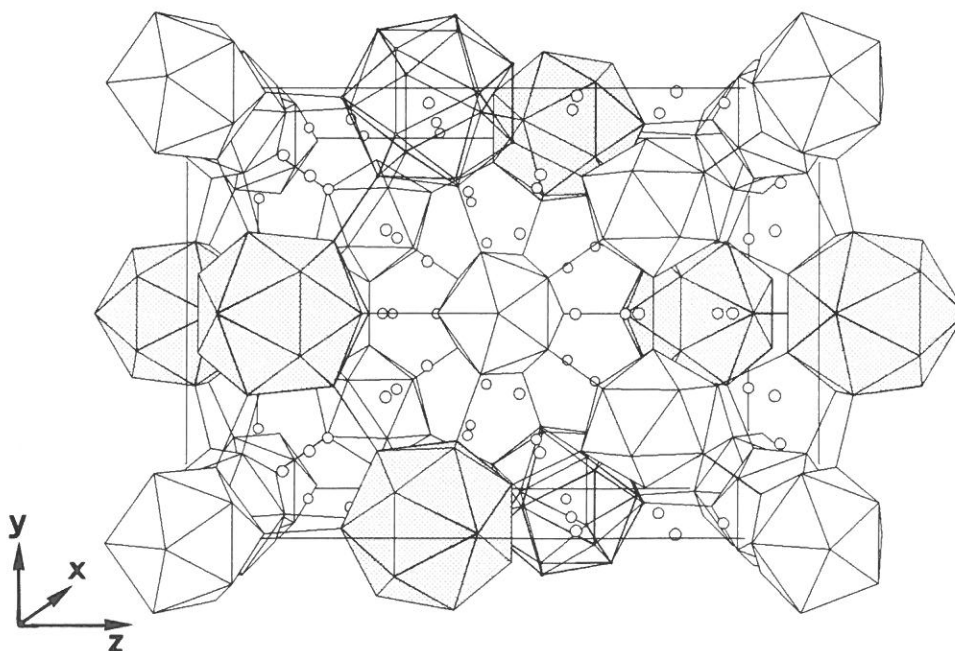


Figure III-20 : Représentation de la structure de Na<sub>35</sub>Cd<sub>24</sub>Ga<sub>56</sub> dans la maille quadratique.

$$Na_{144}Ag_{33}Ga_{287}$$

Cette phase obtenue à partir du mélange des trois éléments, présente une symétrie cubique,  $a = 20,857\text{\AA}$ . Sa structure a été résolue et affinée dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  [34], avec des facteurs de température anisotropes pour tous les atomes, jusqu'à des facteurs d'agrément  $R(F)$  et  $R_w(F)$  de 3,35 et 3,38%. Comme la précédente, cette structure est constituée par un empilement d'icosaèdres de gallium et d'icosioctaèdres dont les sommets, (M(1) et M(2)), sont statistiquement occupés par des atomes de gallium ou d'argent dans les rapports Ag/Ga respectifs de 27,9/72,1 et 25,1/74,9 ; la formulation de l'icosioctaèdre est donc  $(Ag_4Ga_{12})$ .

$$Na_{128}Au_{81}Ga_{275}$$

Cette phase a été obtenue à partir du mélange  $NaAuGa_2$ . Les analyses préliminaires par diffraction des rayons X ont montré que les cristaux de  $Na_{128}Au_{81}Ga_{275}$  présentaient la symétrie  $Fmmm$  [35] et des paramètres de maille voisins de ceux des phases  $Li_3Na_5Ga_{19,57}$  et  $Na_{6,25}Rb_{0,6}Ga_{20,02}$ .

Dans un premier temps les atomes lourds (Au et Ga) n'ont pas été différenciés, les polyèdres (icosaèdres et double-icosaèdres) occupent les mêmes positions dans la maille de  $Na_{128}Au_{81}Ga_{275}$  que dans les deux autres structures. Cette nouvelle phase est différente par le nombre et l'arrangement de ses atomes isolés : ils sont au nombre de cinq et possèdent des coordinations généralement plus élevées que dans les autres phases, il s'agit des atomes Au(2,23,31) et Au/Ga(12,29). Il faut noter que dans cette structure, seulement trois positions sont occupées en totalité par des atomes d'or.

Seize sites correspondant à des sommets de clusters sont occupés à la fois par des atomes d'or et de gallium et dans les affinements, la somme des occupations respectives de l'or et du gallium a été maintenue égale à la multiplicité du site.

La phase  $Na_{128}Au_{81}Ga_{275}$  dont la structure est comparable à celle des phases  $Li_3Na_5Ga_{19,57}$  et  $Na_{6,25}Rb_{0,6}Ga_{20,02}$  est parfaitement stoechiométrique, les sites désordonnés (sommets des polyèdres ou atomes isolés) sont partiellement occupés par des atomes de gallium et complétés par des atomes d'or, le taux de déficience dans cette phase est donc nul.

Sur les treize atomes de sodium indépendants, six occupent des cavités de Friauf, les autres sont placés à l'intérieur de cavités plus grandes. Il faut remarquer que deux de ces cavités présentent la même géométrie que celle du polyèdre  $(Ga_{15})$  rencontré dans  $Na_7Ga_{13}$ , et que deux autres dérivent de cette géométrie par suppression d'un sommet.

Positions atomiques et facteurs de température dans Na <sub>128</sub> Au <sub>81</sub> Ga <sub>275</sub>						
atome	position	occupation	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Au(1)	32(p)	0,77(2)	0,1028(1)	0,3045(1)	0,0929(1)	0,017(1)
Ga(1)		0,23(2)	0,1028(1)	0,3045(1)	0,0929(1)	0,017(1)
Au(2)	32(p)	1,0	0,3803(1)	0,6692(1)	-0,2186(1)	0,023(1)
Au(3)	32(p)	0,46(2)	0,3581(2)	0,4055(1)	-0,0593(1)	0,018(1)
Ga(3)		0,54(2)	0,3581(2)	0,4055(1)	-0,0593(1)	0,018(1)
Au(4)	32(p)	0,38(1)	0,2671(2)	0,4458(1)	-0,1059(1)	0,017(1)
Ga(4)		0,62(1)	0,2671(2)	0,4458(1)	-0,1059(1)	0,017(1)
Ga(5)	32(p)	1,0	0,3643(3)	0,1887(2)	0,1493(1)	0,017(1)
Ga(6)	32(p)	0,97(2)	0,4136(3)	0,1037(1)	0,1772(1)	0,007(2)
Au(6)	32(p)	0,03(2)	0,4136(3)	0,1037(1)	0,1772(1)	0,007(2)
Au(7)	32(p)	0,11(2)	0,3616(3)	0,1025(1)	0,1212(1)	0,016(2)
Ga(7)	32(p)	0,89(2)	0,3616(3)	0,1025(1)	0,1212(1)	0,016(2)
Ga(8)	32(p)	1,0	0,1732(3)	0,2708(1)	0,0481(1)	0,007(1)
Ga(9)	32(p)	1,0	0,3153(3)	0,3264(1)	-0,0297(1)	0,010(1)
Ga(10)	32(p)	1,0	0,3295(3)	0,0520(1)	0,2142(1)	0,008(1)
Ga(11)	32(p)	1,0	0,0857(3)	0,0900(2)	-0,1154(1)	0,018(1)
Ga(12)	32(p)	1,0	0,0989(4)	0,2158(2)	0,1717(1)	0,023(1)
Ga(13)	32(p)	1,0	0,3190(3)	0,4157(2)	0,2328(1)	0,016(1)
Au(14)	16(o)	0,12(1)	0,4198(3)	0,2656(1)	0,0	0,013(2)
Ga(14)		0,38(1)	0,4198(3)	0,2656(1)	0,0	0,013(2)
Au(15)	16(o)	0,03(1)	0,0845(4)	0,4131(2)	0,0	0,014(3)
Ga(15)		0,47(1)	0,0845(4)	0,4131(2)	0,0	0,014(3)
Ga(16)	16(o)	0,48(1)	0,1688(4)	0,3273(2)	0,0	0,010(3)
Au(16)		0,02(1)	0,1688(4)	0,3273(2)	0,0	0,010(3)
Au(17)	16(n)	0,24(1)	0,4164(3)	0,5	0,0272(1)	0,021(2)
Ga(17)		0,26(1)	0,4164(3)	0,5	0,0272(1)	0,021(2)
Au(18)	16(n)	0,12(1)	0,4203(3)	0,5	0,2428(1)	0,012(2)
Ga(18)		0,38(1)	0,4203(3)	0,5	0,2428(1)	0,012(2)
Au(19)	16(n)	0,10(1)	0,1366(3)	0,5	-0,0281(1)	0,008(2)
Ga(19)		0,40(1)	0,1366(3)	0,5	-0,0281(1)	0,008(2)
Au(20)	16(n)	0,14(1)	0,1823(3)	0,0	0,1974(1)	0,016(2)
Ga(20)		0,36(1)	0,1823(3)	0,0	0,1974(1)	0,016(2)
Au(21)	16(n)	0,15(1)	0,3611(3)	0,0	0,3543(1)	0,016(2)
Ga(21)		0,35(1)	0,3611(3)	0,0	0,3543(1)	0,016(2)
Ga(22)	16(n)	0,5	0,2280(4)	0,0	-0,0568(1)	0,009(2)
Au(23)	16(m)	0,5	0,0	0,1614(1)	0,1392(1)	0,016(1)
Au(24)	16(m)	0,17(1)	0,0	0,3078(1)	0,1838(1)	0,013(2)
Ga(24)		0,33(1)	0,0	0,3078(1)	0,1838(1)	0,013(2)
Au(25)	16(m)	0,15(1)	0,0	0,4501(1)	-0,1385(1)	0,012(2)
Ga(25)		0,35(1)	0,0	0,4501(1)	-0,1385(1)	0,012(2)
Au(26)	16(m)	0,09(1)	0,0	0,4468(2)	0,0448(1)	0,012(2)
Ga(26)		0,41(1)	0,0	0,4468(2)	0,0448(1)	0,012(2)
Ga(27)	16(m)	0,5	0,0	0,0543(2)	-0,0681(1)	0,012(2)
Ga(28)	16(m)	0,5	0,0	0,3903(2)	-0,0899(2)	0,012(2)
Ga(29)	16(m)	0,5	0,5	0,2373(3)	0,2765(2)	0,022(2)
Ga(30)	16(m)	0,5	0,5	0,2605(2)	0,3719(2)	0,014(2)
Au(31)	16(j)	0,5	0,25	0,25	-0,1637(1)	0,015(1)
Ga(32)	8(i)	0,25	0,0	0,0	-0,1189(2)	0,010(2)

Positions atomiques et facteurs de température dans $\text{Na}_{128}\text{Au}_8\text{Ga}_{275}$ (suite)						
Na(1)	32(p)	1,0	0,2095(13)	0,3867(7)	0,3319(5)	0,022(5)
Na(2)	32(p)	1,0	0,1703(13)	0,3900(7)	0,0572(5)	0,019(5)
Na(3)	32(p)	1,0	0,1780(16)	0,1905(9)	0,2806(6)	0,040(7)
Na(4)	32(p)	1,0	0,1952(12)	0,3075(7)	0,3963(5)	0,018(5)
Na(5)	16(o)	0,5	0,2202(19)	0,0681(11)	0,0	0,021(7)
Na(6)	16(n)	0,5	0,1745(19)	0,0	0,3439(7)	0,022(7)
Na(7)	16(n)	0,5	0,1034(15)	0,0	0,4085(6)	0,009(6)
Na(8)	16(m)	0,5	0,0	0,3819(12)	0,2397(8)	0,030(8)
Na(9)	16(m)	0,5	0,5	0,1935(12)	0,4341(8)	0,026(7)
Na(10)	16(m)	0,5	0,0	0,1810(11)	0,4636(8)	0,023(7)
Na(11)	16(m)	0,5	0,5	0,4280(13)	0,1856(9)	0,035(9)
Na(12)	8(h)	0,25	0,5	0,3884(18)	0,0	0,032(12)
Na(13)	8(i)	0,25	0,0	0,0	0,3016(10)	0,016(9)

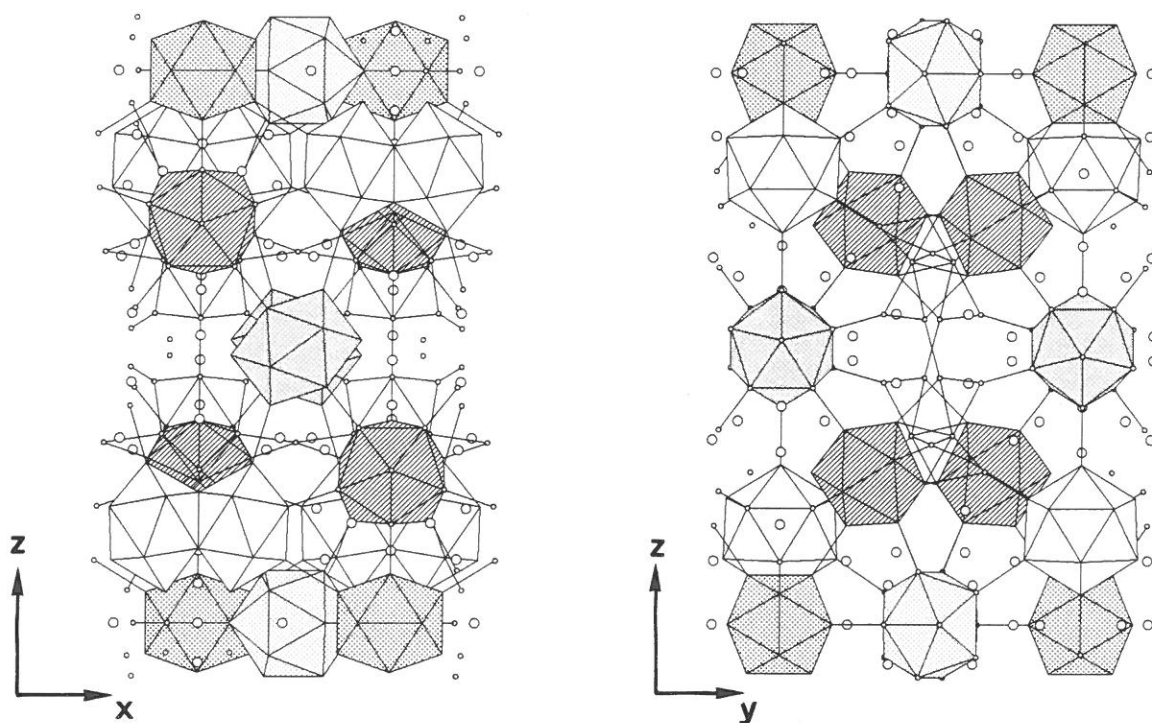


Figure III-21 : La phase  $\text{Na}_{128}\text{Au}_8\text{Ga}_{275}$ . Représentation de la maille unitaire, projections sur les plans  $xz$  et  $yz$ . Les double-icosaèdres sont représentés en blanc, les icosaèdres en ombré.

Distances interatomiques inférieures à 3,5Å dans Na<sub>128</sub>Au<sub>81</sub>Ga<sub>275</sub>

M(1)	M(8)	2,537(6)	M(9)	M(3)	2,549(6)	M(17)	M(17)	2,551(1)	
	M(30)	2,594(8)		M(8)	2,637(7)		M(17)	2,691(14)	
	M(5)	2,699(8)		M(14)	2,681(8)		M(22)	2,705(9)	
	M(28)	2,752(6)		M(16)	2,737(8)	2	M(27)	2,723(7)	
	M(7)	2,784(5)		M(9)	2,786(12)	2	M(3)	2,997(7)	
	M(1)	3,309(5)		M(8)	2,827(7)				
M(2)	M(13)	2,476(7)	M(10)	M(6)	2,568(8)	M(18)	M(18)	2,566(10)	
	M(12)	2,526(7)		M(13)	2,621(10)	2	M(20)	2,690(8)	
	M(29)	2,607(5)		M(10)	2,663(10)	2	M(13)	2,743(7)	
				M(13)	2,673(9)		M(10)	2,822(7)	
M(3)	M(27)	2,538(4)		M(18)	2,822(7)	M(19)	M(22)	2,561(8)	
	M(9)	2,549(6)		M(20)	2,828(7)		M(19)	2,633(13)	
	M(11)	2,780(7)				2	M(26)	2,700(6)	
	M(22)	2,788(4)	M(11)	M(23)	2,546(8)	2	M(15)	2,716(6)	
	M(4)	2,823(6)		M(4)	2,577(6)				
	M(17)	2,997(7)		M(32)	2,689(5)	M(20)	M(21)	2,523(9)	
				M(11)	2,756(10)		M(18)	2,690(8)	
M(4)	M(7)	2,515(6)		M(27)	2,762(8)	2	M(13)	2,720(8)	
	M(11)	2,577(6)		M(3)	2,780(7)	2	M(10)	2,828(7)	
	M(22)	2,688(7)		M(21)	2,839(6)				
	M(21)	2,772(7)				M(21)	M(20)	2,523(9)	
	M(4)	2,775(6)	M(12)	M(2)	2,526(7)		M(32)	2,564(6)	
	M(3)	2,823(6)		M(23)	2,605(9)	2	M(4)	2,772(7)	
				M(31)	2,610(7)	2	M(11)	2,839(6)	
M(5)	M(31)	2,510(8)		M(5)	2,724(8)				
	M(7)	2,567(7)		M(30)	2,828(11)	M(22)	M(19)	2,561(8)	
	M(6)	2,658(7)		M(24)	2,897(6)	2	M(4)	2,688(7)	
	M(1)	2,699(8)		M(29)	2,957(10)		M(17)	2,705(9)	
	M(24)	2,718(7)		M(12)	3,182(12)	2	M(3)	2,788(4)	
	M(12)	2,724(8)							
	M(30)	2,726(8)	M(13)	M(2)	2,476(7)	M(23)	2	M(11)	2,546(8)
				M(10)	2,621(10)			M(30)	2,588(9)
M(6)	M(10)	2,568(8)		M(10)	2,673(9)	2	M(12)	2,605(9)	
	M(5)	2,658(7)		M(20)	2,720(8)				
	M(25)	2,665(7)		M(18)	2,743(7)	M(24)	M(29)	2,593(9)	
	M(24)	2,675(5)		M(13)	2,744(14)	2	M(6)	2,675(5)	
	M(7)	2,751(8)				2	M(5)	2,718(7)	
	M(6)	2,780(10)	M(14)	M(14)	2,582(12)		M(30)	2,875(11)	
			2	M(9)	2,681(8)	2	M(12)	2,897(6)	
M(7)	M(4)	2,515(6)		M(16)	2,771(9)				
	M(5)	2,567(7)	2	M(8)	2,859(9)	M(25)	M(25)	2,555(9)	
	M(28)	2,673(7)				2	M(6)	2,665(7)	
	M(25)	2,723(6)	M(15)	M(16)	2,579(9)	2	M(7)	2,723(6)	
	M(6)	2,751(8)	2	M(26)	2,647(6)		M(28)	2,743(10)	
	M(1)	2,784(5)	2	M(19)	2,716(6)				
				M(15)	2,720(11)	M(26)	M(28)	2,560(10)	
M(8)	M(1)	2,537(6)				2	M(15)	2,647(6)	
	M(9)	2,637(7)	M(16)	M(15)	2,579(9)	2	M(19)	2,700(6)	
	M(16)	2,679(7)	2	M(8)	2,679(7)		M(26)	2,720(9)	
	M(8)	2,690(10)	2	M(9)	2,737(8)				
	M(9)	2,827(7)		M(14)	2,771(9)				
	M(14)	2,859(9)							

Distances interatomiques inférieures à 3,5Å dans Na<sub>128</sub>Au<sub>81</sub>Ga<sub>275</sub>

M(27)	2	M(3)	2,538(4)	Na(3)	M(2)	3,10(2)	Na(8)	2	M(2)	3,04(2)	
	2	M(17)	2,723(7)		M(31)	3,24(2)			M(24)	3,23(2)	
		M(32)	2,755(7)		M(2)	3,30(2)		2	M(6)	3,26(3)	
	2	M(11)	2,762(8)		M(24)	3,31(2)		2	M(13)	3,30(3)	
		M(27)	2,778(11)		M(6)	3,32(2)		2	M(18)	3,38(1)	
					M(5)	3,36(2)		2	M(10)	3,44(2)	
M(28)		M(26)	2,560(10)		M(29)	3,41(2)			M(29)	3,50(2)	
	2	M(7)	2,673(7)		M(12)	3,52(2)			M(29)	3,777(9)	
		M(25)	2,743(10)		M(13)	3,52(2)					
	2	M(1)	2,752(6)		M(10)	3,55(2)	Na(9)		M(30)	3,38(4)	
					M(13)	3,59(2)		2	M(3)	3,42(2)	
M(29)		M(29)	2,564(19)		M(2)	3,71(2)		2	M(9)	3,46(2)	
		M(24)	2,593(9)					2	M(14)	3,50(4)	
	2	M(2)	2,607(5)	Na(4)	M(11)	3,21(3)		2	M(8)	3,52(2)	
	2	M(12)	2,957(10)		M(1)	3,27(3)		2	M(1)	3,52(3)	
					M(1)	3,29(3)			M(23)	3,53(4)	
M(30)		M(23)	2,588(9)		M(31)	3,29(3)			M(27)	3,56(3)	
	2	M(1)	2,594(8)		M(8)	3,30(3)		2	M(11)	3,78(3)	
	2	M(5)	2,726(8)		M(3)	3,37(3)					
	2	M(12)	2,828(11)		M(5)	3,46(3)	Na(10)	2	M(14)	3,043(3)	
		M(24)	2,875(11)		M(8)	3,49(3)		2	M(8)	3,095(1)	
					M(9)	3,50(3)			M(28)	3,100(4)	
M(31)	2	M(5)	2,510(8)		M(4)	3,59(2)		2	M(1)	3,143(3)	
	2	M(12)	2,610(7)		M(12)	3,59(3)		2	M(16)	3,215(2)	
					M(7)	3,63(3)		2	M(15)	3,259(3)	
M(32)	2	M(21)	2,564(6)		M(23)	3,64(3)			M(26)	3,295(3)	
	4	M(11)	2,689(5)		M(30)	3,77(3)					
	2	M(27)	2,755(7)		M(5)	3,84(3)	Na(11)		M(23)	3,15(3)	
								2	M(21)	3,45(3)	
Na(1)		M(2)	3,12(1)	Na(5)	2	M(17)	3,08(2)		2	M(18)	3,50(3)
		M(13)	3,15(1)		2	M(9)	3,09(2)		2	M(2)	3,51(3)
		M(12)	3,173(6)		2	M(3)	3,12(2)		2	M(20)	3,51(2)
		M(11)	3,23(1)		2	M(19)	3,17(2)		2	M(11)	3,60(3)
		M(20)	3,239(6)			M(15)	3,18(2)			M(32)	3,63(4)
		M(5)	3,272(7)		2	M(22)	3,18(2)		2	M(13)	3,67(2)
		M(21)	3,285(5)			M(16)	3,22(2)				
		M(10)	3,29(1)					Na(12)	2	M(14)	3,40(3)
		M(7)	3,30(1)	Na(6)		M(20)	3,01(2)		4	M(17)	3,40(3)
		M(4)	3,30(1)		2	M(10)	3,03(1)		2	M(27)	3,51(4)
		M(6)	3,321(5)			M(21)	3,04(3)		4	M(3)	3,62(3)
		M(31)	3,563(7)		2	M(4)	3,11(2)		4	M(9)	3,64(2)
		M(23)	3,834(9)		2	M(7)	3,14(2)				
					2	M(6)	3,16(3)	Na(13)	2	M(18)	3,041(6)
					2	M(25)	3,19(3)		2	M(25)	3,08(2)
Na(2)		M(1)	2,96(2)	Na(7)		M(19)	3,02(1)		4	M(10)	3,14(2)
		M(3)	3,05(2)		2	M(7)	3,022(8)			M(6)	3,15(4)
		M(7)	3,05(3)		2	M(25)	3,04(1)				
		M(15)	3,07(2)		2	M(4)	3,053(5)				
		M(8)	3,08(2)		2	M(26)	3,07(1)				
		M(4)	3,11(2)		2	M(22)	3,161(9)				
		M(9)	3,12(2)		2	M(28)	3,263(6)				
		M(16)	3,12(2)								
		M(28)	3,14(2)								
		M(26)	3,16(2)								
		M(19)	3,17(2)								
		M(22)	3,25(2)								



$$Na_{17}Cu_6Ga_{46.5}$$

Cette phase a été obtenue à partir d'un mélange  $NaCuGa_3$ . Plusieurs des cristaux obtenus ont montré une symétrie monoclinique avec les paramètres  $a = 14,99$ ,  $b = 16,18$ ,  $c = 25,25 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119,8^\circ$ . Le centrage (A) de la maille ainsi que les relations observées entre les paramètres indiquaient la possibilité de construire une maille plus symétrique. C'est finalement une maille rhomboédrique de paramètres  $a = 16,18$ ,  $c = 35,19$  et  $\gamma = 120^\circ$  qui a été choisie.

Les données ont été enregistrées dans la maille monoclinique puis transformées dans la maille rhomboédrique correspondante. La structure a été résolue [36] par les méthodes directes (SHELXS) et affinée avec des paramètres thermiques anisotropes pour les atomes lourds jusqu'à des facteurs d'agréement  $R(F)$  et  $R_w(F)$  de 0,056 et 0,055. La distinction entre les atomes de gallium et de cuivre n'a pas été possible, sauf dans le cas d'un site cristallographique pour lequel les distances courtes et la coordination 6 nous ont conduit à penser qu'il n'était occupé que par un atome de cuivre.

La structure peut être comparée à celle de la phase  $Na_{13}K_4Ga_{49.57}$ , la disposition des icosaèdres  $y$  est identique, et les polyèdres complexes (triple-icosaèdres) sont dans cette nouvelle phase reliés deux à deux par l'intermédiaire de l'atome de cuivre central.

Positions atomiques et facteurs de température dans $Na_{17}Cu_6Ga_{46.5}$										
position	X	Y	Z	$U_{11}, U_{iso}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$	
M(1)	36(i)	0,3019(1)	-0,1185(1)	0,3202(1)	0,012(1)	0,011(1)	0,014(1)	0,000(1)	0,001(1)	0,006(2)
M(2)	36(i)	0,3447(1)	0,0355(1)	0,2029(1)	0,016(1)	0,012(1)	0,009(1)	-0,002(1)	-0,003(1)	0,008(1)
M(3)	36(i)	0,4972(1)	0,1606(1)	0,1544(1)	0,008(1)	0,010(1)	0,007(1)	-0,001(1)	-0,003(1)	0,004(1)
M(4)	36(i)	0,3693(1)	-0,0808(1)	0,2456(1)	0,013(1)	0,009(1)	0,014(1)	-0,001(1)	-0,003(1)	0,004(1)
M(5)	18(h)	0,1083(2)	x/2	0,0581(1)	0,009(1)	0,009(1)	0,010(1)	0,002(1)	-0,002(1)	0,005(2)
M(6)	18(h)	y/2	0,4903(2)	0,2664(1)	0,015(1)	0,015(1)	0,015(1)	0,001(1)	-0,001(1)	0,009(2)
M(7)	18(h)	0,2192(2)	x/2	0,1174(1)	0,009(1)	0,009(1)	0,012(1)	0,001(1)	-0,001(1)	0,004(2)
M(8)	18(h)	0,4143(2)	x/2	0,1015(1)	0,012(1)	0,012(1)	0,009(1)	0,001(1)	-0,001(1)	0,004(2)
M(9)	18(h)	y/2	0,9839(2)	0,3050(1)	0,008(1)	0,008(1)	0,009(1)	-0,003(1)	0,003(1)	0,002(2)
M(10)	18(h)	0,4730(2)	x/2	0,0320(1)	0,011(1)	0,011(1)	0,010(1)	-0,002(1)	0,002(1)	0,005(2)
M(11)	18(h)	0,1728(2)	x/2	-0,0138(1)	0,007(1)	0,007(1)	0,011(1)	-0,000(1)	0,000(1)	0,003(2)
M(12)	18(h)	y/2	0,7803(2)	0,2229(1)	0,014(1)	0,014(1)	0,018(2)	-0,002(1)	0,002(1)	0,003(2)
M(13)	18(h)	y/2	0,5596(2)	0,3408(1)	0,016(1)	0,016(1)	0,018(2)	0,002(1)	-0,002(1)	0,011(2)
M(14)	6(c)	1/3	2/3	0,2827(1)	0,016(1)	0,016(1)	0,006(3)	0	0	0,008(1)
Cu	3(b)	0	0	1/2	0,015(2)	0,015(2)	0,004(4)	0	0	0,007(1)
Na(1)	36(i)	0,3732(5)	0,2887(5)	0,2879(2)	0,015(1)					
Na(2)	18(h)	0,8906(6)	x/2	0,2301(3)	0,013(2)					
Na(3)	18(h)	y/2	0,4085(6)	0,4072(3)	0,023(2)					
Na(4)	18(h)	y/2	0,9227(9)	0,1542(4)	0,032(3)					
Na(5)	6(c)	1/3	2/3	0,4260(6)	0,034(5)					
Na(6)	6(c)	2/3	1/3	0,1942(5)	0,018(4)					

Principales distances interatomiques dans  $\text{Na}_{17}\text{Cu}_6\text{Ga}_{46.5}$ 

M(1)-	M(13)	2,556(3)	M(8) -	M(10)	2,580(5)	Na(1) -	M(4)	3,036(7)
-	M(6)	2,597(4)	- 2	M(3)	2,616(4)	-	M(10)	3,048(7)
-	M(1)	2,610(4)	- 2	M(2)	2,760(3)	-	M(2)	3,070(8)
-	M(9)	2,719(2)	-	M(7)	2,791(4)	-	M(8)	3,081(8)
-	M(10)	2,768(3)				-	M(1)	3,088(7)
-	M(4)	2,791(5)	M(9) -	M(11)	2,528(4)	-	M(1)	3,104(7)
-	M(1)	2,968(3)	- 2	M(4)	2,706(4)	-	M(5)	3,107(7)
			- 2	M(1)	2,719(2)	-	M(9)	3,136(7)
			-	M(10)	2,740(5)	-	M(11)	3,139(7)
M(2)-	M(2)	2,570(7)				-	M(11)	3,151(8)
-	M(4)	2,591(3)				-	M(9)	3,175(8)
-	M(7)	2,681(2)	M(10) - 2	M(13)	2,508(3)			
-	M(3)	2,714(2)	-	M(8)	2,580(5)	Na(3) -	M(13)	3,153(11)
-	M(8)	2,760(3)	-	M(9)	2,740(5)	-	M(6)	3,262(12)
-	M(3)	2,847(3)	- 2	M(1)	2,768(3)	- 2	M(3)	3,358(10)
						- 2	M(1)	3,406(10)
M(3)-	M(8)	2,616(4)	M(11) -	M(9)	2,528(4)	- 2	M(1)	3,455(10)
-	M(3)	2,690(3)	- 2	M(11)	2,609(3)	- 2	M(10)	3,579(8)
-	M(7)	2,684(4)	- 2	M(5)	2,633(3)	- 2	M(4)	3,596(9)
-	M(2)	2,714(2)	-	M(5)	2,690(5)	- 2	M(8)	3,708(6)
-	M(3)	2,848(3)				- 2	M(2)	3,733(6)
-	M(2)	2,847(3)	M(12) -	Cu	2,540(3)			
			- 2	M(4)	2,561(3)	Na(4) -	M(12)	3,135(13)
			-	M(14)	2,638(4)	-	M(6)	3,268(14)
M(4)-	M(6)	2,511(2)	- 2	M(6)	2,656(3)	- 2	M(4)	3,351(10)
-	M(12)	2,561(3)	- 2	M(12)	2,758(4)	- 2	M(12)	3,474(11)
-	M(2)	2,591(3)				- 2	M(2)	3,491(6)
-	M(9)	2,706(4)	M(13) - 2	M(10)	2,508(3)	- 2	M(4)	3,532(13)
-	M(1)	2,791(5)	-	M(14)	2,537(4)	- 2	M(3)	3,595(10)
-	M(4)	2,919(3)	- 2	M(1)	2,556(3)	-	Cu	3,615(11)
			- 2	M(13)	2,599(4)	- 2	M(2)	3,644(9)
M(5)-	M(7)	2,599(5)						
- 2	M(5)	2,629(4)						
- 2	M(11)	2,633(3)						
-	M(11)	2,690(5)	M(14) - 3	M(6)	2,537(3)	Na(5) - 3	M(13)	3,350(22)
			- 3	M(13)	2,537(4)	- 3	M(10)	3,451(16)
M(6)- 2	M(4)	2,511(2)	- 3	M(12)	2,638(4)	- 6	M(3)	3,522(16)
-	M(14)	2,537(3)				- 3	M(8)	3,551(4)
- 2	M(1)	2,597(4)	Cu - 6	M(12)	2,540(3)			
- 2	M(12)	2,656(3)				Na(6) - 6	M(3)	3,102(8)
-	M(13)	2,792(5)	Na(2) - 2	M(3)	3,069(10)	- 3	M(7)	3,167(5)
			- 2	M(4)	3,088(9)	- 3	M(5)	3,230(16)
			- 2	M(2)	3,136(5)			
M(7)	M(5)	2,599(5)	- 2	M(7)	3,146(5)			
- 2	M(2)	2,681(2)	- 2	M(5)	3,147(9)			
- 2	M(3)	2,684(4)	-	M(9)	3,169(11)			
-	M(8)	2,791(4)	-	M(11)	3,228(11)			
-	M(7)	3,197(8)						

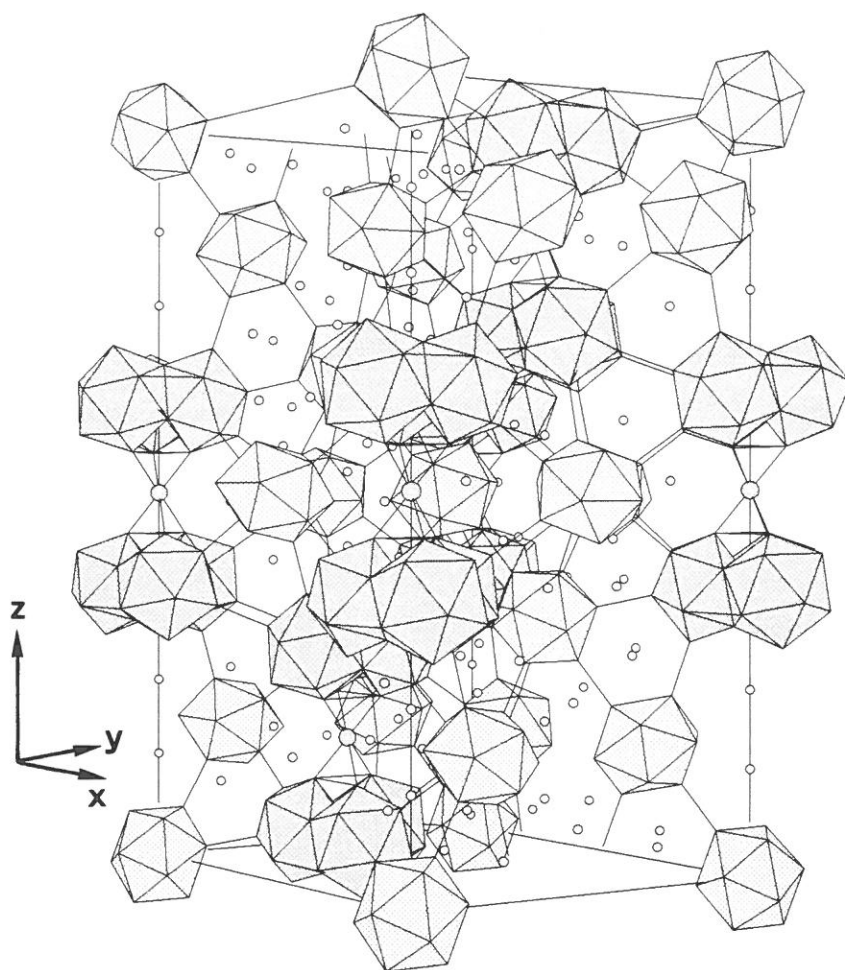


Figure III-22 : Représentation de l'empilement des polyèdres ( $M_{12}$  et  $M_{28}$ ) dans la maille des phases rhomboédriques  $Na_{17}Cu_6Ga_{46.5}$  et  $Na_{17}Zn_{12}Ga_{40.5}$ . Les cercles ombrés représentent les atomes hexacoordinés de cuivre ou de zinc.

### *$Na_{17}Zn_{12}Ga_{40.5}$*

Cette phase, obtenue à partir d'un mélange  $NaZnGa_2$ , cristallise dans le système rhomboédrique. Sa structure a été résolue [37] par les méthodes directes (SHELXS) et affinée avec des paramètres thermiques isotropes pour tous les atomes jusqu'à des facteurs d'agrément  $R(F)$  et  $R_w(F)$  de 3,02 % et 2,77 %.

Les atomes de gallium et de zinc n'ont pas pu être identifiés dans la structure à l'exception d'une position qui a été attribuée, sur des critères chimiques, à un atome de zinc. Cet atome est hexacoordiné avec des longueurs de liaison de 2,513Å. Un tel environnement antiprismatique triangulaire n'avait encore jamais été observé pour un atome de gallium. Dans la phase  $Na_{17}Cu_6Ga_{46.5}$  dont la structure est très proche, l'atome occupant le site identique est un atome de cuivre.

Comme  $\text{Na}_{17}\text{Cu}_6\text{Ga}_{46.5}$ , la phase  $\text{Na}_{17}\text{Zn}_{12}\text{Ga}_{40.5}$  contient des icosaèdres  $\text{M}_{12}$  et des polyèdres complexes  $\text{M}_{28}\text{NM}_{28}$ . Les cavités remplies par les atomes de sodium correspondent à trois types de polyèdres de Friauf, deux cavités à 15 sommets et une cavité à 16 sommets. Nous verrons plus loin les relations qui existent entre les triple-icosaèdres non-stoechiométriques de  $\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49.57}$  et les polyèdres  $\text{M}_{28}\text{NM}_{28}$  constituant les phases  $\text{Na}_{17}\text{Cu}_6\text{Ga}_{46.5}$  et  $\text{Na}_{17}\text{Zn}_{12}\text{Ga}_{40.5}$ .

Coordonnées atomiques et facteurs de température dans $\text{Na}_{17}\text{Zn}_{12}\text{Ga}_{40.5}$ .					
atome	position	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}$
M(1)	36(i)	0,3042(1)	-0,1137(1)	0,32065(4)	0,010(1)
M(2)	36(i)	0,3449(1)	0,0355(1)	0,20301(4)	0,011(1)
M(3)	36(i)	0,4960(1)	0,1595(1)	0,15461(4)	0,010(1)
M(4)	36(i)	0,3721(1)	-0,0775(1)	0,24560(4)	0,011(1)
M(5)	18(h)	-0,0542(1)	0,0542(1)	0,05813(5)	0,008(1)
M(6)	18(h)	0,2442(1)	-0,2442(1)	0,26638(5)	0,010(1)
M(7)	18(h)	-0,1102(1)	0,1102(1)	0,11670(5)	0,010(1)
M(8)	18(h)	-0,2063(1)	0,2063(1)	0,10145(5)	0,010(1)
M(9)	18(h)	0,4911(1)	-0,4911(1)	0,30500(5)	0,008(1)
M(10)	18(h)	-0,2347(1)	0,2347(1)	0,03214(5)	0,009(1)
M(11)	18(h)	-0,0869(1)	0,0869(1)	-0,01383(5)	0,007(1)
M(12)	18(h)	0,3915(1)	-0,3915(1)	0,22075(6)	0,013(1)
M(13)	18(h)	0,2787(1)	-0,2787(1)	0,34150(5)	0,009(1)
M(14)	6(c)	1/3	2/3	0,28161(9)	0,009(1)
Zn	3(b)	0	0	1/2	0,012(1)
Na(1)	36(i)	0,3745(3)	0,2892(4)	0,2879(1)	0,013(1)
Na(2)	18(h)	-0,4449(2)	0,4449(2)	0,2304(2)	0,013(2)
Na(3)	18(h)	0,2036(3)	-0,2036(3)	0,4069(2)	0,029(2)
Na(4)	18(h)	0,4641(3)	-0,4641(3)	0,1551(2)	0,028(2)
Na(5)	6(c)	1/3	2/3	0,4267(4)	0,030(4)
Na(6)	6(c)	2/3	1/3	0,1948(3)	0,010(3)

Principales distances interatomiques dans  $\text{Na}_{17}\text{Zn}_{12}\text{Ga}_{40.5}$ .

M(1)	M(1) 2,546(3)	M(8)	M(10) 2,575(5)	Na(1)	M(4) 3,023(5)
	M(13) 2,609(3)	2	M(3) 2,638(3)		M(10) 3,034(5)
	M(6) 2,653(3)		M(7) 2,762(2)		M(1) 3,055(4)
	M(9) 2,690(2)	2	M(2) 2,764(2)		M(1) 3,069(5)
	M(10) 2,777(2)				M(2) 3,076(4)
	M(4) 2,813(1)	M(9)	M(11) 2,550(3)		M(8) 3,089(5)
	M(1) 3,099(3)	2	M(4) 2,683(1)		M(5) 3,107(5)
		2	M(1) 2,690(2)		M(11) 3,133(4)
			M(10) 2,704(3)		M(11) 3,145(4)
M(2)	M(4) 2,578(2)				M(9) 3,156(6)
	M(2) 2,583(1)				M(7) 3,177(5)
	M(7) 2,690(2)	M(10) 2	M(13) 2,555(2)		M(9) 3,196(4)
	M(3) 2,716(2)		M(8) 2,575(5)		
	M(8) 2,764(2)		M(9) 2,704(3)		
	M(3) 2,840(2)	2	M(1) 2,777(2)	Na(2) 2	M(4) 3,063(6)
				2	M(3) 3,080(6)
				2	M(5) 3,149(7)
M(3)	M(8) 2,638(3)	M(11)	M(9) 2,550(3)	2	M(2) 3,154(3)
	M(7) 2,711(3)	2	M(11) 2,636(2)	2	M(7) 3,162(4)
	M(2) 2,716(2)	2	M(5) 2,652(2)	2	M(9) 3,190(7)
	M(3) 2,725(3)		M(5) 2,698(3)		M(11) 3,219(7)
	M(2) 2,840(2)				
	M(3) 2,879(3)	M(12)	Zn 2,513(3)		
		2	M(4) 2,596(3)	Na(3)	M(13) 3,129(8)
			M(14) 2,702(4)		M(6) 3,234(9)
M(4)	M(6) 2,565(2)		M(6) 2,735(3)	2	M(3) 3,387(7)
	M(2) 2,578(2)	2	M(12) 2,839(4)	2	M(1) 3,418(7)
	M(12) 2,596(3)	2		2	M(1) 3,463(7)
	M(9) 2,683(1)			2	M(10) 3,613(7)
	M(1) 2,813(1)	M(13) 2	M(10) 2,555(2)	2	M(4) 3,629(7)
	M(4) 2,901(3)	2	M(1) 2,609(3)	2	M(8) 3,749(5)
			M(14) 2,614(4)	2	M(2) 3,752(5)
		2	M(13) 2,666(4)		
M(5)	M(7) 2,600(4)		M(6) 2,822(5)		
	2 M(5) 2,645(2)			Na(4)	M(12) 3,088(8)
	2 M(11) 2,652(2)				M(6) 3,323(8)
	M(11) 2,698(3)	M(14)	M(6) 2,569(3)	2	M(4) 3,432(5)
		2	M(6) 2,569(3)	2	M(2) 3,487(4)
M(6)	2 M(4) 2,565(2)	3	M(13) 2,614(4)	2	M(4) 3,507(6)
	M(14) 2,569(3)	3	M(12) 2,702(4)	2	M(12) 3,531(8)
	2 M(1) 2,653(3)			2	M(3) 3,532(8)
	2 M(12) 2,735(3)	Zn 6	M(12) 2,513(3)	2	M(2) 3,612(5)
	M(13) 2,822(5)				
		Na(5) 3	M(13) 3,376(13)		
		3	M(10) 3,520(9)	Na(6) 6	M(3) 3,141(5)
M(7)	M(5) 2,600(4)	6	M(3) 3,537(9)	3	M(7) 3,199(3)
	2 M(2) 2,690(2)	3	M(8) 3,589(2)	3	M(5) 3,222(10)
	2 M(3) 2,711(3)				
	M(8) 2,762(2)				

*Li<sub>68</sub>Zn<sub>16</sub>Ga<sub>133</sub>*

Cette phase a été obtenue à 600°C par mélange des éléments. Les cristaux présentent la symétrie rhomboédrique, leur dosage a révélé la présence de zinc et conduit à la formulation  $\text{Li}_{68}\text{Zn}_{16}\text{Ga}_{133}$ .

La structure a été résolue par les méthodes directes et affinée dans la maille rhomboédrique de paramètres (axes hexagonaux)  $a = 13,657$  et  $c = 23,435\text{Å}$ . Les affinements dans le groupe d'espace  $\bar{P}31c$ , avec des paramètres thermiques isotropes pour tous les atomes, ont été conduits jusqu'à des facteurs d'agrément finaux  $R(F)$  et  $R_w(F)$  de 3,92 et 3,79%.

Positions atomiques et facteurs de température dans $\text{Li}_{68}\text{Zn}_{16}\text{Ga}_{133}$						
atome	position	occupation	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}$
Ga(1)	12(i)	1,0	0,3643(4)	0,3401(4)	0,1940(2)	0,013(1)
Ga(2)	12(i)	1,0	-0,0238(4)	0,3406(4)	0,1943(2)	0,008(1)
Ga(3)	12(i)	1,0	0,1058(4)	0,2113(4)	0,0202(2)	0,012(1)
Ga(4)	12(i)	1,0	0,3360(4)	0,4796(4)	0,1342(2)	0,013(1)
Ga(5)	12(i)	1,0	0,1826(4)	0,1888(4)	0,2498(2)	0,008(1)
Ga(6)	12(i)	1,0	0,1427(4)	0,4787(4)	0,1341(2)	0,013(1)
Ga(7)	12(i)	1,0	0,2096(4)	0,4185(4)	0,0413(1)	0,011(1)
Ga(8)	12(i)	1,0	0,1277(4)	0,0639(4)	0,0805(2)	0,011(1)
Ga(9)	12(i)	1,0	0,2502(4)	0,1248(4)	0,1629(1)	0,010(1)
Ga(10)	12(i)	1,0	0,2697(4)	0,5393(4)	-0,0492(2)	0,011(1)
Ga(11)	4(f)	0,3333	0,6666	0,3333	0,1965(5)	0,014(2)
Ga(12)	12(i)	1,0	0,4714(4)	0,2355(4)	0,1544(1)	0,013(1)
Ga(13)	12(i)	0,85(2)	0,4503(5)	0,5501(5)	0,0209(2)	0,016(2)
Ga(14)	4(f)	0,21(1)	0,3333	0,6667	0,1939(6)	0,011(4)
Li(1)	6(h)	0,5	0,217(5)	-0,217(5)	0,25	0,029(9)
Li(2)	12(i)	1,0	0,357(7)	0,062(7)	0,438(3)	0,029(9)
Li(3)	12(i)	1,0	0,145(8)	0,267(7)	0,129(3)	0,029(9)
Li(4)	12(i)	1,0	0,542(8)	0,087(7)	0,385(3)	0,029(9)
Li(5)	6(h)	0,5	0,429(5)	-0,429(5)	0,75	0,029(9)
Li(6)	4(f)	0,3333	0,6666	0,3333	-0,070(7)	0,029(9)
Li(7)	4(e)	0,3333	0,0	0,0	0,318(7)	0,029(9)
Li(8)	12(i)	1,0	0,944(8)	0,652(8)	0,442(4)	0,029(9)

La structure est caractérisée par la présence d'un polyèdre de Samson dont l'empilement est réalisé le long de l'axe  $z$  par mise en commun d'une face hexagonale avec un polyèdre homologue. L'environnement du polyèdre de Samson est tel que les faces pentagonales qui le composent se répartissent en deux catégories, celles qui sont disposées sur la ceinture du polyèdre (autour de  $z = 1/2$ ) et celles qui sont placées autour de la face hexagonale partagée (proches de  $z = 1/4$  ou  $z = 3/4$ ).



Chacune des faces pentagonales de la première catégorie appartient à un icosioctaèdre, alors que les autres font partie d'une cavité à 12 sommets dont la géométrie dérive de celle de l'icosaèdre, ces cavités sont associées trois à trois par mise en commun d'une arête, et reliées, dans le même plan, à d'autres cavités identiques par des liaisons courtes (2,412Å) qui constituent des arêtes de la face hexagonale partagée par deux polyèdres de Samson. Les empilements de polyèdres de Samson le long de l'axe  $z$  sont séparés des autres empilements des mailles adjacentes par des enchainements de polyèdres de jonction (icosioctaèdres et cavités à 12 sommets).

Les atomes de gallium et de zinc n'ont pas pu être différenciés dans cette structure. Les liaisons entre les cavités à 12 sommets (2,412Å), et les liaisons de ces mêmes cavités à l'icosaèdre central (2,418Å) apparaissent très courtes pour des liaisons Ga-Ga ou Zn-Zn ; toutefois, l'ordre de liaison correspondant, déduit d'un calcul d'orbitales moléculaires, est en accord avec une simple liaison. Des affinements de cette structure dans les groupes d'espaces hexagonaux supérieurs conduisent aux mêmes résultats, avec une moins bonne précision sur les positions atomiques et un résiduel électronique plus important.

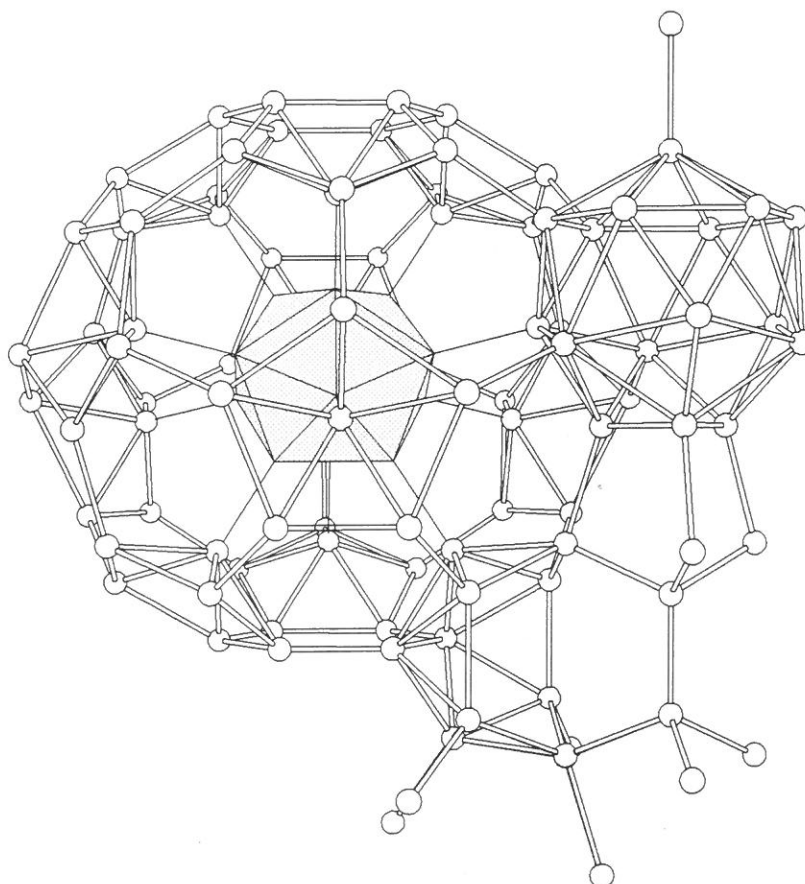


Figure III-23 : Représentation du polyèdre de Samson et des polyèdres de jonction dans  $\text{Li}_{68}\text{Zn}_{16}\text{Ga}_{133}$

#### IV - CONCLUSION

A la suite de la description des phases ternaires du gallium contenant des clusters architecturaux, nous donnons un tableau récapitulatif de leurs principales caractéristiques structurales. Les structures qui ont été déterminées dans ce travail sont marquées d'un astérisque.

Principales caractéristiques structurales des phases ternaires du gallium contenant des clusters.			
Phase	groupe d'espace	paramètres (Å, °)	type de polyèdre autre que l'icosaèdre
$\text{Li}_9\text{K}_3\text{Ga}_{28,83}$	Cmcm	$a = 25,794, b = 18,911, c = 13,497$	double-icosaèdre
* $\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19,57}$	Fmmm	$a = 24,666, b = 15,974, c = 45,271$	double-icosaèdre
* $\text{Na}_{6,25}\text{Rb}_{0,6}\text{Ga}_{20,02}$	Fmmm	$a = 25,086, b = 46,036, c = 16,043$	double-icosaèdre
* $\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49,57}$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	$a = 16,399, c = 35,479$	triple-icosaèdre
* $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$	Im3	$a = 13,568$	polyèdre de Samson
* $\text{Li}_{38}(\text{Zn}_{0,337}\text{Ga}_{0,663})_{101}$	P6/mmm	$a = 14,174, c = 13,535$	icosioctaèdre, double-icosioctaèdre
* $\text{Na}_{35}\text{Cd}_{24}\text{Ga}_{56}$	Fd3m	$a = 21,286$	icosioctaèdre
* $\text{Na}_{144}\text{Ag}_{33}\text{Ga}_{287}$	Fd3m	$a = 20,857$	icosioctaèdre
* $\text{Na}_{128}\text{Au}_{81}\text{Ga}_{275}$	Fmmm	$a = 16,087, b = 25,584, c = 46,859$	double-icosaèdre
* $\text{Na}_{17}\text{Cu}_6\text{Ga}_{46,5}$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	$a = 16,183, c = 35,190$	triple-icosaèdre fusionné
* $\text{Na}_{17}\text{Zn}_{12}\text{Ga}_{40,5}$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	$a = 16,268, c = 35,268$	triple-icosaèdre fusionné
* $\text{Li}_{68}\text{Zn}_{16}\text{Ga}_{133}$	$\text{P}\bar{3}1\text{c}$	$a = 13,657, c = 23,435$	icosioctaèdre
$\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$	P6/mmm	$a = 15,43, c = 8,998$	
$\text{Na}_{10}\text{Ga}_6\text{Sn}_3$	P42/mnm	$a = 14,576, c = 8,976$	
$\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$	C2/m	$a = 15,327, b = 8,907, c = 12,249, \beta = 129,6$	

Plusieurs remarques peuvent être faites sur le contenu de ce tableau :

La première concerne les phases contenant deux types de métaux alcalins (première partie du tableau), elles sont toutes affectées par la non-stoechiométrie, un ou plusieurs des atomes de gallium sur les clusters sont partiellement absents.

La deuxième est que les phases contenant un élément des groupes 11 et 12 sont toutes des phases stoechiométriques, le seul désordre qui peut y être observé est un désordre d'occupation lié à la présence de deux types d'atomes sur un même site.

La troisième est qu'il peut exister des phases dans lesquelles l'édifice cristallin est réalisé par un empilement alternant des clusters et des feuillets bidimensionnels.

Il semble que des facteurs électroniques conditionnent ces différents types de structures et d'empilement, ceci sera développé dans le chapitre suivant.

On peut également noter que dans toutes les phases, aussi bien les phases binaires que ternaires, à l'exception peut être des phases contenant de l'étain, les deux types de cavités les plus couramment rencontrées sont dans l'ordre : les cavités de Friauf (12 atomes) et les cavités à 15 atomes. Ceci est probablement une conséquence géométrique de l'empilement des icosaèdres, motifs de base dans ces phases.

*Références bibliographiques*





- 1- E. Zintl et G. Braüer, *Z. Phys. Chem.*, **B20(3/4)**, 245, (1933).
- 2- G. Bruzzone, *Acta Cryst.*, **B25**, 1206, (1969).
- 3- W.B. Pearson, *J. Less Common Metals*, **109**, L3, (1985).
- 4- W. Müller et J. Stöhr, *Z. Naturforsch.*, **32B**, 631, (1977).
- 5- J. Stöhr et H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **474**, 221, (1981).
- 6- C. Belin et R.G. Ling, *J. Solid State Chem.*, **45**, 290, (1982).
- 7- J. Stöhr et H. Schäfer, *Rev. Chim. Min.*, **19**, 122, (1982).
- 8- C. Belin, *Rev. Chim. Min.*, **21**, 263, (1984).
- 9- M. Tillard-Charbonnel, C. Belin et J.L. Soubeyroux, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **27b** 759, (1990).
- 10- M. Tillard-Charbonnel et C. Belin, *C.R. Acad. Sci., Série II*, **306**, 1161, (1988).
- 11- R.G. Ling et C. Belin, *Acta Cryst.*, **B38**, 1101, (1982).
- 12- U. Franck-Cordier, G. Franck-Cordier et H. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **37b**, 119, (1982).
- 13- U. Franck-Cordier, G. Franck-Cordier et H. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **37b**, 127, (1982).
- 14- C. Belin, *Acta Cryst.*, **B36**, 1339, (1980).
- 15- R.G. Ling et C. Belin, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **294**, 1083, (1982).
- 16- R.G. Ling et C. Belin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **480**, 181, (1981).
- 17- J.H.N. Van Vucht, *J. Less Common Metals*, **108**, 163, (1985).
- 18- C. Belin, *Acta Cryst.*, **B37**, 2060, (1981).
- 19- R.E. Marsh et F. H. Herbstein, *Acta Cryst.*, **B39**, 280, (1983).
- 20- B.F. Decker et J.S. Kasper, *Acta Cryst.*, **12**, 503, (1959).
- 21- C. Belin, *J. Solid State Chem.*, **50**, 225, (1983).
- 22- M. Charbonnel et C. Belin, *Nouv. J. Chim.*, **8**, 595, (1984).
- 23- M. Charbonnel et C. Belin, *J. Solid State Chem.*, **67(2)**, 210, (1987).
- 24- W.R. Busing, K.O. Martin et H.A. Lévy, *Report ORNL-TM305*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- 25- C. Belin et M. Charbonnel, *J. Solid State Chem.*, **64(1)**, 57, (1986).
- 26- R. Nesper, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **28(1)**, 58, (1989).
- 27- W. Blase et G. Cordier, *Z. Naturforsch.*, **44b**, 1479, (1989).
- 28- W. Blase et G. Cordier, *Z. Naturforsch.*, **44b**, 1011, (1989).
- 29- G.M. Sheldrick, "*Shelxs-86, Program for crystal structure solution*", Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstrasse 4, D3400 Göttingen, FRG.
- 30- G.M. Sheldrick, "*Shelx-76, Program for crystal structure determination*", University of Cambridge, Cambridge, England.
- 31- M. Tillard-Charbonnel et C. Belin, *J. Solid State Chem.*, **90(2)**, 270, (1991).
- 32- M. Tillard-Charbonnel, N. Chouaibi, C. Belin et J. Lapasset, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29**, 347, (1992).
- 33- M. Tillard-Charbonnel et C. Belin, *Mater. Res. Bull.*, **27**, 1277, (1992).



- 34- M. Tillard-Charbonnel, A. Chahine et C. Belin, *Z. Krist.*, soumis.
- 35- M. Tillard-Charbonnel, N. Chouaibi et C. Belin, *Z. Krist.*, **206**, 1, (1993).
- 36- M. Tillard-Charbonnel, N. Chouaibi, C. Belin et J. Lapasset, *J. Solid State Chem.*, **100(2)**, 220, (1992).
- 37- M. Tillard-Charbonnel, N. Chouaibi et C. Belin, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **315**, série II, 661, (1992).
- 38- M. Tillard-Charbonnel, A. Chahine et C. Belin, *Mater. Res. Bull.*, soumis.

## Chapitre IV

*Concepts sur le mode de liaison et la  
configuration électronique des clusters  
du gallium dans les phases  
intermétalliques.*

## I - INTRODUCTION

La constitution des phases intermétalliques, comme nous l'avons vu dans l'introduction générale, a fait l'objet de nombreuses tentatives d'interprétation. D'abord Laves [1], puis Hume-Rothery [2] et Pearson [3] ont essayé d'établir des règles permettant le classement de ces phases. La difficulté de classer les composés intermétalliques a été récemment soulignée par Nesper [4]. Pauling a interprété la liaison dans ces composés en terme de liaison covalente [5, 6] dont la polarité est fonction de la différence d'électronégativité entre les atomes participant à la liaison. Zintl [7-11] a étudié la transition entre liaison ionique et métallique dans les phases entre un élément électropositif et un élément du bloc *p*, d'où le nom générique de phase de Zintl qui a été donné à ces composés. Le concept de Zintl a ensuite été étendu, par Klemm et Busmann [12], à toutes les phases dans lesquelles s'effectue un transfert de charge vers le réseau anionique constitué. On attribue aux atomes de ces réseaux des charges formelles entières, -1 pour le gallium tétracoordiné dans LiGa, ou fractionnaires, -1,5 pour le gallium tricoordiné dans Li<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>. Li<sub>5</sub>Ga<sub>4</sub> constitue cependant un exemple intéressant, globalement la charge formelle du gallium est de -1,25, mais si l'on considère Li<sub>5</sub>Ga<sub>4</sub> comme 2 LiGa + Li<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>, on comprend qu'il y ait autant d'atomes de gallium tricoordinés que d'atomes tétracoordinés.

Malheureusement ce concept ne rend pas compte de toutes les structures et particulièrement celles des phases dans lesquelles l'un des constituants est largement majoritaire. Certaines phases présentent un réseau anionique qui ne vérifie pas la règle des (8-N) et n'obéit pas aux règles classiques de valence, elles sont qualifiées de déficientes en électrons.

Les éléments du bloc *p* peuvent s'associer en formant des agrégats, il existe un seuil critique (entre 2,8 et 3 électrons *p* par atome) au dessous duquel se forment des entités déficientes, Corbett [13] a montré que la formation des clusters nécessiterait au moins 2,2 électrons *p* par atome. Il apparait une très nette corrélation entre le nombre d'électrons disponibles et le type de structure ou de géométrie des agrégats formés. Les éléments situés à droite de la ligne de séparation de Zintl peuvent former, en milieu liquide, des agrégats sans ligands : les clusters nus. Dans la chimie du solide, ont été découverts des clusters nus des éléments du groupe 13 (In<sub>11</sub><sup>7-</sup>, Tl<sub>4</sub><sup>8-</sup>, Tl<sub>11</sub><sup>8-</sup> [14-16]), cependant les éléments du groupe 13 sont généralement trop pauvres en électrons pour permettre la formation de telles entités. L'association avec des éléments plus riches en électrons permet la formation d'espèces mixtes telles que TlSn<sub>9</sub><sup>3-</sup> [17].

Parmi les éléments du groupe 13, le bore constitue un cas particulier, il possède 3 électrons de valence pour quatre orbitales disponibles, ce qui a amené Pauling à le qualifier d'élément hypoélectronique [6], un tel élément peut augmenter sa valence en acceptant un électron. Le gallium est le premier élément de la colonne 13 à posséder une couche *d* remplie, il dispose donc de 13 électrons sur sa couche de valence pour seulement neuf orbitales disponibles, Pauling l'a classé dans la catégorie des éléments hyperélectroniques. Sur la base de la théorie de la résonance asynchrone de la liaison covalente<sup>1</sup> [18], Pauling donne au gallium une valence normale de 3,56, cependant une telle valence implique la participation des orbitales *d* du gallium dans la liaison.

Des calculs récents selon les méthodes de Hückel étendu ont confirmé que les électrons *d* n'intervenaient pas dans la liaison du gallium. La forme  $\alpha$  du gallium, forme stable dans les conditions normales de température et de pression, représente un arrangement covalent à seulement 3 électrons de valence par atome de gallium [19]. Si l'on considère pour le gallium une valence de 3, on peut calculer, en utilisant la formule de Pauling<sup>2</sup> et les données structurales du gallium  $\alpha$  [20], que la longueur d'une liaison simple entre deux atomes de gallium est de 2,458Å, cette valeur est inférieure à celles précédemment établies par Pauling lui-même en 1947 et en 1987 qui sont de 2,490 et 2,516Å [5, 21].

Le calcul de l'ordre de liaison pour la distance la plus courte de 2,484Å dans Ga  $\alpha$  en utilisant la formule de Pauling<sup>3</sup> donne une valeur de 0,91 proche d'une liaison simple à deux électrons, ce qui est en accord avec la description du gallium  $\alpha$  en terme de métal moléculaire avec des paires Ga<sub>2</sub> assurant des liaisons covalentes entre des unités moléculaires, cette description rend compte du double comportement moléculaire et métallique du gallium [22].

Le bore, grâce à l'apport électronique de ligands hydrogène (donneur d'un électron) est capable de former des boranes, clusters au sens défini par Cotton [23]. Ces clusters sont dits

1. Cette théorie rend compte du fait que dans un métal le nombre de coordination est généralement supérieur au nombre de paires électroniques, chaque répartition possible des paires constitue une structure résonante. Dans le cas où chaque atome conserve ses électrons de valence et reste neutre il s'agit de résonance synchrone, si par contre, tout en restant en accord avec le principe d'électronéutralité, certains atomes sont chargés il est question de résonance asynchrone. Le phénomène de résonance n'est possible que si l'on admet l'existence d'une orbitale que Pauling qualifie d'orbitale métallique qui serait responsable des propriétés de conduction de l'élément.

2.  $d_1 = 0,6 \log (v / \sum [c_i \times 10^{-d(i)/0,6}])$  où *v* est la valence, *c<sub>i</sub>* et *d(i)* le nombre de coordination et la longueur de liaison dans la couche *i*. Pour le gallium  $\alpha$ , les valeurs établies par Sharma et coll. [20] sont  $c_1 = 1$ ,  $c_2 = c_3 = c_4 = 2$ ,  $d(1) = 2,484$ ,  $d(2) = 2,691$ ,  $d(3) = 2,730$ ,  $d(4) = 2,788$ Å.

3.  $n = 10^{(d_1 - d(i))/0,6}$  où  $d_1$  est la longueur établie pour une simple liaison Ga-Ga et *d(i)* la longueur de la liaison pour laquelle on calcule l'ordre de liaison *n*

déficients électroniques car ils possèdent moins de paires électroniques disponibles que de liaisons.

La chimie des boranes n'est cependant pas transposable aux composés du gallium, en effet, l'instabilité du premier membre de la série des gallanes,  $\text{Ga}_2\text{H}_6$ , laisse présager de la difficulté à obtenir de telles espèces. Le gallium s'associe toutefois en clusters polyédriques dans ses phases intermétalliques, particulièrement dans les phases les plus riches en gallium qui présentent de très belles structures. Le gallium a un comportement différent de celui du bore dans les boranes, la compensation du déficit électronique n'est plus assurée grâce à des ligands extérieurs, mais par des "ligands" qui ne sont autre que les clusters eux-mêmes : chaque cluster partage en fait ses électrons externes avec les autres clusters environnants qui se comportent vis à vis de lui comme des ligands. Dans ces réseaux, la coordination autour d'un cluster polyédrique est parfois complétée par des liaisons mettant en jeu des atomes ou groupes d'atomes (polyèdres de jonction). En règle générale, les liaisons entre les polyèdres obéissent aux règles classiques de valence, ce sont des liaisons à deux centres et deux électrons ( $2c-2e$ ) ou des liaisons localisées à trois centres et deux électrons ( $3c-2e$ ).

Un exemple typique de réseau à clusters de gallium est observé dans la phase  $\text{K}_3\text{Ga}_{13}$  dont la maille élémentaire contient quatre icosaèdres (polyèdres fermés à 12 sommets) et quatre octaédraèdres (polyèdres fermés à 11 sommets) [24]. Ces polyèdres sont connectés entre eux par des liaisons directes ainsi que par des liaisons faisant intervenir des atomes de gallium tri et tétracoordinés. Les distances interatomiques sur les polyèdres sont plus grandes que celles observées pour les liaisons entre polyèdres. Sur l'icosaèdre la moyenne des distances est de  $2,702\text{Å}$ , sur l'octaédraèdre elle est de  $2,658\text{Å}$ , alors que les distances entre polyèdres sont respectivement de  $2,487$ ,  $2,500$  et  $2,571\text{Å}$  pour les liaisons icosaèdre-icosaèdre, icosaèdre-octaédraèdre et octaédraèdre-octaédraèdre. Les liaisons avec les atomes de gallium isolés ont des longueurs comprises entre  $2,511$  et  $2,536\text{Å}$  dans le cas des atomes tétracoordinés et entre  $2,482$  et  $2,529\text{Å}$  dans le cas des atomes tricoordinés.

Il apparaît clairement que si la liaison entre les polyèdres peut être analysée en terme de liaison classique à  $2c-2e$ , ce n'est pas le cas pour la liaison sur les polyèdres pour laquelle on doit considérer une déficience électronique et qui de ce fait doit être analysée en terme de liaison délocalisée.

Le travail de Longuet-Higgins et *coll.* appliqué à la liaison dans les borures métalliques du type  $\text{MB}_6$  a contribué à une meilleure compréhension de la liaison dans les systèmes déficients [25]. La structure d'un icosaèdre régulier de bore dans un borane  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  a été prédite sur la base d'un calcul d'orbitales moléculaires par la méthode OM-LCAO [26]. En dehors des boranes [27], de tels clusters icosaédriques ont été observés dans le bore élémentaire [28] ainsi que dans de nombreuses phases du bore telles que  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{B}_{13}\text{C}_2$ ,  $\text{B}_{50}\text{N}_2$  ou  $\text{B}_{50}\text{C}_2$  [29-34].



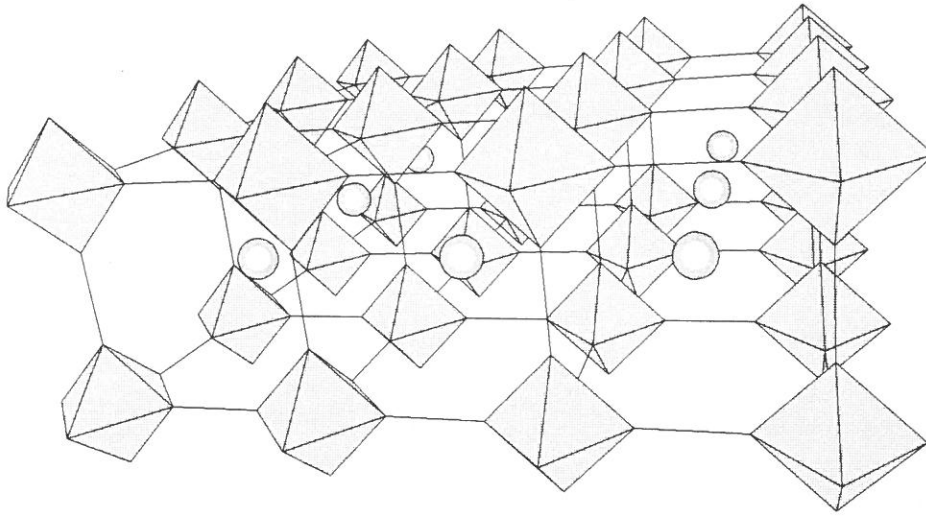


Figure IV-1 : Représentation de la structure de  $\text{KB}_6$  (cubique,  $a = 4.2325\text{\AA}$ ), référence [35].  
Les clusters octaédriques sont reliés par des liaisons  $2\ c-2\ e$ .

Dans l'icosaèdre, Longuet-Higgins considère que chaque atome de bore met en jeu quatre orbitales atomiques (une orbitale  $2s$  et trois orbitales  $2p$ ), les 48 orbitales atomiques sont réparties en 12 orbitales  $2s$ , 12 orbitales radiales  $2p$  orientées vers le centre de l'icosaèdre et 24 orbitales tangentielles  $2p$  réparties sur la surface du cluster. Parmi les 48 orbitales moléculaires résultant de la combinaison de ces orbitales atomiques, 12 sont essentiellement externes et sont utilisées dans la formation des liaisons exocycliques, les orbitales restantes se répartissent en 13 orbitales liantes et 23 orbitales antiliantes, les deux groupes étant séparés par un gap HOMO-LUMO<sup>4</sup> substantiel.

Le point important à souligner est la haute dégénérescence des deux orbitales HOMO et LUMO, de symétries respectives  $U_u$  et  $U_g$  pour la symétrie icosaédrique parfaite, un compte exact de 26 électrons est nécessaire à la stabilité du squelette de l'icosaèdre pour obtenir un système à couche de valence complète (closed shell configuration).

L'orbitale symétrique de plus basse énergie ( $A_g$ ) résulte de la combinaison totalement en phase des orbitales radiales dans laquelle il n'y a pas de participation des orbitales tangentielles. En réalité, même les orbitales dirigées vers l'extérieur du cluster possèdent un caractère hybride  $sp$ .

4. HOMO : Highest occupied molecular orbital. C'est l'orbitale occupée de plus haute énergie  
LUMO : Lowest unoccupied molecular orbital. C'est l'orbitale vide de plus basse énergie.

La différence énergétique entre ces deux niveaux est en quelque sorte une mesure de la stabilité de la molécule considérée.



Energie

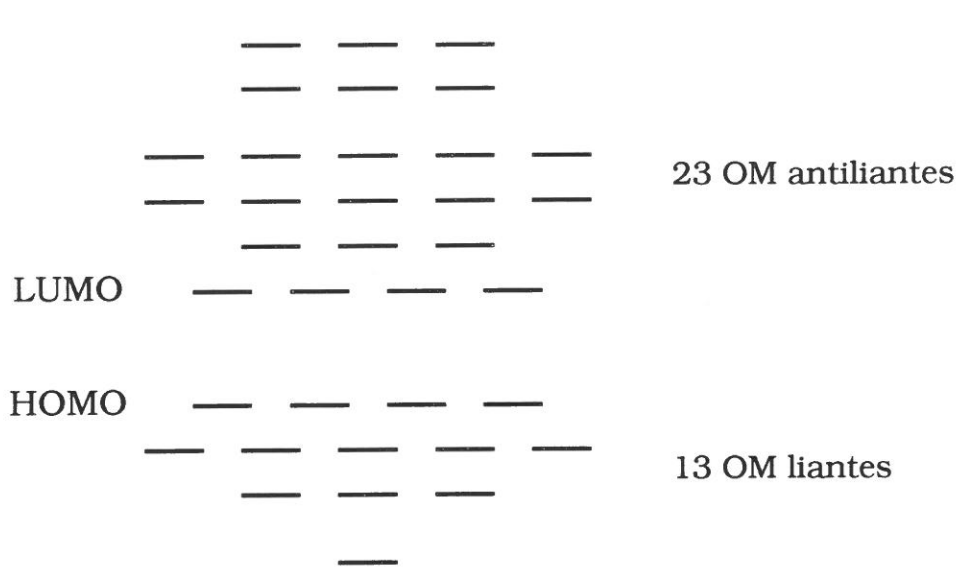


Figure IV-2 : Diagramme d'orbitales moléculaires pour la molécule icosaédrique  $B_{12}H_{12}^{2-}$

Par le passé, Lipscomb a utilisé une méthode topologique, la méthode STYX, pour décrire les composés à déficience électronique [36-38]. Cette méthode, basée sur le concept de la liaison multicentrique localisée, s'est révélée particulièrement efficace dans la rationalisation et même dans la prédiction de certaines géométries moléculaires, mais elle ne donne pas de résultat satisfaisant lorsqu'il s'agit d'interpréter des polyèdres de haute nucléarité pour lesquels il faudrait prendre en compte de nombreuses structures résonantes.

Une autre approche a été développée par Wade [39], puis par Mingos [40] pour déterminer la configuration électronique d'un cluster (electronic closed shell requirement) c'est à dire le nombre d'orbitales liantes de squelette. Cette méthode est connue sous l'appellation anglo-saxonne "Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory" (PSEPT). Ces règles s'appliquent avec succès aux boranes et carboranes, elles peuvent également être étendues aux cluster nus des éléments du bloc  $p$ , il suffit pour cela de considérer que chaque atome possède une paire électronique externe non liante.

Les clusters observés dans les phases intermétalliques du gallium peuvent aussi être analysés de cette façon. Comme le confirme King dans un récent article traitant de la place de l'icosaèdre dans la chimie inorganique [41], le gallium possède neuf orbitales de valence ( $sp^3d^5$ ) mais les paires électroniques occupant les orbitales  $d$  doivent être considérées comme des paires non liantes, il ne reste donc que quatre orbitales ( $sp^3$ ) qui vont intervenir dans la liaison. On se retrouve dans la même situation que dans le cas des clusters de bore où chaque atome du cluster dispose de quatre orbitales.

Dans le cas général d'un cluster polyédrique à faces triangulaires constitué de  $n$  atomes, on doit considérer  $4n$  orbitales atomiques :

- $n$  orbitales hybrides  $sp$  à fort caractère  $s$  dirigées vers l'extérieur du cluster
- $n$  orbitales radiales hybrides  $sp$  à fort caractère  $p$  orientées vers le centre du cluster
- $2n$  orbitales  $p$  tangentielles à la surface du cluster.

Les premières orbitales participent à la liaison avec les ligands ou décrivent une paire électronique externe non liante, les  $n$  orbitales radiales orientées vers le centre du cluster se combinent pour donner une orbitale liante de basse énergie et  $n-1$  orbitales antiliantes de haute énergie, et les  $2n$  orbitales tangentielles se combinent pour former  $n$  orbitales liantes et  $n$  orbitales antiliantes.

Pour un cluster à  $n$  sommets, il y a donc  $n$  orbitales exocycliques liantes,  $n+1$  orbitales liantes de squelette et  $2n-1$  orbitales antiliantes. Ce cluster sera qualifié de *closo* s'il est constitué exclusivement de faces triangulaires et si le nombre de paires électroniques  $p$  disponibles pour la stabilisation du squelette est égal à  $n+1$ . La géométrie d'un polyèdre à  $n$  sommets dérive du polyèdre *closo* de base de nucléarité  $a$ , si  $n = a$  il est évident qu'il s'agit du polyèdre *closo* lui-même, si  $n = a-1$ ,  $a-2$ ,  $a-3$ , il s'agit de polyèdres *nido*, *arachno*, *hypho* dont les géométries sont déduites du polyèdre *closo* par suppression du nombre correspondant de sommets. Un cluster à  $n$  atomes sera donc stabilisé par  $n+1$  paires électroniques de squelette (PES) s'il est *closo*,  $n+2$  PES s'il est *nido*, etc...

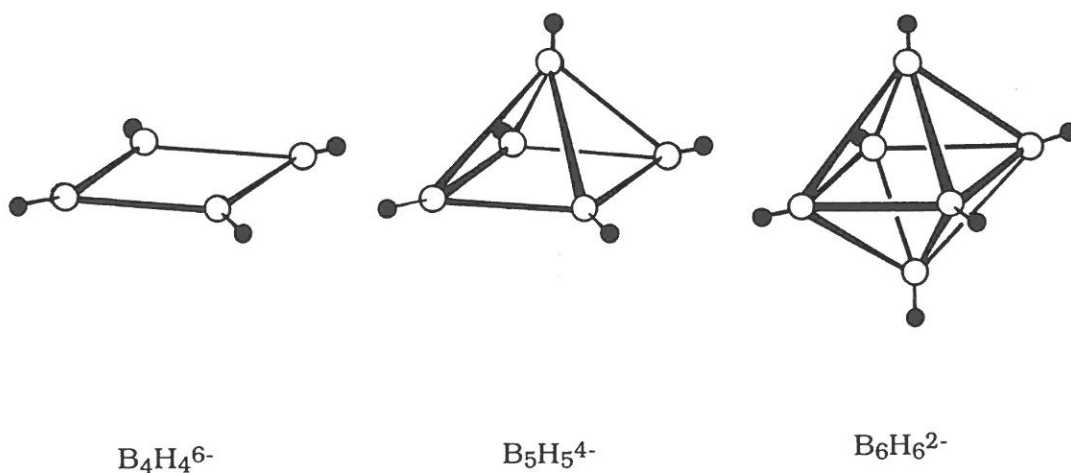


Figure IV-3 : La famille des boranes : clusters à 7 PES (paires électroniques de squelette),  $B_6H_6^{2-}$  *closo*,  $B_5H_5^{4-}$  *nido* et  $B_4H_4^{6-}$  *arachno*.

Cependant il faut remarquer que si ces règles s'appliquent bien à la majorité des cas, il existe des exceptions particulièrement pour les polyèdres de haute nucléarité, par exemple l'icosioctaèdre, cluster *closo* à 16 sommets, est stabilisé par  $2n+4$  électrons de squelette ( $n+2$  PES).

Selon les règles de Wade-Mingos, dans la phase  $K_3Ga_{13}$ , les polyèdres *closo*  $Ga_{12}$  et  $Ga_{11}$  sont stabilisés respectivement par 13 et 12 PES, les liaisons entre les polyèdres sont considérées comme des liaisons  $2c-2e$ . Sur les trois électrons de valence du gallium, un est utilisé dans la liaison *exo* et deux participent à la liaison sur le cluster ; si tous les sommets du polyèdre sont engagés dans des liaisons, un compte de  $2n+2$  électrons implique que le polyèdre a été réduit par deux électrons, on lui attribue donc une charge formelle -2. Un atome tétracoordiné aura une charge formelle de -1 pour satisfaire à la règle de l'octet, un atome tricoordiné sera considéré comme neutre, dans ces conditions le composé  $K_3Ga_{13}$  peut être formulé  $6K^+, Ga_{12}^{2-}, Ga_{11}^{2-}, 2Ga^-, Ga^0$ .

Décompte électronique pour la phase intermétallique  $K_3Ga_{13}$  ( $Z = 8$ ).

$Ga_{12}$ : électrons de squelette	$26 \times 4 =$	104
$Ga_{12}$ : participation aux liaisons <i>exo</i>	$12 \times 4 =$	48
$Ga_{11}$ : électrons de squelette	$24 \times 4 =$	96
$Ga_{11}$ : participation aux liaisons <i>exo</i>	$11 \times 4 =$	44
Ga tétracoordinés : participation à la liaison	$4 \times 8 =$	32
Ga tricoordinés : participation à la liaison	$3 \times 4 =$	12
Nombre d'électrons nécessaires à la stabilisation du réseau de gallium		336
Nombre d'électrons de valence (K et Ga)	$(3 + 39) \times 8 =$	336

Pour cette phase, le décompte électronique montre que le nombre d'électrons de valence correspond exactement au nombre d'électrons nécessaires à la stabilisation du réseau dans l'hypothèse d'un transfert électronique total du métal alcalin vers le réseau anionique tridimensionnel de gallium qui est alors considéré comme un macroanion.

## II - LES PHASES INTERMETALLIQUES BINAIRES DU GALLIUM

Le système binaire LiGa est riche en composés intermétalliques, la petite taille du lithium autorise, en effet, divers arrangements structuraux. Dans  $Li_3Ga_2$ , les atomes de gallium sur les feuillets sont tétracoordinés avec une configuration quasi tétraédrique [42]. Une charge formelle de -1.5 est indispensable pour compléter la couche de valence du gallium ( $3Li^+, 2Ga^{1.5-}$ ), la géométrie est intermédiaire entre une conformation  $sp^2$  pour  $Ga^0$

sans paire libre et une conformation  $sp^3$  pour  $Ga^{2-}$  avec une paire libre, la géométrie observée est plus proche de ce dernier cas et en accord avec la théorie VSEPR [43].

Dans les chaînes de gallium de  $Li_2Ga$  [42], un angle de  $112,5^\circ$  est observé, l'augmentation du taux de lithium s'accompagne d'une décroissance du degré d'hybridation  $sp^3$  et la conformation doit être intermédiaire entre une géométrie triangulaire avec une paire libre ( $Ga^-$ ) et une géométrie tétraédrique avec deux paires libres ( $Ga^{3-}$ ).

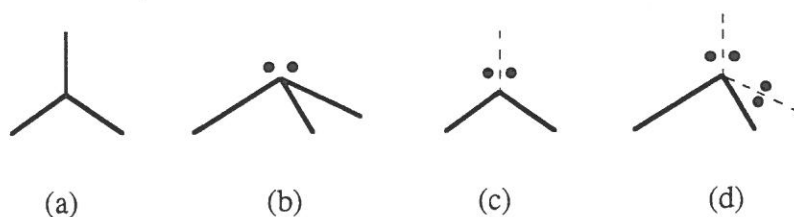


Figure IV-4 : Différentes configurations du gallium : (a) triangulaire plan  $sp^2$  ( $Ga^0$ ), (b) tétraédrique  $s^2p^3$  ( $Ga^{2-}$ ) avec une paire libre, (c) triangulaire plan  $s^2p^2$  ( $Ga^-$ ) avec une paire libre, (d) tétraédrique  $s^2p^4$  ( $Ga^{3-}$ ) avec deux paires libres.

Dans la phase  $Li_5Ga_4$ , le gallium forme un réseau de doubles couches [44], la formulation ionique  $2(Li^+,Ga)+(3Li^+,2Ga^{1,5-})$  rend compte de l'interprétation de cette phase comme dérivant à la fois de  $LiGa$  où le gallium est tétracoordiné, et de  $Li_3Ga_2$  où le gallium est tricoordiné.

Avec un nombre plus faible d'électrons de valence par atome de gallium (3,28), la phase  $Li_2Ga_7$  est caractérisée par la présence de clusters icosaédriques dont les douze sommets sont liés, soit à des icosaèdres, soit à des atomes de gallium tétracoordinés [45].

Décompte électronique pour la phase intermétallique  $Li_2Ga_7$  ( $Z = 6$ ).

$Ga_{12}$ : électrons de squelette	$26 \times 3 =$	78
$Ga_{12}$ : participation aux liaisons exo	$12 \times 3 =$	36
$Ga$ tétracoordiné : participation à la liaison	$4 \times 6 =$	24
Nombre d'électrons nécessaires à la stabilisation du réseau de gallium		138
Nombre d'électrons de valence (Li et Ga)	$(2 + 21) \times 6 =$	138

L'application des règles de Wade, en considérant les liaisons entre les polyèdres comme des liaisons  $2c-2e$ , montre que  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  (formule correspondant à l'occupation de  $2/3$  du site du lithium) est une phase parfaitement équilibrée électroniquement.

L'interprétation de la phase  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$  [46, 47] est beaucoup plus complexe à cause de l'existence de déficiences atomiques sur les polyèdres, icosaèdres *nido* qui prennent en sandwich un atome de lithium, et de la présence de désordre sur le polyèdre à 17 sommets. Un nombre total d'électrons de 96 sur le polyèdre  $\text{Ga}_{11}\text{LiGa}_{11}$  a été calculé selon la méthode de Hückel généralisée ; chacun des atomes de gallium étant impliqué dans une liaison exo, il reste 52 électrons de squelette, valeur qui est égale à deux fois le compte du polyèdre parent *closo* moins deux. Par la même méthode un nombre de 38 électrons de squelette a été établi pour le polyèdre déficient à 17 sommets. Sur ce polyèdre les atomes Ga(14), reproduits par un miroir, ont un facteur d'occupation de 53% ; malgré la possibilité pour ces deux atomes d'être simultanément absents de sites qui ne sont pas adjacents, le compte électronique sur le polyèdre n'est pas affecté car ils ne sont pas adjacents. Burdett et Canadell [48] ont montré que le départ d'atomes de sites adjacents sur les clusters *closo* pouvaient affecter le compte électronique dans le sens d'une diminution (en général quatre électrons). Le taux d'occupation de 50% pour le site de Ga(10) complique également les choses, mais le calcul d'orbitales moléculaires montre que le compte est toujours égal à 38 électrons. Des paires électroniques libres sont affectées aux atomes Ga(19) et Ga(13) qui ne sont pas liés vers l'extérieur.

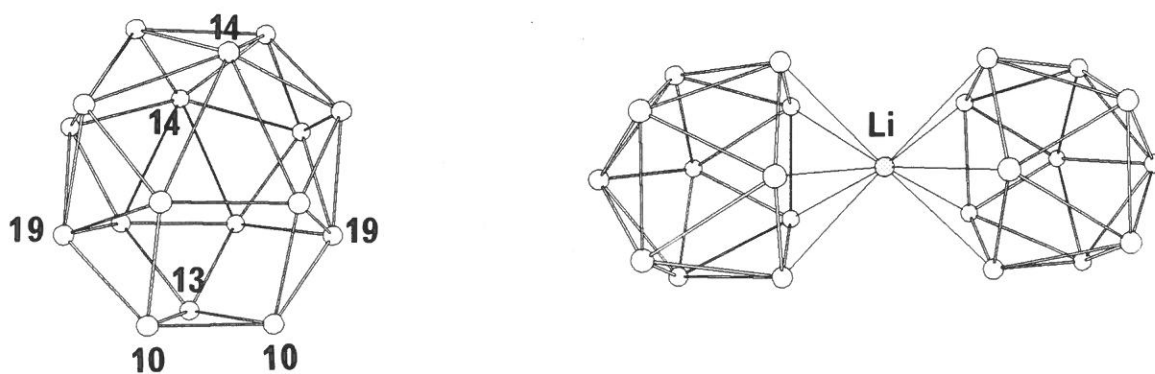


Figure IV-5 : Représentation des polyèdres  $\text{Ga}_{17}$  et  $\text{Ga}_{11}\text{LiGa}_{11}$  dans  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$ .

Malgré toutes les difficultés rencontrées, le décompte électronique établi pour cette phase est en bon accord avec le nombre d'électrons de valence disponibles (en tenant compte de la formule  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$  établie par le diagramme de phases et le dosage spectrophotométrique), car la structure cristalline est mal résolue au niveau des atomes de lithium.

Tentative d'interprétation électronique de la phase intermétallique  $\sim\text{Li}_5\text{Ga}_9$ .

$\text{Ga}_{12}$ : électrons de squelette	$26 \times 4 =$	104
$[\text{Ga}_{11}\text{LiGa}_{11}]$ : électrons de squelette	$52 \times 4 =$	208
$\text{Ga}_{17}$ : électrons de squelette	$38 \times 4 =$	152
Ga tétracoordiné : participation à la liaison	$4 \times 24 =$	96
électrons libres (paires non liantes) sur le polyèdre à 17 sommets : atomes Ga(13) et Ga(19) <sup>(a,b)</sup>	$2 \times 13,18 =$	26,36
liaisons exo polyédriques : participation <sup>(c)</sup>		= 205,4
Nombre d'électrons nécessaires à la stabilisation du réseau de gallium		792
Nombre d'électrons de valence (121,7 Li et 218,8 Ga) pour $\text{Li}_5\text{Ga}_9 \sim\text{LiGa}_{1,8}$ (diagramme de phases)		778

(a) la numérotation des atomes est celle donnée dans la référence [46].

(b) en accord avec la non-stoechiométrie de Ga(13).

(c) incluant le remplacement des liaisons exo sur les atomes déficitaires par des paires libres sur l'icosaèdre et le polyèdre à 17 sommets.

Quatre structures ont été déterminées dans le système sodium-gallium, il s'agit de  $\text{NaGa}_4$ ,  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ (I),  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ (II) et  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$  [49-52]. A l'exception de  $\text{NaGa}_4$ , ces phases contiennent des icosaèdres ainsi que des polyèdres ouverts à 15 sommets qui jouent le rôle de polyèdres de jonction, il n'y a pas en effet d'atomes de gallium isolés tri ou tétracoordinés dans ces structures. La différence entre la phase  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ (I) rhomboédrique et les deux phases orthorhombiques,  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ (II) et  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$ , réside principalement dans la manière dont s'établissent les connexions entre les polyèdres. Dans la phase rhomboédrique, six des sommets de l'icosaèdre de type (A) ne sont pas liés vers l'extérieur mais tous les atomes du polyèdre à 15 sommets possèdent une liaison vers l'extérieur, alors que dans les phases orthorhombiques ( $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ (II) et  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$ ) l'icosaèdre correspondant et le polyèdre à 15 sommets ont respectivement trois et deux atomes qui ne participent pas à des liaisons externes.

Des calculs d'orbitales moléculaires (EHMO) effectués récemment [53] par Burdett et Canadell ont permis d'établir pour le polyèdre à 15 sommets des nombres d'électrons de squelette de 44 et 46, respectivement dans les phases rhomboédrique et orthorhombiques. Dans ces conditions, les deux phases  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$  sont parfaitement équilibrées électroniquement. Pour la phase  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$ , qui diffère de  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ (II) par la présence d'un



atome de sodium supplémentaire à l'intérieur d'une cavité de Friauf, il y a 4 électrons de plus que le nombre d'électrons requis.

Dans un traitement en orbitales localisées, le polyèdre à 15 sommets dans la phase rhomboédrique, avec 44 électrons de squelette, serait considéré comme formé par 21 liaisons 2 *c-2 e* avec des distances relativement courtes entre les atomes tétracoordinés et une liaison 3 *c-2 e* entre les atomes pentacoordinés. Une longueur de liaison de 2,537Å pour un atome tétracoordiné est assez proche de longueur de la liaison simple Ga-Ga de 2,502Å dans le gallium  $\alpha$  [20].

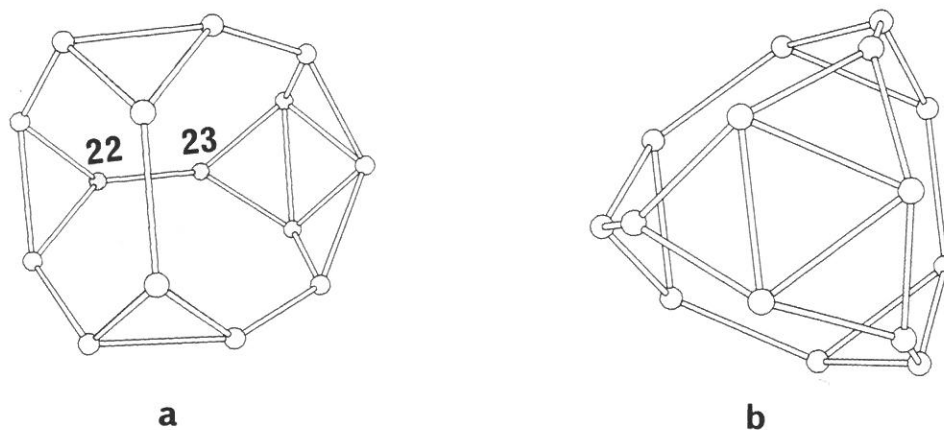


Figure IV-6 : Les polyèdres de jonction  $Ga_{15}$  : (a) dans  $Na_{22}Ga_{39}$ , (b) dans  $Na_7Ga_{13}(I)$

Décompte électronique pour la phase intermétallique  $Na_7Ga_{13}(I)$  ( $Z = 18$ ).

$Ga_{12}$ (A) : électrons de squelette	$26 \times 9 =$	234
$Ga_{12}$ : participation aux liaisons exo	$12 \times 9 =$	108
$Ga_{12}$ (B) : électrons de squelette	$26 \times 3 =$	78
$Ga_{12}$ : participation aux liaisons exo	$6 \times 3 =$	18
$Ga(7)^{(a)}$ paires électroniques libres	$12 \times 3 =$	36
$Ga_{15}$ : électrons de squelette	$44 \times 6 =$	264
$Ga_{15}$ : participation aux liaisons exo	$15 \times 6 =$	90

Nombre d'électrons nécessaires à la stabilisation du réseau de gallium 828

Nombre d'électrons de valence (Na et Ga) 828

(a) en accord avec la numérotation dans la référence [50].

Dans la phase orthorhombique  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{II})$ , le polyèdre de jonction à 15 atomes possède 46 électrons de squelette. Une des distances interatomiques mettant en jeu deux atomes de coordination 4 est plus courte ( $2,427\text{\AA}$ ) que celles qui sont généralement observées pour des liaisons  $2c-2e$  entre les polyèdres, mais également plus courte que la distance correspondante dans  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{I})$  qui est de  $2,537\text{\AA}$ . L'utilisation de la formule de Pauling permet de calculer un ordre de liaison de 1,41. Comme cela a été suggéré par King [54] et confirmé ensuite par Burdett et Canadell [53], cette liaison peut être considérée comme l'un des premiers exemples de double liaison gallium-gallium dans une phase intermétallique.

Décompte électronique pour les phases  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{II})$  ( $Z = 12$ ) et  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$  ( $Z = 4$ ).

$\text{Ga}_{12}(\text{A})$ : électrons de squelette	$26 \times 4 =$	104
$\text{Ga}_{12}$ : participation aux liaisons exo	$12 \times 4 =$	48
$\text{Ga}_{12}(\text{B})$ : électrons de squelette	$26 \times 4 =$	104
$\text{Ga}_{12}$ : participation aux liaisons exo	$9 \times 4 =$	36
$\text{Ga}(17)$ et $2 \times \text{Ga}(18)$ : paires électroniques libres <sup>(a)</sup>	$6 \times 4 =$	24
$\text{Ga}_{15}$ : électrons de squelette	$46 \times 4 =$	184
$\text{Ga}_{15}$ : participation aux liaisons exo	$13 \times 4 =$	52
Nombre d'électrons nécessaires à la stabilisation du réseau de gallium		552
Nombre d'électrons de valence pour $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{II})$	$=$	552
(Na et Ga) pour $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$	$=$	556

<sup>(a)</sup> numérotation dans la référence [51], dans  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$  ces atomes sont appelés Ga(19) et Ga(5) respectivement.

A partir d'un calcul d'orbitales moléculaires, nous avons déduit un ordre de liaison de 1,69 pour la liaison courte Ga(22)-Ga(23) dans  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$ . Les ordres de liaison calculés autour de ces atomes correspondent à des valences respectives de 3,86 et 3,95 ce qui indique clairement qu'il n'y a pas de paire électronique libre externe sur ces deux atomes. Il est bien évident que pour atteindre une charge formelle de -14 pour le polyèdre  $\text{Ga}_{15}$ , la plupart des atomes de gallium doivent être réduits par les métaux alcalins. La somme des angles autour des atomes Ga(22) et Ga(23), respectivement de  $332,8$  et  $341,9^\circ$ , est caractéristique d'un aplatissement par rapport à la disposition des atomes correspondants dans le même polyèdre ( $319$  et  $326,8^\circ$ ) et à celle des atomes équivalents dans  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{I})$  ( $323,4$  et  $325,5^\circ$ ). La

somme des ordres de liaison sur le triangle formé par les atomes pentacoordinés est de 1,27, valeur qui reste à peu près compatible avec une description en terme de liaison localisée  $3\ c-2\ e$ .

$\text{NaGa}_4$ , avec un taux de gallium plus élevé, est la seule phase du système Na-Ga qui ne contienne pas de clusters. Elle est constituée de feuillettes de pyramides à base carrée partageant leurs arêtes, ces feuillettes perpendiculaires à l'axe  $z$  sont liés par des liaisons Ga-Ga qui sont considérées comme des liaisons  $2\ c-2\ e$ . Parmi les composés intermétalliques dont la stoechiométrie est proche de 1 : 4, pourquoi la phase  $\text{K}_3\text{Ga}_{13}$  possède-t-elle une structure basée sur des clusters de gallium alors que  $\text{NaGa}_4$ , avec une structure isotype de  $\text{BaAl}_4$  ( $D_{13}$ ), ne contient pas de clusters?

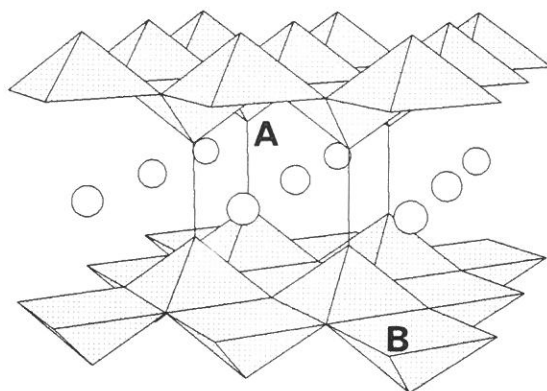


Figure IV-7 : Structure de la phase  $\text{NaGa}_4$  (structure type  $D_{13}$ )

La structure quadratique de type  $D_{13}$  est l'une des plus couramment rencontrées dans les systèmes intermétalliques, il semble donc que l'arrangement des atomes dans une telle structure ne soit que peu dépendant du nombre d'électrons mais plutôt dépendant de facteurs liés à la taille des atomes. En fait il a été prouvé qu'un tel arrangement est possible pour un large éventail de concentrations en électrons de valence. Des propriétés intéressantes sont peut être à attendre de structures contenant des métaux de transition [55], des travaux récents sur les phases  $\text{AB}_2\text{P}_2$  avec  $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $B = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  ont montré que les orbitales axiales sur la liaison P-P interfeuillettes sont plus ou moins remplies en fonction de la richesse en électrons de l'élément de transition (remplissage des orbitales liantes seulement ou à la fois des orbitales liantes et antiliantes), ce qui conduit à des variations notables de la longueur de liaison P-P interfeuillettes [56]. La comparaison des paramètres structuraux des composés  $\text{MGa}_4$  dans la série  $M = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Yb}$  et  $\text{Eu}$ , montre que, mis à part Yb, le rapport des paramètres de maille  $c/a$  est inversement proportionnel au rapport des rayons atomiques  $R_M/R_{\text{Ga}}$  et la structure  $D_{13}$  est observée pour des valeurs du rapport atomique comprises entre 1,35 et 1,57. Les composés  $\text{SrIn}_4$ ,  $\text{SrTl}_4$ ,  $\text{BaTl}_4$ ,  $\text{CaIn}_4$  et  $\text{CaTl}_4$ , avec des rapports  $R_M/R_{\text{Ga}}$  respectifs de 1,29, 1,25, 1,29, 1,19 et 1,15, n'appartiennent pas à la catégorie structurale  $D_{13}$ ,

il en serait de même pour l'hypothétique composé  $\text{KGa}_4$  avec un rapport de 1,67. Fort heureusement le rapport des rayons atomiques de 1,55 pour le composé  $\text{BaAl}_4$ , composé type de cette famille structurale, se place dans le bon domaine!

Rapports  $\text{RM/RGa}$  et  $c/a$  pour les composés quadratiques  $\text{MGa}_4$ .

	Na	Yb	Ca	Eu	Sr	Ba
$\text{RM/RGa}$	1,35	1,37	1,40	1,48	1,53	1,57
$c/a$	2,66	2,42	2,44	2,43	2,41	2,37

rapports des rayons atomiques  $\text{RM/RGa}$  d'après Pauling (CN = 12) référence [18]

rapport  $c/a$  d'après les références [49] (Na), [57] (Ca, Sr, Ba), [58] (Yb), [59] (Eu)

La structure de  $\text{NaGa}_4$  contient deux types d'atomes de gallium, les uns (A) participent à la liaison interfeuilletts ( $2,507\text{\AA}$ ), ils ont quatre voisins sur la base pyramidale situés à  $2,631\text{\AA}$ . Les atomes de type (B) ont quatre voisins (A) à  $2,631\text{\AA}$  et un voisin (B) à  $2,991\text{\AA}$ . Un calcul effectué avec la formule de Pauling en considérant que la longueur de la liaison simple Ga-Ga est de  $2,516\text{\AA}$  donne des ordres de liaison de 1,03 pour la liaison interfeuilletts  $d(\text{A-A})$ , 0,643 pour les liaisons entre le sommet et la base pyramidale  $d(\text{A-B})$  et 0,162 pour la liaison entre les atomes de la base pyramidale  $d(\text{B-B})$ . Dans l'hypothèse où il n'existe pas d'interaction liante avec les atomes de sodium, c'est à dire que le sodium est présent sous forme de cation, la valence moyenne du gallium dans  $\text{NaGa}_4$  est de 3,41. A titre de comparaison cette valeur est de 3,70 dans  $\text{CaGa}_4$  avec une liaison interfeuilletts de  $2,577\text{\AA}$  (les deux autres distances étant de  $2,581$  et  $3,090\text{\AA}$ ). Des valeurs inférieures de la valence seraient obtenues avec une longueur de  $2,490$  au lieu de  $2,516\text{\AA}$  pour la liaison simple Ga-Ga. Le point important à retenir est que la valence varie dans le même sens que le nombre d'électrons de valence par atome de gallium (3,25 pour  $\text{NaGa}_4$  et 3,50 pour  $\text{CaGa}_4$ ).  $\text{CaGa}_4$  subit une déformation monoclinique [60] avec une distance interfeuilletts de  $2,478\text{\AA}$ . La valence dans ce cas est également très proche du nombre d'électrons de valence par atome de gallium qui est de 3,5 si l'on considère que le calcium est totalement ionisé. La ressemblance entre les phases  $\text{NaGa}_4$  et  $\text{CaGa}_4$  est facile à comprendre si l'on considère que les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  sont de tailles voisines et peuvent être interchangés dans de nombreux composés. Au delà du calcium, il apparait une discontinuité dans les rayons ioniques des éléments de la deuxième colonne. C'est curieusement à ce moment là que la valence apparente du gallium diminue avec des distances interfeuilletts de  $2,607$  et  $2,659\text{\AA}$  pour  $\text{SrGa}_4$  et  $\text{BaGa}_4$ . En l'absence de données structurales précises pour les phases isomorphes avec les éléments alcalino-terreux, il est difficile d'établir une conclusion en ce qui concerne le degré de liaison métallique dans ces phases.

Un traitement de ces structures en termes d'orbitales moléculaires localisées ne donne pas de résultat satisfaisant. Les atomes de gallium sont disposés sur des pyramides à base carrée orientées alternativement vers le haut et vers la bas, l'atome (A) est lié à un atome équivalent d'une autre couche, l'atome (B) est commun à la base de quatre pyramides. Sur la base d'une hybridation  $sp^3$  sept orbitales atomiques sont attribuées à la pyramide (trois orbitales proviennent de l'atome (A) et une orbitale provient de chacun des atomes (B)). La combinaison de ces orbitales doit donner trois orbitales liantes ( $a_1$  et  $e$ ) et quatre orbitales antiliantes ; une liaison  $2c-2e$  est localisée entre les sommets de deux pyramides opposées. Considérant qu'il y a quatre pyramides par maille cristalline et deux liaisons interfeuillets, la liaison dans la maille devrait mettre en jeu 14 orbitales moléculaires, ce qui coïncide avec le nombre d'électrons de valence pour deux formules dans  $BaGa_4$  (28  $e$ ) mais pas dans le cas de  $NaGa_4$  (26  $e$ ). Ces phases seraient certainement mieux interprétées par des calculs de bandes (DOS COOP).

Les phases  $KGa_3$ ,  $RbGa_3$  et  $CsGa_3$  [61-64] ont des structures quadratiques dans lesquelles le réseau de gallium est formé non pas d'icosaèdres mais de dodécaèdres, polyèdres à huit sommets reliés à quatre polyèdres identiques et à quatre atomes tétracoordinés.

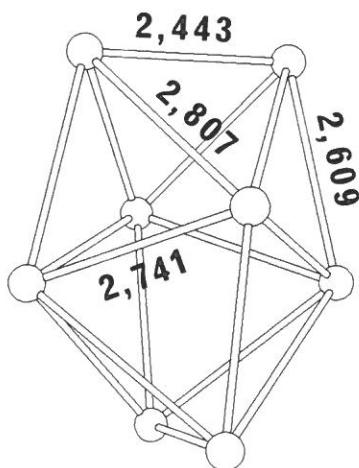


Figure IV-8 : Représentation du dodécaèdre dans les phases  $MGa_3$ . Les distances sur le dodécaèdre sont relatives à  $RbGa_3$ .

Les réseaux contenant de tels polyèdres sont peu nombreux, on peut citer une phase intermétallique du bore,  $Li_3B_{14}$  quadratique [65], qui contient également des dodécaèdres, ainsi que des hexadécaèdres ce qui autorise la formulation  $6Li^+, B_8^{2-}, (B_{10}^{2-})_2$ , cette phase est d'ailleurs interprétable par les règles de Wade.

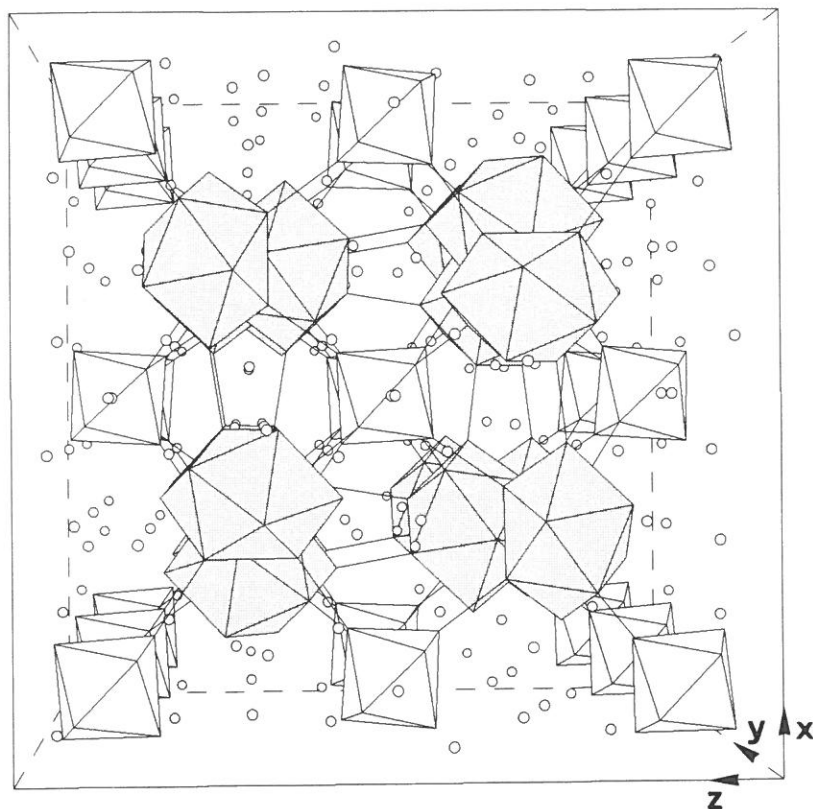


Figure IV-9 : Représentation de la structure de la phase quadratique  $\text{Li}_3\text{B}_{14}$

Décompte électronique pour les phases  $\text{M}\text{Ga}_3$ ,  $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  ( $Z = 6$ ).

$\text{Ga}_8$ : électrons de squelette	$18 \times 2 =$	36
$\text{Ga}_8$ : participation aux liaisons exo	$8 \times 2 =$	16
Ga tétracoordiné : participation à la liaison	$4 \times 2 =$	8
Nombre d'électrons nécessaires à la stabilisation du réseau de gallium		60
Nombre d'électrons de valence (M et Ga)	$(1 + 9) \times 6 =$	60

Les phases  $\text{M}\text{Ga}_3$  sont parfaitement équilibrées d'un point de vue électronique, chaque dodécaèdre est stabilisé par  $2n+2$  électrons de squelette soit 18, et chaque liaison extérieure



au cluster est une liaison  $2c-2e$ . Bien qu'il soit considéré comme un cluster déficient électronique, le dodécaèdre possède une arête courte (2,443Å dans  $\text{RbGa}_3$ ) comparativement à la longueur moyenne des autres arêtes du polyèdre.

Pour comprendre la raison de ce raccourcissement, nous avons effectué des calculs d'orbitales moléculaires (EHMO) sur l'entité à huit sommets que constitue le dodécaèdre. Pour se rapprocher de la réalité, les liaisons externes du polyèdre ont été simulées en plaçant un atome fictif à l'extrémité des liaisons externes, cet atome a été considéré comme ayant une seule orbitale  $4s$  avec l'énergie et les coefficients d'expansion de Slater de l'orbitale  $4p$  du gallium. L'ordre de liaison calculé à partir des populations de recouvrement est très proche de l'unité pour l'arête la plus courte du dodécaèdre. Ce cluster possède une géométrie qui s'éloigne de la géométrie sphérique parfaite, en conséquence, les orbitales tangentielles ne sont plus localisées strictement sur la surface du polyèdre mais sont légèrement déportées vers l'extérieur, ceci concerne particulièrement cette liaison courte avec un moindre recouvrement  $\sigma$ . La séparation entre les deux orbitales HOMO et LUMO est de 2,5 eV, avec la HOMO qui est principalement liante  $\sigma$  et légèrement liante  $\pi$  sur cette arête. Une distance de 2,443Å demeure courte même pour une liaison simple Ga-Ga alors qu'une liaison de 2,435Å dans le polyèdre de jonction à 15 sommets de  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$  a été qualifiée de double liaison par Burdett et Canadell! Il est clair que la formule de Pauling n'est pas applicable dans tous les cas et que pour les phases intermétalliques du gallium une description à l'aide des ordres de liaisons n'est pas appropriée.

Dans les phases rhomboédriques  $\text{RbGa}_7$  et  $\text{CsGa}_7$  [66, 67, 64], les icosaèdres de gallium forment des feuillets liés entre eux par des paires d'atomes de gallium tétracoordinés. L'empilement est plus compact que dans les autres phases car chaque icosaèdre est lié à six autres icosaèdres situés dans le même feuillet. Six des sommets de l'icosaèdre sont liés à des atomes tétracoordinés par des liaisons  $2c-2e$ , chacun des six autres sommets de l'icosaèdre participe à une liaison  $3c-2e$  avec deux autres icosaèdres voisins. Un tel mode de liaison entre icosaèdres est également observé dans la structure du bore rhomboédrique  $\alpha$ , où trois à trois, les icosaèdres sont liés entre eux dans un même plan par une liaison  $3c-2e$ .

Le compte électronique de squelette pour un icosaèdre reste dans ce cas égal à 26 électrons, mais seulement 10 électrons ( $6+(2/3 \times 6)$ ) sont utilisés par les liaisons externes. Le compte de 36 électrons requis pour l'icosaèdre correspond exactement à la somme des électrons de valence des 12 atomes constitutifs de ce polyèdre, en conséquence seuls les atomes isolés nécessitent d'être réduits.

Les phases  $\text{MGa}_7$  peuvent être décrites à l'aide de la formulation ionique  $2\text{M}^+, \text{Ga}_{12}^0, 2\text{Ga}^-$ . Le calcul de la valence du gallium dans ces phases selon la formule de Pauling (en considérant que la simple liaison Ga-Ga est de 2,516 ou de 2,490Å) donne des valeurs bien trop élevées (3,9 et 3,5).

L'utilisation de la longueur de la simple liaison observée dans les phases  $\text{MGa}_3$  (2,450 Å) donne une valence de 3,04 qui semble raisonnable parce que voisine du nombre moyen d'électrons de valence par atome de gallium. Encore une fois, l'application de la formule de Pauling ne donne pas de réponse précise, ce qui montre bien ses limites.

Décompte électronique pour les phases  $\text{MGa}_7$ ,  $M = \text{Rb}, \text{Cs}$  ( $Z = 4$ ).

$\text{Ga}_{12}$ : électrons de squelette	$26 \times 2 =$	52
$\text{Ga}_{12}$ : participation aux liaisons exo 3 c-2 e	$2/3 \times 2 \times 6 =$	8
$\text{Ga}_{12}$ : participation aux liaisons exo liaison 2 c-2 e interfeuilletts	$2 \times 6 =$	12
Ga tétracoordiné : participation à la liaison	$4 \times 4 =$	16
Nombre d'électrons nécessaires à la stabilisation du réseau de gallium		88
Nombre d'électrons de valence (M et Ga)	$(1 + 21) \times 4 =$	88

Caractéristiques structurales des phases binaires métaux alcalins-gallium

Phases	$N^{(a)}$	groupe d'espace	clusters	jonctions <sup>(b)</sup>	autres réseaux	description anionique <sup>(d)</sup>
$\text{Li}_2\text{Ga}$	5,00	Cmcm	non	non	chaînes en zigzag	$\text{Ga}^{2-}$
$\text{Li}_3\text{Ga}_2$	4,50	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	non	non	structure en couches	$\text{Ga}^{1.5-}$
$\text{Li}_5\text{Ga}_4$	4,25	$\text{P}\bar{3}\text{m}1$	non	non	double couches	$2\text{Ga}^-, 2\text{Ga}^{1.5-}$
$\text{LiGa}$	4,00	Fd3m	non	non	réseau diamant	$\text{Ga}^-$ (e)
$\text{Li}_5\text{Ga}_9$	3,55	Cmcm	12, 11 <sup>(c)</sup> , 17 <sup>(c)</sup>	4-coord		$\text{Ga}_{12}^{2-}, 2\text{Ga}^-$
$\text{Li}_2\text{Ga}_7$	3,29	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	12	4-coord		$4\text{Ga}_{12}^{2-}, 4\text{Ga}_{12}^{5-}, 4\text{Ga}_{15}^{15-}$
$\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$	3,56	Pnma	12	polyèdre $\text{Ga}_{15}$		$9\text{Ga}_{12}^{2-}, 3\text{Ga}_{12}^{8-}, 6\text{Ga}_{15}^{14-}$
$\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{I})$	3,54	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	12	polyèdre $\text{Ga}_{15}$		$4\text{Ga}_{12}^{2-}, 4\text{Ga}_{12}^{5-}, 4\text{Ga}_{15}^{14-}$
$\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{II})$	3,54	Pnma	12	polyèdre $\text{Ga}_{15}$		
$\text{NaGa}_4$	3,25	I4/mmm	non	non	réseau tridim. (4- et 5-coord)	
$\text{MGa}_3^{(f)}$	3,33	$\text{I}\bar{4}\text{m}2$	8	4-coord		$2\text{Ga}_8^{2-}, 2\text{Ga}^-$
$\text{K}_3\text{Ga}_{13}$	3,23	Cmcm	12, 11	4-coord, 3-coord		$\text{Ga}_{12}^{2-}, \text{Ga}_{11}^{2-}, 2\text{Ga}^-, \text{Ga}^0$
$\text{M}'\text{Ga}_7^{(f)}$	3,14	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	12	non		$2\text{Ga}_{12}^0, 4\text{Ga}^-$

(a) N nombre d'électrons de valence par atome de gallium dans l'hypothèse d'un transfert électronique total vers le gallium, (b) atomes isolés tétracoordinés ou polyèdres, (c) polyèdres *nido*, *arachno* ou *hypho*, (d) charges formelles et rapports anioniques, (e) non descriptible dans le formalisme ionique à cause de la non-stoechiométrie sur les polyèdres, (f)  $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  et  $M' = \text{Rb}, \text{Cs}$

### III - LES PHASES INTERMETALLIQUES TERNAIRES DU GALLIUM

A l'exception de  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$ , les phases intermétalliques binaires du gallium sont généralement assez simples et constituées de clusters dont la formation dépend du contenu électronique et du rapport quantitatif métal alcalin / gallium.  $\text{NaGa}_4$  est l'exemple d'une phase qui ne correspond pas tout à fait à ces critères.

L'introduction de métaux alcalins de taille différentes dans ces phases conduit à la formation de systèmes plus compliqués. En plus des clusters que nous pouvons considérer maintenant comme classiques, apparaissent des polyèdres plus complexes tels que les double-icosaèdres, les triple-icosaèdres..., les structures sont plus difficilement interprétables en raison de l'absence de certains des atomes des clusters qui deviennent alors des espèces *nido*, *arachno*, voire même *hypho*.

Parmi les quatre phases ternaires contenant deux éléments alcalins, aucune n'est stoechiométrique, toutefois, les phases ternaires contenant un élément alcalin dans lesquelles le gallium a été partiellement remplacé par un élément des groupes 11 et 12 à couche *d* complète (Cu, Zn, Cd, Au) sont stoechiométriques. Nous avons là une preuve que la présence simultanée de deux éléments alcalins est favorable à la formation de phases intermédiaires qui possèdent certainement des domaines de composition plus larges que ceux des phases binaires classiques.

#### 1 - Les phases contenant des double-icosaèdres

$\text{Li}_9\text{K}_3\text{Ga}_{28.83}$  [68], phase orthorhombique, est la plus déficiente de toutes les phases, elle contient des double-icosaèdres très démantelés. La liaison entre les polyèdres *y* est assurée uniquement par des liaisons directes. Tous les polyèdres, icosaèdres compris, sont affectés par la non-stoechiométrie, des taux de déficience respectifs de 12,8, 4,1 et 15,0% ont été calculés pour les deux types d'icosaèdres et le double-icosaèdre. Du fait de l'occupation statistique de certains atomes, on peut être amené à considérer que les atomes en vis à vis sur les polyèdres voisins ont, selon le cas, des paires libres ou des liaisons exo. Des situations encore plus complexes peuvent apparaître, c'est le cas par exemple où des sommets du polyèdre qui ne sont pas liés vers l'extérieur ne possèdent pas de paires électroniques libres.

$\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19.57}$  [69] et  $\text{Na}_{6.25}\text{Rb}_{0.6}\text{Ga}_{20.02}$  [70] ont des structures très voisines et contiennent, comme  $\text{Li}_9\text{K}_3\text{Ga}_{28.83}$ , des icosaèdres et des double-icosaèdres, mais les liaisons entre les clusters mettent en jeu des atomes isolés en plus des liaisons directes. La différence entre ces deux phases réside essentiellement dans le fait que la dernière contient un atome isolé supplémentaire. Deux des icosaèdres ne sont pas déficients, par contre sur les deux autres icosaèdres et sur le double-icosaèdre le taux de déficience global est de 9,3 (5,5),

4,4 (0) et 12,7 (28,6) % pour  $\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19.57}$  (ou  $\text{Na}_{6.25}\text{Rb}_{0.6}\text{Ga}_{20.02}$ ). Comme dans  $\text{Li}_9\text{K}_3\text{Ga}_{28.83}$ , la coordination des polyèdres n'est pas complète et l'existence de paires libres sur certains sommets est à envisager.

La phase  $\text{Na}_{128}\text{Au}_{81}\text{Ga}_{275}$  [71] possède une structure équivalente, elle diffère des deux précédentes d'une part par la présence d'un plus grand nombre d'atomes isolés avec des coordinations plus élevées, d'autre part par l'absence totale de non-stoechiométrie sur les polyèdres. Dans cette phase, certains sommets des polyèdres sont totalement occupés par des atomes de gallium, d'autres partiellement occupés par des atomes de gallium et complétés par des atomes d'or. Il en est de même pour les atomes isolés dont les sites sont occupés par des atomes d'or ou bien partiellement occupés par des atomes d'or et complétés par des atomes de gallium.

Dans toutes les phases contenant des double-icosaèdres, la non-stoechiométrie sur le polyèdre est en fait limitée à quelques sites. Une comparaison entre les occupations respectives des différents sommets du polyèdre dans les différentes phases ainsi que dans le bore quadratique [72] et dans  $\text{AlB}_{12}$  [58, 73] est donnée ci-dessous.

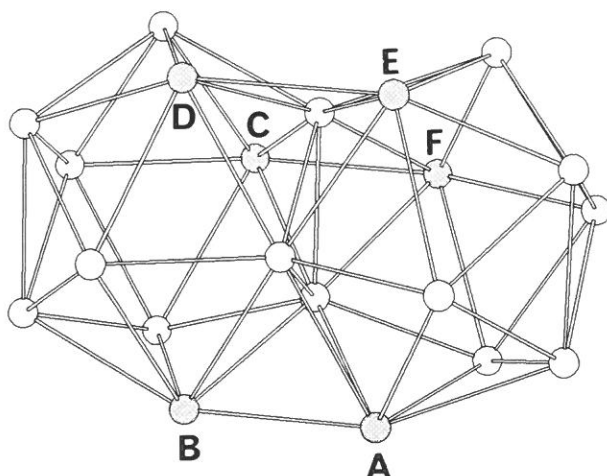


Figure IV-10 : Représentation du double-icosaèdre  $\text{Ga}_{21}$ . En gris : les atomes (A, B, C, D, E, F) affectés par la non-stoechiométrie. A titre de comparaison, les taux d'occupation (%) correspondants sont donnés pour différentes phases.

	A	B	C	D	E	F
$\text{Li}_9\text{K}_3\text{Ga}_{28.83}$	51	0	16	16	100	100
$\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19.57}$	60	60	53	53	53	53
$\text{Na}_{6.25}\text{Rb}_{0.6}\text{Ga}_{20.02}$	51	51	81	81	81	81
$\alpha\text{-AlB}_{12}$	100	100	0	100	0	100
$\gamma\text{-AlB}_{12}$	100	100	0	0	100	100
bore quadratique $\alpha$	100	100	100	100	100	100
$\text{Na}_{128}\text{Au}_{81}\text{Ga}_{275}$	100	100	100	100	100	100

Dans  $\text{Li}_9\text{K}_3\text{Ga}_{28.83}$ , l'un des sites atomiques est complètement vacant, le double-icosaèdre peut être considéré dans ce cas comme un polyèdre *nido*. Pour le double-icosaèdre *closo*, un décompte électronique de 46 électrons de squelette est obtenu par un calcul d'orbitales moléculaires selon la méthode de Hückel généralisée (EHMO), le compte reste le même pour le polyèdre *nido* à moins de 21 atomes [48]. La règle de Mingos relative à la condensation des polyèdres par partage d'une face triangulaire permet d'atteindre le même résultat :  $2 \times 26$  (compte pour 2 icosaèdres) - 6. On peut très schématiquement retrouver ce résultat sur la base de combinaisons des orbitales atomiques. Le double-icosaèdre est composé de 21 atomes fournissant chacun 4 orbitales parmi lesquelles 18 sont réservées pour des paires libres sur les sommets non liés vers l'extérieur ou pour des liaisons externes. Ces atomes fournissent également 18 orbitales radiales orientées vers le centre des icosaèdres et 36 orbitales de tangentielles. Chacun des trois atomes partagés fournit 2 orbitales radiales (une vers le centre de chaque icosaèdre) et deux orbitales de surface puisqu'ils ne participent pas à des liaisons exo (ils sont en effet situés dans des parties concaves de la surface du polyèdre). Les 24 orbitales radiales se combinent pour former deux orbitales moléculaires "de coeur" et la combinaison des orbitales de tangentielles conduit à 21 orbitales moléculaires liantes de surface. Le nombre total d'orbitales moléculaires est donc de 23 orbitales liantes et 61 orbitales antiliantes.

Décompte électronique pour la phase intermétallique  $\text{Li}_9\text{K}_3\text{Ga}_{28.83}$  ( $Z = 8$ ).

---

(a) électrons de squelette sur les icosaèdres (A, C) et le double-icosaèdre (E)			
(A)	4 x 26	=	104
(C)	4 x 26	=	104
(E)	8 x 46	=	368
(b) paires électroniques externes sur les atomes non liés vers l'extérieur, en accord avec la non-stoechiométrie			
	8 x 2 x 0,756 (Ga(13))	=	12
(c) électrons impliqués dans les liaisons 2 c-2 e entre polyèdres sur les 201 atomes de gallium sur les clusters			
		=	201
Nombre d'électrons nécessaires à la stabilisation du réseau de gallium			789
Nombre d'électrons de valence (Li, K et Ga <sup>(a)</sup> )			788

(a) en accord avec les occupations partielles affinées de certains sites de gallium, le contenu en gallium par formule est donné avec une erreur maximale de 0,06.

Décompte électronique pour la phase intermétallique  $\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19.57}$  ( $Z = 32$ ).

(a) électrons de squelette sur les icosaèdres (A, B, C, D) et le double-icosaèdre (E)

(A)	4 x 26	=	104
(B)	8 x 26	=	208
(C)	16 x 26	=	416
(D)	8 x 26	=	208
(E)	8 x 46	=	368

(b) paires électroniques externes sur les atomes non liés vers l'extérieur,  
en accord avec la non-stoechiométrie

32 x 2 x 0,5338 (Ga(12))	=	34
16 x 2 x 0,4684 (Ga(22))	=	15

(c) électrons impliqués dans les liaisons 2 *c*-2 *e* entre polyèdres  
autour des atomes isolés

32 x Ga(11) tricoordiné	=	96
16 x Ga(16) tétracoordiné	=	64
16 x Ga(29) tétracoordiné	=	64
sur les 513 atomes de gallium des clusters	=	513

Nombre d'électrons nécessaires à la stabilisation du réseau de gallium 2090

Nombre d'électrons de valence (Li, Na et Ga<sup>(a)</sup>) 2134

(a) en accord avec les occupations partielles affinées des sites de gallium, le contenu en gallium par formule est donné avec une erreur maximale de 0,18.

Pour  $\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19.57}$  la différence entre le nombre d'électrons nécessaires à la stabilisation du réseau de gallium et le nombre d'électrons de valence fournis par les éléments diffère de 2%, ce qui est un résultat satisfaisant compte tenu de la complexité de la structure et de l'incertitude sur le contenu atomique. En ce qui concerne les phases  $\text{Na}_{6.25}\text{Rb}_{0.6}\text{Ga}_{20.02}$  et  $\text{Li}_9\text{K}_3\text{Ga}_{28.83}$  cette différence est respectivement de 0,7% et 0,1%. Ces résultats montrent que les méthodes de comptage des électrons restent valables pour l'interprétation de phases très complexes, et que, de plus, l'hypothèse de l'ionisation totale des métaux alcalins en faveur du réseau anionique est confortée.



Décompte électronique pour la phase intermétallique  $\text{Na}_{6.25}\text{Rb}_{0.6}\text{Ga}_{20.02}$  ( $Z = 32$ ).

(a) électrons de squelette sur les icosaèdres (A, B, C, D) et le double-icosaèdre (E)

(A)	4 x 26	=	104
(B)	8 x 26	=	208
(C)	16 x 26	=	416
(D)	8 x 26	=	208
(E)	8 x 46	=	368

(b) paires électroniques externes sur les atomes non liés vers l'extérieur,  
en accord avec la non-stoechiométrie  $32 \times 2 \times 0,81$  (Ga(11)) = 52

(c) électrons impliqués dans les liaisons  $2c-2e$  entre polyèdres

autour des atomes isolés

32 x Ga(12) x 0,92 tétracoordiné	=	118
32 x Ga(13) x 0,31 tricoordiné	=	30
16 x Ga(20) tétracoordiné	=	64
16 x Ga(30) x 0,89 tétracoordiné	=	57
sur les 531 atomes de gallium sur les clusters	=	531

Nombre d'électrons nécessaires à la stabilisation du réseau de gallium 2156

Nombre d'électrons de valence (Na, Rb, et Ga<sup>(a)</sup>) 2141

(a) en accord avec les occupations partielles affinées de certains sites de gallium et de rubidium, le contenu en gallium et rubidium par formule est donné avec une erreur maximale de 0,36 et 0,045 respectivement, le compte électronique de valence le plus haut serait de 2177.

Pour la phase  $\text{Na}_{128}\text{Au}_{81}\text{Ga}_{275}$ , selon le même raisonnement, 1304 électrons sont nécessaires pour stabiliser les squelettes polyédriques auxquels on devrait ajouter 448 électrons engagés dans les liaisons directes entre polyèdres considérées comme  $2c-2e$ . Le nombre total d'électrons de valence apportés par les atomes est de 2068, la différence de 316 électrons correspondrait au nombre d'électrons disponibles pour les liaisons autour des 112 atomes isolés dans la maille. En moyenne, chaque atome isolé disposerait seulement de 2,8 électrons pour constituer des liaisons avec les autres atomes isolés et les polyèdres (dans le cas de liaisons  $2c-2e$ , 8 électrons sont indispensables pour un atome tétracoordiné).

Un calcul d'orbitales moléculaires appliqué à un icosaèdre de gallium montre que le remplacement progressif des atomes de gallium par des atomes d'or se traduit par une

diminution du gap (de 2,9 eV pour  $\text{Ga}_{12}$  à 1,4 eV pour  $\text{Au}_{12}$ ) mais ne modifie pas le nombre d'électrons nécessaires à la stabilité du cluster. Dans ces conditions, l'interprétation électronique de la phase  $\text{Na}_{128}\text{Au}_{81}\text{Ga}_{275}$  n'est pas facile. Plusieurs hypothèses pourraient être envisagées pour rendre compte de ce déficit électronique (délocalisation électronique sur les atomes isolés, présence d'or sous forme de cations, participation des électrons *d* de l'or à la liaison). Le plus probable serait d'envisager que ces atomes isolés font partie de polyèdres plus ou moins démantelés sur lesquels existerait une délocalisation électronique, mais en l'absence de dosage pour confirmer la stoechiométrie, et compte tenu de l'imprécision de la détermination structurale, il n'est pas possible de régler ce problème.

## 2 - Les phases rhomboédriques contenant des triple-icosaèdres

$\text{Na}_{17}\text{Cu}_6\text{Ga}_{46.5}$  [74] et  $\text{Na}_{17}\text{Zn}_{12}\text{Ga}_{40.5}$  [75] ont des structures qui découlent de celles des phases  $\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49.57}$  [76] et  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{I})$  [50] qui contiennent deux types d'icosaèdres de symétries respectives  $\bar{3}m$  et  $2/m$  qui sont reliés entre eux par des liaisons directes. La phase  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{I})$  diffère cependant des trois autres par l'existence d'un polyèdre de jonction à 15 sommets qui est remplacé dans les autres cas par un triple-icosaèdre : polyèdre à 28 atomes résultant de la condensation de trois icosaèdres partageant des faces triangulaires, un tel polyèdre existe également dans la phase rhomboédrique  $\beta$  du bore [59, 77-81]. Dans  $\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49.57}$ , ce polyèdre, compte tenu de la non-stoechiométrie, doit être considéré comme doublement ou triplement *nido*. Les phases contenant du cuivre et du zinc sont strictement stoechiométriques, tous les sites cristallographiques sont totalement remplis, mais mis à part une position atomique (Cu ou Zn), les atomes de cuivre ou de zinc ne peuvent pas être différenciés des atomes de gallium.

Dans les phases  $\text{Na}_{17}\text{Cu}_6\text{Ga}_{46.5}$  et  $\text{Na}_{17}\text{Zn}_{12}\text{Ga}_{40.5}$ , le triple-icosaèdre forme avec son homologue symétrique de l'autre côté du centre  $\bar{3}m$ , un motif complexe intéressant incorporant un atome central hexacoordiné (cuivre ou zinc) ; les distances Ga-Cu et Ga-Zn correspondantes sont de 2,540Å et 2,513Å.

Dans ces dernières structures, les atomes de sodium sont placés à l'intérieur de cavités de Friauf à 12 atomes, de cavités  $\text{Ga}_{15}$  ou  $\text{Ga}_{16}$ . Les cavités à 15 atomes situées entre le triple-icosaèdre et les icosaèdres voisins présentent la même géométrie que les polyèdres de jonction à 15 sommets occupés par des atomes tétra et pentacoordinés dans  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{I})$ .

Alors qu'un nombre de 44 électrons de squelette a été calculé pour le polyèdre de jonction de  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$  (21 liaisons 2 *c-2 e* et 1 liaison 3 *c-2 e*), ce nombre doit probablement être inférieur à 30 électrons pour la cavité à 15 atomes dans la phase  $\text{Na}_{17}\text{Cu}_6\text{Ga}_{46.5}$  ou son homologue avec le zinc, le volume plus important de cette cavité permet l'introduction d'un atome de sodium.

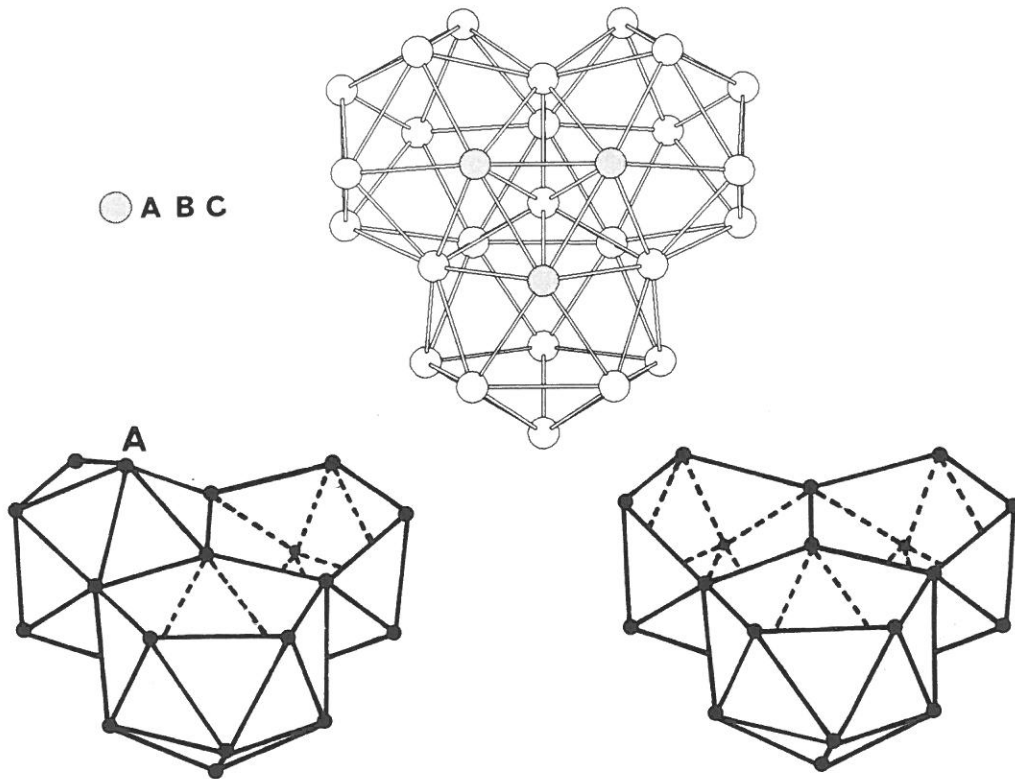


Figure IV-11 : En haut, le triple-icosaèdre stoechiométrique dans  $\text{Na}_{17}\text{Cu}_6\text{Ga}_{46.5}$  et  $\text{Na}_{17}\text{Zn}_{12}\text{Ga}_{40.5}$  ; en bas, les triple-icosaèdres doublement et triplement *nido* rencontrés dans  $\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49.57}$

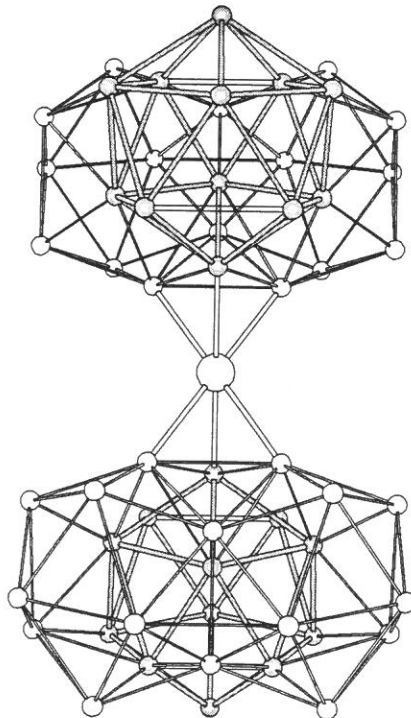


Figure IV-12 : Représentation du polyèdre complexe formé par un triple-icosaèdre et son homologue (symétrique par rapport à un centre  $\bar{3}m$ ). L'atome hexacoordiné central est un atome de cuivre ou de zinc.

Principales caractéristiques des phases rhomboédriques

---

	Na <sub>7</sub> Ga <sub>13</sub> (I)	Na <sub>13</sub> K <sub>4</sub> Ga <sub>49.57</sub>	Na <sub>17</sub> Cu <sub>6</sub> Ga <sub>46.5</sub>	Na <sub>17</sub> Zn <sub>12</sub> Ga <sub>40.5</sub>
	(a)	(b)	(c)	(d)
groupe d'espace	R $\bar{3}m$	R $\bar{3}m$	R $\bar{3}m$	R $\bar{3}m$
a = b (Å)	14,965	16,399	16,181	16,268
c (Å)	38,93	35,479	35,190	35,267
c/a	2,60	2,16	2,17	2,17
icosaèdre (A)				
position	9(e)	9(e)	9(e)	9(e)
symétrie	2/m	2/m	2/m	2/m
paires libres	non	non	non	non
icosaèdre (B)				
position	3(b)	3(b)	3(b)	3(b)
symétrie	$\bar{3}m$	$\bar{3}m$	$\bar{3}m$	$\bar{3}m$
paires libres	6	non	non	non
polyèdre (C)				
	15 sommets	triple-icosaèdre Ga non- stoechiométrique	triple-icosaèdre Cu/Ga stoechiométrique	triple-icosaèdre Zn/Ga stoechiométrique
symétrie	3m	3m	3m	3m
paires libres	non	oui	oui	non
atomes isolés				
	non	non	atome de cuivre entre 2 (C)	atome de zinc entre 2 (C)
Nombre total				
d'électrons de squelette	828	943 <sup>(e)</sup>	972	972
d'électrons de valence	828	994	975	975

(a) référence [50] ; (b) référence [76] ; (c) référence [74] ; (d) référence [75] ; (e) compte tenu de la non-stoechiométrie. L'erreur maximale sur le contenu en gallium par formule est de 0,13.

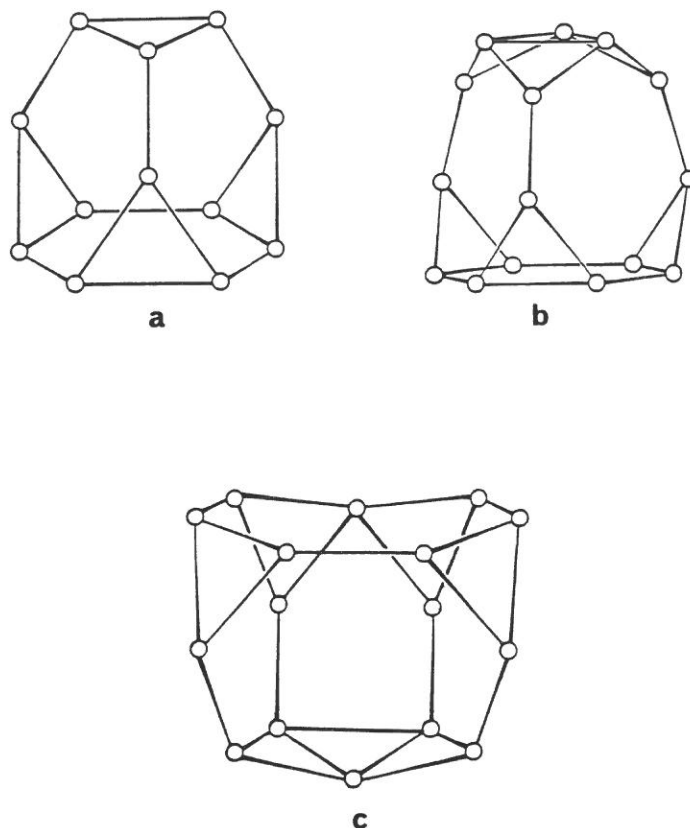


Figure IV-13 : Les trois différents types de cavités centrées par les atomes de sodium dans  $\text{Na}_{17}\text{Cu}_6\text{Ga}_{46.5}$  et  $\text{Na}_{17}\text{Zn}_{12}\text{Ga}_{40.5}$  : (a) polyèdre de Friauf, (b), (c) polyèdres à 16 et 17 atomes. Les faces triangulaires de ces cavités sont partagées avec des icosaèdres ou des triple-icosaèdres.

Comme nous l'avons déjà signalé, il est difficile d'effectuer un décompte électronique pour les phases les plus complexes, et particulièrement celles qui sont non-stoechiométriques. Pour des clusters aussi complexes que le triple-icosaèdre, les règles simples établies par Wade sont inapplicables. Les règles développées par Mingos pour la fusion des polyèdres sont également assez difficiles à utiliser dans le cas de clusters qui contiennent des éléments autres que les éléments de transition. Les règles établies par Téó [82-84] permettent toutefois de comptabiliser les électrons dans les polyèdres condensés, mais leur application nécessite de définir exactement le nombre de faces, le nombre de sommets visibles ou cachés du polyèdre, ce qui n'est pas toujours chose facile.

Le nombre d'électrons de squelette sur ces polyèdres reste toutefois une grandeur accessible par d'autres méthodes, en particulier par des calculs d'orbitales moléculaires. C'est par la méthode de Hückel généralisée que nous avons pu établir les nombres de PES requises pour les polyèdres condensés.

Dans  $\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49.57}$ , en raison de la non-stoechiométrie, le triple-icosaèdre peut être considéré comme doublement ou triplement *nido* dans la proportion 1 : 1, dans les deux cas un compte de 62 électrons de squelette a été obtenu, pour le polyèdre deux fois *nido*, le gap HOMO-LUMO est de 0,9 eV, l'orbitale HOMO décrivant essentiellement une paire libre sur

l'atome apical (A) qui est orientée vers l'extérieur du cluster. Le gap est légèrement supérieur (1,1 eV) dans le cas du polyèdre trois fois *nido*.

Un calcul identique effectué sur le polyèdre *closo* totalement stoechiométrique, pour lequel un compte de 64 électrons de squelette a été établi, montre qu'il n'y a pas d'orbitales correspondant à des paires électroniques libres sur les atomes apicaux (A, B et C), ces orbitales ont été repoussées dans le domaine antiliant comprenant la LUMO et les deux orbitales d'énergie immédiatement supérieure. D'autre part les populations de recouvrement dans la zone des atomes apicaux traduisent l'existence d'une paire électronique répartie sur le triangle apical formé par les atomes A, B et C, la distance interatomique  $y$  est de 2,612 Å.

Les polyèdres non-stoechiométriques présentent une plus grande stabilité mais le triple-icosaèdre stoechiométrique constitue un modèle intéressant pour atteindre le nombre d'électrons de squelette nécessaires à la stabilisation des entités  $M_{28}NM_{28}$  rencontrées dans les phases  $Na_{17}Cu_6Ga_{46.5}$  et  $Na_{17}Zn_{12}Ga_{40.5}$ . Sur le triangle ABC, la distance interatomique est augmentée de 0,143 Å et les trois orbitales vacantes susceptibles de recevoir des paires libres se combinent avec deux orbitales atomiques de type  $sp^3$  de l'atome central. Cette combinaison pourrait conduire à la formation de part et d'autre de cet atome central, de deux orbitales liantes et de trois orbitales antiliantes. Le compte électronique de squelette pour le polyèdre  $M_{28}NM_{28}$  serait donc égal au compte correspondant à deux motifs  $M_{28}$  auquel on devrait ajouter deux électrons dans chacune des quatre orbitales liantes autour de l'atome central.

Notre programme de calcul étant limité en taille, l'analyse d'un motif complet  $M_{28}NM_{28}$  n'a pas été possible, seul un fragment  $M_{28}N$  a pu être étudié, le calcul a montré qu'il a besoin de 68 électrons de squelette pour être stable. Le motif complexe  $M_{28}NM_{28}$  peut être considéré comme le résultat de la condensation de deux motifs  $M_{28}N$  par mise en commun d'un sommet, en l'occurrence c'est l'atome N (cuivre ou zinc) qui constitue le sommet partagé. Les règles de Mingos appliquées à la condensation des polyèdres [40, 85] stipulent que le décompte électronique d'un polyèdre condensé est égal à la somme des décomptes électroniques respectifs des polyèdres parents, de laquelle doit être déduit le nombre d'électrons caractéristique de l'élément (sommet, arête ou face) partagé.

L'atome de cuivre ou de zinc qui "cape" le polyèdre  $M_{28}$  ne mettant en jeu que des orbitales  $sp$ , le compte électronique total pour un motif  $M_{28}NM_{28}$  sera donc de  $2 \times 106 - 4$  soit 208 électrons alors que si l'on raisonne en électrons de squelette le compte sera de  $2 \times 68 - 0$  soit 136 électrons, cette différence entre compte électronique total et compte électronique de squelette est due aux 18 paires électroniques externes (liaisons exo) sur chacun des deux motifs de base.

Avec 136 électrons de squelette par unité  $M_{28}NM_{28}$ , les phases  $Na_{17}Cu_6Ga_{46.5}$  et  $Na_{17}Zn_{12}Ga_{40.5}$  sont des phases électroniquement équilibrées.



Dans ces phases rhomboédriques, comme l'a décrit Schäfer pour  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$  [86], les icosaèdres de type A sont reliés entre eux sur des feuillets plans (réseau de Kagomé) perpendiculaires à l'axe d'ordre 3. Ces feuillets sont séparés par des icosaèdres (type B) dont les centres occupent les mêmes positions que les atomes de cuivre dans la phase cubique  $\text{MgCu}_2$ , phase de Laves la plus communément rencontrée.

Il est évident que ces phases sont des exemples dans lesquels le critère d'empilement maximal n'est pas prépondérant dans l'édification de la structure. Le besoin en électrons indispensable à la formation des liaisons covalentes dirigées est probablement l'un des facteurs les plus importants parmi ceux qui conditionnent la formation de ces réseaux complexes. Dans les phases ternaires, l'addition d'éléments des groupes 11 et 12 permet au matériau d'adapter les proportions de gallium, de cuivre ou de zinc afin de satisfaire aux besoins en électrons du réseau anionique.

Décomptes électroniques pour  $\text{Na}_{102}\text{Cu}_{36}\text{Ga}_{279}$  ( $\text{Na}_{17}\text{Cu}_6\text{Ga}_{46.5}$ ),  $\text{Na}_{102}\text{Zn}_{72}\text{Ga}_{243}$   
( $\text{Na}_{17}\text{Zn}_{12}\text{Ga}_{40.5}$ ) et  $\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49.57}$ .

	$\text{Na}_{102}\text{Cu}_{36}\text{Ga}_{279}$	$\text{Na}_{102}\text{Zn}_{72}\text{Ga}_{243}$	$\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49.57}$
icosaèdre (A)			
électrons de squelette	3 x 26 = 78	3 x 26 = 78	3 x 26 = 78
participation aux liaisons exo	3 x 12 = 36	3 x 12 = 36	3 x 12 = 36
icosaèdre (B)			
électrons de squelette	9 x 26 = 234	9 x 26 = 234	9 x 26 = 234
participation aux liaisons exo	9 x 12 = 108	9 x 12 = 108	9 x 12 = 108
triple-icosaèdre complexe $\text{M}_{28}\text{NM}_{28}$			
électrons de squelette	3 x 136 = 408	3 x 136 = 408	
participation aux liaisons exo	6 x 18 = 108	6 x 18 = 108	
triple-icosaèdre			
électrons de squelette			6 x 62 = 372
participation aux liaisons exo			6 x 18 = 108
paires électroniques libres sur les triple-icosaèdres (doublement ou triplement <i>nido</i> )			*3,43 x 2 = 7
	.....	.....	.....
Nombre d'électrons nécessaires à la stabilisation du réseau anionique	972	972	943
Nombre d'électrons de valence	Na,Cu,Ga 975		
	Na,Zn,Ga	975	
	Na,K,Ga		994

(\*) Une occupation partielle de 19,08% (3,43 atomes par maille unitaire) a été prise en compte. L'erreur maximale sur le contenu en gallium par maille pour  $\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49.57}$  ( $Z = 6$ ) est de 0,13.

$\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49.57}$  représente un cas très intéressant dans lequel le nombre d'électrons de valence (994) dépasse largement le nombre d'électrons indispensables à la stabilisation du réseau (934). Dans cette phase, les électrons en excès restent probablement localisés dans la bande de valence du métal alcalin, ce qui laisse présager des propriétés de conduction électrique intéressantes pour cette phase.

Les phases ternaires du gallium constituées de deux métaux alcalins sont toutes affectées de phénomènes de non-stoechiométrie. Les structures de ces phases montrent de grandes facultés d'adaptation en fonction du contenu en métal alcalin, de la différence de taille des cations et du contenu en électrons. Ces phases, qui possèdent un nombre global d'électrons de valence par atome de gallium plus important que celui des phases binaires, sont beaucoup plus complexes. Les clusters de haute nucléarité, polyèdres condensés tels que le double-icosaèdre ou le triple-icosaèdre sont souvent incomplets, l'absence de sommets donnant lieu à des espèces polyédriques *nido*, *arachno* plus riches en électrons.

Nous avons défini pour ces polyèdres un taux de démantèlement qui est donné par  $B = (N - n) / N$  où  $N$  est le nombre de sommets du polyèdre complet et  $n$  le nombre de sommets effectivement occupés sur le polyèdre compte tenu de la non-stoechiométrie.

En fait, il apparaît très difficile de modéliser ces problèmes de non-stoechiométrie, le nombre d'électrons de squelette par atome de gallium nécessaires à la stabilisation d'un double-icosaèdre ou d'un triple-icosaèdre, respectivement 2,19 et 2,21, est en fait très peu différent des 2,17 électrons par atome de gallium nécessaires à la stabilisation d'un icosaèdre.

Le taux de démantèlement d'un polyèdre est certainement relié au nombre global d'électrons par atome de gallium dans la structure, en d'autres termes, ce sont les phases les plus riches en électrons qui possèdent les clusters les plus démantelés ou les plus ouverts. On peut donc penser que la taille des cations alcalins sera un facteur de modulation du type et de la géométrie de ces polyèdres.

Par extension, on peut même dire que  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{I})$  et  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$ , avec 3,54 et 3,56 électrons de valence par atome de gallium, contiennent un polyèdre très démantelé : le polyèdre de jonction à 15 sommets. Ce polyèdre fait preuve d'une très grande capacité d'adaptation, il existe dans  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{I})$  où il est stabilisé par 44 électrons alors que dans  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{II})$  et  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$  il contient 46 électrons et présente quasiment une double liaison Ga-Ga. Ce polyèdre  $\text{Ga}_{15}$  peut être construit à partir d'un polyèdre *closo* à 19 sommets duquel la suppression des atomes apicaux conduit à la formation d'une face hexagonale et de trois faces heptagonales. La présence de paires libres supplémentaires sur les icosaèdres dans  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$  conduit à une disposition différente des cations alcalins dans la maille et, notamment, à la présence d'un cation  $\text{Na}^+$  à l'intérieur du polyèdre  $\text{Ga}_{15}$  dans le cas des phases orthorhombiques  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{II})$  et  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$ . Le centre de ce polyèdre demeure inoccupé dans la phase rhomboédrique  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{I})$ .

Le polyèdre  $\text{Ga}_{15}$  peut être envisagé comme le résultat d'un important démantèlement du triple-icosaèdre auquel on aurait enlevé 13 atomes (4 atomes indépendants selon la symétrie  $3m$ ). Le passage du triple-icosaèdre au polyèdre  $\text{Ga}_{15}$  ne fait qu'amplifier les relations qui existent entre la phase  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}(\text{I})$  et les phases rhomboédriques ternaires.

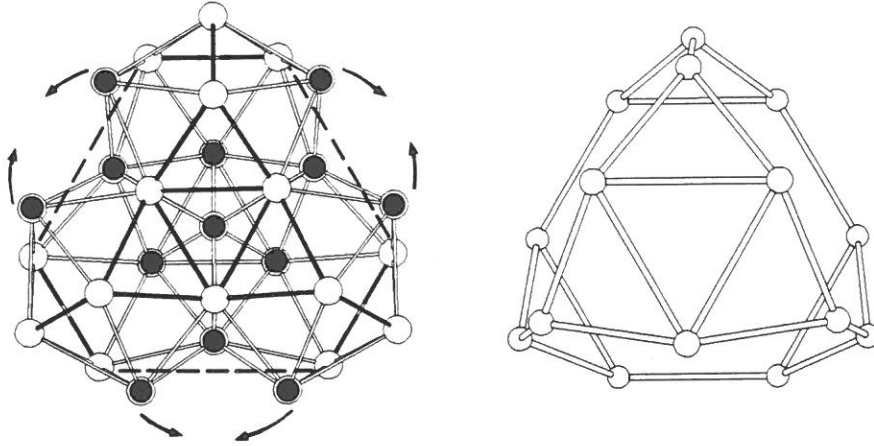


Figure IV-14 : Transformation du triple-icosaèdre rencontré dans les phases rhomboédriques ternaires en un polyèdre à 15 sommets identique à celui de  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$  et  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ .

### 3 - Les phases hexagonales et cubiques

La géométrie icosaédrique est très couramment observée dans les phases métalliques et même non métalliques. Les phases de Friauf  $\text{MgCu}_2$  [87] et  $\text{MgZn}_2$  [88] sont les premières de ce type à avoir été découvertes, chaque atome de cuivre ou de zinc y est entouré de six atomes homologues et de six atomes de magnésium disposés sur un icosaèdre. King a montré l'importance de l'icosaèdre dans la chimie inorganique [41], il a qualifié les éléments du groupe 13 d'éléments "icosogènes" en raison de leur tendance à former des icosaèdres [54]. Dans de nombreuses structures, le bore forme des icosaèdres, il en est de même pour les phases intermétalliques du gallium. Nous avons déjà évoqué la similitude du bore rhomboédrique  $\alpha$  et de  $\text{RbGa}_7$ , structures dans lesquelles les icosaèdres sont reliés par des liaisons  $3c-2e$ , et qui diffèrent par l'existence de liaisons entre les couches d'icosaèdres dans  $\text{RbGa}_7$ , ces liaisons sont assurées par l'intermédiaire d'atomes de gallium isolés tétracoordinés. Le décompte électronique tel qu'il a été établi pour  $\text{RbGa}_7$  s'applique également de façon satisfaisante à la phase du bore.

Dans un article récent, King a mis également en exergue la relation entre les structures quasicristallines des alliages icosaédriques de l'aluminium et les structures du bore

élémentaire [89]. Un des meilleurs exemples qui puisse en être donné est la structure du bore rhomboédrique  $\beta$  qui est analogue de celle de  $\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49.57}$  et qui contient un trilepticosaèdre de bore. L'icosaèdre central de symétrie  $\bar{3}m$  a une coordination de 12 et forme un polyèdre complexe à 104 atomes connu sous le nom de polyèdre de Samson [90], ce polyèdre a été proposé comme base de la formation de structures à symétrie icosaédrique étendue et plus particulièrement comme base de la formation des quasicristaux.

La découverte des quasicristaux est due à Schechtman et *coll.*, ceux-ci ont observé, en 1984, des clichés de diffraction "anormaux" pour des alliages trempés contenant de l'aluminium et du manganèse [91]. Depuis longtemps la symétrie d'ordre 5 dans les arrangements périodiques était interdite par les principes fondamentaux de la cristallographie, aussi d'éminents cristallographes ont-ils attribué la quasicristallinité à des phénomènes de maillage des cristaux [92-94].

La découverte de ces nouveaux matériaux a été à l'origine de nombreuses recherches aussi bien sur le plan expérimental que sur le plan théorique, en effet on peut penser que la compréhension de la formation des matériaux quasicristallins passe d'abord par une connaissance parfaite de structures périodiques construites à partir de la symétrie icosaédrique.

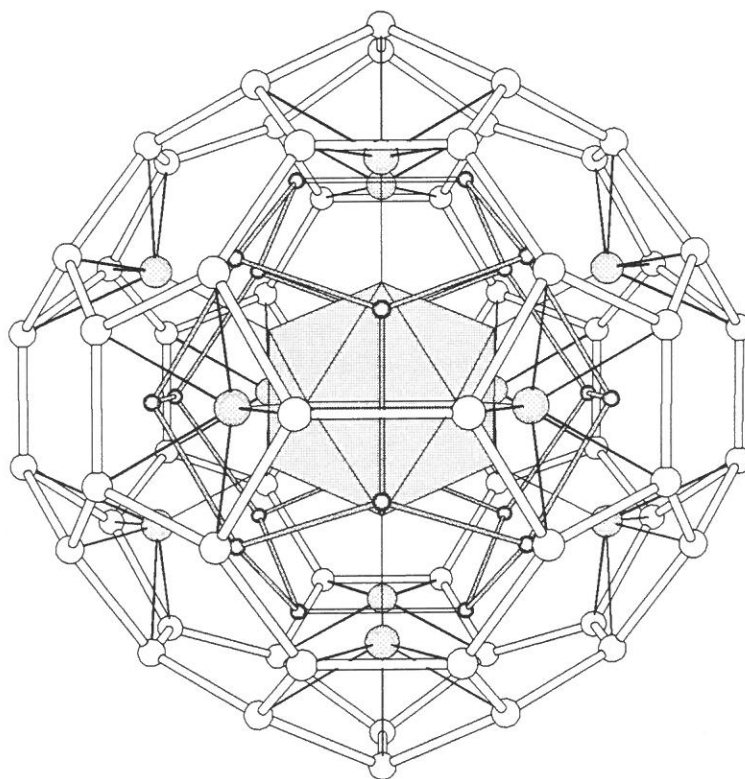


Figure IV-15 : Vue du polyèdre de Samson dans la phase cubique  $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$ . En partant du centre : icosaèdre  $\text{Ga}_{12}$ , dodécaèdre  $\text{Li}_{20}$ , icosaèdre  $\text{Cu}_{12}$  et icosaèdre tronqué  $\text{Ga}_{60}$ .

$\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$ , phase cubique [95] est très proche de la phase  $\text{Al}_5\text{CuLi}_3$  ou phase R selon la terminologie de Hardy et Silcock [96]. La structure de cette phase a été établie par Cherkashin et *coll.* [97], puis affinée plus tard par Elswijk [98] et par Audier [99]. La phase isostructurale  $(\text{Al,Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$  a été étudiée par Bergmann et *coll.* [100].

La maille cubique de  $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$  contient 52 atomes de lithium, 24 atomes de cuivre et 84 atomes de gallium (108 atomes lourds) alors que celle de la phase R- $\text{Al}_5\text{CuLi}_3$  contient 52 atomes de lithium et 109,6 ou 108 atomes lourds (cuivre ou aluminium) selon les résultats de Cherkashin ou d'Audier, la différence provient de l'occupation, ou non, du centre de l'icosaèdre par un atome d'aluminium ou de cuivre. Dans R- $\text{Al}_5\text{CuLi}_3$ , l'aluminium et le cuivre se répartissent indistinctement sur tous les sites des atomes lourds, ce qui n'est pas le cas dans  $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$ , cette phase est constituée d'un polyèdre de Samson à 104 atomes presque parfait, sa symétrie est en effet très proche de la symétrie icosaédrique. Il est formé d'un icosaèdre central de gallium dont l'arête moyenne ( $a$ ) est de 2,617Å et le rayon ( $r$ ) de 2,488Å. La valeur du rapport  $r/a$  de 0,9507 et très proche de 0,9510, nombre qui est relié au nombre d'or  $\tau$  caractérisant les figures géométriques possédant une symétrie d'ordre 5 et particulièrement les quasicristaux, par la formule  $r/a = 2^{-1}5^{1/4}\tau^{1/2}$ .

Vingt atomes de lithium placés face à chacune des faces triangulaires de l'icosaèdre forment un dodécaèdre pentagonal de rayon 4,411Å, et chacun des sommets de l'icosaèdre est lié vers l'extérieur à 12 atomes de cuivre disposés sur un icosaèdre de taille supérieure dont le rayon est de 4,901Å. Les atomes de cuivre capent les faces pentagonales formées par des atomes de gallium situés à environ 6,5Å du centre, et disposés sur une couche qui adopte une structure de type fullerene (icosaèdre tronqué). Ce complexe de Samson peut être également décrit comme la condensation de vingt polyèdres de Friauf (tétraèdres tronqués) centrés par des atomes de lithium. Les atomes de gallium de la couche externe du polyèdre de Samson ne sont pas parfaitement disposés sur une sphère, 24 sont placés à 6,444Å du centre, 24 à 6,390Å et 12 à 6,901Å. Le polyèdre de Samson, comme un ballon de football, possède 12 faces pentagonales et 20 faces hexagonales sur sa surface extérieure, il est entouré d'une couche de 32 atomes de lithium disposés sur un dodécaèdre pentagonal capé sur toutes ses faces. Les distances, du centre du polyèdre aux atomes de lithium qui composent cette figure (12 à 7,337, 8 à 7,389 et 12 à 7,870Å) traduisent la déformation de ce polyèdre.

Chacun de ces motifs (polyèdre de Samson) est soudé à huit unités semblables le long des diagonales principales du cube par partage de faces hexagonales, et également fusionné à six autres polyèdres de Samson par partage d'une arête (l'arête partagée est commune à deux faces hexagonales du même polyèdre et est parallèle à une arête du cube).

Les douze faces hexagonales non partagées et les faces pentagonales capées par du cuivre constituent des vides entre les polyèdres de Samson, chaque polyèdre de Samson est en fait entouré de 24 cavités à 13 atomes (centrées chacune par un atome de lithium), connectées les unes aux autres par partage de faces triangulaires.

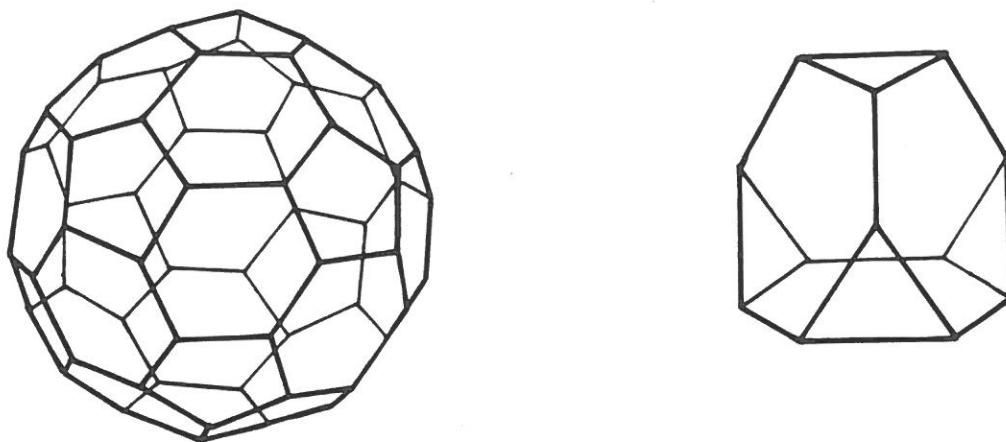


Figure IV-16 : Le polyèdre de Samson ou icosaèdre tronqué (20 faces hexagonales et 12 faces pentagonales) et le polyèdre de Friauf ou tétraèdre tronqué.

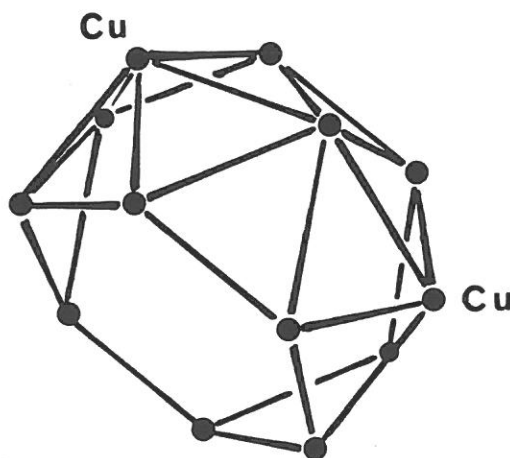


Figure IV-17 : La cavité à 13 atomes dans  $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$  entre quatre polyèdres de Samson, son centre est occupé par un atome de lithium.

Les phases  $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$  et  $\text{R-Al}_5\text{CuLi}_3$  sont très voisines du point de vue de leur contenu électronique : 328 électrons pour un volume de maille unitaire de  $2498,7\text{\AA}^3$  pour la première contre 337,4 pour  $2688,5\text{\AA}^3$  pour la seconde.

Le décompte électronique dans  $\text{R-Al}_5\text{CuLi}_3$  a été réalisé par King [89], en tenant compte des partages de faces et de sommets des unités de Samson, il décompose la structure en un motif central  $(\text{Al,Cu})_{12}$ , un motif plus grand  $(\text{Al,Cu})_{12}$  et un autre motif de surface  $(\text{Al,Cu})_{60/2}$ . Parmi les atomes de lithium, les 20 qui sont situés au centre des polyèdres de Friauf appartiennent au polyèdre de Samson alors que les 12 atomes (appelés Li(3) dans  $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$ ) dans les cavités à 13 atomes sont partagés par deux polyèdres de Samson.



La phase  $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$  peut être décrite suivant la séquence suivante :  $\text{Ga}_{12} + \text{Li}_{20} + \text{Cu}_{12} + \text{Ga}_{60/2} + \text{Li}_{12/2}$ . Si l'on considère que les atomes de lithium sont ionisés au profit du réseau de gallium et de cuivre, l'utilisation de charges formelles permet la formulation  $52\text{Li}^+$ ,  $2(\text{Ga}_{12})^{2-}$ ,  $12(\text{Cu}_2\text{Ga}_5)^{4-}$  pour la maille unitaire. Un compte total de 164 électrons a été calculé pour le polyèdre (Cu,Ga) dans  $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$ , alors qu'il est de 170 électrons pour les phases  $\text{Al}_{0,564}\text{Cu}_{0,116}\text{Li}_{0,32}$  et  $\text{Al}_{0,52}\text{Cu}_{0,15}\text{Li}_{0,25}\text{Mg}_{0,08}$  [101, 102]. Selon King, ce compte de 170 électrons est décomposé en 26 électrons sur l'icosaèdre central, 24 électrons pour les liaisons  $2c-2e$  entre l'icosaèdre central et l'icosaèdre de taille supérieure et 10 électrons sur chacune des 12 faces pentagonales capées du polyèdre de Samson.

Dans  $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$  la longueur de liaison de  $2,416(2)\text{Å}$  entre les atomes de l'icosaèdre central et les atomes de cuivre sont compatibles avec une simple liaison Ga-Cu dont la longueur peut être estimée à partir des rayons métalliques du gallium et du cuivre (respectivement 1,245 et 1,173 Å). Un ordre de liaison de 1,40 est obtenu en utilisant les dernières valeurs des rayons métalliques proposées par Pauling, ce qui est trop élevé car le cuivre atteindrait alors une valence proche de 5,5, ce qui n'est pas compatible avec la coordination observée. La valence de 3,96 calculée avec les rayons de Pauling de 1947 semble plus correcte tout en restant certainement trop élevée.

Le nombre de 170 électrons a été qualifié par King de compte magique, que l'on devrait retrouver dans de nombreuses phases équivalentes, le déficit de 6 électrons dans  $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$  par rapport à  $\text{R-Al}_5\text{CuLi}_3$  pourrait alors être le résultat d'une surestimation du contenu en cuivre dans  $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$ . Neuf atomes de cuivre et trois atomes de gallium au lieu de douze atomes de cuivre sur l'icosaèdre extérieur rétabliraient le compte à 170 électrons, cependant cette composition serait alors en désaccord avec le dosage chimique du monocristal. De plus une longueur de liaison de  $2,416\text{Å}$  semblerait trop courte pour deux atomes de gallium liés par une liaison simple, la plus courte distance observée jusqu'alors dans des phases de ce type est de  $2,443\text{Å}$  (dans le composé  $\text{RbGa}_3$ ). Il n'est pas exclu, toutefois, qu'une liaison simple Ga-Ga puisse être aussi courte ( $2,416\text{Å}$ ), les résultats très récents obtenus pour la phase  $\text{Li}_{68}\text{Zn}_{16}\text{Ga}_{133}$  laissent prévoir une telle éventualité.

Un polyèdre de Samson a été également rencontré dans la phase cubique  $\text{Na}_{35}\text{Cd}_{24}\text{Ga}_{56}$  [103]. Cette phase contient un icosaèdre de symétrie  $\bar{3}m$  et un icosioctaèdre (polyèdre à 16 sommets) de symétrie  $\bar{4}3m$ . Le premier est entièrement formé par des atomes de gallium alors que dans le second, les sites sont remplis par du cadmium et du gallium dans des proportions 74 : 26.

Les positions des centres des clusters dans la maille cubique sont les mêmes que celles des atomes dans la phase de Laves  $\text{MgCu}_2$  ; l'icosaèdre prend la place des atomes de cuivre et l'icosioctaèdre celle des atomes de magnésium. Chaque icosaèdre est relié à six icosaèdres et à six icosioctaèdres, alors que chaque icosioctaèdre est relié à quatre icosioctaèdres et douze icosaèdres. L'icosioctaèdre possède douze faces pentagonales capées qui sont reliées à

l'icosaèdre central pour former un polyèdre de Samson distordu et quatre faces hexagonales capées par lesquelles il est relié à ses homologues. On remarquera dans cette phase l'absence d'atomes isolés, les connections entre les polyèdres sont entièrement assurées par des liaisons directes. Dans la phase  $\text{Na}_{35}\text{Cd}_{24}\text{Ga}_{56}$ , le polyèdre de Samson n'est pas aussi symétrique que celui observé dans  $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$ , en effet les atomes de l'icosaèdre central ont des distances au centre (0,0,0) allant de 2,484 à 2,684Å.

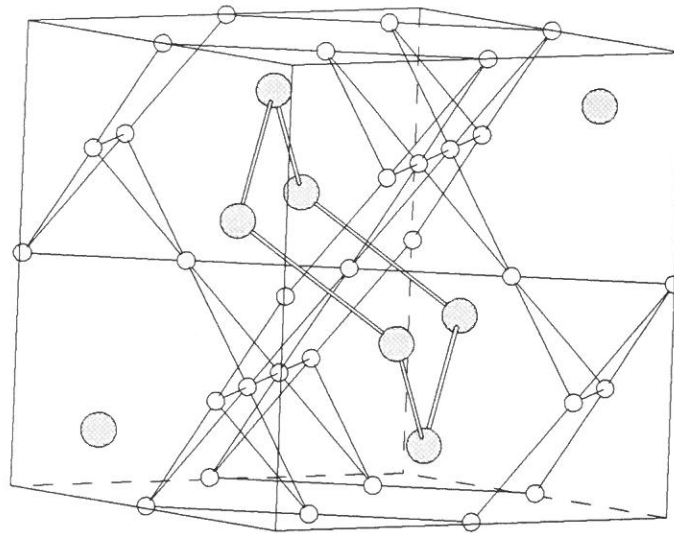


Figure IV-18 : Arrangement des polyèdres  $(\text{Ga})_{12}$  et  $(\text{Ga,Cd})_{16}$  dans la maille de  $\text{Na}_{35}\text{Cd}_{24}\text{Ga}_{56}$  sur les mêmes positions que les atomes Cu et Zn dans la phase  $\text{MgCu}_2$ . Les cercles en blanc représentent les centres des icosaèdres disposés sur un réseau de Kagomé.

Parmi les 20 cavités de Friauf autour de l'icosaèdre central, seulement 19 sont occupées par des atomes de sodium, ceci est la conséquence de la demi occupation de l'un des sites de sodium, ces atomes de sodium sont placés à des distances du centre allant de 4,607 à 4,990Å.

L'icosaèdre externe est formé par six atomes de gallium situés à 5,049Å et par six atomes (Cd,Ga) à 5,484Å du centre. Les 60 atomes disposés sur la surface du polyèdre de Samson sont placés à des distances du centre comprises entre 6,756 et 7,654Å.

La phase  $\text{Na}_{144}\text{Ag}_{33}\text{Ga}_{287}$  contient un icosioctaèdre  $(\text{Ag}_4\text{Ga}_{12})$  sur lequel le gallium occupe 74,2% des sites, alors que dans  $\text{Na}_{35}\text{Cd}_{24}\text{Ga}_{56}$  le taux d'occupation des sites de l'icosioctaèdre  $(\text{Ga}_4\text{Cd}_{12})$  par le gallium n'est que de 25,7% ; de plus, dans la phase  $\text{Na}_{144}\text{Ag}_{33}\text{Ga}_{287}$ , tous les sites de sodium sont complètement remplis.

Dans la maille de  $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$ , l'empilement des polyèdres de Samson met en jeu le partage de faces hexagonales et celui d'arêtes. L'empilement quasi tétraédrique de quatre polyèdres de Samson laisse des espaces libres qui sont les cavités à 13 atomes dont le centre est occupé par un atome de lithium.

Comme le montrent Stephens et *coll.* [104] pour les composés de type  $R-Al_5CuLi_3$ , la relaxation de chaque polyèdre de Samson, par relâchement des liaisons qui forment la cavité à 13 atomes conduirait à la symétrie icosaédrique parfaite. Dans  $Li_{13}Cu_6Ga_{21}$ , les unités de Samson sont disposées de manière à ce que trois faces pentagonales capées soient placées en vis à vis d'une face hexagonale pour former la cavité à 13 atomes. Dans  $Na_{35}Cd_{24}Ga_{56}$ , l'un des deux polyèdres de Samson subit par rapport à la disposition précédente, une rotation de  $60^\circ$  autour de la normale à la face hexagonale partagée.

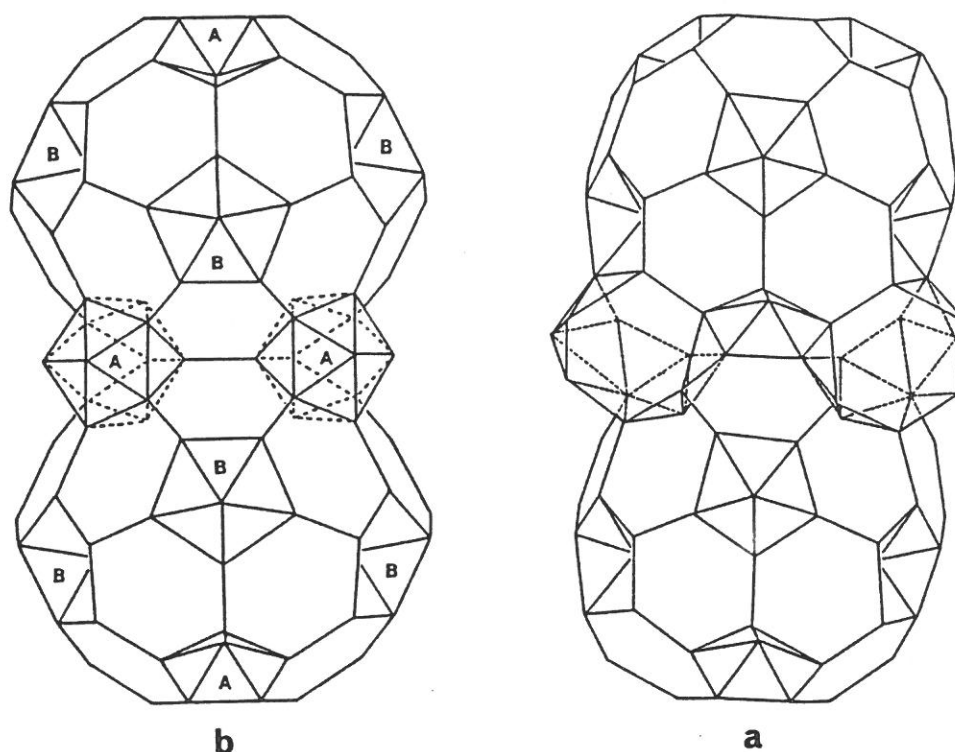


Figure IV-19 : Modelage des structures cubiques contenant des réseaux icosaédriques étendus. (a)  $Li_{13}Cu_6Ga_{21}$ , la condensation des polyèdres de Samson s'effectue par partage d'une face hexagonale, une cavité à 13 atomes est construite entre les polyèdres de Samson dont toutes les faces pentagonales sont équivalentes. (b)  $Na_{35}Cd_{24}Ga_{56}$ , la rotation de  $60^\circ$  de l'un des polyèdres de Samson par rapport à la normale à la face partagée conduit à la formation de cavités icosaédriques (faces pentagonales (A)), les faces pentagonales (B) appartiennent à une des cavités icosioctaédriques.

Chacune des trois faces pentagonales capées partage dans ce cas une arête avec les faces pentagonales équivalentes d'un autre polyèdre de Samson, la cavité résultant de cet empilement possède la symétrie icosaédrique. Il faut noter que cette cavité constitue elle-même le polyèdre central (icosaèdre) d'une autre unité de Samson imbriquée. La symétrie pentagonale de l'icosaèdre et du polyèdre de Samson ne pouvant être étendue à l'infini pour

constituer un réseau périodique tridimensionnel, il est indispensable de compléter l'empilement par des polyèdres différents, ici ce sont des icosioctaèdres qui complètent les espaces vacants entre les motifs de Samson, de plus ces polyèdres sont de taille suffisante pour contenir un atome de sodium en leur centre.

Un calcul d'orbitales moléculaires (EHMO) fait apparaître que l'icosioctaèdre constitue une exception aux règles de Wade, en effet ce polyèdre doit être stabilisé par 36 électrons de squelette soit  $n+2$  PES alors que selon Wade un polyèdre *closo* à faces triangulaires est stabilisé par  $n+1$  PES.

Pour l'icosioctaèdre, le rayon moyen du polyèdre est tel que, pour une hybridation de type  $sp^3$  avec, pour chaque atome, une orbitale radiale pointant vers l'extérieur du cluster et trois orbitales quasi tangentielles, il ne peut plus y avoir de combinaison d'orbitales atomiques radiales orientées vers le centre du cluster. En traitement localisé, on pourrait considérer que le cluster est stabilisé par 12 liaisons  $3c-2e$  et 6 liaisons  $2c-2e$ , le démantèlement de l'icosioctaèdre (par suppression des atomes hexacoordinés) conduit d'ailleurs au tétraèdre tronqué qui peut alors être considéré comme formé par 18 liaisons  $2c-2e$  (espèce à décompte électronique exact).

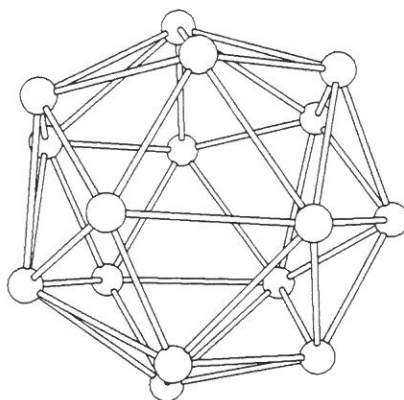


Figure IV-20 : Représentation d'un icosioctaèdre : polyèdre à 16 sommets et 28 faces

L'icosioctaèdre est également rencontré dans la phase  $\text{Li}_{38}(\text{Zn}_{0,337}\text{Ga}_{0,663})_{101}$ , de symétrie hexagonale qui présente une surstructure [105]. La structure a été résolue dans une maille plus petite ( $a/3, b/3, c/2$ ), elle contient des icosaèdres (A), des icosioctaèdres (B) et des polyèdres à 29 sommets (C) résultant de la fusion de deux unités à 16 sommets par partage d'une face triangulaire. La structure est constituée de couches alternées de polyèdres (B) et (C) et d'icosaèdres (A). Chaque icosaèdre est lié par ses 12 sommets à des atomes externes disposés suivant la symétrie icosaédrique, et capant les faces pentagonales de la surface interne du polyèdre de Samson de symétrie  $mm$ .

Sur le polyèdre, les distances au centre (0,1/2,1/2) des différentes couches sont : pour l'icosaèdre central (2,346, 2,564 et 2,601Å), pour le dodécaèdre de lithium (4,388, 4,568, 4,640 et 4,793Å), pour l'icosaèdre externe (4,746, 5,050 et 5,111Å). Pour les atomes disposés

sur la surface, les distances sont comprises entre 6,377 et 7,193Å. Il apparait clairement que le polyèdre de Samson est très déformé, puisque les différentes couches s'interpénètrent (dodécaèdre de lithium et icosaèdre externe par exemple). Les distances des sommets de l'icosaèdre central aux atomes environnants sont comprises entre 2,401 et 2,516Å. Cette première distance apparait très courte pour une distance Ga-Zn ou Ga-Ga, la raison d'une si courte distance peut provenir du fait que l'affinement de la structure a été réalisé dans un groupe d'espace correspondant à la maille élémentaire la plus petite avec une symétrie factice trop élevée et qui correspond en fait à la superposition de plusieurs mailles élémentaires orientées de différentes façons. Un affinement dans la maille de surstructure de symétrie plus basse autoriserait des degrés de liberté supplémentaires pour les atomes concernés, ce qui conduirait probablement à une valeur plus correcte de cette distance.

Le polyèdre (B) à 16 sommets est identique à celui qui est observé dans la phase  $\text{Na}_{35}\text{Cd}_{24}\text{Ga}_{56}$ , c'est un icosioctaèdre pseudo-régulier. Une rotation de  $30^\circ$  d'une face triangulaire autour de l'axe d'ordre 3 de l'icosioctaèdre, conduit à la formation de trois faces carrées, deux unités semblables ainsi formées sont condensées par partage de la face triangulaire, ce qui génère le polyèdre (C).

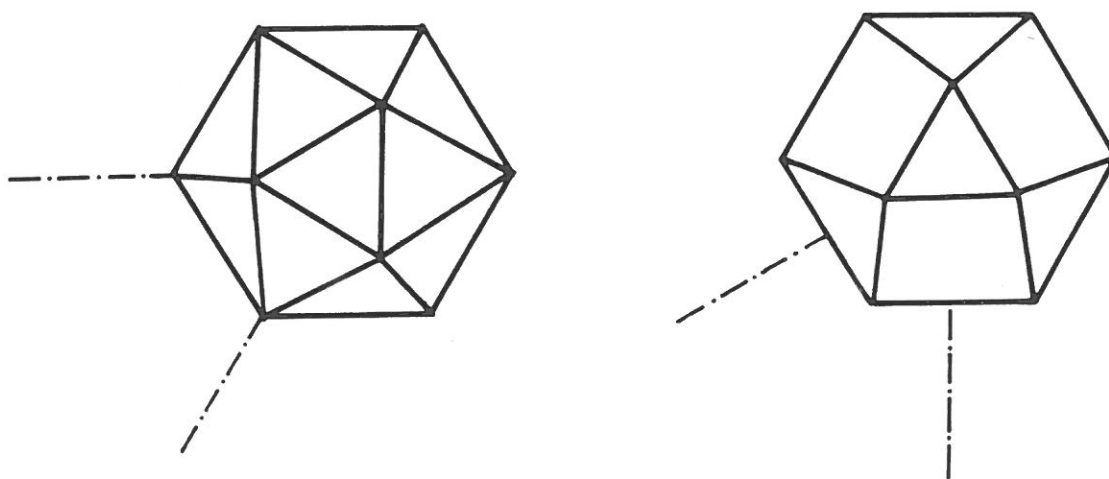
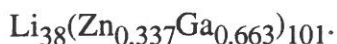


Figure IV-21 : Passage, par une rotation de  $30^\circ$  du triangle central, de l'icosioctaèdre régulier au polyèdre à 16 sommets, motif de base du polyèdre C dans la phase



Les faces carrées des deux motifs de base sont positionnées face à face et sont capées deux à deux par un atome (Ga,Zn). Chacune des unités à 16 atomes (polyèdres (B) et (C)) est centrée par un atome de lithium, les autres atomes de lithium sont situés dans les cavités de Friauf entre les polyèdres. L'icosaèdre et l'icosioctaèdre pseudo-régulier sont stabilisés respectivement par 26 et 36 électrons de squelette, le compte de squelette du polyèdre à 29

sommets a été déterminé par un calcul de Hückel, il est de 66 électrons, la même valeur peut être aussi obtenue par les règles de Mingos concernant la condensation de polyèdres : ici  $2 \times 36$  (électrons de squelette des polyèdres) - 6 (compte caractéristique de la face triangulaire partagée).

Dans la phase  $\text{Li}_{38}(\text{Zn}_{0,337}\text{Ga}_{0,663})_{101}$ , les polyèdres sont liés entre eux par des liaisons directes et aucun sommet n'a de paire libre externe. Les atomes interstitiels capent les faces carrées ou triangulaires du polyèdre (C) et par conséquent n'ont pas d'incidence sur les décomptes électroniques établis pour les polyèdres (règle du capping).

En tenant compte des liaisons exo sur les polyèdres, 38 électrons sont à prendre en considération pour chaque icosaèdre et 52 électrons pour chaque icosioctaèdre. En ce qui concerne le polyèdre (C), aux 66 électrons de squelette, doivent être ajoutés 26 électrons de liaison, ce qui conduit, pour la maille hexagonale à un compte total de 310 électrons proche des 307 électrons de valence apportés par les atomes constitutifs en accord avec la formule établie par le dosage spectrophotométrique.

Les principales caractéristiques des phases ternaires sont résumées dans le tableau suivant.

Caractéristiques structurales des phases ternaires du gallium.

Phases	N <sup>(a)</sup>	groupe d'espace	icosaèdre	autres clusters	atomes isolés	non-stoechiométrie
$\text{Li}_9\text{K}_3\text{Ga}_{28,83}$	3,42	Cmcm	oui	double-icosaèdre	non	oui
$\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19,57}$	3,40	Fmmm	oui	double-icosaèdre	3, 4-coord	oui
$\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49,57}$	3,34	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	oui	triple-icosaèdre	non	oui
$\text{Na}_{6,25}\text{Rb}_{0,6}\text{Ga}_{20,02}$	3,33	Fmmm	oui	double-icosaèdre	4-coord	oui
$\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$	3,04	Im3	oui	non <sup>(b)</sup>	non	non
$\text{Li}_{38}(\text{Zn}_{0,337}\text{Ga}_{0,663})_{101}$	3,04	$\text{P}\bar{6}2\text{m}$	oui	icosioctaèdre	non	non
$\text{Na}_{128}\text{Au}_{81}\text{Ga}_{275}$	2,90	Fmmm	oui	double-icosaèdre	3, 4, 5-coord	non
$\text{Na}_{102}\text{Cu}_{36}\text{Ga}_{279}$	3,10	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	oui	triple-icosaèdre	6-coord	non
$\text{Na}_{102}\text{Zn}_{72}\text{Ga}_{243}$	3,10	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	oui	triple-icosaèdre	6-coord	non
$\text{Na}_{35}\text{Cd}_{24}\text{Ga}_{56}$	3,14	Fd3m	oui	icosioctaèdre	non	non
$\text{Na}_{144}\text{Ag}_{33}\text{Ga}_{287}$	3,24	Fd3m	oui	icosioctaèdre	non	non
$\text{Li}_{68}\text{Zn}_{16}\text{Ga}_{133}$	3,34	$\text{P}\bar{3}1\text{c}$	oui	icosioctaèdre	3-coord	non
$\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$	3,80	P6/mmm	oui	polyèdres de Friauf		non <sup>(c)</sup>
$\text{Na}_{10}\text{Ga}_6\text{Sn}_3$	4,44	P42/mnm	oui		2-coord	non
$\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$	3,54	C2/m	oui		4-coord	non

(a) dans l'hypothèse d'un transfert électronique total. (b) cette phase présente un polyèdre de Samson régulier, le seul cluster discret étant l'icosaèdre central ; des polyèdres de Samson déformés sont généralement rencontrés dans les phases ne contenant pas d'atomes isolés. (c) désordre autour de l'axe d'ordre 6.



#### *IV - CONCLUSION*

Les différentes phases intermétalliques du gallium ont été analysées tant du point de vue de leurs structures et des polyèdres qui les composent que de celui de la liaison atomique. Les clusters sont des entités qui se retrouvent dans une grande majorité de ces composés et plus particulièrement dans les phases contenant une proportion importante de gallium. En plus des facteurs de taille des métaux alcalins mis en jeu, c'est aussi le nombre total d'électrons par atome de gallium (ou par atome du réseau anionique) qui semble être un facteur déterminant dans la formation de telles structures. Les phases binaires sont composées essentiellement de polyèdres simples et, excepté  $\text{Li}_5\text{Ga}_9$ , elles sont toutes stoechiométriques. Lors de l'addition d'un second métal alcalin dans ces phases, on observe la formation de polyèdres plus complexes résultant de la condensation de polyèdres simples, mais également l'apparition de défauts liés à l'absence de certains atomes (non-stoechiométrie) sur les polyèdres. L'inclusion d'un élément des groupes 11 et 12 conduit aussi à la formation de polyèdres complexes, mais dans ce cas, les phases obtenues sont stoechiométriques, les polyèdres simples ou condensés sont complets, les besoins en électrons du réseau sont en fait étroitement corrélées à la composition atomique de la phase formée.



*Références bibliographiques*



- 1- F. Laves, *Theory of alloy phases*, Am. Soc. of metals, Ed. Cleveland E.U., 124 (1956).
- 2- W. Hume Rothery, *J. Inst. Metals*, **35**, 309 (1926).
- 3- W.B. Pearson, *J. Less Common Metals*, **109**, L3 (1985).
- 4- R. Nesper, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **30**, 787 (1991).
- 5- L. Pauling, *J. Solid State Chem.*, **54**, 297 (1984).
- 6- L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed. Cornell Univ. Press., Ithaca NY (1960).
- 7- E. Zintl, J. Goubeau et W. Dullenkopf, *J. Phys. Chem.*, **A154**, 1 (1931).
- 8- E. Zintl et A. Harder, *J. Phys. Chem.*, **A154**, 47 (1931).
- 9- E. Zintl et W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem.*, **B16**, 195 (1932).
- 10- E. Zintl et H. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **211**, 113 (1933).
- 11- E. Zintl et G. Brauer, *Z. Phys. Chem.*, **B20(3/4)**, 245 (1933).
- 12- W. Klemm et E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **319**, 297 (1963).
- 13- J.D. Corbett, *Chem. Rev.*, **85**, 383 (1985).
- 14- S.C. Sevov et J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **31**, 1895 (1992).
- 15- G. Cordier et V. Müller, *Z. Krist.*, **198**, 302 (1992).
- 16- G. Cordier et V. Müller, *Z. Krist.*, sous presse (1992).
- 17- R.C. Burns et J.D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2804 (1982).
- 18- L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 542 (1947).
- 19- H.G. Von Schnering, *Acta Chem. Scand.*, **45**, 870 (1991).
- 20- B.D. Sharma et J. Donohue, *Z. Krist.*, **B117**, 293 (1962).
- 21- L. Pauling et Z.S. Herman, *Modelling of Structures and Properties of molecules*, Z. B. Maksic Ed., Ellis Horwood, Chichester, 5 (1987).
- 22- X.G. Gong, G.L. Chiarotti, M. Parinello et E. Tosatti, *Phys. Rev. B*, **47/17**, 14277 (1991).
- 23- F.A. Cotton, *Quart. Rev., Chem. Soc.*, **20**, 389 (1966).
- 24- C. Belin, *Acta Cryst.*, **B36**, 1339 (1980).
- 25- H.C. Longuet-Higgins et M. de V. Roberts, *Proc. Roy. Soc.*, **A224**, 336 (1954).
- 26- H.C. Longuet-Higgins et M. de V. Roberts, *Proc. Roy. Soc.*, **A230**, 110 (1955).
- 27- J.A. Wunderlich et W.N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4427 (1960).
- 28- J.L. Hoard, S. Geller et R.E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1892 (1951).
- 29- G.S. Zhdanov et N.G. Sevastyanov, *C.R. Acad. Sci. U.R.S.S.*, **32**, 432 (1941).
- 30- G. Will et K.H. Kossobutski, *J. Less Common Metals*, **47**, 43 (1976).
- 31- A. Kirfel, A. Gupta et G. Will, *Acta Cryst.*, **B35**, 1052 (1979).
- 32- D.R. Armstrong, J. Bolland, P.G. Perkins, G. Will et A. Kirfel, *Acta Cryst.*, **B39**, 324 (1983).
- 33- G. Will et K.H. Kossobutski, *J. Less Common Metals*, **47**, 33 (1976).
- 34- K. Ploog et E. Amberger, *J. Less Common Metals*, **23**, 33 (1971).
- 35- R. Naslain et J. Etourneau, *C.R. Acad. Sci. Paris, série C*, **263**, 484 (1966).

- 36- W.N. Lipscomb, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1**, 117 (1959).
- 37- W.N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, Benjamin, New York (1963).
- 38- W.N. Lipscomb, *Boron Hydride Chemistry*, E.L. Muetterties, ed, Academic Press, New York, 39 (1975).
- 39- K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 1 (1976).
- 40- D.P. Mingos et D.J. Wales, *Introduction to cluster chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1990).
- 41- R.B. King, *Inorg. Chim. Acta*, **181**, 217 (1991).
- 42- W. Müller et J. Stöhr, *Z. Naturforsch.*, **32B**, 631 (1977).
- 43- R.J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van-Nostrand-Reinhold, London (1972).
- 44- V.J. Stöhr et H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **474**, 221 (1981).
- 45- M. Tillard-Charbonnel, C. Belin et J.L. Soubeyroux, *Eur. J. Solid State and Inorg. Chem.*, **27**, 759 (1990).
- 46- C. Belin, *Rev. Chim. Min.*, **21**, 263 (1984).
- 47- M. Tillard-Charbonnel et C. Belin, *C.R. Acad. Sci., Série II*, **306**, 1161 (1988).
- 48- J.K. Burdett et E. Canadell, *Inorg. Chem.*, **30**, 1991 (1991).
- 49- G. Bruzzone, *Acta Cryst.*, **B25**, 1206 (1969).
- 50- U. Franck-Cordier, G. Franck-Cordier et H. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **37b**, 119 (1982).
- 51- U. Franck-Cordier, G. Franck-Cordier et H. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **37b**, 127 (1982).
- 52- R.G. Ling et C. Belin, *Acta Cryst.*, **B38**, 1101 (1982).
- 53- J.K. Burdett et E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.*, **112(20)**, 7207 (1990).
- 54- R.B. King, *Inorg. Chem.*, **28**, 2796 (1989).
- 55- W. Assmus, M. Herrmann, U. Rauchschwalbe, S. Regel, W. Lieke, H. Spille, S. Horn, G. Weber, F. Steglich et G. Cordier, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 469 (1984).
- 56- R. Hoffmann et C. Zheng, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4175 (1985).
- 57- G. Bruzzone, *Acta Cryst.*, **18**, p 1081 (1965).
- 58- R.E. Hughes, M.E. Leonowicz, J.T. Lemley et L.T. Tai, *J. Am. Chem. Soc.*, **99(16)**, 5507 (1977).
- 59- R.E. Hughes, C.H.L. Kennard, D.B. Sullenger, H.A. Weakliem, D.E. Sands et J.L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 361 (1963).
- 60- G. Bruzzone, M.L. Fornasini et F. Merlo, *J. Less Common Metals*, **154**, 67 (1989).
- 61- C. Belin et R.G. Ling, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **294**, 1083 (1982).
- 62- S.P. Yatsenko, E.I. Gladyshevskii, K.A. Chuntunov, Ya.P. Yarmoluk et Yu.N. Grin, *Sov. Phys. Crystall.*, **28/4**, 479 (1983).
- 63- R.G. Ling et C. Belin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **480**, 181 (1981).
- 64- J.H.N. Van Vucht, *J. Less Common Metals*, **108**, 163 (1985).
- 65- G. Mair, R. Nesper et H.G. Von Schnering, *J. Less Common Metals.*, **75**, 30 (1988).
- 66- C. Belin, *Acta Cryst.*, **B37**, 2060 (1981).



- 67- R.E. Marsh et F. H. Herbstein, *Acta Cryst.*, **B39**, 280 (1983).
- 68- C. Belin, *J. Solid State Chem.*, **50**, 225 (1983).
- 69- M. Charbonnel et C. Belin, *Nouv. J. Chim.*, **10**, 595 (1984).
- 70- M. Charbonnel et C. Belin, *J. Solid State Chem.*, **67(2)**, 210 (1987).
- 71- M. Tillard-Charbonnel, N. Chouaibi et C. Belin, *Z. Krist.*, **206**, 1, (1993).
- 72- M. Vlasse, M. Boiret, R. Naslain, J.S Kasper et J. Ploog, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **C287**, 27 (1978).
- 73- M. Vlasse, R. Naslain, J.S Kasper et J. Ploog, *J. Solid State Chem.*, **28**, 289 (1979).
- 74- M. Tillard-Charbonnel, N. Chouaibi, C. Belin et J. Lapasset, *J. Solid State Chem.*, **100(2)**, 220, (1992).
- 75- M. Tillard-Charbonnel, N. Chouaibi et C. Belin, *C.R. Acad. Sci. Paris, Série II*, **315**, 661, (1992).
- 76- C. Belin et M. Charbonnel, *J. Solid State Chem.*, **64**, 57 (1986).
- 77- J.L. Hoard, B. Sullenger, C.H.L. Kennard et R.E. Hughes, *J. Solid State Chem.*, **1**, 268 (1970).
- 78- Von D. Geist, R. Kloss et H. Follner, *Acta Cryst.*, **B26**, 1800 (1970).
- 79- B. Callmer, *Acta Cryst.*, **B33**, 1951 (1977).
- 80- B.F. Decker et J.S. Kasper, *Acta Cryst.*, **12**, 503 (1959).
- 81- J.L. Hoard, R.E. Hughes et D.E. Sands, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4507 (1958).
- 82- B.K. Teo, *Inorg. Chem.*, **23**, 1251 (1984).
- 83- B.K. Teo, *Inorg. Chem.*, **24**, 4209 (1985).
- 84- B.K. Teo et H. Zhang, *Inorg. Chem.*, **27**, 414 (1988).
- 85- D.M.P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 706 (1983).
- 86- H. Schäfer, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 1 (1985).
- 87- J.B. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3107 (1927).
- 88- J.B. Friauf, *Phys. Rev.*, **29**, 35 (1927).
- 89- R.B. King, *Inorg. Chim. Acta*, **181**, 217 (1991).
- 90- S. Samson, *Structural Chemistry and Molecular Biology*, A. Rich et N. Davidson, Eds., Freeman and Co., San Francisco, 687 (1968).
- 91- D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1951 (1984).
- 92- L. Pauling, in M.V. Jaric et D. Gratias (Eds.), *Extended Icosahedral Structures*, Academic Press, San Diego, 137 (1989).
- 93- M.J. Carr, *J. Appl. Phys.*, **59**, 1063 (1985).
- 94- R.D. Field et H.L. Fraser, *Mater. Sci. and Eng.*, **68**, L17 (1985).
- 95- M. Tillard-Charbonnel et C. Belin, *J. Solid State Chem.*, **90(2)**, 270 (1991).
- 96- H.K. Hardy et J.M. Silcock, *J. Inst. Metals*, **24**, 423 (1956).
- 97- E.E. Cherkashin, P.I. Kripyakevitch et G.I. Oleksiv, *Soviet Phys. Crystallogr.*, **8**, 681 (1964).

- 98- H.B. Elswijk, J Th. M De Hosson, S. Van Smaalen et J.L. De Boer, *Phys. Rev. B*, **38**, 1681 (1988).
- 99- M. Audier, J. Pannetier, M. Leblanc, C. Janot, J.M. Lang et B. Dubost, *Physica B*, **153**, 136 (1988).
- 100- G. Bergman, J.L.T Waugh, et L. Pauling, *Acta Cryst.*, **10**, 254 (1957).
- 101- M. Audier, Ch. Janot, M. De Boissieu et B. Dubost, *Phil. Mag. B*, **60**, 437 (1989).
- 102- M. Audier et P. Guyot, in M.V. Jaric et D. Gratias (Eds.), *Extended Icosahedral Structures*, Academic Press, San Diego, 1 (1989).
- 103- M. Tillard-Charbonnel et C. Belin, *Mater. Res. Bull.*, **27**, 1277, (1992).
- 104- P.W. Stephens, in M.V. Jaric et D. Gratias (Eds.), *Extended Icosahedral Structures*, Academic Press, San Diego, 37 (1989).
- 105- M. Tillard-Charbonnel, N Chouaibi, C. Belin et J. Lapasset, *Eur. J. Solid State and Inorg. Chem.*, **29**, 347 (1992).

## Chapitre V

*Les phases riches en gallium. Etude de  
la dynamique du lithium dans  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ .*



## ***I - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE***

Le système binaire Li-Ga a fait l'objet de plusieurs études, notamment par analyse thermique, celles-ci sont présentées dans un précédent chapitre.

Un premier travail avait été consacré à la détermination structurale du composé LiGa, les premiers digrammes de phases ne signalaient alors l'existence d'aucun composé entre 50 et 100 % at. Ga. Des études thermochimiques ultérieures ont mis en évidence les composés LiGa, Li<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>, Li<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>, LiGa<sub>3</sub> et LiGa<sub>2</sub>. Des travaux cristallographiques plus récents ont permis de déterminer les structures des composés Li<sub>2</sub>Ga, Li<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>, Li<sub>5</sub>Ga<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>Ga<sub>14</sub> et LiGa<sub>3,42</sub>.

L'étude du diagramme de phases, présentée par ailleurs dans ce travail, nous a conduit à reformuler la phase LiGa<sub>3,42</sub> en une phase plus riche en lithium : Li<sub>5</sub>Ga<sub>9</sub>. Le contenu en lithium de cette phase ayant été vraisemblablement sous-estimé, une nouvelle étude cristallographique devrait permettre d'en préciser la stoechiométrie.

La phase Li<sub>3</sub>Ga<sub>14</sub> a été synthétisée par Belin et Ling et étudiée par diffraction X sur monocristal [1]. Cette phase est préparée dans un excès de gallium, le refroidissement du bain réactionnel permet la formation spontanée de cristaux qui sont séparés de l'excès de gallium liquide par centrifugation à 100°C. La structure est formée par un réseau tridimensionnel de clusters icosaédriques de gallium reliés entre eux par des liaisons directes et par l'intermédiaire d'atomes de gallium tétracoordinés. Il est intéressant de signaler que l'équipe allemande de Schäfer a également préparé cette phase [2], sa structure ainsi que sa stoechiométrie, Li<sub>3</sub>Ga<sub>14</sub>, établie en accord avec le dosage chimique sont identiques à celles proposées par Belin et Ling.

Dans ce chapitre nous présenterons d'une manière assez chronologique les raisons qui nous ont poussé à reprendre l'étude de la phase Li<sub>3</sub>Ga<sub>14</sub> et à la reformuler Li<sub>2</sub>Ga<sub>7</sub>. Nous présenterons les nouvelles études de cette phase par diffraction des neutrons, RMN et électrochimie.

## ***II - OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE***

"Li<sub>3</sub>Ga<sub>14</sub>", cette phase dont la synthèse est facile et qui présente une structure relativement simple est apparue comme un matériau de choix pour des études plus physiques. En effet, cette phase lacunaire, dont le site cristallographique du lithium n'est que



partiellement occupé, présentait un intérêt évident pour des études électrochimiques (insertion de lithium). Pour mener à bien de telles études, un produit de départ de bonne qualité était indispensable et il fallait donc en optimiser la préparation.

La cristallisation de " $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ " se produit quasi spontanément lors du refroidissement d'un mélange réactionnel riche en gallium ( $\approx 95\%$  en atomes). Les cristaux formés devant être séparés de l'excès de gallium liquide par centrifugation, il résulte qu'ils sont toujours "mouillés" par une très fine couche superficielle de gallium, afin de mieux pouvoir nettoyer le produit, il est donc souhaitable de préparer de gros monocristaux.

La synthèse a été effectuée, non plus en tube de pyrex scellé comme précédemment [1], mais à l'intérieur d'un tube de tantale ouvert. L'utilisation d'un métal réfractaire comme le tantale permet de s'affranchir des problèmes liés à l'attaque du réacteur en verre par le lithium liquide. Par ailleurs, l'utilisation d'un réacteur ouvert offre la possibilité d'effectuer une agitation efficace du milieu réactionnel. Le tube de tantale à fond plat est placé à l'intérieur d'un bloc thermique en acier (présentant une bonne inertie thermique), l'ensemble est chauffé dans un four isolé thermiquement et disposé à l'intérieur d'une boîte à gants à atmosphère contrôlée d'argon.

Le mélange Li-Ga (95% en atome de gallium) est chauffé jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ , et correctement homogénéisé par agitation manuelle, il est enfin laissé au repos pendant environ une heure à cette température. Pour obtenir une meilleure cristallisation, toute perturbation dans l'environnement immédiat du four doit être évitée ; pour cela l'orifice du four est fermé par un bouchon de laine de verre, les mouvements de gaz sont limités par des écrans placés sur les arrivées de gaz purifié et par fermeture des obturateurs de gants... Dans ces conditions et après stabilisation de la température à  $500^\circ\text{C}$ , un refroidissement jusqu'à  $50^\circ\text{C}$  est programmé à la vitesse de  $0,1^\circ/\text{mn}$ .

Le produit est ensuite transféré dans un tube de pyrex à deux compartiments séparés par un bouchon de laine de verre afin d'être centrifugé : les cristaux restent dans la partie supérieure alors que le gallium liquide passe à travers le bouchon de laine de verre. On obtient par cette méthode des monocristaux de " $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ " d'une taille de l'ordre de 3 à 5 millimètres.

### ***III - DOSAGE PAR SPECTROPHOTOMETRIE***

Les cristaux ont été analysés par spectrophotométrie de flamme (absorption atomique pour le gallium et émission pour le lithium). Le dosage ne correspond pas à la formule " $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ " mais à une stoechiométrie moins riche en gallium.

Les deux études cristallographiques antérieures, menées parallèlement et indépendamment dans deux laboratoires, s'accordant sur une même stoechiométrie " $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ ",



notre première démarche a été d'imputer ce résultat au mauvais choix de la méthode de dosage (alcalimétrie).

Les conditions du dosage spectrophotométrique ont donc été optimisées : ajustement strict des pH, prise en considération des effets de matrice, affinement des conditions de mesure ..., l'analyse de ces gros monocristaux a invariablement conduit à un rapport Ga/Li de  $3,5 \pm 0,1$ .

L'efficacité du dosage a été testée parallèlement sur les composés bien connus LiGa et  $\text{Li}_2\text{Ga}$ , ainsi que sur des solutions tests contenant des quantités connues de lithium et de gallium (proches de la composition  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ ). Ces analyses ont conduit à des résultats parfaitement convenables dans les limites de l'erreur.

Une étude microcalorimétrique a montré que le thermogramme de gros monocristaux de " $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ ", enregistré à l'échauffement était nettement différent de celui que l'on pouvait obtenir dans les mêmes conditions pour un alliage de composition stricte  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$  parfaitement homogénéisé.

Ces anomalies nous ont amenés à reprendre en détail l'étude du diagramme binaire Li-Ga dans sa partie riche en gallium [3] et, en conclusion de ce travail, à proposer une nouvelle stoechiométrie,  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ , pour le composé le plus riche en gallium.

Pour doser le lithium dans " $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ ", Belin et Ling [4] ont effectué un dosage par retour. L'extraction du lithium est réalisée par attaque des cristaux dans l'acide perchlorique 0,1N (préalablement étalonné par la soude). Le gallium, n'étant pas attaqué par l'acide, forme au fond du récipient une goutte susceptible d'emprisonner du lithium, le mélange doit être brassé efficacement pour extirper le lithium. L'acide restant est alors dosé par la soude.

Le taux de lithium dans cet alliage ayant été sous estimé, il convient de conclure que cette méthode ne permet pas l'extraction de la totalité du lithium, ou que l'opération de brassage doit être effectuée pendant des durées bien supérieures à celles qui ont été utilisées.

#### ***IV - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE***

La phase appelée " $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ " par Belin [1] et Schäfer [2] présente la symétrie rhomboédrique. La résolution structurale a été réalisée dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  (axes hexagonaux), les positions atomiques sont données dans le tableau V-1. La structure est caractérisée par un empilement compact d'icosaèdres de gallium (figure V-1), chacun des icosaèdres de symétrie  $m$  est relié à six homologues adjacents par l'intermédiaire de six liaisons directes entre icosaèdres (2,492Å). La coordination de l'icosaèdre est complétée par six liaisons (2,543Å) avec des atomes de gallium tétracoordinés formant des paires Ga-Ga (2,607Å). Les liaisons entre les différents atomes de gallium constitutifs de l'icosaèdre sont

comprises entre 2,613 et 2,733Å, et sensiblement plus longues que les liaisons entre les icosaèdres.

L'assemblage des icosaèdres forme un réseau tridimensionnel qui laisse vacantes un certain nombre de cavités dans lesquelles sont logés les éléments alcalins. Les cavités sont délimitées par trois faces triangulaires communes avec les icosaèdres et par quatre "faces" non planes, trois hexagonales et une heptagonale.

La position de ces cavités dans la maille est telle qu'elles s'associent trois à trois par mise en commun de leurs faces heptagonales pour former une triple cavité de symétrie  $3m$  (figure V-1).

La comparaison des structures de Belin et de Schäfer montre que si la disposition des atomes de gallium est sensiblement identique, ce n'est pas le cas pour les atomes de lithium sur le site cristallographique  $18(h)$  de symétrie  $m$ . Dans les deux structures, la localisation du lithium est relativement peu précise, la position dans l'une est à 0,5Å de la position dans l'autre. Ceci n'est pas surprenant car la diffraction des rayons X ne permet pas, dans une structure qui contient une très grande proportion d'atomes lourds, et particulièrement si les corrections d'absorption n'ont pu être effectuées correctement, de localiser avec une grande précision des atomes aussi légers que le lithium.

La formule " $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ " correspond au demi remplissage du site cristallographique du lithium, la maille cristalline élémentaire contiendrait donc neuf atomes de lithium répartis sur les 18 positions équivalentes.

L'environnement des atomes de lithium est sensiblement différent si l'on se réfère aux données cristallographiques de Belin ou à celles de Schäfer ; dans le premier cas, chaque atome de lithium est entouré par sept atomes de gallium à moins de 3Å, alors qu'il est entouré par neuf atomes dans le second cas (tableau V-2).

La mesure par pycnométrie de la densité d'un cristal de " $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ " avait conduit à une valeur de 4,80. Par comparaison, les densités calculées à partir des différentes données structurales à l'aide de la formule  $M = 0,60226 V \rho$  sont reportées ci-dessous pour les deux formules  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  et  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ . La valeur expérimentale semble en meilleur accord avec la formule  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  (valeur moyenne de 4,8) qu'avec  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ .

	selon Belin [1]	selon Schäfer [2]	ce travail	moyenne
$\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$	4,792	4,755	4,753	4,767
$\text{Li}_2\text{Ga}_7$	4,826	4,788	4,786	4,800

Tableau V-1 : Récapitulatif des paramètres de position et des paramètres de maille selon différents travaux.

Atome	Position	X	Y	Z	$U_{11}, U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}, U_{23}$
Ga(1)	18(h)	0,1608(3)	-0,1608(3)	0,1354(2)	0,0042(21)	0,0231(14)	0,0032(10)	0,0007(11)
Ga(2)	18(h)	0,5611(3)	-0,5611(3)	0,9485(1)	0,0040(20)	0,0186(16)	0,0025(10)	0,0011(11)
Ga(3)	6(c)	0,0	0,0	0,9224(3)	0,0072(19)	0,0219(22)	0,0072(19)	0,0
Li	18(h)	0,823 (9)	-0,823 (9)	0,058 (4)	0,029(9)			

$a = b = 8,441(2)$ ,  $c = 16,793(3)$  Å

diffraction X

$R = 8,2$  %

325 réflexions indépendantes

coefficient d'absorption linéaire  $282 \text{ cm}^{-1}$

$\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$  référence [1] *Belin et coll.*

Le passage à la maille suivante s'obtient par une translation des coordonnées atomiques de (0, 0, 1/2)

Atome	Position	X	Y	Z	$U_{11}, U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}, U_{23}$
Ga(1)	18(h)	0,8391(1)	-0,8391(1)	0,3644(1)	0,0106(5)	0,0142(6)	0,0060(5)	0,0010(2)
Ga(2)	18(h)	0,7721(1)	-0,7721(1)	0,2182(1)	0,0113(5)	0,0104(6)	0,0065(5)	0,0013(2)
Ga(3)	6(c)	0,0	0,0	0,4216(2)	0,0190(13)	0,0198(12)	0,0190(13)	0,0
Li	18(h)	0,796 (4)	-0,796 (4)	0,583 (3)	0,0023(17)			

$a = b = 8,461(2)$ ,  $c = 16,845(2)$  Å

diffraction X

$R = 5,7$  %

395 réflexions indépendantes

coefficient d'absorption linéaire  $258,84 \text{ cm}^{-1}$

$\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$  référence [2] *Schäfer et coll.*

Atome	Position	X	Y	Z	$B_{eq}$
Ga(1)	18(h)	0,1606(1)	-0,1606(1)	0,1356(1)	1,19(3)
Ga(2)	18(h)	0,5610(1)	-0,5610(1)	0,9489(1)	1,05(3)
Ga(3)	6(c)	0,0	0,0	0,9211(2)	1,62(6)
Li	18(h)	0,8052(11)	-0,8052(11)	0,0767(12)	6,2(4)

$a = b = 8,4626(1)$ ,  $c = 16,8470(3)$  Å,  $T = 370\text{K}$

diffraction de neutrons

$R = 4$  %

$\beta_{11} = \beta_{22} = 0,016(1)$ ;  $\beta_{12} = -0,002(2)$ ;  $\beta_{13} = -\beta_{22} = -0,005(1)$ ;  $\beta_{33} = 0,008(1)$

$\text{RMSD1} = 0,16(1)$ ;  $\text{RMSD2} = 0,21(3)$ ;  $\text{RMSD3} = 0,42(2)$ ;  $\text{RMSD}$  : root mean square displacement

$B_{eq} = 4/3 \sum \sum \beta_{ij} a_i \cdot a_j = 8\pi^2/3 \sum \text{RMSDi}^2$

$\text{Li}_2\text{Ga}_7$  [ce travail]

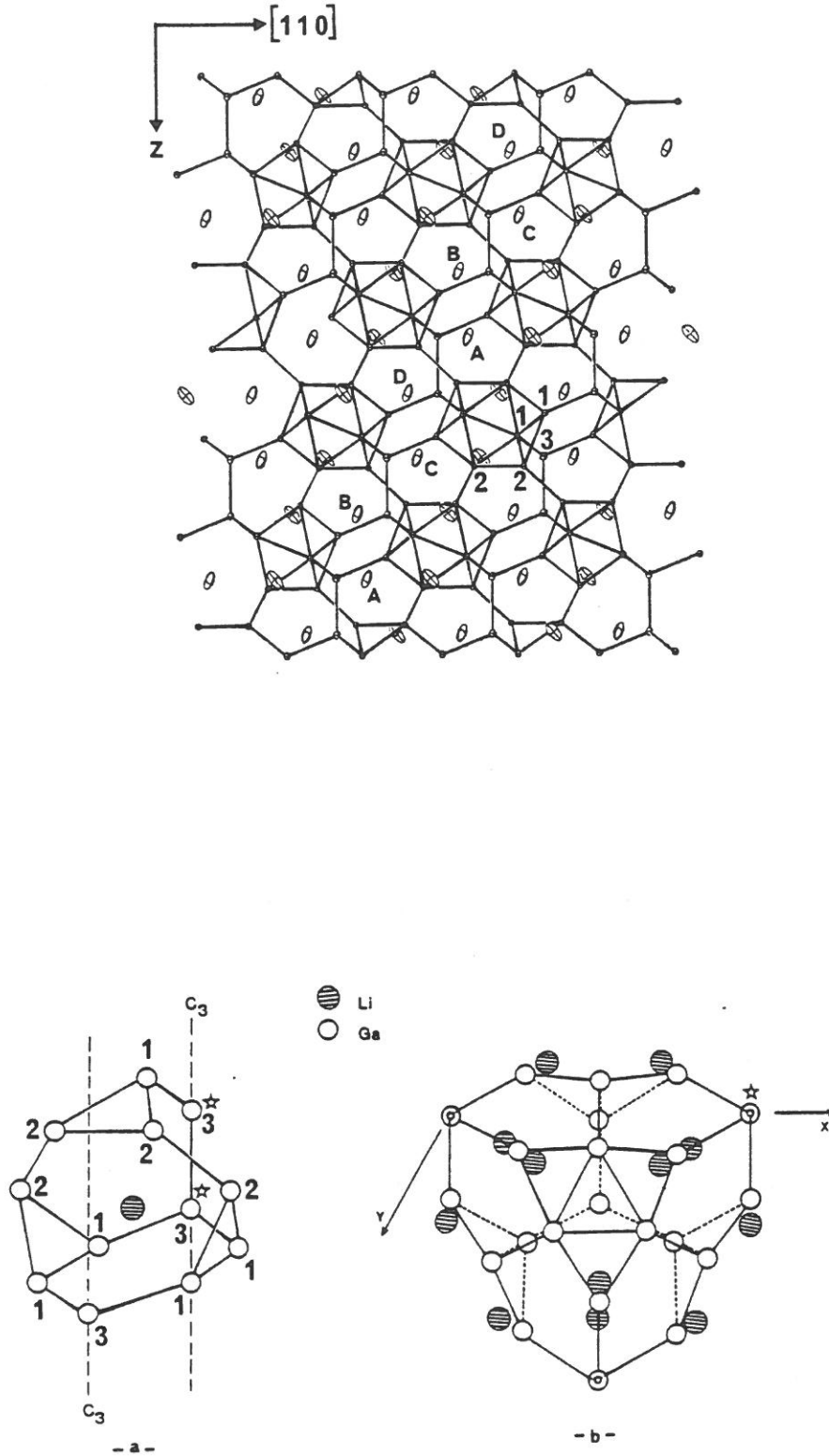


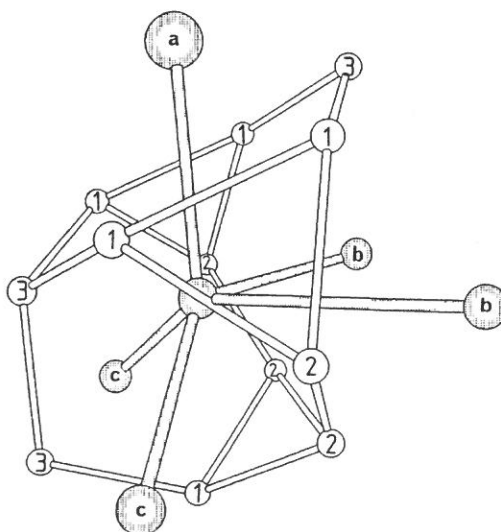
Figure V-1 : Représentation de la maille cristalline de  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  : projection sur le plan [110]. Les atomes de lithium sont représentés par des ellipsoïdes. En bas, (a) représentation de la cavité contenant le lithium et (b) de la triple cavité résultant de la symétrie  $\bar{3}m$  (projection suivant z).

Tableau V-2 : Environnement du lithium dans les différentes structures proposées ( $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$  et  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ ). Distances inférieures à 4,30Å

selon Belin [1]		$\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$	
1 Ga(3)	2,61(7)	2 Li (c)	3,24(9)
2 Ga(2)	2,73(7)	1 Ga(1)	3,26(7)
2 Ga(1)	2,80(7)	2 Ga(1)	3,30(7)
2 Ga(2)	2,95(7)	1 Ga(3)	3,45(7)
		1 Li (a)	3,66(13)
		2 Li (b)	3,96(11)
		1 Ga(3)	4,03(7)

selon Schäfer [2]		$\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$	
2 Ga(2)	2,86(4)	1 Li (a)	3,02(10)
2 Ga(1)	2,87(3)	2 Li (b)	3,28(5)
2 Ga(1)	2,90(4)	1 Ga(3)	3,46(5)
2 Ga(2)	2,95(3)	1 Ga(1)	3,74(5)
1 Ga(3)	2,99(3)	1 Ga(3)	4,04(4)
		2 Li (c)	4,09(7)
		1 Ga(2)	4,12(4)

selon ce travail		$\text{Li}_2\text{Ga}_7$	
2 Ga(1)	2,82(1)	1 Li (a)	3,14(4)
1 Ga(2)	2,83(2)	2 Li (b)	3,52(1)
1 Ga(3)	2,856(8)	1 Ga(1)	3,61(2)
2 Ga(2)	2,944(9)	1 Ga(3)	3,62(2)
2 Ga(1)	3,01(2)	2 Li (c)	3,85(3)
		1 Ga(3)	3,88(2)
		1 Ga(2)	4,18(1)



## V - ETUDE PAR DIFFRACTION DES NEUTRONS

La diffraction des neutrons est une méthode particulièrement indiquée pour la localisation des atomes légers tels que l'hydrogène ou le lithium, l'utilisation de cette technique a été envisagée pour deux raisons, d'une part pour donner une justification cristallographique de la stoechiométrie  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  et d'autre part pour déterminer avec précision la position des atomes de lithium dans la structure.

Le faible flux du faisceau de neutrons par rapport à celui des rayons X et la section efficace d'interaction des neutrons avec la matière (inférieure d'un ordre de grandeur à celle des rayons X) imposent l'utilisation d'échantillons de grande taille ainsi que des durées d'expériences plus longues.

Les mesures ont été réalisées entre 10K et 410K à la longueur d'onde de 1,594Å sur le diffractomètre D2B à l'institut Laüe Langevin à Grenoble. Ce poste de travail étant conçu pour l'étude de poudres, les échantillons ont été préparés par broyage manuel de gros cristaux, l'utilisation de tamis calibrés a permis de sélectionner une poudre d'une granulométrie de 0,045mm.

Le spectre à basse température n'a pas pu être entièrement interprété dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  avec  $a = 8,441$ ,  $c = 16,793\text{Å}$  (axes hexagonaux),  $Z = 6$ , car en plus des raies caractéristiques de  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ , le spectre contenait des raies supplémentaires d'intensité non négligeable (figure V-2) et l'affinement de la structure par la méthode de Rietveld n'a pas donné de résultat satisfaisant.

Ces raies, heureusement, disparaissaient à une température comprise entre 330 et 370K, deux explications sont envisagées pour ce phénomène :

- Etant donné qu'il est pratiquement impossible d'éliminer, même après centrifugation à 370K, la pellicule de liquide riche en gallium qui enrobe les cristaux, ces raies supplémentaires pourraient être attribuées soit au gallium, soit au composé voisin  $\text{LiGa}_6$  qui se décompose péritectiquement à 347K en formant  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  et un liquide très riche en gallium.

Cependant aucune corrélation n'a pu être établie entre les raies présentes dans le spectre de poudres de  $\text{LiGa}_6$  et les raies supplémentaires observées sur le spectre de neutrons de  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ . Ces raies ne correspondent pas davantage à celles du gallium.

- L'apparition de raies supplémentaires peut également résulter de l'opération de broyage, de tels phénomènes ont déjà été signalés dans la littérature [5], si tel est le cas un recuit à une température supérieure à 330K serait susceptible de faire disparaître ces raies.



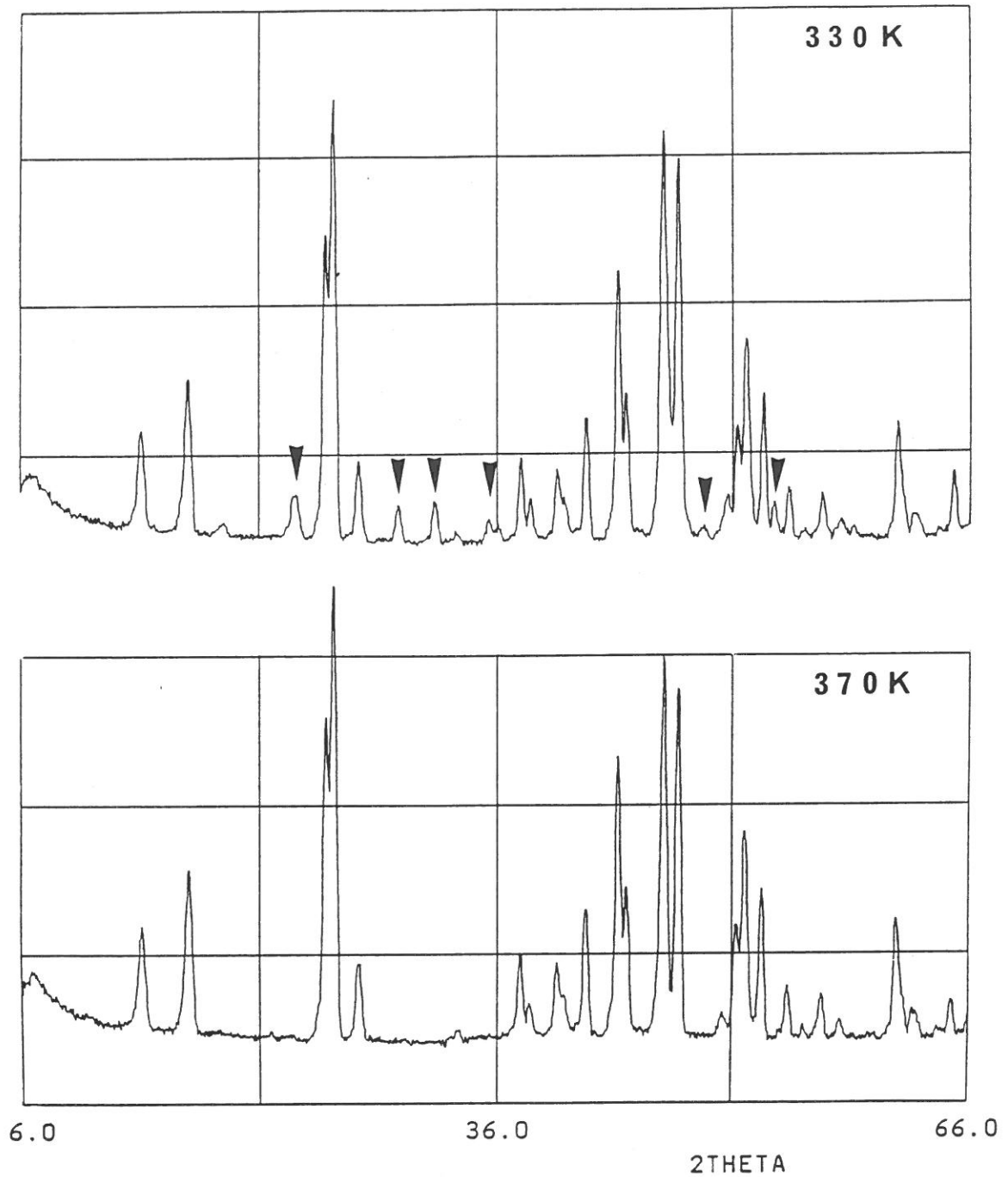


Figure V-2 : Spectres de diffraction des neutrons enregistrés à 330K et 370K pour un échantillon de  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  broyé (longueur d'onde 1,594Å). Les raies dues au broyage, marquées sur le premier spectre, disparaissent entre ces deux températures.

C'est cette deuxième hypothèse qui a été retenue et confirmée par les résultats expérimentaux, en effet, un recuit de trois heures à 450K provoque la disparition complète de ces raies.

La série de mesures ayant été programmée dans le sens de l'élévation de température de 10 à 410K, il n'a pas été possible pour des impératifs d'expérience, de revenir à des températures inférieures à 330K pour éclaircir ce problème.

Cependant une seconde série de mesures a pu être réalisée sur un autre poste (D1B - ILL) pour des échantillons préalablement recuits dans les conditions énoncées ci-dessus. Les spectres ont été enregistrés entre 10 et 310K à la longueur d'onde de  $2,52\text{\AA}$ . Comme l'indique la figure V-3, il apparaît une discontinuité dans l'évolution des paramètres de maille pour une température voisine de 130K, température au dessous de laquelle apparaissent de nouvelles raies dans le spectre (figure V-4). Ces raies sont différentes de celles qui sont dues au broyage et qui ont été signalées précédemment dans le cas d'échantillons non recuits.

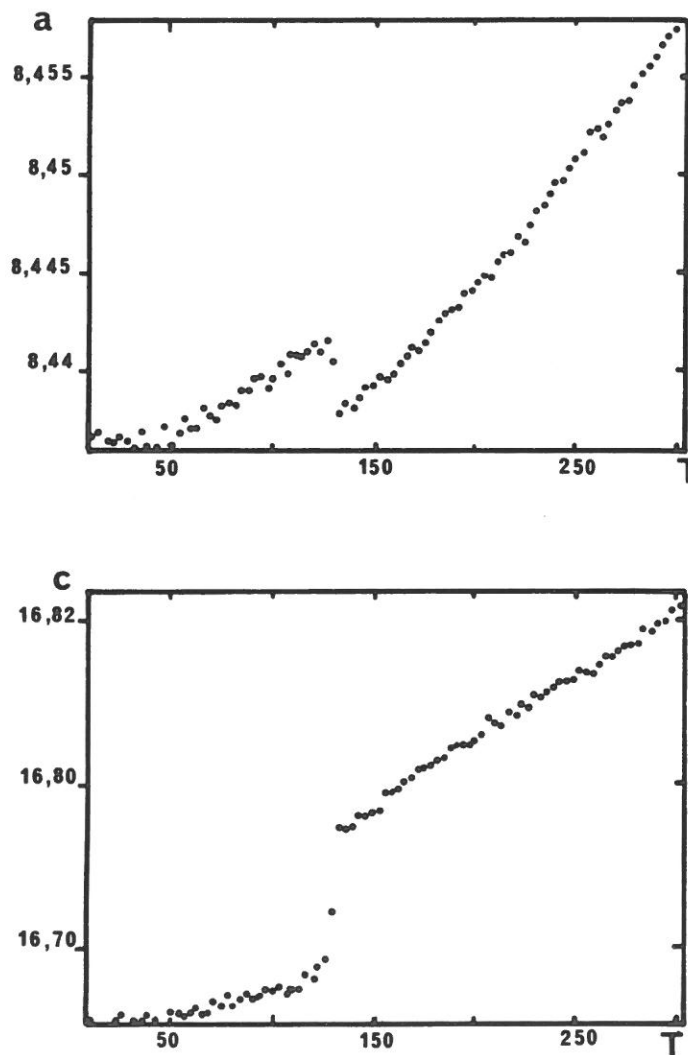


Figure V-3 : Evolution des paramètres de maille de  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  en fonction de la température.

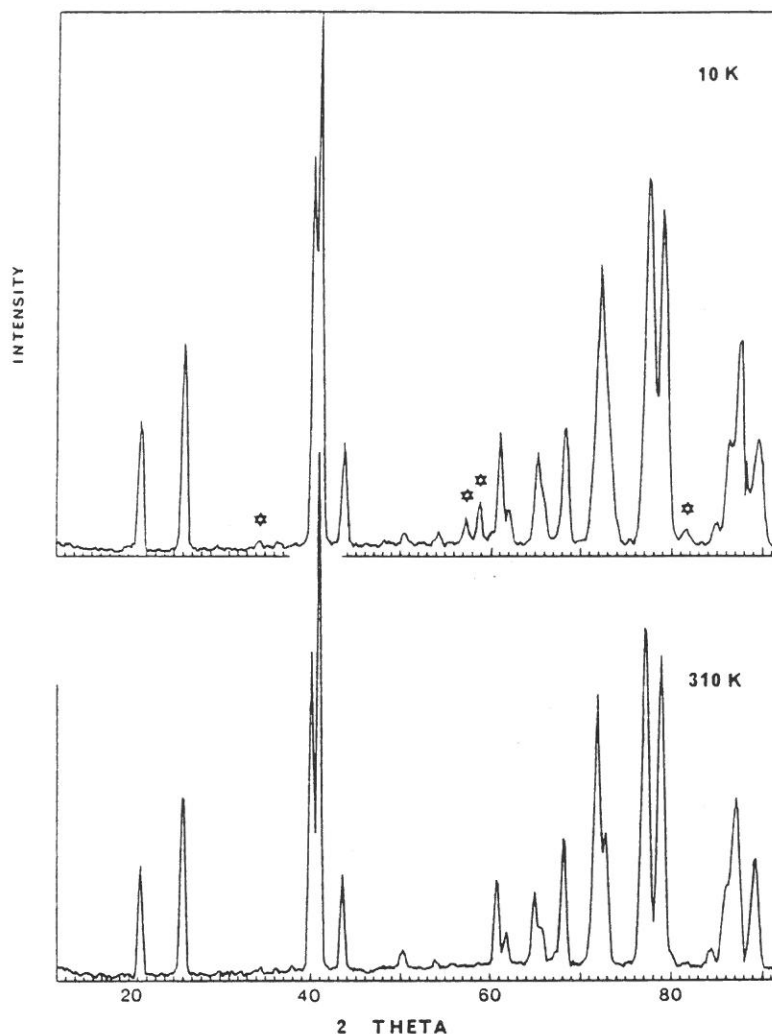


Figure V-4 : Spectres de diffraction des neutrons enregistrés à 10K et 310K pour un échantillon de  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  broyé puis recuit à 450K. Les raies marquées d'un astérisque ( $2\theta = 34,27, 56,27, 58,74$  et  $80,58$ ) apparaissent à des températures inférieures à 128K.

Un produit broyé puis recuit a été étudié par analyse thermique différentielle, la transition a été détectée avec précision à la température de 128K. L'indexation du spectre à basse température étant impossible dans les différents cas envisagés, cette transition n'a pas pu être attribuée à un changement de maille, mais elle a été interprétée comme une transition de type ordre-désordre : au dessous de 128K, les nouvelles raies du spectre pourraient être corrélées à une relocalisation des atomes de lithium sur des positions préférentielles.

L'utilisation des programmes de Young et Wiles [6], basés sur les analyses de profil de raies, permet la résolution d'une structure cristalline à partir du spectre de diffraction sur poudre d'un composé. La structure cristalline de  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  a été résolue à partir des données enregistrées à 370K sur la base de la structure établie aux rayons X sur monocristal, l'affinement selon la méthode de Rietveld a conduit à un facteur de reliabilité final de 4% (figure V-5).

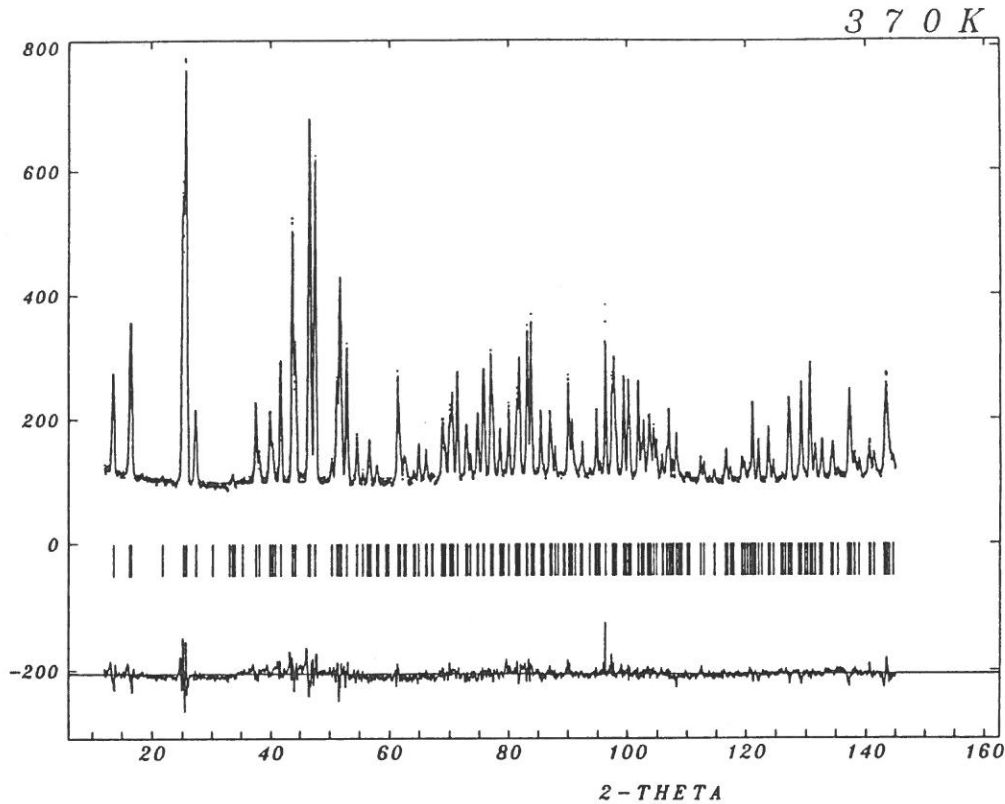


Figure V-5 : Spectre expérimental (à 370K) et spectre calculé. L'affinement selon la méthode de Rietveld a été conduit jusqu'à un facteur d'agrément de 4%.

Le point fondamental de ce travail réside dans le fait que si l'on impose une occupation de moitié du site du lithium (compatible avec la formule  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ ), l'affinement conduit à une valeur très négative du facteur de température du lithium. C'est avec un taux d'occupation de  $2/3$  du site cristallographique  $18(h)$  du lithium (correspondant à la formule  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ ) que le meilleur affinement a été obtenu. Des facteurs de température isotropes ont été utilisés pour les atomes de gallium, alors qu'un paramètre thermique anisotrope a été utilisé pour le lithium. Le facteur de température équivalent recalculé est de  $6,2 \text{ \AA}^2$ , ce qui est une valeur tout à fait convenable pour un atome de lithium à 370K, température à laquelle le spectre qui a servi de base à l'affinement a été enregistré.

Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  ont été affinés jusqu'à  $8,4626(1)$  et  $16,8470(3) \text{ \AA}$ , les positions atomiques déterminées dans cette étude sont reportées dans le tableau V-1, avec une très nette amélioration de la précision sur la position du lithium par rapport aux résultats antérieurs.

De cette nouvelle position de l'atome de lithium, il résulte bien sûr une modification de son proche environnement : comme on peut le voir dans le tableau V-2, chaque atome de lithium est entouré de huit atomes de gallium placés à des distances inférieures à  $3 \text{ \AA}$ .

## VI - ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE $\text{Li}_2\text{Ga}_7$

Une collaboration entre C. Belin et A. Le Méhauté des Laboratoires de Marcoussis s'est concrétisée par le dépôt d'un brevet [7] concernant l'étude électrochimique du composé à clusters  $\text{K}_3\text{Ga}_{13}$ . Ce travail a démontré que l'utilisation de  $\text{K}_3\text{Ga}_{13}$  comme électrode négative dans les générateurs électrochimiques secondaires au lithium permettrait un gain en tension de 260mV par rapport à une électrode de LiAl.

Nous avons voulu étendre ce travail à l'étude du composé  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  susceptible d'accueillir facilement du lithium supplémentaire dans les sites lacunaires.

Les échantillons utilisés pour cette étude ont été obtenus par broyage de gros monocristaux, ils ont été recuits dans les conditions définies précédemment.

Une solution d'hexafluoroarsenate ( $\text{LiAsF}_6$  1,5M) dans le dioxolanne a été utilisée comme électrolyte. Une cellule électrochimique à trois électrodes Li, Li/LiAsF<sub>6</sub>-dioxolanne/ $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  a été montée (figure V-6), l'électrode de référence ainsi que la contre électrode (anode) sont constituées par des feuilles de lithium métallique ; dans le cas de l'anode, le lithium est compacté sur une grille d'inox de 10mm de diamètre servant de support, la cathode est obtenue en compactant  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  en poudre sur un support grillagé. L'assemblage et le remplissage de la cellule sont effectués en boîte à gants.

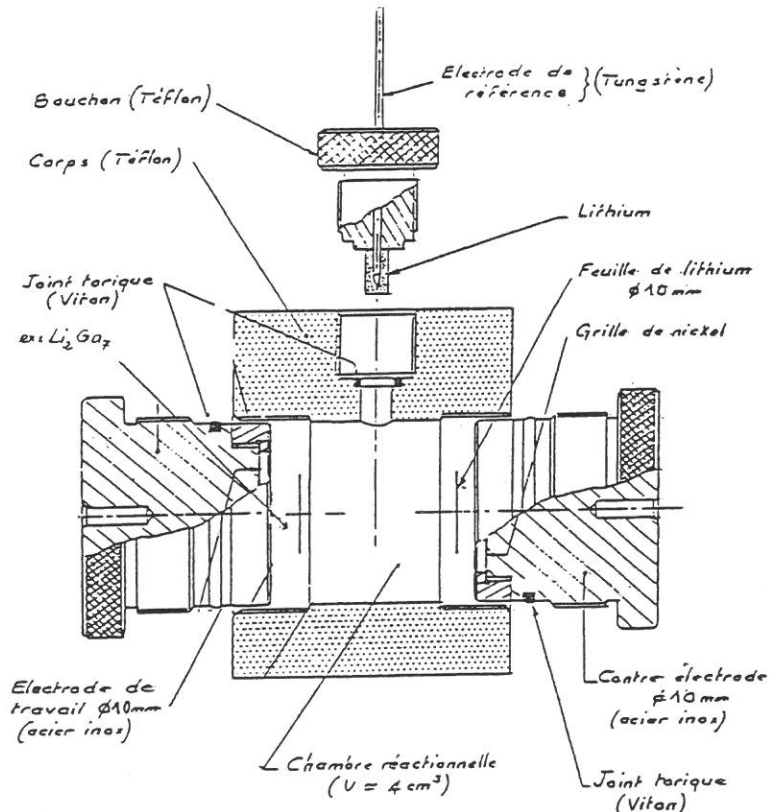


Figure V-6 : Représentation schématique de la cellule électrochimique

Le matériau cathodique ( $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ ) étant un bon conducteur électrique, l'intercalation a été réalisée par des séries de cycles successifs de 10mn d'intercalation avec une densité de courant de 0,2mA suivies de 10mn de relaxation.

Comme le montre la figure V-7, l'intercalation de lithium dans  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  conduit successivement aux stoechiométries  $\text{Li}_3\text{Ga}_7$ ,  $\text{LiGa}$  puis à des composés plus riches en lithium ( $\text{Li}_2\text{Ga}$ ). Le résultat intéressant de cette étude est que la réaction d'insertion est une réaction topotactique dans le domaine compris entre les stoechiométries  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  et  $\text{Li}_3\text{Ga}_7$ . Les diffractogrammes de rayons X du matériau intercalé montrent que le spectre reste inchangé, entre  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  et  $\text{Li}_3\text{Ga}_7$ , en effet, le site cristallographique du lithium est rempli jusqu'à saturation sans modification du réseau hôte (réseau tridimensionnel constitué d'icosaèdres et d'atomes tétracoordinés de gallium). Au delà de cette stoechiométrie ( $\text{Li}_3\text{Ga}_7$ ) commence la destruction du réseau qui se traduit sur le diffractogramme X par l'apparition des raies caractéristiques du composé cubique  $\text{LiGa}$ .

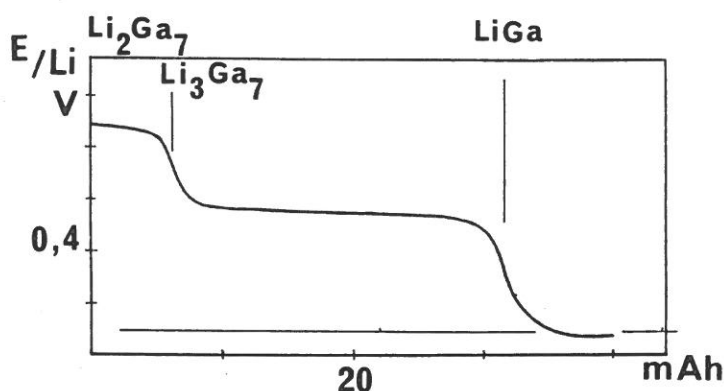


Figure V-7 : Courbe d'intercalation du lithium dans  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ .

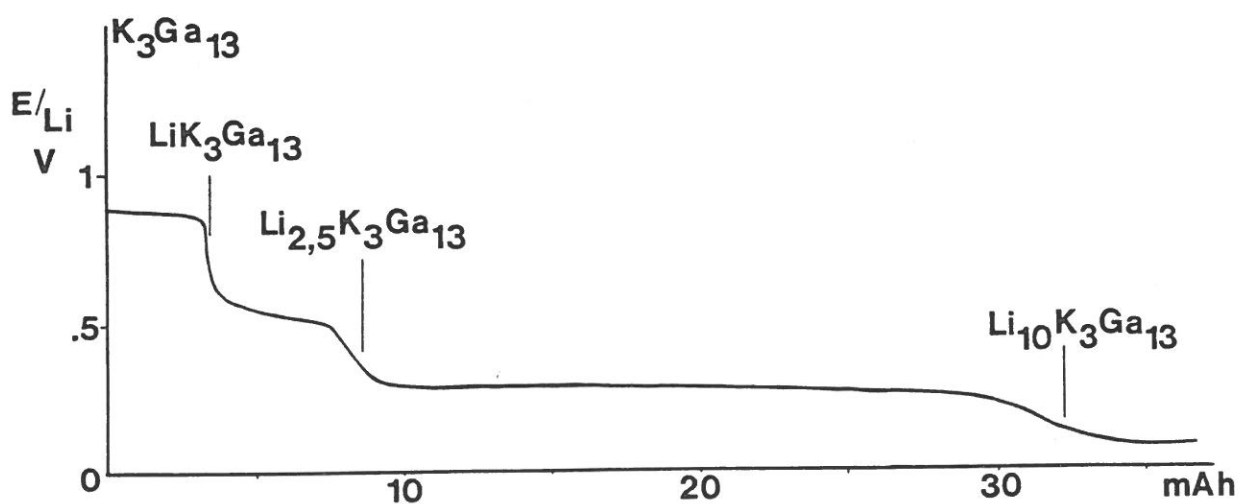


Figure V-8 : Courbe d'intercalation du lithium dans  $\text{K}_3\text{Ga}_{13}$



Parallèlement, une cellule électrochimique comportant une cathode de  $K_3Ga_{13}$  a été montée. Dans ce cas, l'intercalation électrochimique procède par quatre paliers relatifs à la formation des phases  $LiK_3Ga_{13}$ ,  $Li_{2,5}K_3Ga_{13}$  et  $Li_{10}K_3Ga_{13}$  (figure V-8). Le diffractogramme de rayons X correspondant à cette dernière composition est devenu très simple (celui de  $K_3Ga_{13}$  comporte de très nombreuses raies), ce qui traduit la destruction complète du réseau initial.

## VII - ETUDE RMN DE $Li_2Ga_7$

Les études par Résonance Magnétique Nucléaire ont été effectuées sur des échantillons broyés scellés en tubes de pyrex. Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier Brücker CXP200, équipé d'une bobine supraconductrice refroidie à l'hélium produisant un champ magnétique constant de 4,7 Tesla, et couplé à un micro ordinateur Aspect 2000 qui permet l'acquisition des données ainsi que leur traitement.

Si la RMN classique consiste à appliquer un champ magnétique continu à l'échantillon, dans le cas de la RMN pulsée, l'échantillon est soumis à un champ magnétique intense pendant des temps très courts [8-10]. Les spectres RMN du  $^7Li$  ont été enregistrés à 77,7 MHz, une séquence de "pulse" de type  $\pi/2-\tau-\pi/2$  a été utilisée pour les mesures de temps de relaxation spin-réseau ( $T_1$ ) et la technique de "spin locking" a été employée pour la détermination des temps de relaxation spin-réseau en référentiel tournant ( $T_{1\rho}$ ) avec des fréquences  $\omega_1$  de 1, 10,4 et 14,2 KHz. Une solution de LiCl 0,1M a été utilisée comme référence.

A température ambiante, le signal du lithium dans  $Li_2Ga_7$  présente un déplacement de 4ppm seulement par rapport au signal du lithium ionique dans le composé LiCl pris comme référence, un déplacement de 261ppm est observé pour le lithium métallique. Ce résultat suggère que le lithium est quasi-complètement ionisé dans  $Li_2Ga_7$ . Par comparaison, on peut donner quelques valeurs du déplacement pour des composés contenant du lithium : dans les phases ioniques LiGa, LiAl et LiIn le déplacement ne dépasse pas 5ppm [11], il prend des valeurs de 3 à 12ppm dans les phases  $Li_xTiS_2$  [12] et atteint 23ppm dans  $LiVS_2$  [13].

La comparaison des spectres de  $Li_2Ga_7$  enregistrés à différentes températures permet de noter une évolution dans la forme de la raie : à basse température, la raie centrale est très large, elle s'affine au fur et à mesure de l'élévation de température. Sa faible largeur à mi-hauteur (7ppm) à la température de 292K, traduit la grande mobilité des ions lithium dans cette structure. Le refroidissement s'accompagne d'un ralentissement des mouvements, on n'observe plus alors un signal moyenné mais une plus grande distribution des fréquences de résonance, ce qui se traduit sur le spectre par une raie plus large (figure V-9).

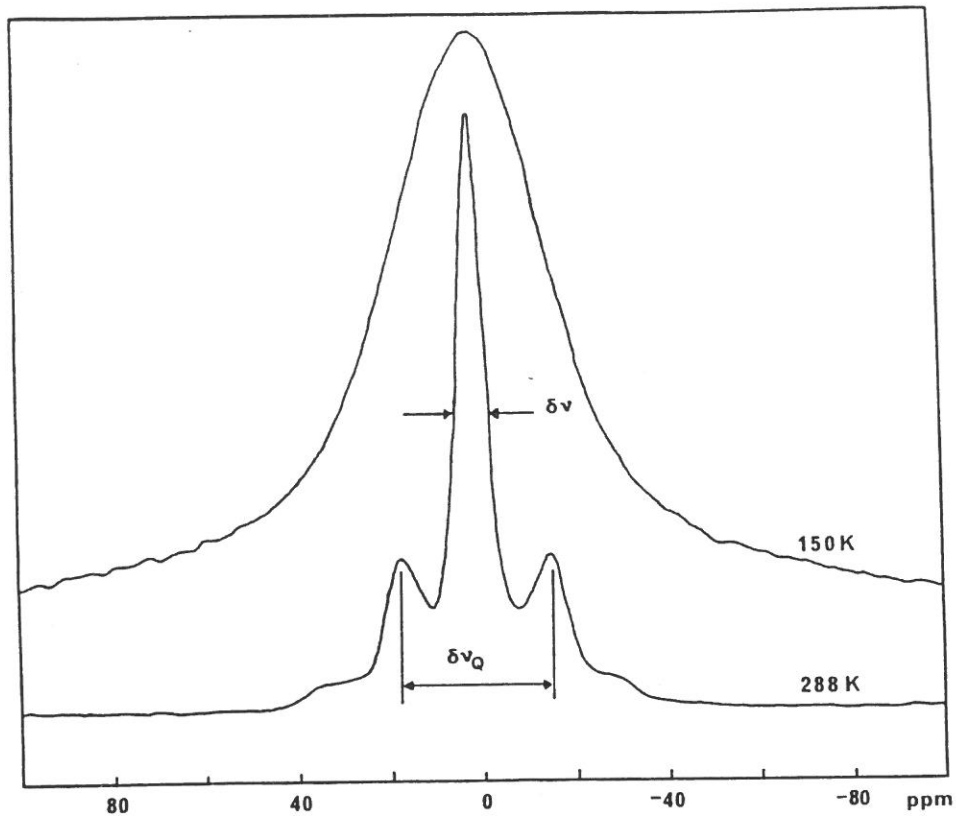


Figure V-9 : Forme de la raie de résonance de  ${}^7\text{Li}$  dans  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  à 150 et 288K.

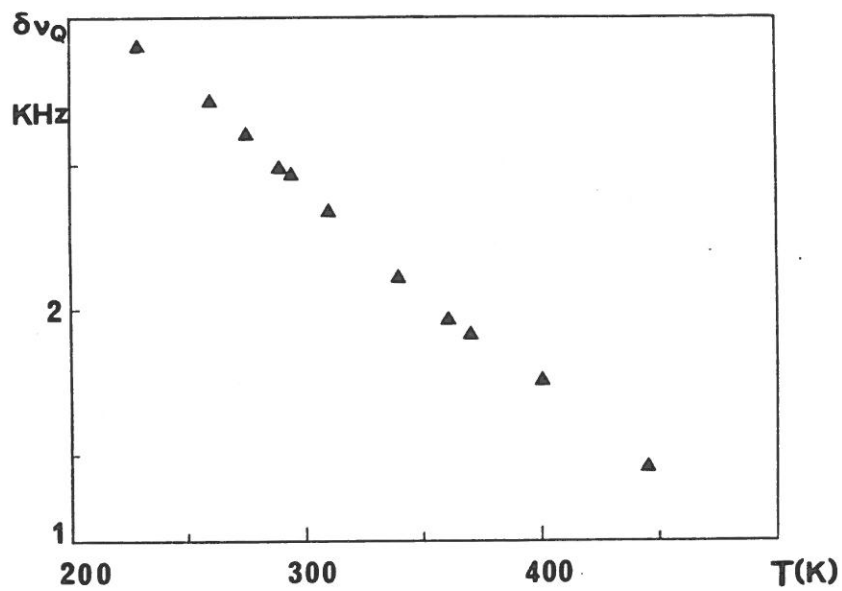


Figure V-10 : Dépendance en température de l'éclatement quadrupolaire dans  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ .

Le lithium ayant un spin de  $3/2$ , son signal de RMN est composé d'une raie centrale et de raies satellites quadrupolaires de premier ordre. L'écart entre les deux raies satellites, appelé éclatement quadrupolaire  $\delta\nu$ , du signal de  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  diminue en fonction de la température (figure V-10), comme c'est aussi le cas pour  $\text{LiC}_6$  ou  $\text{LiC}_{12}$  [14]. A 292K, le

spectre de  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  présente un éclatement quadrupolaire  $\delta\nu$  de 2,47KHz, paramètre qui peut être corrélé au gradient de champ électrique local sur le site du noyau considéré. La valeur de  $\delta\nu$  donne des informations sur la symétrie du site : dans le cas d'une symétrie cubique parfaite l'éclatement serait nul, tout écart à cette situation par création d'une anisotropie dans l'environnement du noyau étudié provoque l'apparition de satellites quadrupolaires. Quelques valeurs de  $\delta\nu$  sont données dans le tableau V-3 ; toutefois, il faut noter qu'à basse température l'élargissement de la raie centrale est tel qu'elle englobe les satellites quadrupolaires qui ne sont plus visibles dans le spectre.

Tableau V-3 : Valeurs des éclatements quadrupolaires à température ambiante pour différents composés contenant du lithium.

composé	éclatement quadrupolaire (KHz)	Référence
$\text{Li}_2\text{Ga}_7$	2,47	[ce travail]
$\text{Li}_x\text{TiS}_2$	3,3 à 16,5	[15]
$\text{LiVS}_2$	13,3	[13]
$\text{LiC}_6$	18 à 24	[14, 16]
$\text{LiC}_{12}$	18	[14]
$\text{Li}_3\text{ThF}_7$	19	[17]
$\text{LiIO}_3$	22	[17]
$\text{LiZnF}_3$	26,5	[17]
$\text{LiNbO}_3$	31,5	[17]
$\text{LiTaO}_3$	42	[17]

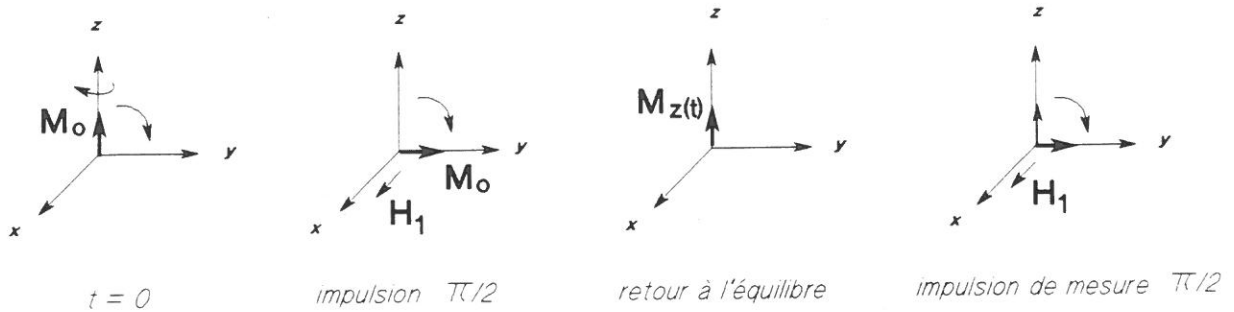
Un système de spins soumis à un champ magnétique  $H_0$  dirigé suivant l'axe  $z$  possède une aimantation résultante  $M_0$  suivant cette même direction, à l'équilibre  $M_{x,y} = 0$  et  $M_z = M_0$ . Le système, placé dans les conditions de résonance est soumis à une rotation autour de l'axe  $z$  à la fréquence de Larmor (fréquence de résonance) du noyau étudié. La mesure du temps de relaxation spin-réseau consiste à perturber le système (on bascule son aimantation dans le plan  $xy$  par une impulsion  $\pi/2$ ) et à observer son retour à l'équilibre. Après perturbation (hors équilibre), les composantes de l'aimantation sont des fonctions du temps :

$$M_z = M_0 (1 - \exp(-t/T_1))$$

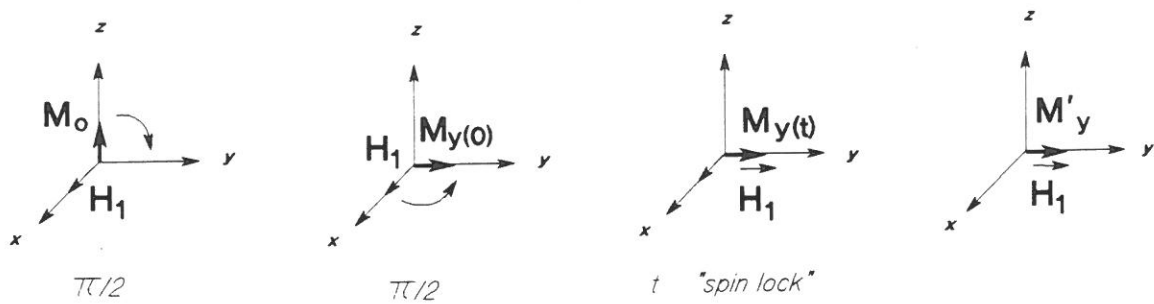
$$M_{x,y} = M_0 \exp(-t/T_2)$$

où  $T_1$  et  $T_2$  sont respectivement les temps de relaxation spin-réseau et spin-spin [18].

La mesure du temps de relaxation longitudinal  $T_1$  est effectuée selon la séquence suivante :



Une impulsion de durée  $t_{\pi/2}$  amène l'aimantation  $M$  dans le plan  $xy$ , la composante  $M_z$  va croître suivant la relation donnée plus haut. L'évolution de cette composante en fonction du temps  $t$  au bout duquel est effectuée la mesure est directement liée à la valeur du temps de relaxation  $T_1$ .



La mesure des temps de relaxation en référentiel tournant (à la fréquence  $\omega_0$ ) permet d'apporter des informations complémentaires. "Une impulsion de  $\pi/2$  appliquée au système bascule son aimantation dans le plan  $xy$ , un changement de phase de  $\pi/2$  du champ de radiofréquence (impulsion appliquée pendant une durée  $t_2$ ) amène celui-ci parallèle à l'aimantation" [19], on passe ainsi d'un champ  $H_0$  intense dans le référentiel fixe à un champ  $H_1$  plus faible dans le référentiel tournant. Il suffit d'observer le retour à l'équilibre dans le plan  $xy$  suivant la direction perpendiculaire au champ  $H_1$ . L'enregistrement du signal pour des durées d'impulsion  $t_2$  variables conduit à la détermination de  $T_{1\rho}$ .

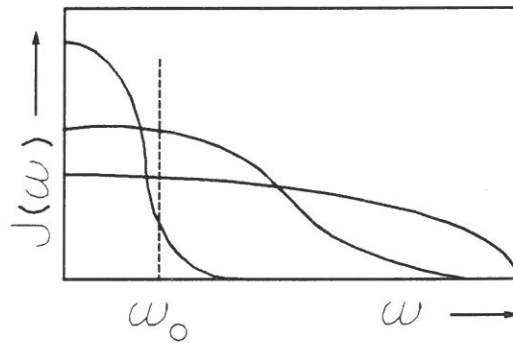
Dans ce cas, le système n'est plus soumis à un champ magnétique  $H_0$  mais à un champ magnétique local  $H_1$  de faible intensité, cette mesure permet donc d'étudier des domaines de basses fréquences correspondant à des mouvements lents.

D'une façon générale, un temps de relaxation est défini, selon le modèle de Bloembergen, Purcell et Pound (B.P.P.) [20], par une densité spectrale  $J(\omega)$  du type  $\tau/(1+\omega^2 \tau^2)$  dont la fréquence de coupure  $\omega_c$  est fonction de la vitesse du mouvement :  $\omega_c$  est grand et  $\tau_c$  est petit dans le cas de mouvements rapides et inversement dans le cas de mouvements lents [21].

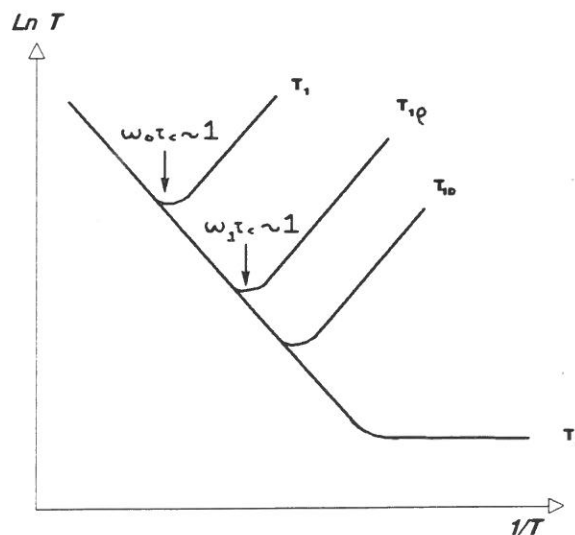
On peut écrire le temps de relaxation spin-réseau sous la forme :

$$1/T_1 = C \cdot [\tau/(1+\omega^2\tau^2) + 4\tau/(1+4\omega^2\tau^2)]$$

où  $C$  est une constante dépendante du type de noyau et  $\tau$  le temps de corrélation d'un mouvement atomique. Dans le cas d'un mouvement thermiquement activé,  $\tau$  varie selon une loi exponentielle du type  $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ , le temps de corrélation et l'énergie d'activation d'un mouvement sont donc accessibles expérimentalement. Le temps de corrélation  $\tau_c$  représente en fait le temps moyen que passe un atome sur un site donné entre deux déplacements. Le modèle de B.P.P. permet d'établir la relation entre le temps de corrélation et le temps de relaxation.



La courbe  $\ln(T_1) = f(1/T)$  passe par un minimum lorsque  $\omega \tau$  est proche de la valeur 1 (en fait 0,616), dans le domaine où  $\omega \tau$  est très inférieur à 1 (partie haute température de la courbe)  $T_1$  est proportionnel à la température alors que dans le domaine où  $\omega \tau$  est très supérieur à 1 (partie basse température de la courbe), le temps de relaxation spin-réseau est également dépendant de la fréquence. Dans ce domaine la variation de la fréquence permet de déplacer le champ d'investigation (vers les basses températures pour un abaissement de fréquence).



La figure V-11 montre l'évolution des temps de relaxation spin-réseau (référentiel fixe et référentiel tournant) et du temps de relaxation spin-spin relatifs au composé  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ . La courbe caractéristique  $\ln(T_1) = f(1/T)$  présente deux minima qui suggèrent l'existence de deux types de mouvements pour le lithium.

L'exploitation de la courbe  $\ln(T_1) = f(1/T)$  dans sa partie basse température permet de calculer les valeurs respectives de 2,35 Kcal/mole soit 0,11eV et  $1,9 \cdot 10^{-11}$  s pour l'énergie d'activation et le temps de corrélation. Un calcul identique n'a pas été possible avec la partie haute température, les mesures n'ayant pas pu être réalisées au dessus de  $172^\circ\text{C}$  ( $10^3/T = 2,25$ ) pour des raisons techniques, la branche haute température est trop "courte" pour être exploitée.

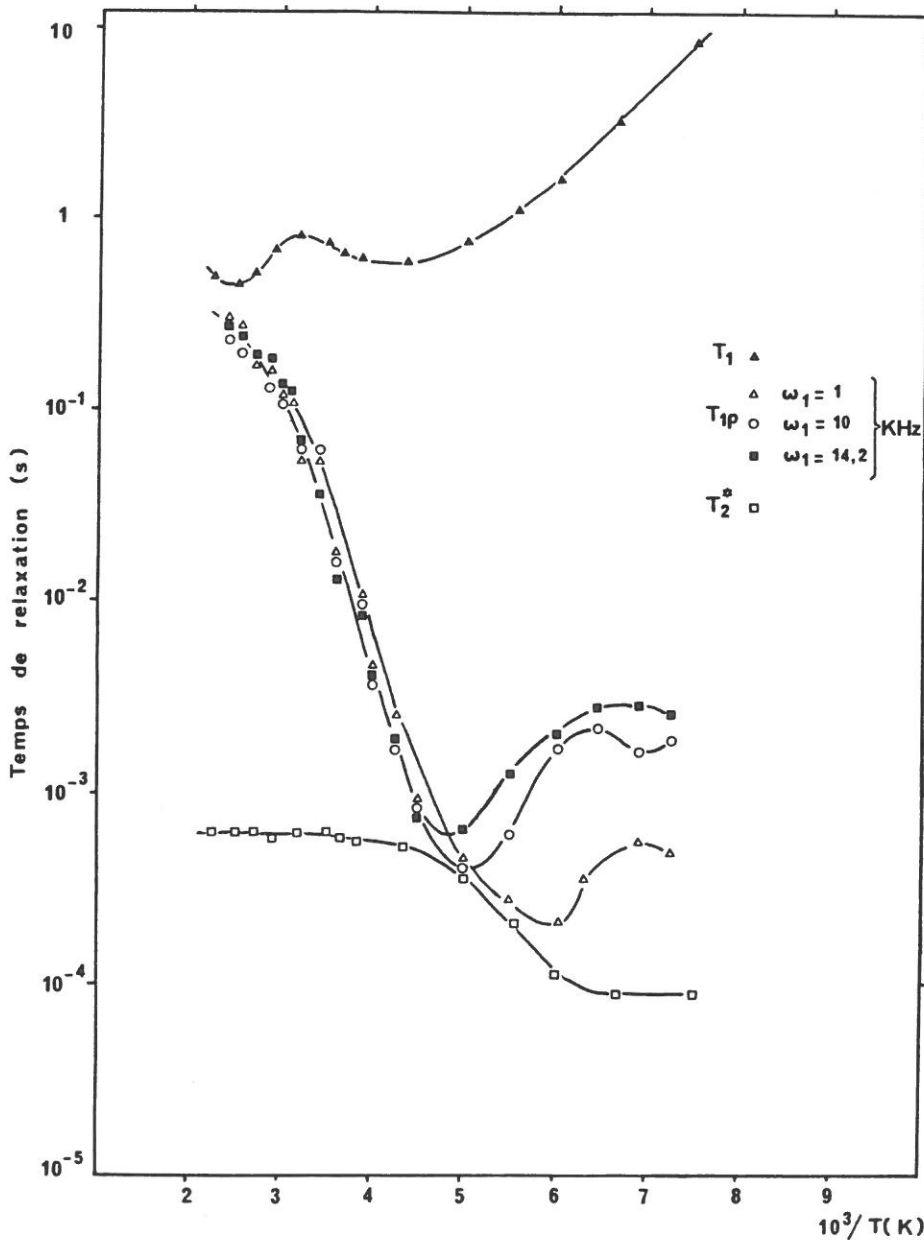


Figure V-11 : Evolution des temps de relaxation  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_{1p}$  en fonction de la température



Pour des valeurs de  $10^3/T$  inférieures à 3,2 (domaine HT), il est évident qu'il y a coexistence de deux mouvements que l'on peut qualifier de mouvements à haute et basse température, par conséquent la courbe expérimentale dans ce domaine contient leurs contributions respectives. L'expression de  $T_1$  peut être décomposée en deux termes relatifs aux temps de relaxation respectifs de chacun des deux mouvements :  $1/T_1 = 1/T'_1 + 1/T''_1$ . Sur cette base, afin d'extraire les données expérimentales caractéristiques du mouvement à haute température, la partie basse température de la courbe a d'abord été lissée, les valeurs obtenues ont été retranchées à la courbe expérimentale, dans le domaine de température correspondant à  $10^3/T$  inférieur à 3,2, pour trouver la courbe caractéristique du mouvement haute température. A partir de cette courbe une énergie d'activation de 6,15 Kcal/mole soit 0,27eV a pu être évaluée, le temps de corrélation correspondant est de  $7,8 \cdot 10^{-13}$  s.

L'utilisation des temps de relaxation  $T_{1\rho}$  obtenus en référentiel tournant permettent d'atteindre les deux mouvements précédents dans une autre gamme de température, le mouvement basse température n'est plus accessible, mais le mouvement à haute température le devient totalement. Une énergie d'activation de 6,37 Kcal/mole (0,29eV) a été calculée à l'aide des valeurs de  $T_{1\rho}$ . Comme cela est attendu dans le cas d'une distribution discrète d'énergie, cette valeur est en bon accord avec celle obtenue à l'aide des mesures de temps de relaxation  $T_1$ .

L'évolution des temps de relaxation spin-réseau montre donc l'existence de deux types de mouvements pour les ions lithium, il est évident que le mode prédominant est le mouvement à basse température ( $E_a = 2,35$  Kcal/mole) qui subsiste et se mélange au deuxième mouvement à température plus élevée.

Dans un réseau rigide la valeur de la largeur de raie est du même ordre de grandeur que la valeur du champ local produit autour d'un noyau par son environnement. Si les noyaux sont animés de mouvements rapides, le champ local est modifié et l'on observe alors une valeur moyenne plus faible à cause du rétrécissement de la raie lié au mouvement. Il résulte de cela que les valeurs du temps de relaxation spin-spin obtenues à l'aide des largeurs de raies seront surestimées.

Les temps de relaxation spin-spin sont reliés à la largeur de raie par la relation suivante  $T_2 = 1/(2 \pi \delta\nu)$ . La détermination rigoureuse des valeurs de  $T_2$  n'étant pas possible, il est toutefois permis d'analyser l'évolution de la largeur de raie avec la température. La largeur de raie diminue lors de l'élévation de température, ceci est dû à la diffusion du lithium qui moyenne les interactions dipolaires entre noyaux. La variation de la largeur de raie (et du temps de relaxation spin-spin) est reliée à celle d'un temps de corrélation  $\tau_c$  thermiquement activé, la portion linéaire de la courbe permet le calcul d'une énergie d'activation de 2,29 Kcal/mole soit 0,10eV. Dans le domaine de température considéré, la largeur de raie varie depuis 1,97 à 150K jusqu'à 0,31 à 298K, cette variation est comparable à celle qui est observée dans les composés  $Li_xTiS_2$  [15].

En conclusion, la courbe d'évolution des temps de relaxation en fonction de la température montre l'existence de deux mouvements pour l'ion lithium. Dans la partie haute température la forte dépendance en température du temps de relaxation spin-réseau est en faveur d'un mouvement de type diffusif, ceci est en bon accord avec les valeurs calculées pour l'énergie d'activation et le temps de corrélation  $\tau_0$ , le mouvement dit basse température est défini par des paramètres plus en accord avec un mouvement de type local.

### VIII - SPECTROSCOPIE EXAFS

Cette étude n'est présentée ici que pour montrer la difficulté d'utiliser une méthode telle que la spectroscopie EXAFS dans le cas de composés intermétalliques. Dans des structures de la complexité de celle des phases du gallium, l'interprétation d'un spectre EXAFS ne peut se faire qu'avec l'utilisation d'un modèle, et dans notre cas, pourrions nous trouver meilleur modèle que la structure cristallographique elle-même?

Un spectre EXAFS de  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  a été enregistré sur le spectromètre EXAFS I de l'anneau DCI au LURE (Orsay) équipé d'un monochromateur de silicium (Si 331 - 1,85 GeV - 257,9 mA). Le composé broyé et mélangé à une graisse inerte a été analysé à la température ambiante.

L'interprétation du premier pic de la transformée de Fourier (figure V-12) n'a été possible que grâce à la connaissance de la structure du composé. La distribution de distances gallium-gallium est telle qu'entre proches voisins les distances varient de 2,478 à 2,732 Å, et avec les seconds voisins les distances sont supérieures à 4 Å.

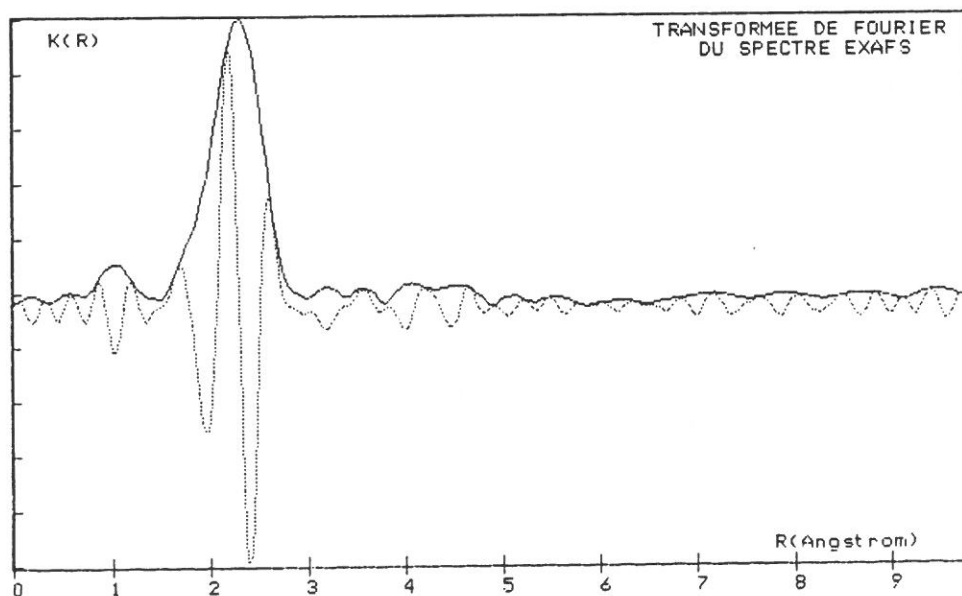


Figure V-12 : Représentation de la transformée de Fourier du spectre EXAFS de  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$

Ces distances ont été divisées en quatre couches, l'introduction dans l'affinement de quatre contributions Ga-Ga et des nombres de voisins correspondants conduit alors à un résultat satisfaisant.

R (fixé)	N (fixé)	$\sigma$ (affiné)	
2,524	1,290	0,126	
2,614	1,857	0,152	
2,660	1,720	0,117	
2,732	0,860	0,155	R = 0,66%

## IX - CONCLUSION

L'ionisation complète des atomes de lithium au profit du réseau anionique de gallium est démontrée par les résultats de RMN. La structure de  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  est telle que les ions lithium sont localisés à l'intérieur des cavités du réseau anionique. Ces cavités (figure V-1) sont délimitées par trois faces triangulaires (communes avec les icosaèdres), et par des faces gauches dont trois sont hexagonales et une heptagonale. Cette cavité très ouverte, est soudée par sa "face" heptagonale à deux homologues par l'opération de symétrie  $\bar{3}m$ .

La taille des cavités, dont le rayon moyen est de  $1,8\text{\AA}$ , de même que la taille des passages hexagonaux ou heptagonaux (rayon de  $1,4\text{\AA}$ ) permettent d'envisager des mouvements des ions lithium (dont le rayon ionique est donné entre  $0,6$  et  $1,06\text{\AA}$  selon les sources) à l'intérieur de la cavité, mais aussi des mouvements de type diffusif liés au passage de l'ion lithium dans une cavité voisine. Un processus de diffusion implique bien évidemment le saut d'un atome de lithium d'un site à un site voisin vacant, sur les 18 sites équivalents de lithium seulement 12 sont occupés, la probabilité pour un atome de lithium d'être à proximité d'un site voisin vacant en est d'autant augmentée, chaque site de lithium est environné par cinq proches voisins à moins de  $4\text{\AA}$  (figure V-2), les sites suivants sont distants de plus de  $4,5\text{\AA}$ .

Dans l'hypothèse d'un processus purement diffusif, l'énergie d'activation permet d'atteindre les paramètres de diffusion grâce à l'équation  $D = D_0 \exp(-E_a/kT)$  avec  $D_0 = a^2/n\tau_0$  (équation d'Einstein [22]). Dans cette expression,  $a$  représente la distance moyenne de saut ( $a$  sera pris égal à  $3,6$  dans le calcul),  $\tau_0$  peut être déduit du temps de corrélation  $\tau_c$  au minimum de la courbe par la formule  $\omega_0 \tau_c = 0,616$  et  $n$  est égal à  $6$  dans le cas d'une diffusion tridimensionnelle. La valeur obtenue pour  $D_0$  de  $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  peut supporter la comparaison avec celles obtenues dans des phases contenant du lithium et particulièrement les phases  $\text{LiAl}$  dans lesquelles l'augmentation de la concentration en lacunes augmente considérablement le coefficient de diffusion (tableau V-4).

TABLEAU V-4 : Comparaison des coefficients de diffusion du lithium ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) dans quelques composés ( $D = D_0 \exp [-E_a/kT]$ ).

composé	$D_0$	$D_{300K}$
$\text{Li}_2\text{Ga}_7$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-9}$
$\text{Li}_{48}\text{Al}_{52}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	
$\text{Li}_{50}\text{Al}_{50}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	
$\text{Li}_{47}\text{Al}_{53}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	
$\text{Li}_{0,75}\text{CrPS}_4$		$4,0 \cdot 10^{-11}$
$\text{Li}_x\text{ZrSe}_2$		$\approx 10^{-9}$
$\text{Li}_x\text{TiS}_2$		$\approx 10^{-9}$

Chaque triple cavité contient trois atomes de lithium distants de  $3,52\text{\AA}$  si l'on considère les positions atomiques issues de l'analyse par diffraction des neutrons, chaque site de lithium est à  $3,14\text{\AA}$  d'un autre site dans la direction de l'axe  $z$  de l'autre côté d'une face hexagonale, et il "voit" également deux autres sites à  $3,85\text{\AA}$  à travers deux faces hexagonales.

La diffraction des neutrons montre que les ellipsoïdes thermiques du lithium sont situés pratiquement dans un plan parallèle à l'axe  $z$  avec la plus grande composante de la racine carrée du déplacement moyen (root mean square) plutôt dirigée suivant  $z$  (angle de  $39^\circ$ ). La RMN montre qu'à la température de  $370\text{K}$ , le mouvement de diffusion est prédominant, et on peut en déduire que ce mouvement est privilégié dans la direction de l'axe  $z$ . Un chemin préférentiel de diffusion peut être envisagé :  $A \rightarrow B (3,14\text{\AA}) \rightarrow C (3,85\text{\AA}) \rightarrow D (3,14\text{\AA}) \rightarrow A (3,85\text{\AA})$ , etc...(figure V-1).

Certains mouvements dans le plan perpendiculaire à  $z$  ne peuvent cependant pas être rejetés, la distance Li-Li de  $3,52\text{\AA}$  entre les sites concernés est plus courte qu'entre les positions B et C ( $3,85\text{\AA}$ ), et le lithium devrait franchir un passage hexagonal composé de cinq atomes de gallium et d'un atome de lithium pour atteindre un site vacant. Cette situation semble, d'un point de vue électrostatique, moins favorable que celle qui met en jeu le franchissement d'un passage hexagonal formé par six atomes de gallium même si le saut est légèrement plus grand ( $3,85\text{\AA}$ ).

*Références bibliographiques*







- 1- C. Belin et R.G. Ling, *J. Solid State Chem.*, **45**, 290, (1982).
- 2- J. Stöhr et H. Schäfer, *Rev. Chim. Min.*, **19**, 122, (1982).
- 3- M. Tillard-Charbonnel et C. Belin, *C.R. Acad. Sci., Série II*, **306**, 1161, (1988).
- 4- R.G. Ling, Thèse d'Université, Montpellier, (1982).
- 5- D.P. Singh et K.D. Kundra, *J. Mater. Sci. Letters*, **8**, 524, (1989).
- 6- R.A. Young et D.B. Wiles, *J. Applied Cryst.*, **15**, 430, (1982).
- 7- C. Belin et A. Le Méhauté, *Brevet CNRS-CGE n°8303245*, "Electrode pour générateur électrochimique secondaire, son procédé de fabrication et générateur comportant une telle électrode."
- 8- L.E. Drain, *Metallurgical Reviews*, 119, 195, (1967).
- 9- R. Benn et H. Gunther, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **22**, 350, (1983).
- 10- R.G. Bryant, *J. Chem. Ed.*, **60/11**, 933, (1983).
- 11- H.E. Schöne et W.D. Knight, *Acta Met.*, **11**, 179, (1963).
- 12- B.G. Silbernagel et M.S. Whittingham, *J. Chem. Phys.*, **64**, 3670, (1976).
- 13- B.G. Silbernagel et M.S. Whittingham, *Matter Res. Bull.*, **12**, 853, (1977).
- 14- P. Lauginié, M. Letellier, H. Estrade, J. Conard et D. Guerard, *Proc. of the Vth London Int. Carbon and Graphite Conf.* (Soc. of Chem. Int. Ed.) London, 645, (1978).
- 15- R.L. Kleinberg, *J. Phys. Chem. Solids*, **43**, 285, (1982).
- 16- P. Freilander, P. Heitjans, H. Ackermann, B. Bader, G. Kiese et A. Schirmer, *Z. Naturforsch.*, **41a**, 109, (1986).
- 17- S.H. Pulcinelli, J. Senegas, B. Tanguy, F. Menil et J. Portier, *Rev. Chim. Min.*, **23**, 238, (1986).
- 18- D.L. Rabenstein, *J. Chem. Ed.*, **61/10**, 909, (1984).
- 19- A.P. Legrand, *Actualité chimique*, 27, (1985).
- 20- N. Bloembergen, E.M. Purcell et R.V. Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 679, (1948).
- 21- A.V. Chadwick, *International Reviews in Physical Chemistry*, **7/3**, 251 (1988).
- 22- Y. Adda et J. Philibert, *"La diffusion dans les solides"*, Dunod, Paris, (1966).



*Conclusion générale*



Les composés intermétalliques du gallium se situent à la frontière entre les phases de Zintl et les phases métalliques. Comme le bore, le gallium a un comportement d'élément hypoélectronique en ce sens qu'il forme des clusters simples et condensés aussi bien que des fragments qui nécessitent d'être réduits par des éléments électropositifs. Toutefois, compte tenu de sa pauvreté en électrons, le gallium n'est pas capable de former des clusters isolés car les charges anioniques nécessaires à la stabilisation de telles entités seraient bien trop importantes. Dans les phases intermétalliques, ce déficit électronique est compensé par la formation de liaisons entre les différents clusters, la charge anionique indispensable à la stabilité du cluster est réduite d'une unité à chaque fois qu'une liaison externe est formée. Les réseaux anioniques ainsi obtenus peuvent être simples, ou parfois très compliqués. Dans les phases ternaires, l'apparition de polyèdres plus ouverts, de phénomènes de désordre et de non-stoechiométrie rend les structures encore plus complexes et leur interprétation électronique très délicate.

Alors que les phases de Zintl classiques sont généralement des isolants ou des semi-conducteurs dans lesquels les éléments s'arrangent conformément à la règle de l'octet, les phases intermétalliques du gallium présentent des délocalisations électroniques locales. Si les atomes tricoordinés et tétracoordinés n'appartenant pas aux clusters s'entourent de huit électrons, les atomes situés sur les clusters possèdent des coordinations qui sont bien supérieures au nombre de paires électroniques dont ils disposent. Le nombre d'électrons nécessaires à la stabilisation d'un cluster est une grandeur qui reste parfaitement quantifiable. Pour des clusters qui n'ont pas une taille trop importante, ce nombre d'électrons peut être obtenu par les règles de Wade ou de Mingos, alors que dans le cas de plus gros polyèdres, ainsi que dans celui des polyèdres condensés, ces comptes électroniques de squelette ne peuvent être obtenus que par des calculs d'orbitales moléculaires.

Généralement les phases du gallium présentent des comptes électroniques correspondant au nombre total d'électrons de valence fournis par les éléments, cependant il arrive quelquefois que les électrons de valence soient en excès par rapport aux besoins électroniques du réseau, dans ce cas, les métaux alcalins conservent des électrons dans leur bande de conduction et les phases correspondantes peuvent avoir un comportement plus ou moins métallique. De telles propriétés ont été récemment mises en évidence par Corbett pour la phase intermétallique  $\text{Na}_7\text{In}_{11.8}$  qui présente une conductivité à température ambiante de  $540 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  et un paramagnétisme de Pauli  $\chi_m$  de  $1,75 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mole}$ .

La théorie de la liaison de valence développée par Pauling pour les métaux et les composés intermétalliques s'applique en réalité assez mal aux phases du gallium. Les ordres de liaison calculés grâce à la formule de Pauling sont généralement plus élevés que ceux qui



sont déduits des calculs d'orbitales moléculaires (Hückel généralisé), et conduisent parfois à des valeurs supérieures à 4 de la valence atomique, pour laquelle interviendraient les orbitales  $d$  du gallium, ceci est très improbable.

Dans les phases intermétalliques du gallium, la variation des longueurs de liaison Ga-Ga, dont l'ordre de liaison est a priori inférieur ou égal à 1, est importante. Un très net raccourcissement de certaines liaisons est observé pour de petits clusters dont la géométrie s'éloigne de la géométrie sphérique. Du fait des contraintes géométriques, les orbitales atomiques tangentielles sur le cluster ne sont pas strictement localisées sur la surface du cluster et leur recouvrement ( $\sigma$ ) le long des arêtes considérées sera moindre, le recouvrement est plutôt du type  $\sigma$ - $\pi$ .

Dans les clusters, la présence ou l'absence de paires non liantes sur les atomes qui ne possèdent pas de liaisons externes reflète la capacité d'adaptation et de modelage des structures, en particulier dans le cas des phases les plus réduites.

Comme l'ont montré Burdett et Canadell, les orbitales moléculaires liantes de plus haute énergie accueillent généralement les paires non liantes des atomes qui n'ont pas de liaison exo. Dans certains cas, et le triple-icosaèdre non-stoechiométrique observé dans la phase  $\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49,57}$  en est un excellent exemple, ces orbitales sont déstabilisées et leur niveau énergétique repoussé dans le domaine antiliant, elles demeurent donc vacantes. Des occupations fractionnaires de certains sites atomiques, et même l'éviction complète des atomes de ces sites, peuvent découler de la déstabilisation de ces orbitales, comme c'est probablement le cas pour les triple-icosaèdres (deux ou trois fois *nido*) dans  $\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49,57}$ . Le calcul d'orbitales moléculaires montre clairement que le triple-icosaèdre complet serait moins stable.

Comme le bore et probablement l'indium, le gallium peut être considéré comme un élément icosogène capable de former des structures basées sur la géométrie icosaédrique, dans lesquelles la symétrie d'ordre 5 est étendue au delà de l'icosaèdre (polyèdre de Samson). Le gallium aurait probablement une aptitude à former des matériaux quasicristallins particulièrement en l'absence d'atomes isolés de faible coordination. La présence de ces atomes, quelquefois regroupés en polyèdres de jonction, constitue en effet un élément indispensable à la formation de réseaux tridimensionnels périodiques.

La découverte de nouvelles phases intermétalliques binaires semble désormais limitée puisque les diagrammes de phases des systèmes binaires ont été bien établis, et quasiment toutes les phases décelées par analyse thermique ont été étudiées sur le plan structural.

En revanche, les diagrammes de phases des systèmes ternaires, sont encore inconnus et l'obtention par voie thermique de phases constituées par le gallium et deux métaux alcalins, ainsi que les résultats de l'insertion électrochimique de lithium dans des phases binaires telles que  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  et  $\text{K}_3\text{Ga}_{13}$ , montrent que le champ d'investigation reste très ouvert.



L'inclusion d'éléments des groupes 11 et 12 dans les phases du gallium produit de nouvelles phases aux structures très intéressantes. L'absence de non-stoechiométrie dans ces phases ternaires est due à une meilleure adéquation entre la taille des atomes, leur nombre d'électrons de valence individuel qui permet la construction d'un réseau anionique compatible avec le nombre total d'électrons de valence disponibles. Une phase ternaire nouvelle vient tout juste d'être obtenue dans le système ternaire LiAgGa.

L'extension de ce travail aux éléments de transition permettrait d'obtenir des structures nouvelles, susceptibles de présenter des propriétés intéressantes, magnétiques par exemple.

Les propriétés des matériaux obtenus ont été jusqu'ici très peu étudiées, les mesures étant d'une mise en oeuvre assez délicate, toutefois les résultats obtenus grâce à la RMN sur les phases binaires telles que  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  ont confirmé le transfert électronique total du métal alcalin vers le réseau anionique. L'insertion électrochimique du lithium dans des phases binaires, comme par exemple  $\text{K}_3\text{Ga}_{13}$ , a permis de mettre au point de nouveaux matériaux d'électrode pour les générateurs secondaires au lithium.



*Annexes*



## ***I - CRISTALLOGRAPHIE : ENREGISTREMENT DES DONNEES***

Les produits des réactions étant obtenus sous forme de lingots métalliques, il doivent être fractionnés, ce sont des petits éclats monocristallins qui sont utilisés pour les études par diffraction des rayons X. Les produits étudiés étant très sensibles à l'air et à l'humidité, ils sont sélectionnés en boîte à gants et placés à l'intérieur de capillaires de Lindemann scellés sous argon avant d'être étudiés.

Les données ont été généralement enregistrées sur un diffractomètre automatique Enraf Nonius CAD4 à la température ambiante en utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,7101\text{\AA}$ ) dans un domaine angulaire ( $2\theta$ ) allant de 4 à 50°. Les paramètres de maille sont déterminés grâce aux positions angulaires de 25 réflexions enregistrées et centrées automatiquement sur le diffractomètre.

Dans le cas de  $\text{Na}_{17}\text{Cu}_6\text{Ga}_{46.5}$ , les données ont été enregistrées sur un diffractomètre Enraf Nonius CAD3 à la température ambiante en utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,7101\text{\AA}$ ) dans un domaine angulaire ( $2\theta$ ) allant de 6 à 50°. Les paramètres de maille ont été déterminés grâce aux positions angulaires de 20 réflexions enregistrées et centrées automatiquement sur le diffractomètre.

Dans tous les cas, la largeur de balayage est calculée à partir de la formule  $Sr = A + B \tan \theta$  où A est fonction du motif cristallin et B fonction de l'élargissement du pic dû à l'éclatement  $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ . Les valeurs de A et B utilisées sont respectivement de 1,2 et 0,35°. Les intensités des réflexions standards ont été enregistrées toutes les 50 ou 60 réflexions.

Les données sont d'abord corrigées des effets de Lorentz et de polarisation, les corrections d'absorption sont effectuées, une fois que la composition du cristal est connue.

Phase intermétallique	:	$\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19,57}$
Alliage de départ	:	$\text{Li}_2\text{Ga}_7 + \text{Na}$
Température de réaction	:	500°C
Dosage	:	$\text{Li/Na/Ga} = 0,160(4)/0,242(6)/1$
Groupe d'espace	:	Fmmm
Paramètres	:	$a = 24,666(8)\text{Å}$ $b = 15,974(3)\text{Å}$ $c = 45,271(11)\text{Å}$
Nombre de motifs par maille	:	$Z = 32$
Taille du cristal	:	0,25 x 0,20 x 0,10 mm
Enregistrement des données		
Octant	:	$h k l$
Balayage	:	$\omega$ -5/3 $\theta$
Coefficient d'absorption linéaire	:	245 $\text{cm}^{-1}$
Nombre de réflexions indépendantes	:	1292 avec $I \geq 3 \sigma(I)$
R(F)	:	$\Sigma F_o - F_c /\Sigma F_o = 0,072$
Rw(F)	:	0,098
Programme d'affinement	:	ORFLS

Phase intermétallique	:	$\text{Na}_{6,25}\text{Rb}_{0,6}\text{Ga}_{20,02}$
Alliage de départ	:	$\text{Na}_7\text{RbGa}_9$
Température de réaction	:	650°C
Dosage	:	$\text{Na/Rb/Ga} = 0,318(7)/0,029(2)/1$
Groupe d'espace	:	Fmmm
Paramètres	:	$a = 25,086(5)\text{Å}$ $b = 46,036(17)\text{Å}$ $c = 16,043(3)\text{Å}$
Nombre de motifs par maille	:	$Z = 32$
Taille du cristal	:	0,20 x 0,13 x 0,07 mm
Enregistrement des données		
Octant	:	$h k l$
Balayage	:	$\omega$ -2 $\theta$
Coefficient d'absorption linéaire	:	421,8 $\text{cm}^{-1}$
Nombre de réflexions indépendantes	:	1167 avec $I \geq 3 \sigma(I)$
R(F)	:	$\Sigma F_o - F_c /\Sigma F_o = 0,080$
Rw(F)	:	0,112
Programme d'affinement	:	ORFLS



Phase intermétallique	:	$\text{Na}_{13}\text{K}_4\text{Ga}_{49,57}$
Alliage de départ	:	$\text{NaKGa}_5$
Température de réaction	:	700°C
Dosage	:	$\text{Na/K/Ga} = 0,270(7)/0,082(2)/1$
Groupe d'espace	:	$R\bar{3}m$
Paramètres	:	$a = 16,399(4)\text{Å}$ $c = 35,479(9)\text{Å}$
Nombre de motifs par maille	:	$Z = 6$
Taille du cristal	:	0,39 x 0,20 x 0,15 mm
Enregistrement des données		
Octant	:	$hkl$ et $h\bar{k}l$
Balayage	:	$\omega$ - $\theta$
Coefficient d'absorption linéaire	:	378,8 $\text{cm}^{-1}$
Nombre de réflexions indépendantes	:	1098 avec $I \geq 3\sigma(I)$
R(F)	:	$\Sigma F_o - F_c /\Sigma F_o = 0,079$
Rw(F)	:	0,124
Programme d'affinement	:	ORFLS

Phase intermétallique	:	$\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$
Alliage de départ	:	$\text{LiCuGa}_2$
Température de réaction	:	800°C
Dosage	:	$\text{Li/Cu/Ga} = 1/0,47(1)/1,54(3)$
Groupe d'espace	:	$\text{Im}\bar{3}$
Paramètres	:	$a = 13,568(2)\text{Å}$
Nombre de motifs par maille	:	$Z = 4$
Taille du cristal	:	0,30 x 0,28 x 0,05 mm
Enregistrement des données		
Octant	:	maille rhomboédrique $a = 19,20$ , $c = 11,73\text{Å}$
Balayage	:	$hkl$ , $\bar{h}kl$ , $h\bar{k}l$ , $\bar{h}\bar{k}l$ et $hk\bar{l}$
Coefficient d'absorption linéaire	:	$\omega$ -4/3 $\theta$
Nombre de réflexions indépendantes	:	266 $\text{cm}^{-1}$
$R_{\text{intensités}}$	:	346 avec $I \geq 3\sigma(I)$
R(F)	:	$[\Sigma(F^2 - \bar{F}^2)^2/\Sigma F^4]^{1/2} = 0,036$
Rw(F)	:	$\Sigma F_o - F_c /\Sigma F_o = 0,033$
Programme d'affinement	:	0,035
Densité électronique résiduelle sur la dernière différence de Fourier	:	SHELX
	:	1,9 $\text{e}^-/\text{Å}^3$

Phase intermétallique	:	$\text{Li}_{38}(\text{Zn}_{0,337}\text{Ga}_{0,663})_{101}$
Alliage de départ	:	$\text{LiZnGa}_2$
Température de réaction	:	700°C
Dosage	:	$\text{Li/Zn/Ga} = 1/0,88(2)/1,73(5)$
Groupe d'espace	:	$P6/mmm$
Paramètres	:	$a = 14,174(3)\text{Å}$ $c = 13,535(2)\text{Å}$
Nombre de motifs par maille	:	$Z = 1$
Groupe d'espace de la superstructure	:	$P62m$
Paramètres de la superstructure	:	$A = 3 \times a$ $C = 2 \times c$
Taille du cristal	:	0,30 x 0,25 x 0,08 mm
Enregistrement des données		
Octant	:	$hkl$ et $h\bar{k}l$
Balayage	:	$\omega$ - $\theta$
Coefficient d'absorption linéaire	:	$295\text{ cm}^{-1}$
Nombre de réflexions indépendantes	:	2631 avec $I \geq 3\sigma(I)$
$R_{\text{intensités}}$	:	$[\Sigma(F^2 - \bar{F}^2)^2 / \Sigma F^4]^{1/2} = 0,044$
$R(F)$	:	$\Sigma F_o - F_c  / \Sigma F_o = 0,0543$
$R_w(F)$	:	0,0521
Programme d'affinement	:	SHELX
Densité électronique résiduelle sur la dernière différence de Fourier	:	$2,3\text{ e}^-/\text{Å}^3$

Phase intermétallique	:	$\text{Na}_{35}\text{Cd}_{24}\text{Ga}_{56}$
Alliage de départ	:	$\text{NaCdGa}_3$
Température de réaction	:	600°C
Dosage	:	$\text{Na/Cd} = 1/0,67(2)$
Groupe d'espace	:	$Fd3m$
Paramètres	:	$a = 21,286(4)\text{Å}$
Nombre de motifs par maille	:	$Z = 4$
Taille du cristal	:	0,31 x 0,14 x 0,06 mm
Enregistrement des données		
	:	maille quadratique $I4_1/amd$
	:	$a = 15,048(4), c = 21,286(4)\text{Å}$
Octant	:	$hkl$
Balayage	:	$\omega$ -4/3 $\theta$
Transformation de maille	:	$a_c = (a+b)/2, b_c = (-a+b)/2, c_c = c$
Coefficient d'absorption linéaire	:	$201\text{ cm}^{-1}$
Nombre de réflexions indépendantes	:	301 avec $I \geq 3\sigma(I)$
$R_{\text{intensités}}$	:	$[\Sigma(F^2 - \bar{F}^2)^2 / \Sigma F^4]^{1/2} = 0,045$
$R(F)$	:	$\Sigma F_o - F_c  / \Sigma F_o = 0,0258$
$R_w(F)$	:	0,0237
Programme d'affinement	:	SHELX
Densité électronique résiduelle sur la dernière différence de Fourier	:	$0,6\text{ e}^-/\text{Å}^3$

Phase intermétallique	:	$\text{Na}_{144}\text{Ag}_{33}\text{Ga}_{287}$
Alliage de départ	:	$\text{NaAgGa}_2$
Température de réaction	:	800°C
Groupe d'espace	:	Fd3m
Paramètres	:	$a = 20,857(3)\text{Å}$
Nombre de motifs par maille	:	$Z = 1$
Taille du cristal	:	0,25 x 0,15 x 0,011 mm
Enregistrement des données		
Octant	:	$hkl$
Balayage	:	$\omega$ - $\theta$
Coefficient d'absorption linéaire	:	225,7 $\text{cm}^{-1}$
Nombre de réflexions indépendantes	:	303 avec $I \geq 3 \sigma(I)$
$R_{\text{intensités}}$	:	$[\Sigma(F^2 - \bar{F}^2)^2 / \Sigma F^4]^{1/2} = 0,0237$
$R(F)$	:	$\Sigma F_o - F_c  / \Sigma F_o = 0,0335$
$R_w(F)$	:	0,0338
Programme d'affinement	:	SHELX
Densité électronique résiduelle sur la dernière différence de Fourier	:	1,2 $e^-/\text{Å}^3$

Phase intermétallique	:	$\text{Na}_{128}\text{Au}_{81}\text{Ga}_{275}$
Alliage de départ	:	$\text{NaAuGa}_2$
Température de réaction	:	650°C
Groupe d'espace	:	Fmmm
Paramètres	:	$a = 16,087(4)\text{Å}$ $b = 25,584(6)\text{Å}$ $c = 46,859(14)\text{Å}$
Nombre de motifs par maille	:	$Z = 2$
Taille du cristal	:	0,34 x 0,28 x 0,10 mm
Enregistrement des données		
Octant	:	$hkl$
Balayage	:	$\omega$ - $\theta$
Coefficient d'absorption linéaire	:	386,7 $\text{cm}^{-1}$
Nombre de réflexions indépendantes	:	1996 avec $I \geq 3 \sigma(I)$
$R(F)$	:	$\Sigma F_o - F_c  / \Sigma F_o = 0,0736$
$R_w(F)$	:	0,0765
Programme d'affinement	:	SHELX

Phase intermétallique	:	$\text{Na}_{17}\text{Cu}_6\text{Ga}_{46,5}$
Alliage de départ	:	$\text{NaCuGa}_3$
Température de réaction	:	800°C
Dosage	:	$\text{Na}/\text{Cu}/\text{Ga} = 1/0,35(1)/2,71(3)$
Groupe d'espace	:	$R\bar{3}m$
Paramètres	:	$a = 16,183(6)\text{Å}$
	:	$c = 35,190(9)\text{Å}$
Nombre de motifs par maille	:	$Z = 6$
Taille du cristal	:	0,31 x 0,14 x 0,06 mm
Enregistrement des données	:	maille monoclinique $a = 14,993(4)$ , $b = 16,184(5)$ , $c = 25,254(6)$ , $\beta = 119,75(2)$
Octant	:	$hkl$ et $h\bar{k}l$
Transformation de maille	:	$a_H = (2a+b+c)/2$ , $b_H = (-2a+b-c)/2$ , $c_H = -a+c$
Balayage	:	$\theta$ -2 $\theta$ (CAD3)
Coefficient d'absorption linéaire	:	$399\text{ cm}^{-1}$
Nombre de réflexions indépendantes	:	1216 avec $I \geq 3\sigma(I)$
$R_{\text{intensités}}$	:	$[\sum(F^2 - \bar{F}^2)^2 / \sum F^4]^{1/2} = 0,051$
$R(F)$	:	$\sum  F_o - F_c  / \sum F_o = 0,056$
$R_w(F)$	:	0,055
Programme d'affinement	:	SHELX
Densité électronique résiduelle sur la dernière différence de Fourier	:	$2,0\text{ e}^-/\text{Å}^3$

Phase intermétallique	:	$\text{Na}_{17}\text{Zn}_{12}\text{Ga}_{40,5}$
Alliage de départ	:	$\text{NaZnGa}_2$
Température de réaction	:	600°C
Dosage	:	$\text{Na}/\text{Zn}/\text{Ga} = 1/0,70(1)/2,38(3)$
Groupe d'espace	:	$R\bar{3}m$
Paramètres	:	$a = 16,268(6)\text{Å}$
	:	$c = 35,268(8)\text{Å}$
Nombre de motifs par maille	:	$Z = 6$
Taille du cristal	:	0,15 x 0,10 x 0,06 mm
Enregistrement des données	:	
Octant	:	$hkl$ et $h\bar{k}l$
Balayage	:	$\theta$ -4/3 $\theta$
Coefficient d'absorption linéaire	:	$267\text{ cm}^{-1}$
Nombre de réflexions indépendantes	:	868 avec $I \geq 3\sigma(I)$
$R_{\text{intensités}}$	:	$[\sum(F^2 - \bar{F}^2)^2 / \sum F^4]^{1/2} = 0,031$
$R(F)$	:	$\sum  F_o - F_c  / \sum F_o = 0,0302$
$R_w(F)$	:	0,0277
Programme d'affinement	:	SHELX
Densité électronique résiduelle sur la dernière différence de Fourier	:	$1,2\text{ e}^-/\text{Å}^3$

Phase intermétallique	:	$\text{Li}_{68}\text{Zn}_{16}\text{Ga}_{133}$
Alliage de départ	:	$\text{Li}_2\text{ZnGa}_7$
Température de réaction	:	600°C
Dosage	:	Li/Zn = 1/0,24(1)
Groupe d'espace	:	$\overline{\text{P31c}}$
Paramètres	:	a = 13,657(3)Å
	:	c = 23,435(5)Å
Nombre de motifs par maille	:	Z = 1
Taille du cristal	:	0,19 x 0,10 x 0,10 mm
Enregistrement des données		
Octant	:	$h \bar{k} l$
Balayage	:	$\theta$ -2/3 $\theta$
Coefficient d'absorption linéaire	:	278 cm <sup>-1</sup>
Nombre de réflexions indépendantes	:	495 avec $I \geq 3 \sigma(I)$
$R_{\text{intensités}}$	:	$[\Sigma(\text{F}^2 - \bar{\text{F}}^2)^2 / \Sigma \text{F}^4]^{1/2} = 0,042$
R(F)	:	$\Sigma  F_o - F_c  / \Sigma F_o = 0,0392$
Rw(F)	:	0,0379
Programme d'affinement	:	SHELX
Densité électronique résiduelle sur la dernière différence de Fourier	:	1,2 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>

## ***II - BOITE A GANTS A ATMOSPHERE CONTROLEE - PREPARATION DES ALLIAGES***

Les alliages ont été préparés à l'intérieur d'une boîte à gants en acier inoxydable (Z2CN18-10) de marque Jacomex. L'enceinte de la boîte à gants est reliée, par l'intermédiaire d'un système de circulation des gaz, à un purificateur d'atmosphère constitué de trois bancs d'épuration qui assure un taux d'impuretés résiduelles ( $N_2$ ,  $O_2$ , et  $H_2O$ ) inférieur à 1 ppm.

Les éléments constitutifs de l'alliage sont mélangés dans un réacteur en métal réfractaire (tantale, niobium ou molybdène) qui est scellé sous pression normale d'argon. Ce réacteur, protégé de l'oxydation par une enveloppe d'inox ou de silice est placé dans un four extérieur à la boîte à gants pour effectuer la réaction.

La régulation de température des fours est réalisée grâce à un régulateur de température (Microcor II MC2 Coreci) équipé d'un thermocouple Pt/Pt-Rh et d'une unité de puissance mixte (VPM45 Coreci), la programmation est effectuée à l'aide d'un programmeur numérique (Palcor RN2 Coreci). Pour les autres fours, le système est constitué d'un programmeur-régulateur de température Eurotherm 818 avec un thermocouple Pt/Pt-Rh et d'une unité de puissance adaptée.

L'examen des produits de réaction, généralement sous forme de lingots métalliques est effectué dans la boîte à gants. Une loupe binoculaire, dont l'oculaire est placé à l'extérieur et l'objectif à l'intérieur de la boîte à gants, permet de sélectionner des monocristaux et de les placer dans des capillaires de Lindemann, que l'on scelle avec une résistance électrique.



### ***III - MICROCALORIMETRIE***

Le microcalorimètre Setaram DSC111 est utilisable dans un domaine de température allant de -123 à 827°C. Le système, constitué par deux tubes pourvus d'éléments chauffants spécifiques dans lesquels sont introduits l'échantillon et la référence, est divisé en deux boucles de contrôle. L'une sert au contrôle de la température de l'échantillon et de la référence dont la variation peut être programmée, la seconde permet, lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence, d'ajuster la puissance d'entrée de manière à réduire cette différence, c'est le principe de la compensation de puissance. Un signal proportionnel à la différence d'énergie fournie à l'échantillon et à la référence est enregistré.

#### IV - DOSAGE PAR SPECTROPHOTOMETRIE DE FLAMME

Grâce à cette méthode il est possible de doser un élément dans un mélange par l'enregistrement de son spectre d'émission ou de son spectre d'absorption. Cette technique d'analyse spectrale utilise une flamme comme source d'excitation. La nébulisation de la solution à l'intérieur de la flamme provoque l'atomisation et le passage d'électrons à des niveaux d'énergie supérieurs. Le retour de ces électrons à leur état fondamental produit l'émission d'un rayonnement caractéristique de l'élément dont l'intensité est proportionnelle à la concentration dans la solution.

Les dosages des métaux alcalins ont été effectués par émission, alors que les autres éléments (Ga, Zn, Cu...) ont été dosés par absorption avec un spectromètre Philips Pye Unicam SP9.

	longueur d'onde (nm)	sensibilité (mg/l)	flamme
Li	670,8	0,02	air/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ou N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Na	589,0	0,0046	air/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
K	766,5	0,011	air/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Rb	780,0	0,03	air/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Cs	852,1	0,08	air/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Ga	287,4	0,4	N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Zn	213,9	0,01	air/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Cu	324,8	0,035	air/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Cd	228,8	0,010	air/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

### V - METHODE DE HÜCKEL GENERALISEE

La plupart des méthodes de chimie quantique sont basées sur l'approximation de Born-Oppenheimer : les mouvements nucléaires étant très lents par rapport à ceux des électrons, les déplacements électroniques s'effectuent dans un champ de noyaux immobiles, on parle de distribution électronique à noyau fixe.

C'est par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi = E \Psi$$

que l'on peut atteindre les informations relatives à cette distribution électronique d'énergie  $E$ ,  $\Psi$  étant la fonction d'onde électronique, les solutions de l'équation,  $\Psi$  fonction propre de  $H$  et  $E$  valeur propre associée, sont les états électroniques du système.

L'hamiltonien d'un système à  $N$  noyaux et  $n$  électrons peut s'exprimer en fonction des hamiltoniens monoélectroniques  $H(i)$  et des termes de répulsion :

$$H = \sum_i H(i) + \sum_i \sum_j 1/r_{ij} + \sum_I \sum_J Z_I Z_J / R_{IJ}$$

les expressions en  $r_{ij}$  et  $R_{IJ}$  traduisent les répulsions électrostatiques entre les électrons et entre les noyaux.

Les termes biélectroniques de répulsion constituent un obstacle à la résolution de cette équation, la séparation des variables n'étant pas possible. Cependant grâce à l'approximation orbitalaire, l'hamiltonien total pourra être exprimé comme la somme d'hamiltoniens effectifs monoélectroniques, l'équation générale est alors ramenée à une équation monoélectronique.

$$H_{\text{eff}} \Psi_i = E_i \Psi_i$$

La fonction d'onde totale devient alors le produit de fonctions monoélectroniques, chaque électron subit le champ nucléaire et le champ moyenné des  $n-1$  autres électrons.

Dans la théorie OM-LCAO, les orbitales moléculaires sont exprimées comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, le nombre de ces dernières n'étant pas limité.

$$\phi_i = \sum_{c_{ip}} X_p$$

L'application de la méthode des variations conduit à la résolution d'une équation :

$$\sum_i c_{ip} (H_{ij} - E S_{ij}) = 0$$

Un calcul d'orbitales moléculaires revient à calculer le jeu de coefficients  $c_{ip}$  et les énergies  $e_i$ . Cette équation peut s'écrire sous une forme matricielle :

$$H C = S C E$$

La méthode de Hückel généralisée, développée par Hoffmann est une méthode semi empirique qui prend en compte tous les électrons de valence, les orbitales atomiques introduites sont restreintes à la couche de valence. Les intégrales de recouvrement sont calculées en prenant comme expression analytique les fonctions de Slater. Les intégrales coulombiennes (termes diagonaux de la matrice hamiltonienne H) sont identifiées aux potentiels d'ionisation de l'état de valence (VSIE), les intégrales d'échange (éléments non diagonaux) sont calculées à partir de formules empiriques telles que celle de Wolsberg-Helmoltz :

$$H_{ij} = [(H_{ii} + H_{jj}) / 2] K S_{ij}$$

dans laquelle  $S_{ij}$  désigne l'intégrale de recouvrement et K est une constante empirique.

Une formule plus récente établie par Hoffmann est maintenant couramment utilisée :

$$H_{ij} = [(1 + \delta) H_{ii} + (1 - \delta) H_{jj}] (K S_{ij}) / 2 \quad \text{avec } \delta = (H_{jj} - H_{ii}) / (H_{jj} + H_{ii})$$

Ci-dessous sont donnés les valeurs de  $H_{ii}$  et des paramètres d'expansion d'orbitales utilisés dans les calculs, dans le cas des orbitales d, nous avons pris en compte deux termes d'expansion d'orbitale ( $c_1 \zeta_1 + c_2 \zeta_2$ ), la constante K a été prise égale à 1,75.

	orbitale	$H_{ii}(\text{eV})$	$\zeta_1$	$\zeta_2$	$c_1$	$c_2$
H	1s	-13,6	1,3			
B	3s	-15,2	1,3			
	3p	-8,5	1,3			
Ga	4s	-14,58	1,77			
	4p	-6,75	1,55			
Li	2s	-5,4	0,65			
	2p	-3,5	0,65			
Na	3s	-5,1	0,733			
	3p	-3,0	0,733			
Cu	3d	-14,0	5,95	2.3	0,5933	0,5744
	4s	-11,4	2,2			
	4p	-6,06	2,2			
Cd	4d	-14,6	6,38	2.81	0,6404	0,5203
	5s	-12,5	2,3			
	5p	-6,6	2,1			
Au	5d	-15,07	6,16	2.79	0,6851	0,5696
	6s	-10,92	2,6			
	6p	-5,5	2,58			
Zn	4s	-12,41	2,01			
	4p	-6,53	1,70			
X*	4s	-6,75	1,55			

X\* : atome fictif utilisé pour remplacer les atomes exo sur les clusters, cet atome serait un atome dont les paramètres de l'orbitale 4s sont pris égaux à ceux de l'orbitale 4p du gallium.

Les calculs ont été effectués avec le programme Forticon 8 de la bibliothèque QCPE. (J. Howell, A. Rossi, D. Wallace, K. Haraki et R. Hoffmann, Département de chimie, Université de Cornell, Ithaca, New York).

#### Références

- B. Bigot et F. Volatron, *Actualité chimique*, **43**, (1984).  
 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397, (1984).  
 M. Wolfsberg et L. Helmoltz, *J. Chem. Phys.*, **20**, 837, (1952).

## VI - REGLES DE COMPTAGE ELECTRONIQUE

### Règles de Wade-Mingos

Ce sont des règles qui relient la géométrie des clusters à leur nombre d'électrons de squelette. A l'origine, ces règles ont été établies pour les boranes puis étendues par la suite à d'autres clusters.

Elles stipulent qu'un cluster *closo* (ne comportant que des faces triangulaires) à  $n$  sommets sera stabilisé par  $(n+1)$  paires électroniques de squelette (PES).

Des clusters plus ouverts, *nido*, *arachno*, *hypho*, sont obtenus par suppression de sommets, de tels clusters à  $n$  sommets sont stabilisés respectivement par  $(n+2)$ ,  $(n+3)$  et  $(n+4)$  paires électroniques de squelette.

#### Références

K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem*, **18**, 1, (1976).

D.M. Mingos, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 311, (1984).

### Principe du "capping"

Règle selon laquelle le compte électronique de squelette d'un polyèdre reste inchangé si l'on cape l'une de ses faces ; par exemple, un octaèdre *nido* (pyramide à base carrée) est stabilisé par  $(n+2)$  PES soit 7 PES, le fait de caper la face carrée conduit à un octaèdre *closo* stabilisé par  $(n+1)$  PES soit également 7 PES.

#### Références

D.M.P. Mingos et M.I. Forsyth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 610, (1977).

### Règle de condensation

Règle selon laquelle le décompte électronique pour un cluster résultant de la condensation de deux polyèdres A et B est égal à la somme des décomptes électroniques de A et de B moins le nombre d'électrons caractéristique de l'unité partagée.

#### Références

D.M.P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 706, (1983).



*Publications*



- 1- Synthesis and Crystal Structure of the New Non Stoichiometric phase  $\text{Li}_3\text{Na}_5\text{Ga}_{19.56}$ .  
M. CHARBONNEL et C. BELIN  
*Nouv. J. Chim.*, 8, 595-599, 1984.
- 2- A New Intermetallic Phase  $\text{K}_4\text{Na}_{13}\text{Ga}_{49.57}$  : Synthesis and X-Ray Crystal Structure.  
C. BELIN et M. CHARBONNEL  
*J. Solid State Chem.*, 64(1), 57-67, 1986.
- 3- Synthesis and X-Ray Crystal Structure of the New Non Stoichiometric Phase  $\text{Rb}_{0.60}\text{Na}_{6.25}\text{Ga}_{20.02}$ .  
M. CHARBONNEL et C. BELIN  
*J. Solid State Chem.*, 67(2), 210-218, 1987.
- 4- Le système Lithium - Gallium. Redétermination du Diagramme des Equilibres de Phases dans le Domaine Ga-LiGa.  
M. TILLARD-CHARBONNEL et C. BELIN  
*C.R. Acad. Sci. Paris*, 306, série II, 1161-1164, 1988.
- 5- NMR Study of the Intermetallic Phase  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ .  
M. TILLARD-CHARBONNEL, C. BELIN et M.H. HERZOG-CANCE  
*Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 25, 329-340, 1988.
- 6- Equilibres de Phases dans les Systèmes Métaux Alcalins-Gallium : Redétermination du Diagramme K-Ga.  
M. TILLARD-CHARBONNEL, N. CHOUAIBI et C. BELIN  
*C.R. Acad. Sci. Paris*, 311, série II, 69-72, 1990.
- 7- The Lithium Gallium Intermetallic System : Electrochemical and Neutron Powder Diffraction Study of the Lithium Deficient Phase  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ .  
M. TILLARD-CHARBONNEL, C. BELIN et J.L. SOUBEYROUX.  
*Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 27, 759-769, 1990.
- 8- Synthesis and Structure Determination of the New Intermetallic Phase  $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Ga}_{21}$ .  
M. TILLARD-CHARBONNEL et C. BELIN  
*J. Solid State Chem.*, 90(2), 270-278, 1991.
- 9- Le Système Rubidium-Gallium : Redétermination du Diagramme des Equilibres de Phases.  
M. TILLARD-CHARBONNEL, N. CHOUAIBI et C. BELIN  
*C.R. Acad. Sci. Paris*, 312, série II, 1113-1116, 1991.

10- Synthesis of the New Ternary Intermetallic Phase  $\text{Li}_{38}(\text{Ga}_x\text{Zn}_{1-x})_{101}$   $x \sim 0.663$ , Displaying a Hexagonal Crystal Superstructure. Structural Approach in the Subcell Unit.

M. TILLARD-CHARBONNEL, N. CHOUAIBI, C. BELIN et J. LAPASSET  
*Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 29, 347-359, 1992.

11- Synthesis and crystal structure determination of the ternary intermetallic phase  $\text{Na}_{17}\text{Cu}_6\text{Ga}_{46,5}$  ( $\text{Na}_{102}\text{Cu}_{36}\text{Ga}_{279}$ ).

M. TILLARD-CHARBONNEL, N. CHOUAIBI, C. BELIN et J. LAPASSET  
*J. Solid State Chem.*, 100(2), 220-229, 1992.

12- Synthèse et Etude Structurale de la Nouvelle Phase Ternaire  $\text{Na}_{17}\text{Zn}_{12}\text{Ga}_{40,5}$ .

M. TILLARD-CHARBONNEL, N. CHOUAIBI et C. BELIN  
*C.R. Acad. Sci. Paris*, 315, série II, 661-665, 1992.

13- Frameworks of clusters in alkali metal-gallium phases : structure, bonding and properties.

C.H.E. BELIN et M. TILLARD-CHARBONNEL  
*Progress in Solid State Chemistry*, 22(2), 59-109, 1993.

14- Modelling of icosahedral frameworks of gallium : A new disordered intermetallic phase with sodium and cadmium. Structure and bonding.

M. TILLARD-CHARBONNEL et C. BELIN  
*Mater. Res. Bull.*, 27, 1277-1286, 1992.

15- Crystal structure of sodium gold gallium intermetallic phase,  $\text{Na}_{128}\text{Au}_{81}\text{Ga}_{275}$ .

M. TILLARD-CHARBONNEL, N. CHOUAIBI et C. BELIN  
*Z. Krist.*, 206, 1-3, 1993.

16- Crystal structure of sodium silver gallium intermetallic phase,  $\text{Na}_{144}\text{Ag}_{33}\text{Ga}_{287}$ .

M. TILLARD-CHARBONNEL, A. CHAHINE et C. BELIN  
*Z. Krist.*, sous presse.

17- Crystal structure of lithium zinc gallium intermetallic phase,  $\text{Li}_{68}\text{Zn}_{16}\text{Ga}_{133}$ .

M. TILLARD-CHARBONNEL, A. CHAHINE et C. BELIN  
*Mater. Res. Bull.*, soumis.

18- Etude du système binaire césium-gallium. Redétermination du diagramme de phases.

M. TILLARD-CHARBONNEL, N. CHOUAIBI et C. BELIN  
*C.R. Acad. Sci. Paris*, en préparation.



TILLARD-CHARBONNEL M. Monique

Avril 1993

*RESUME :*

Les phases du gallium avec les éléments électropositifs sont à l'interface des semi-conducteurs et des conducteurs métalliques, les plus riches en gallium sont formées de réseaux macroanioniques tridimensionnels contenant des clusters. Ces phases apparaissent originales par la présence d'électrons "localement délocalisés" sur les clusters constitutifs, cependant ces derniers ont des nombres d'électrons bien définis adaptés à leurs géométries.

Ce travail présente les nouveaux diagrammes de phases des systèmes binaires du gallium avec les métaux alcalins.

Les structures de nouvelles phases ternaires constituées par du gallium et deux éléments alcalins de différentes périodes sont décrites, ces phases sont non-stoechiométriques et contiennent des polyèdres condensés.

Les phases ternaires contenant un élément des groupes 11 et 12 (Cu, Zn, Cd, Ag et Au) sont toutes stoechiométriques avec cependant des occupations complémentaires de certains sites cristallins par le gallium et l'autre élément électronégatif.

Certaines des structures décrites dans ce travail présentent une symétrie icosaédrique étendue, ces phases constituent des exemples typiques de phases "approximantes" des quasicristaux.

Le rôle des éléments alcalins est déterminant dans la formation de ces phases, et leur contribution électronique est indispensable à la stabilisation du réseau anionique. L'hypothèse du transfert d'électrons des éléments alcalins vers le réseau anionique à clusters a été confirmée par RMN.

Des calculs théoriques (Hückel généralisé) ont largement fait progresser la compréhension de la liaison atomique dans ces systèmes.

*MOTS CLES :*

Phases de Zintl ; architectures à clusters ; composés déficients ; symétrie icosaédrique ; liaison délocalisée ; gallium, alliages intermétalliques ; Hückel étendu.